

Die zweite N-Bestimmung rührt von einem Präparate her, dessen methylalkohol. Lösung 2 Stdn. gekocht war; sie zeigt, daß eine Umätherung in beträchtlichem Ausmaße dabei nicht stattgefunden hat.

Auch hier gelang eine Überführung in die zugehörige Harnsäure durch Erhitzen nicht. Bei Atmosphärendruck oder bei Unterdruck erfolgte oberhalb 200° Zersetzung, und aus der roten Masse war keine Harnsäure herauszuarbeiten.

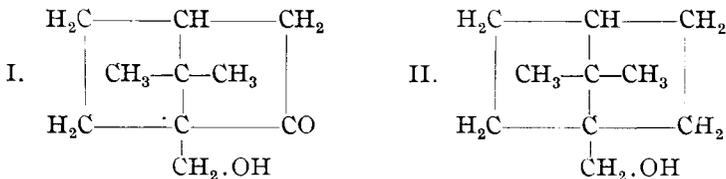
231. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über 10-Oxy-campher und seine Derivate.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 6. Juni 1934.)

Von den 7 theoretisch möglichen Oxy-camphern sind 5 bekannt: 3-Oxy-campher¹⁾, 4-Oxy-campher²⁾, 5-Oxy-campher³⁾, *trans*- π - und *cis*- π -Oxy-campher³⁾, die sämtlich, mit Ausnahme des 4-Oxy-camphers, als Umwandlungsprodukte des Camphers im tierischen Organismus aufzufinden sind⁴⁾.

Um eine Lücke auszufüllen haben wir versucht, den 10-Oxy-campher darzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Semicarbazon von Reychlers *d*-Ketopinsäure-ester nach Bouveault-Blanc reduziert und das Produkt (10-Oxy-campher-Semicarbazon) mit Salzsäure zerlegt. Beim Oxydieren geht der 10-Oxy-campher (I) in 10-Oxo-campher über, der, wie der π -Oxy-campher, sehr leicht autoxydierbar ist und auch eine mehr oder weniger ausgesprochene cardiotonische Wirkung⁵⁾ besitzt. Ersetzt man die Keto-Gruppe des 10-Oxy-camphers durch Methylen, so gelangt man zum 10-Oxy-camphan (ω -Borneol) (II), das durch Oxydation 10-Oxo-camphan (ω -Campher) liefert. Wie zu erwarten, sind sowohl das ω -Borneol als auch der ω -Campher optisch inaktiv.



Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet mit Tuneiti Sano.)

d-Ketopinsäure-methylester und dessen Semicarbazon.

Nach Wedekind, Schenk und Stüsser⁶⁾ arbeitend, erhielten wir aus 100 Tln. *d*-Campher etwa 5 Tle. *d*-Ketopinsäure vom Schmp. 234°. Der daraus mittels Diazo-methans dargestellte Methylester bildet farblose,

1) Bredt u. Ahrens, Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 273 [1925]; Ishidate, Journ. pharmaceut. Soc. Japan **48**, 77; C. **1928**, II 654.

2) Houben u. Pfankuch, A. **489**, 193 [1931].

3) B. **67**, 71 [1934].

4) B. **66**, 1673 [1933].

5) Privatmitteilung von Hrn. Prof. Tamura.

6) B. **56**, 633 [1923].

lange Nadeln, die bei 45–46° schmelzen und unter 16 mm Druck bei 137° sieden.

5.07 mg Sbst.: 12.490 mg CO₂, 3.80 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₃. Ber. C 67.35, H 8.16. Gef. C 67.15, H 8.38.

Erwärmt man den Ester mit äquivalenten Mengen Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol 2 Stdn. zum Sieden, so erhält man beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung, die nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Tafeln oder kurze Prismen vom Schmp. 216° bildet.

5.06 mg Sbst.: 10.57 mg CO₂, 3.22 mg H₂O. — 4.80 mg Sbst.: 0.675 ccm N (18.5°, 761 mm).

C₁₂H₁₉O₃N₃. Ber. C 56.88, H 7.56, N 16.60.

Gef. „ 57.04, „ 7.12, „ 16.49.

d-10-Oxy-campher.

5 g des Semicarbazons werden in 180 ccm absol. Alkohol heiß gelöst und am Rückfluß-Kühler mit 14 g Natrium versetzt. Nach dem Verschwinden des Natriums wird die Lösung mit Wasser verdünnt, vom Alkohol befreit und, um etwaige neutrale Beimengungen zu beseitigen, mit Äther gewaschen. Dann säuert man die alkalische Lösung mit Salzsäure stark an und erwärmt etwa 1/2 Stde. auf dem Wasserbade, wobei das Semicarbazon zerlegt wird. Schließlich extrahiert man den in Freiheit gesetzten 10-Oxy-campher wiederholt mit Äther und destilliert nach 1-maligem Schütteln mit Sodalösung (Wegschaffen von Ketopinsäure) den Äther ab. Ausbeute etwa 1.5 g. Aus Petroläther umgelöst, bildet der 10-Oxy-campher farblose Nadeln vom Schmp. 220°; er ist in Äther und Alkohol leicht, in Petroleum-Benzin ziemlich löslich. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 4 Tle. 10-Oxy-campher.

0.3292 g Sbst., gelöst in absol. Alkohol zu 10 ccm: $\alpha = +1.59^{\circ}$ (1 dm, 16°); mithin $[\alpha]_D^{16} = +48.6^{\circ}$.

5.35 mg Sbst.: 13.96 mg CO₂, 4.50 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.53. Gef. C 71.20, H 9.41.

Semicarbazon: Dargestellt durch Einwirkung von Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol. Aus heißem Wasser unkrystallisiert, bildet es große Prismen vom Schmp. 200° (unt. Zers.).

5.203 mg Sbst.: 11.10 mg CO₂, 4.12 mg H₂O. — 4.79 mg Sbst.: 0.76 ccm N (18.5°, 761 mm).

C₁₁H₁₉O₂N₃. Ber. C 58.62, H 8.51, N 18.67.

Gef. „ 58.17, „ 8.86, „ 18.59.

10-Acetoxy-campher: Dargestellt durch Kochen von 10-Oxy-campher mit Essigsäure-anhydrid. Farbloses Öl; Sdp.₁₆ 148°.

6.11 mg Sbst.: 15.20 mg CO₂, 4.72 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.57, H 8.57. Gef. C 67.87, H 8.64.

10-Oxo-campher (2.10-Dioxy-camphan).

2 g 10-Oxy-campher werden im Wasser gelöst und bei Zimmer-Temperatur mit der äquivalenten Menge Natriumbichromat unter Zusatz von Schwefelsäure 20 Min. geschüttelt, mit Äther extrahiert und der Äther, nach dem Waschen mit Sodalösung (A), mit Bisulfit-Lösung geschüttelt. Die Bisulfit-Lösung wird dann unter Zusatz von Kaliumcarbonat ausgeäthert und der Äther verdampft. Aus Petroläther umgelöst, bildet der Rückstand (10-Oxo-campher) farblose Krystalle vom Schmp. 210–213°. Diese Substanz

ist sehr unbeständig und geht an der Luft rasch in Ketopinsäure über; auch durch Ansäuern der Soda-Lösung (A) läßt sich Ketopinsäure (etwa 1 g) gewinnen.

10-Oxy-camphan (ω -Borneol).

1.7 g 10-Oxy-campher-Semicarbazon werden mit Natriumäthylat-Lösung (aus 1.3 g Natrium + 9 ccm absol. Alkohol) in ein Rohr eingeschmolzen und 20 Stdn. auf 160–180° erhitzt. Dann wird der Röhreninhalt mit Wasserdampf destilliert und das krystallinische Destillat aus Petroläther umkrystallisiert, wobei farblose, nach Borneol riechende, lange Prismen vom Schmp. 200–201° erhalten werden. Ausbeute 1.1 g. Eine alkohol. Lösung (0.21 g in 10 ccm) dreht das polarisierte Licht nicht. Mit Phenylisocyanat in Petroläther entsteht kein Urethan.

4.685 mg Sbst.: 13.285 mg CO₂, 4.92 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.69. Gef. C 77.20, H 11.75.

10-Oxo-camphan (ω -Campher).

1 g 10-Oxy-camphan wird mit 0.9 g Natriumbichromat in Eisessig-Lösung auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird das Produkt mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird zunächst nach der üblichen Methode in das Semicarbazon (farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 220–221°) übergeführt. Das daraus durch Säuren abgespaltete 10-Oxo-camphan bildet farblose Krystalle vom Schmp. 187–189° und riecht campher-artig.

5.17 mg Semicarbazon: 12.01 mg CO₂, 4.32 mg H₂O. — 4.04 mg Semicarbazon: 0.686 ccm N (18.5°, 756 mm).

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.09.

Gef. „ 63.35, „ 9.32, „ 19.81.

232. Wolfgang Langenbeck und Josef Baltes: Über organische Katalysatoren, IX. Mitteil.¹⁾: Die Struktur-Spezifität der Esterase-Modelle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 11. Juni 1934.)

Die Synthese von Ferment-Modellen wird in unserem Laboratorium durchgeführt, um auf diesem Wege die Konstitution der entsprechenden Fermente aufzuklären. Wir haben den Begriff „Ferment-Modell“ definiert durch den Satz: Ferment-Modelle sind organische Katalysatoren mit ferment-ähnlicher Wirkung²⁾. Dabei muß man an die Ähnlichkeit der Wirkung einen viel strengeren Maßstab anlegen, als es früher stets geschehen ist. Es genügt nicht, daß Substrat und Reaktionsprodukte dieselben sind, denn eine chemische Reaktion kann häufig durch die verschiedenartigsten Katalysatoren beschleunigt werden. Z. B. wird Wasserstoffperoxyd sowohl durch kolloidales Platin, wie durch Hämin zersetzt. Aus der äußerlichen Gleichartigkeit der

¹⁾ VIII. Mitteil.: B. 67, 387 [1934].

²⁾ W. Langenbeck, *Ergebn. Enzym-Forsch.* 2, 315 [1933].