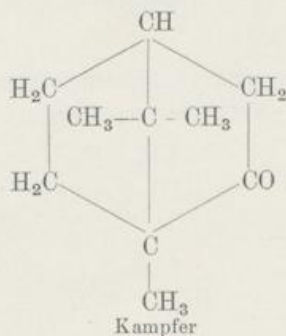


Camphora.

Cinnamomum Camphora Nees und Ebermayer. — Lauraceae —
Perseoideae — Cinnamomeae.

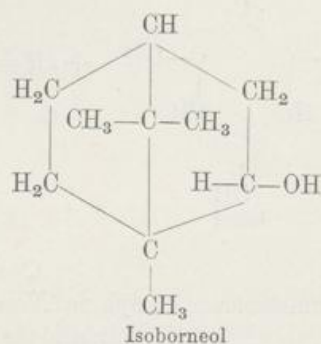
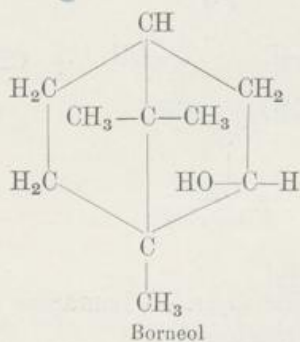
Kampfer, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (Japankampfer)¹⁾, bildet durchscheinende, körnig kristallinische, zähe Massen. Aus Alkohol kristallisiert er in glänzenden, hexagonalen Kristallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 175° , der Siedepunkt bei 204° . Kampfer ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigsäure, flüssigen Kohlenwasserstoffen, in fetten und in ätherischen Ölen. In Lösung, in geschmolzenem und in dampfförmigem Zustande ist Kampfer rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung. Der optische Antipode des gewöhnlichen Kampfers ist der linksdrehende Matricaria-Kampfer (in Matricaria Parthenium, Tanacetum vulgare, Artemisia herba alba Asso).

Die Konstitution des Kampfers wird ausgedrückt durch das Formelbild:

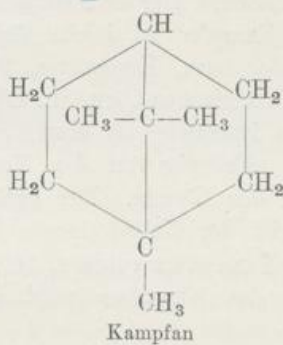


¹⁾ Ossian Aschan, Die Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate, Braunschweig, Vieweg & Sohn 1903. Derselbe, Über die Konstitution des Kampfers A. 316 (1901) 196. Bredt, B. 26 (1893) 3047; 27 (1894) 2092; 28 (1895) 316; A. 226 (1885) 249; 289 (1896) 1; 292 (1896) 55; 299 (1898) 131; 310 (1900) 112; 313 (1901) 369.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Borneol und Isoborneol,

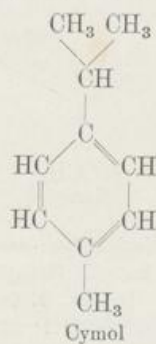


bei weitergehender Reduktion entstehen Kohlenwasserstoffe, unter denen wahrscheinlich das Kampfan

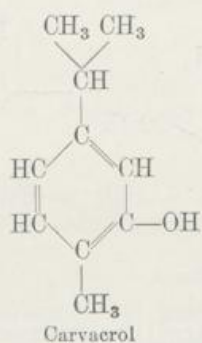


enthalten ist.

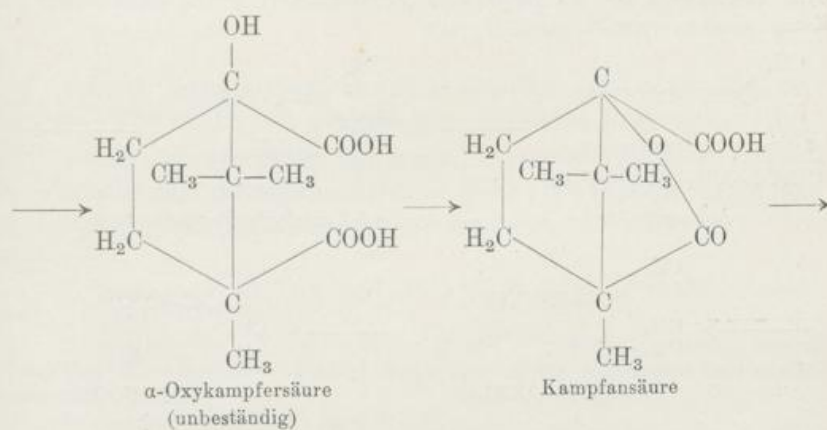
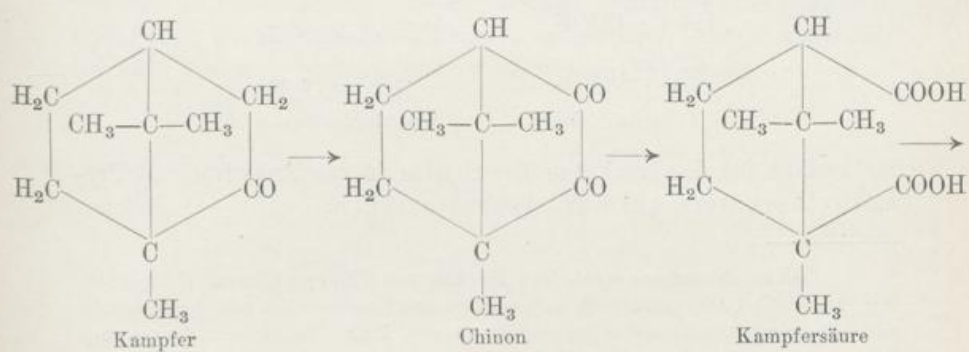
Durch Destillation mit Phosphorpentoxyd oder Phosphorpentasulfid entsteht Cymol (Methylisopropylbenzol),

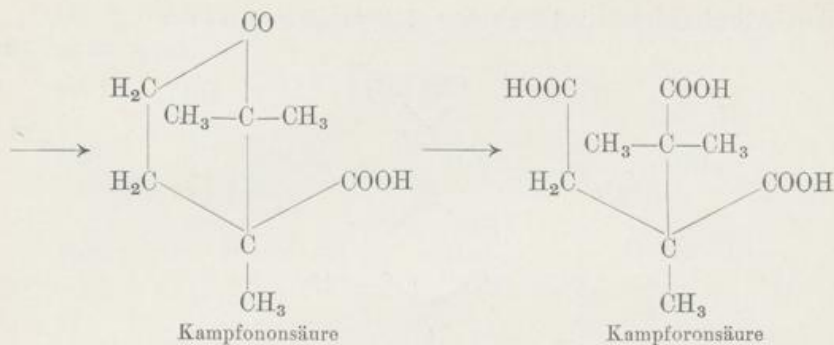


durch Erhitzen mit Jod Carvacrol (Cymophenol):

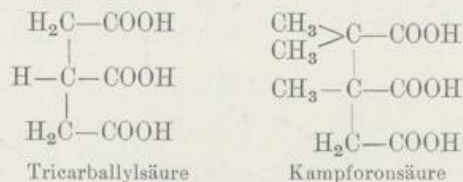


Oxydation führt zu folgenden Produkten:



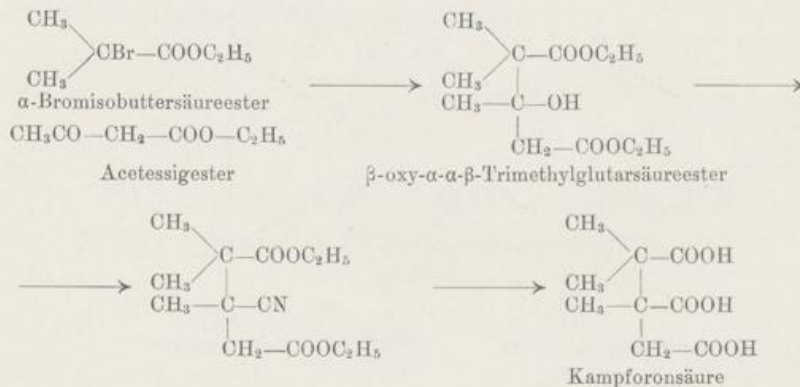


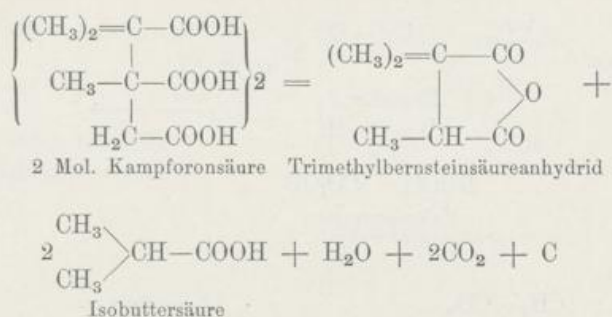
Die Kampforonsäure¹⁾ ist aufzufassen als Trimethylsubstitutionsprodukt der Tricarballysäure:



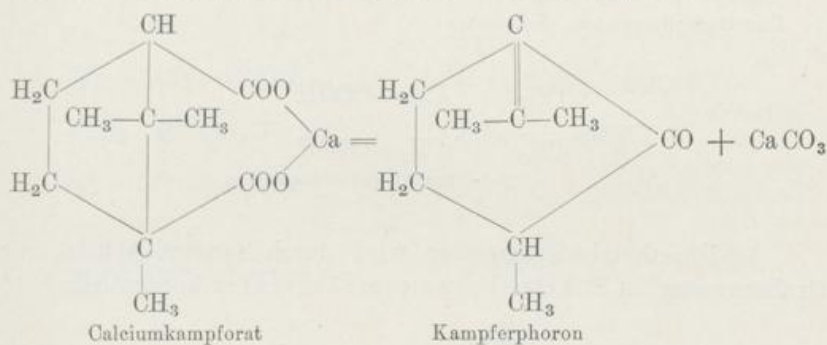
Sie zerfällt bei der trockenen Destillation in das Anhydrid der Trimethylbernsteinsäure und Isobuttersäure:

¹⁾ i-Kampforonsäure wurde von Perkin und Thorpe (Journ. of the chem. Soc. 71 (1897) 1190) synthetisch dargestellt durch Kondensation von Acetessigester mit α -Bromisobuttersäureester bei Gegenwart von Zink. Es entsteht β -oxy- α - α - β -Trimethylglutarsäureester; die β -Hydroxylgruppe wird gegen Chlor und dann gegen Cyan ausgetauscht und der entstandene β -Cyan- α - α - β -Trimethylglutarsäureester zu Kampforonsäure verseift:





Kampfersäure kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen und geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 186,5°. Die Lösungen sind rechtsdrehend. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Kampfersäureanhydrid, sublimierbare, glänzende bei 217° schmelzende Nadeln. Das Calciumsalz der Kampfersäure zerfällt bei der trockenen Destillation in Calciumkarbonat und Kampferphoron (Kamphoron), eine bei 200° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit:



Sowohl Kampfersäure als auch Kampfer sind synthetisch darstellbar. Die Synthese¹⁾ verläuft nach folgenden Reaktionen:

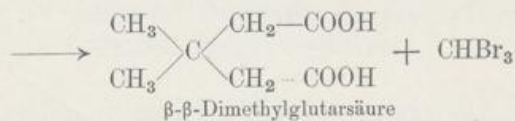
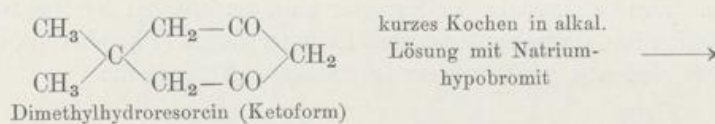
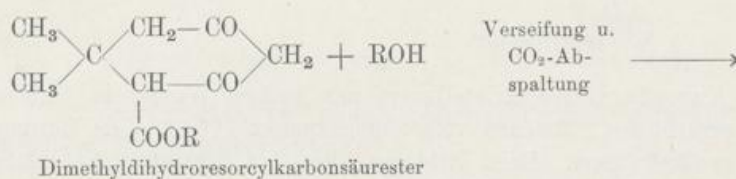
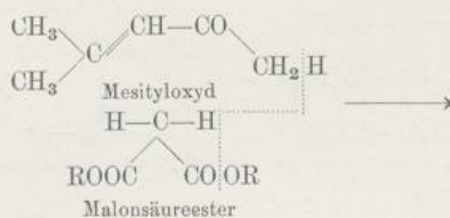
Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Mesityloxyd²⁾ in alkoholischer Lösung entsteht Dimethylhydroresorcin³⁾ und daraus durch Natriumhypobromit β-β-Dimethylglutarsäure:

¹⁾ Komppa, B. 32 (1899) 1421; 34 (1901) 2472; 36 (1903) 4332. Dieckmann, B. 34 (1901) 1930.

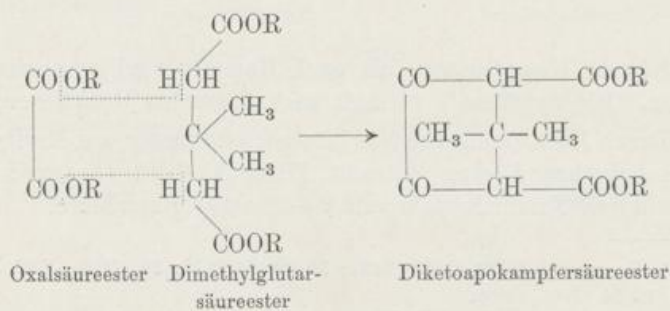
²⁾ Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, entsteht (neben Phoron $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) durch Behandlung von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln.

³⁾ Vorländer, A. 294 (1897) 314.

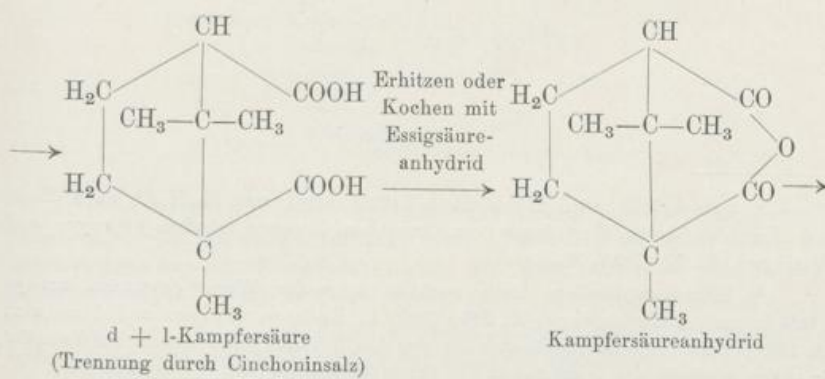
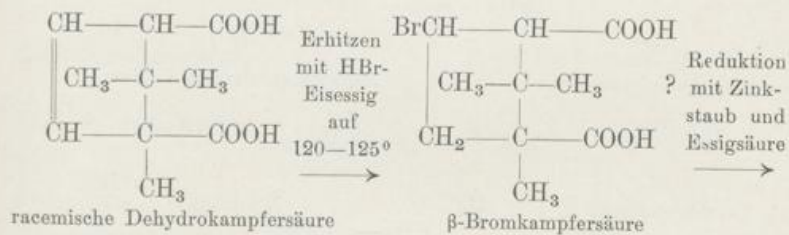
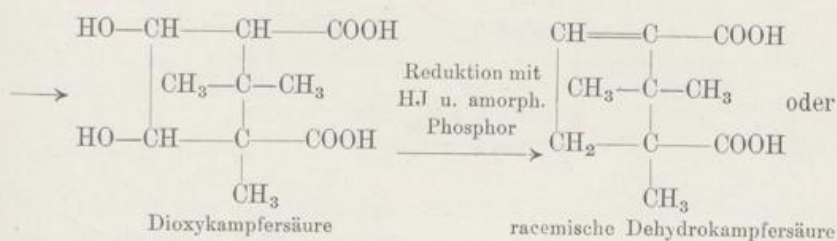
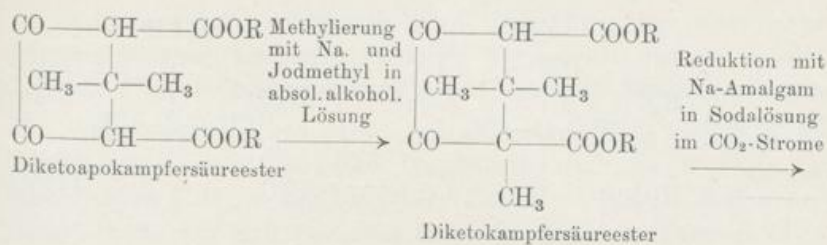
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

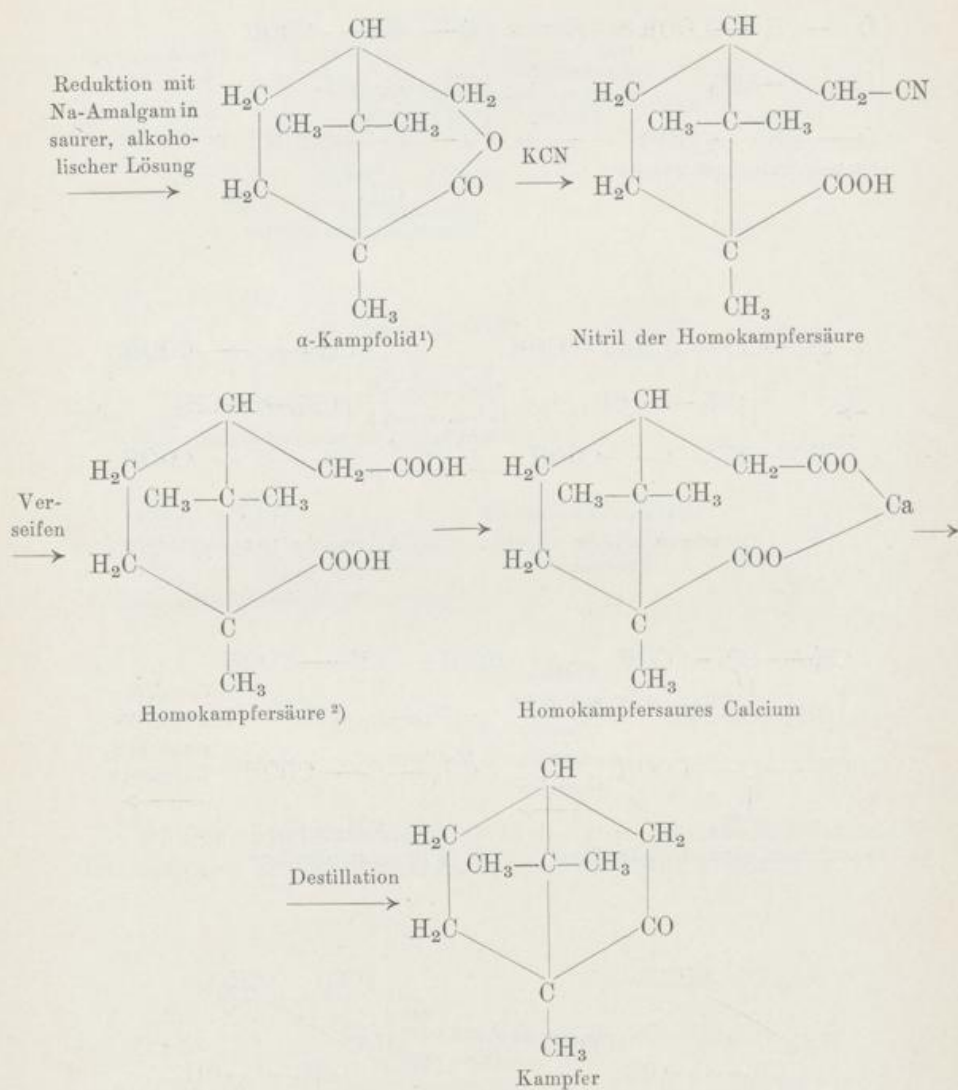


$\beta\text{-}\beta\text{-Dimethylglutarsäureester}$ wird durch Natriumalkoholat mit Oxalsäureester zu Diketoapokampfersäureester kondensiert:



Vom Diketoapokampfersäureester aus verläuft die Synthese nach folgenden Reaktionen:



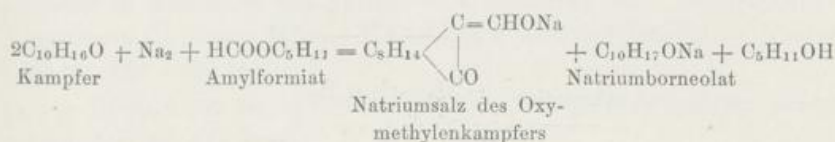


¹⁾ α -Kampfolid wird neben einem Lakton der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ auch direkt aus Kampfer durch Einwirkung von Caroschem Reagens erhalten (Baeyer und Villiger, B. 32 (1899) 3619.)

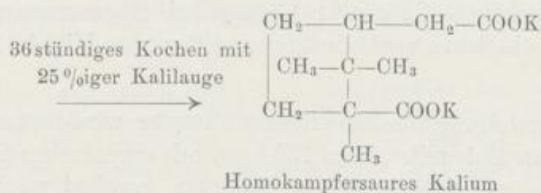
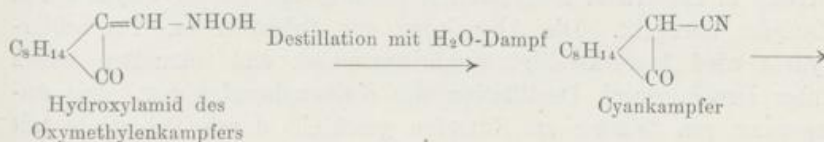
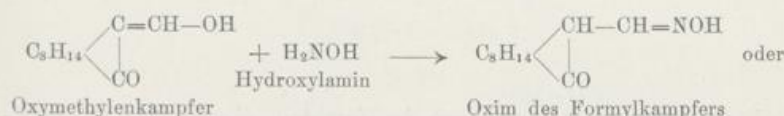
²⁾ Homokampfersäure kann auch in folgender Weise gewonnen werden (Bredt und v. Rosenberg, A. 289 (1896) 1; Bishop, Claisen und Sinclair, A. 281 (1894) 314): Durch Einwirkung von Amylformiat und Natrium auf Kampfer in Äther entsteht das Natriumsalz des Oxymethylenkampfers (Formylkampfer),

Die technischen Verfahren¹⁾ zur Darstellung von künstlichem Kampfer benützen als Ausgangsmaterial Terpentinöl, das zum größten Teil aus Pinen besteht und beruhen auf folgenden Reaktionen:

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in trockenes, abgekühltes Terpentinöl entsteht Pinenchlorhydrat²⁾ (s. S. 165), aus diesem durch Erhitzen mit Acetaten (Kalium — Blei — Zinkacetat) Bornyl- und Isobornylacetat, das durch Oxydation in Kampfer übergeführt werden kann:

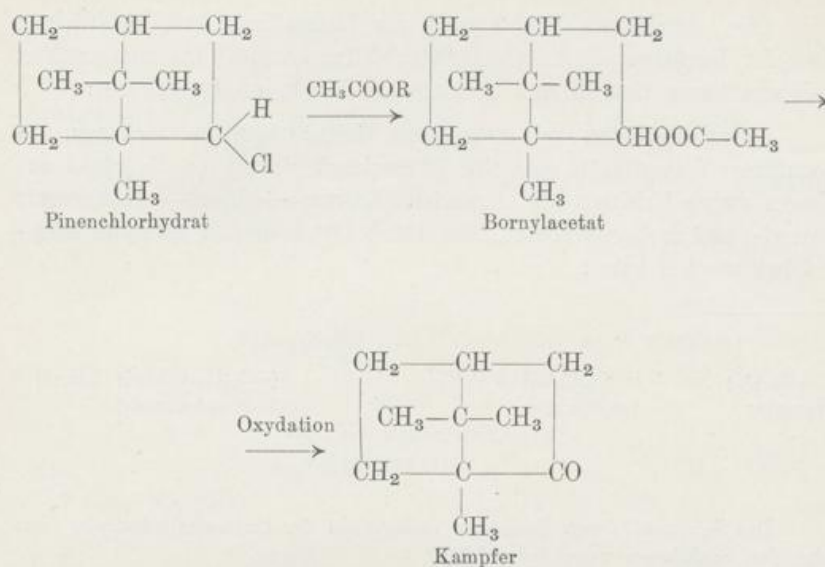


Das Salz wird durch Essigsäure zerlegt und der Oxymethylenkampfer nach folgenden Reaktionen weiter behandelt:



¹⁾ Vgl. Otto Schmidt, Die künstliche Darstellung des Kampfers aus Terpentinöl. Die chemische Industrie 1906 p. 241. A. Hempel, Über den gegenwärtigen Stand der Kampferfabrikation. Ch. Zeitg. 1907 p. 6. Rochussen, Zeitschr. f. angew. Chemie 20 (1907) 1401.

²⁾ Kindt, Tromsdorffs Journ. d. Pharmacie 11 II (1803) 132. Pinenchlorhydrat wurde früher auch als „künstlicher Kampfer“ bezeichnet.



Pinenchlorhydrat kann auch in Kampfen, dieses durch Hydratisierung in Isorneol umgewandelt werden, das bei der Oxydation in Kampfer übergeht. Die Abspaltung von Salzsäure aus Pinenchlorhydrat wird bewerkstelligt durch Ammoniak und sekundäre Basen unter Druck, durch Destillation mit Kaliumphenolat usw. Die Anlagerung von Wasser an Kampfen geschieht durch Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure. Isorneol läßt sich leicht und glatt durch Permanganate in saurer Lösung bei Gegenwart von Wasser oder andern, die Säure verdünnenden, indifferenten Mitteln zu Kampfer oxydieren ¹⁾.

Zur Darstellung von künstlichem Kampfer wird ferner die Eigenschaft des Pinens benutzt, beim Erhitzen mit organischen Säuren Ester des Borneols zu liefern, die zu Kampfer oxydiert werden können. Als Säuren werden Oxalsäure, Salicylsäure, Chlorbenzoësäure usw. verwendet.

¹⁾ D. R. P. 197161 d. Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ch. Zeitg. 32 (1908) Rep. 291.