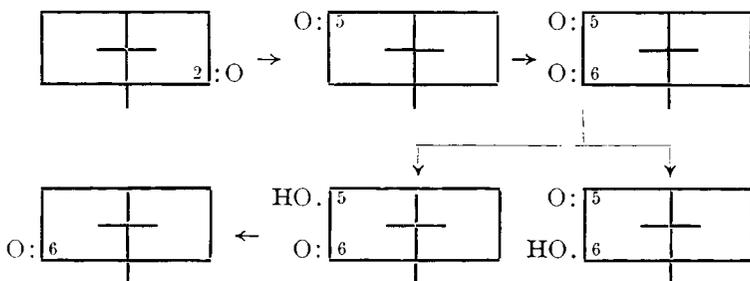


281. Yasuhiko Asahina, Morizo Ishidate und Tutomu Momose: Überführung des *d*-Campher in *l*-Campher.

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

(Eingegangen am 24. Juli 1934.)

Vor kurzem haben wir¹⁾ gezeigt, daß sich *d*-Campher (2-Oxo-camphan) in *d*-Epi-campher (5-Oxo-camphan) umwandeln läßt. Wird nun der *d*-Epi-campher nach Evans, Ridgion und Simonsen²⁾ mit Selendioxyd oxydiert, so erhält man das *d*-Campherchinon (5,6-Dioxo-camphan) in guter Ausbeute. Beim Reduzieren liefert das letztere ein Gemisch von 5-Oxy-6-oxo-camphan und 5-Oxo-6-oxy-camphan, das sich durch Ätherifizieren mit methylalkohol. Salzsäure trennen läßt³⁾. Durch weitere Reduktion geht nun das 5-Oxy-6-oxo-camphan in 6-Oxo-camphan (*l*-Campher) über. Diese Methode bildet den leichtesten Weg vom *d*-Campher zum *l*-Campher bzw. zur *l*-Camphersäure.



Beschreibung der Versuche.

Oxydation von *l*- und *d*-Epi-campher mit Selendioxyd.

Ein Gemisch von 2 g *l*-Epi-campher, 2 ccm Essigsäure-anhydrid und 3 g Selendioxyd wird 5–6 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt und das ausgeschiedene Selen mit Eisessig gewaschen. Das orangegelbe Filtrat wird mit Wasser verdünnt, mit Soda schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand liefert beim Umlösen aus Ligroin gelbe Prismen vom Schmp. 198°, die in der Mischprobe mit gewöhnlichem Campherchinon (2,3-Dioxo-camphan) aus *d*-Campher keine Schmp.-Depression zeigen. Ausbeute 1.6 g.

0.2036 g Stbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = -2.07^\circ$ (1 dm, 25°); $[\alpha]_D^{25} = -101.1^\circ$.

Wird der *d*-Epi-campher genau so wie die *l*-Verbindung mit Selendioxyd oxydiert, so erhält man wiederum gelbe Prismen vom Schmp. 198° (5,6-Dioxo-camphan).

0.2050 g Stbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = +2.08^\circ$ (1 dm, 24°); $[\alpha]_D^{24} = +100.1^\circ$.

5.21 mg Stbst.: 13.79 mg CO₂, 4.02 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.25, H 8.69. Gef. C 72.21, H 8.63.

¹⁾ B. 66, 1913 [1933], 67, 71 [1934]. ²⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 137.
³⁾ Bredt u. Bredt-Savelsberg, B. 62, 2214 [1929].

Mono-semicarbazon des 5,6-Dioxo-camphans: Man löst 5,6-Dioxo-camphan in Bisulfit und fügt zu der farblosen Lösung 1 Mol Semicarbazid-Acetat hinzu. Nach einigem Stehen fällt daraus eine farblose, krystallinische Substanz aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie farblose Prismen vom Schmp. 228—229° (unt. Zers.).

3.62 mg Sbst.: 0.63 ccm N (30°, 760 mm).

$C_{11}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 18.82. Gef. N 19.12.

5-Oxy-6-oxo-camphan und 5-Oxo-6-oxy-camphan.

20 g 5,6-Dioxo-camphan werden nach der Methode von Manasse⁴⁾ mittels Zinks und Essigsäure reduziert, wobei ein Gemisch von 5-Oxy-6-oxo- und 5-Oxo-6-oxy-camphan (18 g) erhalten wird. Beim Behandeln mit salzsäure-haltigem Methanol läßt es sich in seine beiden Komponenten zerlegen.

Der schwerlösliche Methyläther des 5-Oxo-6-oxy-camphans (9 g) bildet farblose Prismen vom Schmp. 150° und liefert beim Verseifen mit konz. Salzsäure 5-Oxo-6-oxy-camphan vom Schmp. 214° (aus Ligroin).

0.5066 g 5-Oxo-6-oxy-camphan, in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = -0.52^{\circ}$ (1 dm, 23°); $[\alpha]_D^{23} = -10.2^{\circ}$.

4.61 mg Sbst.: 12.01 mg CO₂, 4.10 mg H₂O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 71.39, H 9.59. Gef. C 71.07, H 9.95.

Das aus der Mutterlauge des Methyläthers erhaltene 5-Oxy-6-oxo-camphan bildet nach dem Umlösen aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 192—195°.

0.3964 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = -0.55^{\circ}$ (1 dm, 25°); $[\alpha]_D^{25} = -13.8^{\circ}$.

5.88 mg Sbst.: 15.30 mg CO₂, 5.21 mg H₂O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 71.39, H 9.59. Gef. C 70.99, H 9.92.

Reduktion von 5-Oxy-6-oxo-camphan: Bildung von *l*-Campher.

3 g 5-Oxy-6-oxo-camphan werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 120 g Natrium-Amalgam (3 % Na) versetzt; unter Umschütteln wird dann 10 Stdn. lang Kohlensäure eingeleitet, wobei ein weißer, flockiger Niederschlag entsteht. Hiernach wird das Produkt mit Wasserdampf destilliert und das krystallinische Destillat zunächst in das Semicarbazon verwandelt. Das letztere bildet farblose Prismen vom Schmp. 237—238°, und eine Mischprobe mit dem *l*-Campher-Semicarbazon zeigt keine Schmp.-Depression. Der aus dem Semicarbazon regenerierte *l*-Campher schmilzt bei 176°.

0.1904 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = -0.79^{\circ}$ (1 dm, 26°); $[\alpha]_D^{26} = -41.4^{\circ}$.

Reduktion von 5-Oxo-6-oxy-camphan: Bildung von
d-Epi-campher.

5 g 5-Oxo-6-oxy-camphan werden in 300 ccm Wasser gelöst und wie oben mit 200 g Natrium-Amalgam und Kohlensäure behandelt. Das Semicarbazon des Reduktionsproduktes schmilzt bei 236° und der daraus regenerierte *d*-Epi-campher bei 183—184°.

0.2658 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = +1.25^{\circ}$ (1 dm, 26°); $[\alpha]_D^{26} = +47.0^{\circ}$.

⁴⁾ B. 35, 3816 [1902]; vergl. auch Bredt u. Ahrens, Journ. prakt. Chem. [2] 112, 273 [1926].