

Über die Polarität des C₇-Atoms in Campher-molekül.

Von Morizo ISHIDATE und Takashi ISSHIKI.

(Eingegangen am 31. Oktober 1942.)

In neuer Zeit haben Arndt und Eistert⁽¹⁾ in ihrem Studium über die Reaktion zwischen Diazomethan und Aldehyd darauf hingewiesen, dass ein Aldehyd, bei welchem das der Aldehydgruppe benachbarte C-Atom ein instabiles Oktett ($\delta+$) besitzt, bei der Einwirkung von Diazomethan vornehmlich ein Äthylenoxyd gibt; Aldehyd, bei welchem jenes C-Atom ein stabiles Oktett ($\delta-$) hat, mit Diazomethan hauptsächlich in das betreffende Methylketon übergeht. Diese Reaktion dürfte also das Mass der Polarität des mit der Aldehydgruppe verbundenen C-Atoms zu schützen gestatten.

Mit dieser Annahme haben wir auf *trans*- π -Apocampher-7-aldehyd (*trans*- π -Oxocampher) (I) eine ätherische Diazomethanolösung unter Ausschluss von Alkoholen einwirken lassen. Dabei wurde einheitlich bloss das betreffende Methylketon (II) isoliert. Hieraus folgt, dass das C₇-Atom des Campher-moleküls ein stabiles Oktett besitzt, d. h. das Atom mehr oder weniger negativ polarisiert ist.

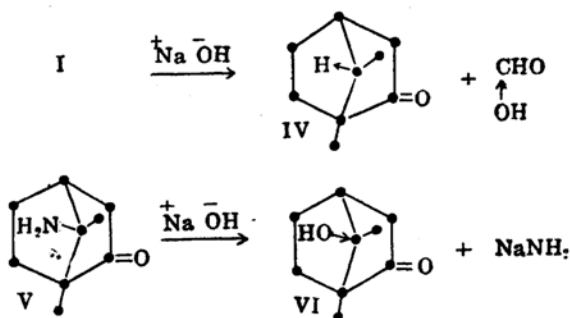
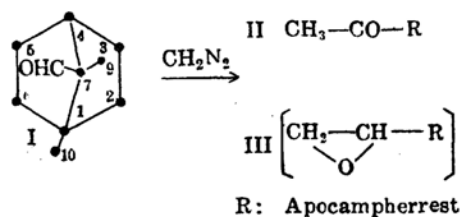
Induziert dieser Effekt über das C₁-Atom hinweg, so wird das Oktett des C₂-Atoms mehr oder weniger integriert ($\delta-$). Dieser induktive Effekt steht also dem Effekt des Schlüsselatoms O am C₂ entgegen. Diese Annahme stimmt mit der Erkenntnis überein, dass die Carbonylgruppe des Camphers überhaupt reaktionsträge ist. Dass sich die Bindungen zwischen C₇-Atom und C₁-Atom bzw. C₁-Atom trotz ihrer Spannung—aus dem Sachseschen Modell ersichtlich—gegen Reagenzien eine ausgesprochene Beständigkeit aufweisen, ist auch auf der Natur (stabiles Oktett) jenes C-Atoms zurückzuführen. Falls die Bindung überhaupt aufspringt, findet es im allgemeinen zwischen C₇ und C₁ statt,—z. B. die Bildung von Carvenon aus Campher durch Schwefelsäure—, was auf dem entgegenstehenden Effekt des Schlüsselatoms O zurückgeführt werden darf.

Vor kurzem haben Ishidate und Sano⁽²⁾ mitgeteilt, dass der *d-trans*- π -Oxo-campher unter Hydrolyse, doch in geringfügiger Grad, seine Aldehydgruppe als Ameisensäure abspaltet, und er selbst in *d*- π -Santenon (IV) übergeht, was mit der Hydrolyse des Chlorals analogisch verläuft. Diese Befunde stehen scheinbar mit der Ergebnisse, dass der π -Oxocampher mit Diazomethan hauptsächlich den Methylketon bildet, während Chloral bei der Einwirkung des Diazomethans nur den Äthylenoxyd⁽³⁾ ergibt, in Widerspruch. Die Hydrolyse der beiden Aldehyde geht aber quantitativ ganz anders vor. Beim π -Oxocampher ist die Hydrolyse ungeheuer langsam. Das C₇-Atom fungiert bei der Reaktion als Aninoid (Oktett

(1) Arndt und Eistert, *Ber.*, **68**(1935), 196; Eistert, *Angew. Chem.*, **54**(1941), 99.

(2) *Ber.*, **74**(1941); *J. Pharmaceut. Soc. Nippon*, **61**(1941), 350.

(3) Arndt und Eistert, *Ber.*, **61**(1928), 1118.



mit einem einsamen Elektronenpaar); es stellt nämlich eine „Krypto-ionische“ Reaktion dar, welche keine Konfigurationsänderung mit sich bringt. Beim Chloral geht die Hydrolyse fast quantitativ vor, so ist die C-C Bindung stark gelockert, d.h. besitzt das betreffende C-Atom das ausgesprochene instabile Oktett.

Der andere Fall, bei welchem der C₇-Atom als eine aufrichtige Oktett-lücke in der Reaktion eintritt, wurde schon von einer von uns und Tani⁽⁴⁾ bei der alkalische Hydrolyse des 7-Amino-*trans*- π -apocamphers (V) zum 7-Oxy-*trans*- π -apocampher (VI) gezeigt. Die Bindung zwischen C₇ und NH₂ des Moleküls ist wegen der einander abstossenden Polarität (δ -) stark gelockert, folglich spaltet sie an dieser Stelle leicht und quantitativ ab: und zwar tritt dabei das C₇-Atom als Sextett auf, was aus der Bildung der inactiven Derivate aus dem activen Körper wohl geschlossen wird.

Beschreibung der Versuche.

***trans*- π -Aprocampher-7-methylketon (II).** 15 g *d-trans*- π -Oxocampher (*d-trans*- π -Apocampher-7-aldehyd) werden in 300 ccm ätherischen Diazomethanolösung, hergestellt aus 32 g Nitrosomethylharnstoff, eingetragen. Nach 40 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird Aether abdestilliert und der Rückstand wird mit gesättigter Bisulfitlösung gut geschüttelt. Der in Bisulfitlösung unlösliche Anteil wird mit Aether extrahiert und der Aether abgedampft. Das so erhaltene Reaktionsprodukt (ca. 6 g) schmilzt bei 80–90°, welches beim Umlösen aus Petroleumäther oder Wasser den Schmp. 85° (Sdp₇ 111–2°) zeigt. Der Körper erweist sich auf dem Legal-schen Proben auf Methylketon als stark positiv. Er ist schwer löslich

(4) Ishidate und Tani, *J. Pharmaceut. Soc. Nippon*, **62**(1942), 8.

in Wasser und leicht löslich in organischen Solventien. Gefunden: C, 73.57; H, 8.90. Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$: C, 73.30; H, 8.95%.

Semicarbazon. Dargestellt durch Zusammenbringen von je 3.3 g rohen methylketon, Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol. Ausbeute 3.3 g. Beim fraktionierten Kristallisation aus Alkohol oder Wasser wird immer ein einheitliches Semicarbazon von Schmp. 223° erhalten. Gefunden: C, 60.65; H, 8.32; N, 17.50. Berechnet für $C_{12}H_{19}O_2N_3$: C, 60.74; H, 8.07; N, 17.70%.

Da es ein Monosemicarbazon darstellt und zwar nun keine Legalschen Reaktion mehr aufweist, findet die Kondensation gewiss an dem neu auftretenden Keton statt.

Oxim. Dargestellt aus dem rohen Methylketon und Hydroxylaminhydrochlorid in alkohol. alkalischer Lösung. Es ergibt ein einheitliche Monoxim von Schmp. $137-8^\circ$ (aus Alkohol). Es zeigt auch keine Legalsche Reaktion auf Methylketon. Gefunden: N, 7.12. Berechnet für $C_{11}H_{17}O_2N$: N, 7.17%.

Prüfung auf der Aethylenoxydverbindung. Das rohe Methylketon wird einerseits mit konz. Salzsäure und anderseits mit 10% Schwefelsäure etwa $1/4$ Std. lang gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Aether extrahiert. Aus dem Aetherauszug konnten wir ausser dem Methylketon (Schmp. 85°) keine nennenswerte Produkte (Chlorhydrin- bzw. Glykol-derivate) isolieren.

*Pharmazeutisches Institut der Kaiserlichen
Universität, Tokio.*
