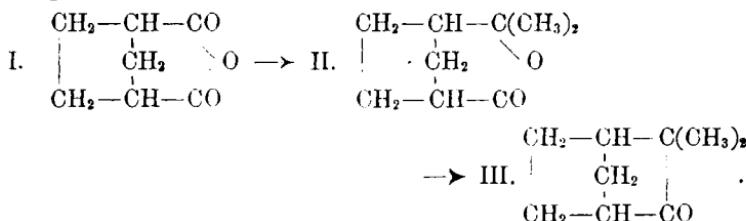


137. Gust. Komppa und S. V. Hintikka:
Synthese des Dimethyl-norcampholids.

(Eingegangen am 22. Februar 1909)

Bei der Fortsetzung der Untersuchung über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Camphersäureanhydrid¹⁾ ließen wir das-selbe Reagens mit dem 1,3-Pentamethylendicarbonsäure-anhy-drid (Formel I) reagieren, um hierdurch ein interessantes niederes Homo-logs des Dimethyl-campholids (loc. cit.), nämlich das Dimethyl-norcampholid (II)²⁾, zu erhalten.

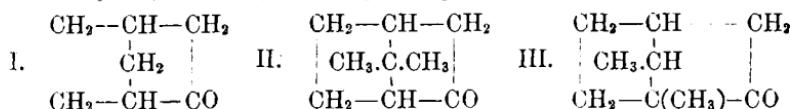


Aus diesem Campholid wollten wir dann den Dimethyl-nor-campher (III), das ist das Camphenilon, darstellen, ganz ebenso wie man vom Campholid zum Campher gelangt.

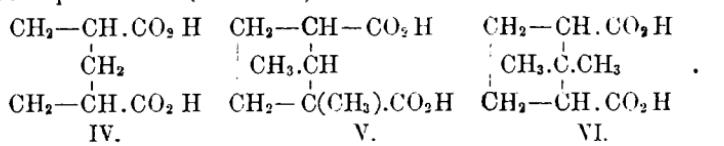
Obgleich dieser Gedanke noch nicht vollständig realisiert ist, hauptsächlich auf Grund der großen Schwierigkeiten, das Ausgangs-

¹⁾ Gust. Komppa, diese Berichte 41, 1039 [1908].

²⁾ Nach meiner Ansicht wäre es für die Nomenklatur dieser Verbindungen am einfachsten, das Bicyclo-[1.2.2]-heptanon-2 (Formel I) als Norcampher, das Fenchocamphoron (Formel II) als Apocampher und den Semmlerschen π -Norcampher (Formel III) als π -Apocampher zu bezeichnen. Die Derivate



dieser Substanzen bekämen dann natürlich die den entsprechenden Campher-derivaten ähnlichen Bezeichnungen, versehen nur mit den entsprechenden Präfixen: Nor, Apo u. s. w. Die Säure von Pospischill (Formel IV) wäre also Norcamphersäure und die π -Norcamphersäure (Formel V) von Semmler wieder π -Apocamphersäure, isomer mit der gewöhnlichen Apocamphersäure (Formel VI).



material, das Pentamethylen-dicarbonsäure-anhydrid, in größeren Mengen zu erhalten, so wollen wir doch schon jetzt einen Teil dieser Arbeit veröffentlichen, da es sich gezeigt hat, daß das von uns synthetisierte Dimethyl-norcampholid (II) identisch ist mit dem Lacton der » δ -Oxy-camphenilonsäure«, $C_9H_{14}O_2$, das Semmler¹⁾ ganz vor kurzem durch Oxydation des Camphens mit Ozon erhalten hat. Hierdurch wird die Richtigkeit der von Semmler angegebenen Formeln für diese Abbauprodukte des Camphens — nämlich für das obengenannte Lacton und für die entsprechende Oxsäure — definitiv bewiesen, und zugleich werden diese Substanzen vollständig synthetisiert.

Eine aus 0.8 g Magnesium und 6.0 g Methyljodid in absolutem Äther dargestellte, konzentrierte Lösung von Methylmagnesiumjodid wurde allmählich mit 2.6 g feingepulvertem, trocknem Pentamethylen-dicarbonsäureanhydrid unter tüchtigem Umschütteln versetzt; dabei trat sofort eine Erwärmung ein, und eine unlösliche Masse schied sich aus. Nachdem alles eingetragen war, wurde die Reaktionsmischung auf dem Wasserbade 2—3 Stunden schwach erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde erst mit Schneewasser unter Abkühlung versetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Der Äther wurde abgetrennt, die schwach saure wäßrige Lösung noch einmal mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein beim Abkühlen erstarrendes Öl zurück. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther zeigte die Substanz den Schmp. 94.5—95°, löste sich leicht in Äther, schwerer in Ligroin, woraus man sie in großen, durchsichtigen, viereckigen Tafeln erhält; sie verflüchtigt sich mit Wasserdampf. Die Ausbeute an nicht umkristallisierter Substanz betrug ca. 0.5 g.

0.1000 g Sbst.: 0.255 g CO_2 , 0.0840 g H_2O .

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.06, H 9.17.

Gef. » 69.97, » 9.33.

Das Semmlersche Lacton bildet auch »große, tafelförmige Kristalle«, Schmp. 95—96°.

Helsingfors (Finnland), im Februar, Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 246 [1909].