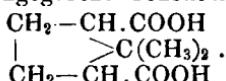


383. Gust. Komppa: Die vollständige Synthese der Apo-camphersäure resp. Camphopyrsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Juli 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

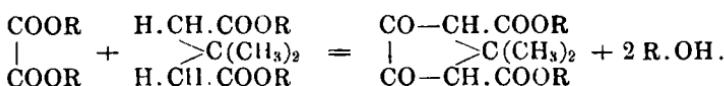
Seit 8 Jahren bin ich mit synthetischen Versuchen in der Campherrreihe beschäftigt, wie auch aus einigen in diesen Berichten<sup>1)</sup> veröffentlichten Abhandlungen zu ersehen ist. Diese mühevollen und zeitraubenden Versuche haben bis vor Kurzem verbältnissmässig wenig Positives ergeben; jetzt aber ist es mir doch endlich gelungen, eine Säure synthetisch darzustellen, welche sicher die von Bredt<sup>2)</sup> für »Apocamphersäure« angegebene Constitution besitzt:



Und diese synthetische Säure ist nun wirklich identisch mit der Camphopyrsäure (Camphopyric acid), welche Marsh und Gardner<sup>3)</sup> bei dem Abbau des Camphens erhalten haben, und also auch mit der Säure, welche Wallach<sup>4)</sup> bei der Oxydation des Fenchocamphorons bekommen hat. Auch bei der Oxydation von »Terpentinhydrochlorid« entsteht dieselbe Säure<sup>5)</sup>.

Der Weg, dessen ich mich bei dieser Synthese bedient habe, ist der Folgende:

Vor etwa zwei Jahren habe ich<sup>6)</sup> mitgetheilt, dass der Dimethyl-ester der  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure — welche nach meiner Methode (loc. cit.) auch in grösseren Quantitäten leicht darstellbar ist — sich mit Oxalsäureester zu einem krystallinischen Ester condensiren lässt. Der Ester war schon damals analysirt und ein Oxim daraus dargestellt, sodass man behaupten konnte, dass er durch folgende Dieckmann'sche Condensation entstanden war:



Der Aethylester schmolz bei 98° und der Methylester bei 115—116°. 0.1575 g Methylester: 0.3170 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O. — 0.1585 g Methylester: 0.3180 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 54.54, H 5.78.  
Gef. » 54.89, 54.72, » 5.50, 5.78.

<sup>1)</sup> Gust. Komppa, diese Berichte 29, 1619 [1896]; 32, 1421 [1899]; 33, 3530 [1900].

<sup>2)</sup> Chem. Zeitung 20, 842 [1896]. <sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 69, 74 [1896].

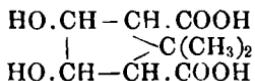
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 300, 317 [1898]; 315, 291 [1901].

<sup>5)</sup> Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. 73, 278 [1898].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 32, 1421 [1899].

Die Ausbeuten waren aber so schlecht, dass ich von der Anwendung dieses Esters zur Synthese der Apocamphersäure resp. Camphersäure Abstand nehmen musste. Ganz dasselbe war bei Hrn. Dieckmann<sup>1)</sup> der Fall, der kurz nachher über denselben Körper berichtete. Erst vor einigen Monaten wurde diese Reaction von mir wieder aufgenommen, und durch eine systematische Bearbeitung gelang es mir, auch die Ausbeute bis beinahe auf die quantitative hinaufzutreiben.

Diesen »Diketo-Apocamphersäureester« habe ich dann mit ebenso guter Ausbeute zu der entsprechenden Dioxysäure:

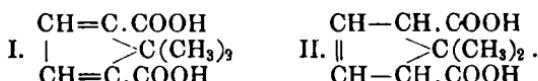


reduciren können.

Bei der Titrirung verbrauchten 0.1515 g dieser Oxsäure 14.00 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ .-Kalilauge, statt 13.90 ccm berechnete.

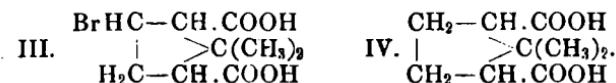
Ein getrocknetes Baryumsalz enthielt 39.35 Ba; berechnet 38.92.

Wurde nun die Dioxysäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) und wenig amorphem Phosphor längere Zeit gekocht, so entstand eine krystallinische Säure von Schmp. 203—209°, die ungesättigt war. Ich nehme, mit allem Vorbehalt, an, dass sie die Formel I besitzt.



Reducirt man wieder diese Säure mit Natrium und Amylalkohol, so erhält man eine andere ungesättigte Säure, die aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution II besitzt.

Sie krystallisiert gut, anscheinend in triklinen Tafeln, schmilzt bei 203—205°, reducirt Kaliumpermanganat und addirt Brom. Durch längeres Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 120—130° gelang es mir, diese Säure in eine gesättigte Bromsäure III überzuführen. Und diese Letztgenannte giebt nun schliesslich durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig die lange ersehnte Bredt'sche Apo- resp. »Nor-«-Camphersäure IV.



Sie schmolz zwischen 160—170°, reduciret nicht Kaliumpermanganat und erwies sich in allen Beziehungen als identisch mit der »Mesocamphopyric-Acid« von Marsh und Gardner<sup>2)</sup>.

Durch Behandeln mit Acetylchlorid und Soda liess sie sich in zwei stereoisomere Componenten spalten; nämlich so, dass die *cis*-Apo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1933 [1899]. <sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 69, 79 [1896].

campersäure in das entsprechende Anhydrid übergeführt wurde; dieses wurde dann durch Schütteln mit Sodalösung aus der unveränderten *trans*-Säure abgeschieden.

Das Anhydrid der *cis*-Apocamphersäure bildete, aus Chloroform-Ligroin umkristallisiert, stark glänzende, schöne Nadelchen vom Schmp. 174—175°. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aether und sehr schwer in kaltem Ligroin und sublimirt unzersetzt.

Durch Kochen mit Natronlauge und Versetzen mit Salzsäure konnte man daraus die freie *cis*-Apocamphersäure erhalten. Aus heißem Wasser kristallisiert sie in schönen, glasglänzenden, prismatischen Nadeln, die bei 203.5—204.5° schmelzen, aber schon ein wenig früher erweichen. Marsh und Gardner geben für ihre Camphoprysäure den Schmp. 203—204° und Wallach wieder für seine Säure den Schmp. 202° an.

0.1180 g Sbst.: 0.2531 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O. — 0.1454 g Sbst.: 0.0968 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.07, H 7.53.

Gef. » 58.49, » 7.34, 7.40.

Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Silbersalz ergab:

0.0575 g Sbst.: 0.0313 g Ag.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 54.00. Gef. Ag 54.43.

Auch die Titirung bestätigte die Zusammensetzung der Säure: 0.0497 g verbrauchten 5.40 ccm 1/10-*n*-Kalilauge. Ber. 5.36 ccm.

Zur noch weiteren Charakterisirung wurde aus dem Anhydrid die entsprechende Anilsäure, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> <sup>CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sup> <sub>COOH</sub>, dargestellt.

Sie schmolz bei 211°.

Die *trans*-Apocamphersäure habe ich noch nicht genauer untersucht. Die reinste Probe davon schmolz bei 187.0—188.5° Marsh und Gardner geben den Schmelzpunkt 190—191° an.

Die Uebereinstimmung der synthetischen Säure mit den aus Naturproducten erhaltenen geht aus folgender Tabelle hervor:

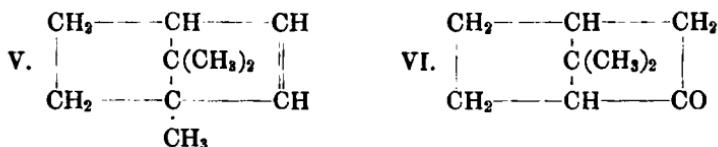
Schmp. für	Marsh u. Gardner ( <i>cis</i> )	Wallach	Meine synthetische ( <i>cis</i> )
die Säure	203—204°	202°	203.5—204.5°
das Anhydrid	178°	176—177°	174—175°
die Anilsäure	212°	211°	211°.

Die synthetische Säure ist deshalb direct vergleichbar (identisch) mit den aus Naturproducten dargestellten Säuren, weil die Letztgenannten — worauf schon Bredt<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hat — auf Grund der Symmetrie des Moleküls inaktiv sind.

<sup>1)</sup> Chem. Zeitung 20, 842 [1896].

Ich will hier noch bemerken, dass ich später die Apocamphersäure auch direct aus der Dioxysäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten habe; obgleich in geringerer Ausbeute. Die oben angeführten Reactionen verlaufen dagegen alle ziemlich glatt.

Durch diese Synthese ist nun die Constitution nicht nur für die Camphopyrsäure (auch Pyrocamphensäure genannt) resp. Apocamphersäure, sondern auch für andere wichtige Verbindungen der Campher- und Terpen-Chemie endgültig bewiesen worden, wie z. B. für das Camphen V und für das Fenchocamphoron (das »wahre niedere Homologe des Camphers«<sup>1)</sup> VI.



Die geistreichen theoretischen Entwickelungen von Bredt über die Camphergruppe überhaupt haben hierdurch die beweiskräftigste Stütze erhalten.

Die hier vorläufig mitgetheilten Versuche werden weitergeführt und demnächst ausführlicher beschrieben.

Ebenso werde ich versuchen, auf analoge Weise zur gewöhnlichen Camphersäure zu gelangen.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Mag. Phil. A. Karvonen, sage ich für seine eifrige und geschickte Hülfe auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Helsingfors (Finland), im Juni, Laborat. des Polytechnicums.

384. St. v. Kostanecki, L. Paul und J. Tambor:  
Synthese des 3-Oxychromons.

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Die Erkenntniss des von Schall und Dralle erhaltenen Oxydationsproductes des Brasilins als 3-Oxychromonol (I) liess es erwünscht erscheinen, die Chromongruppe systematisch auszubauen, um eine künftige Synthese des Brasilins und des Hämatoxylins anzubahnen.

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 300, 318 [1898].