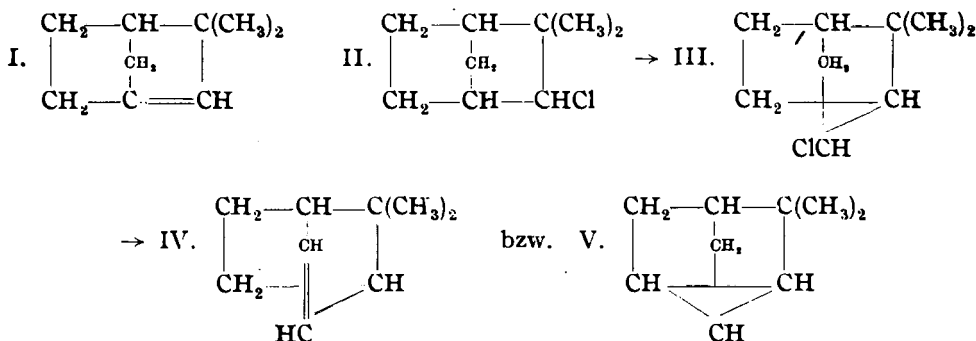


111. P. Lipp und J. Daniels: Apo-bornylen aus Camphenylchlorid.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Aachen¹⁾.
(Eingegangen am 12. Februar 1936.)]

In einer Mitteilung von G. Komppa und G. A. Nyman²⁾ wird es als unwahrscheinlich bezeichnet, daß das früher im „Camphenilen“ (aus Camphenilol durch Dehydratation) neben Santen vermutete Apo-bornylen wirklich auftritt, da in diesem Falle eine „Wagnersche Umlagerung“ an einem tertiären C-Atom mit einer „Santen-Verschiebung“ an einem quartären C-Atom in Konkurrenz treten müßte. Diese Überlegung trifft jedoch, wie wir fanden, nicht immer zu. Wählt man nämlich für die HCl-Abspaltung aus Camphenylchlorid geeignete Bedingungen, so bildet sich bei dieser Umsetzung hauptsächlich Apo-bornylen.

Der Anlaß für uns, diese Reaktion etwas genauer zu studieren, war der gleiche wie für Gratton und Simonsen³⁾, nämlich die Behauptung P. Snitters⁴⁾ reines „Camphenilen“ mit einem Schmp. 26.5° und der alten Jagelkischen Formel I hergestellt zu haben, die bekanntlich der für solche bicyclische Systeme aufgestellten und vielfach bewährten Bredtschen Regel widerspricht.



Bei der Nacharbeitung der Snitterschen Vorschrift mußten wir die Erfahrung machen, daß es nur schwer gelingt, dem Camphenylchlorid mittels Na-Äthylats HCl quantitativ zu entziehen (nach einmaliger Behandlung 14.82% Cl, nach zweimaliger 8% Cl usw.). Wir wandten uns daher der Reyckerschen Methode⁵⁾ zu und erhielten mit Hilfe von Kaliumphenolat bis zu 56% eines bei 15–20° halbfesten, rohen Kohlenwasserstoffes, aus dem sich ohne Schwierigkeit Apo-bornylen herausarbeiten ließ. Sein oxydativer Abbau mit KMnO_4 führte im wesentlichen zu *cis*-Apo-camphersäure, die als Anhydrid identifiziert wurde. Das Apo-bornylen aus Camphenylchlorid muß demnach ziemlich hochprozentig sein; Santen ließ sich im Roh-Kohlenwasserstoff nicht nachweisen, wenigstens nicht durch sein Addukt an Phenylazid.

¹⁾ J. Daniels, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen, 1935 (unveröffentlicht).
Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule, die, wie schon so oft, unsere Arbeit finanziell unterstützte, sagen wir aufrichtigen Dank.

²⁾ B. 69, 334 [1936].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1621.

⁴⁾ Bull. Inst. Pin 1933, 209.

⁵⁾ B. 29, 696 [1896].

Daraus geht also hervor, daß die Zusammensetzung des „Camphenilens“ weitgehend variiert und abhängig ist von der Art, wie HCl aus Camphenylchlorid abgespalten wird⁶⁾. Ein endgültiges Urteil über die Natur von Snitters „Camphenilen“ können wir nicht fällen, da wir von der Arbeitsweise des französischen Autors abgewichen sind. Aus dem gleichen Grund halten wir es nicht für zulässig, daß die Ergebnisse von Gratton und Simonsen ohne weiteres mit denen Snitters verglichen werden; denn die englischen Autoren verwandten Diäthyl-anilin als HCl-Abspaltungsmittel statt Na-Äthylat.

Den Bildungs-Mechanismus des Apo-bornylens aus Camphenylchlorid stellen wir uns entsprechend den Formeln II bis IV vor. Wenn unter anderen Versuchs-Bedingungen Apo-cyclen (V) gebildet wird, so dürfte auch in diesem Falle die Zwischenform III Vorstufe sein. Jedenfalls ist der tricyclische Kohlenwasserstoff Endpunkt einer Reaktionsreihe und nicht Vorstufe für Apo-bornylen, ebensowenig, wie Tricyclen als Vorstufe der Camphen-Bildung aufgefaßt werden darf⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

1) HCl-Abspaltung aus Camphenylchlorid mit Phenolat. Wir bereiteten eine Phenolat-Lösung aus 8 g Ätzkali und 21 g Phenol, entwässerten sie möglichst bei 175° und behandelten damit 10 g Camphenylchlorid (aus opt.-aktivem Camphenilon, $[\alpha]_D = -69.7^\circ$) 20—25 Min. bei 160—170° mit aufgesetztem Rückflußkühler. Dann destillierten wir alles ab, was bis 190° Innentemperatur übergang, wuschen gründlich mit Kalilauge und rektifizierten den rohen Kohlenwasserstoff: Sdp. 135—142°. Die Ausbeuten von 5 Ansätzen schwankten ziemlich stark, maximal 56% d. Th. Die schon bei 15—20° halbfeste Masse wurde nach Eiskühlung auf gekühltem Ton abgepreßt. Der Rückstand aus verd. Methanol umkristallisiert, über Natrium gekocht und neuerdings fraktioniert: Sdp. 138°, zähplastische Krystallmasse vom Schmp. 38°, sehr flüchtig, opt.-inaktiv, addiert Brom in CHCl_3 sofort; $n_D^{25.7} = 1.45374$, $n_{H\alpha}^{25.7} = 1.45151$, $n_{H\beta}^{25.7} = 1.45998$, $n_{H\gamma}^{25.7} = 1.46881$.

Die flüssig gebliebenen Anteile des rohen Kohlenwasserstoffes entzogen wir den Tonscherben mit Äther und behandelten sie wie das feste Apo-bornylen: Sdp. 137—138°, erstarrt erst in Eis-Kochsalz-Mischung, ist ungesättigt gegen Brom in CHCl_3 und unterscheidet sich in den Brechungsindices deutlich vom Apo-bornylen. Das Mengen-Verhältnis von flüssigem zu festem Anteil im rohen Kohlenwasserstoff beträgt etwa 2 : 9. Zur Prüfung auf Santen nach Alder und Stein⁸⁾ setzten wir 1 g Kohlenwasserstoff mit 1 g Phenylazid an, beobachteten aber erst nach Wochen Spuren eines Krystallitates. Santen könnte also höchstens in kleiner Konzentration vorliegen.

2) Apo-camphersäure aus Apobornylen: Entsprechend den Angaben von Komppa und Hasselström⁹⁾ oxydierten wir 2 g Apo-bornylen, mit wenig Benzol verflüssigt, durch 12—15-stdg. Schütteln mit 300 ccm

⁶⁾ Vergl. dagegen Hintikka und Komppa, A. 387, 306 [1912].

⁷⁾ P. Lipp, B. 58, 769 [1920]; Meerwein und van Emster, B. 58, 1815 [1920].

⁸⁾ A. 485, 213 [1931], 501, 4 [1933].

⁹⁾ A. 497, 123 [1932].

einer 2-proz. Permanganat-Lösung, die 2 g KOH enthielt. Beim Aufarbeiten des Oxydations-Ansatzes in der üblichen Weise erhielten wir eine Apocamphersäure vom unscharfen Schmp. 170—190°, während ihr mit Acetylchlorid bereitetes Anhydrid nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther weiße Nadeln vom scharfen Schmp. 176—177°, korr., bildete, das den eines Vergleichs-Präparates anderer Herkunft vom Schmp. 177—178° nicht herabdrückte.

112. C. N. Ionescu: Gleichgewichts-Lage und Spezifität der β -Glucosidase-Wirkung.

[Aus d. Biolog.-chem. Laborat. d. Pharmazcut. Fakultät, Bukarest.]

(Eingegangen am 17. Januar 1936.)

In einer früheren Arbeit haben wir gezeigt, daß man bei den mit β -Glucosidase katalysierten Reaktionen das Massenwirkungs-Gesetz rückhaltlos anwenden kann, wenn man in die Gleichgewichts-Formel: $[\text{Glucose}] \cdot [\text{Alkohol}] = K [\text{Glucosid}] \cdot [\text{Wasser}]$ die Konzentrationen der β -Glucose einsetzt, da ja nur diese von den beiden epimeren Formen α und β der Glucose, die sich in der Lösung befinden, vom Enzym aktiviert wird¹⁾. Die so für die verschiedene Alkohol-Konzentrationen von 10—90 Vol.-% und für eine gleichbleibende Konzentration von 1% Glucose berechnete Konstante hat sehr naheliegende Werte, die ungefähr 0.149 betragen²⁾. Wenn man aber das Massenwirkungs-Gesetz in der Weise anwendet, daß man in die obige Gleichung die gesamte Glucose-Menge einsetzt, wie es andere Autoren taten, so erhält man nicht konstante Werte, sondern Zahlen, die mit der Alkohol-Konzentration von 0.24 (für 10 Vol.-% Methanol) bis 0.32 (für 90 Vol.-% Methanol) ansteigen. Wir konnten beweisen, daß diese Abweichung vom Massenwirkungs-Gesetz nicht der Inaktivierung des Enzyms zuzuschreiben ist, wie es einige Forscher³⁾ getan haben, sondern daß diese Abweichung von der Verschiebung des Gleichgewichtes β -Glucose \rightleftharpoons α -Glucose gegen die α -Form, die durch den Alkohol bewirkt wird, verursacht wird, was eine Verminderung der Konzentration an β -Glucose zur Folge hat, so daß man für die Konstante K , (für die gesamte Glucose-Konzentration) steigende Werte erhält.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir einen neuen Beweis für diese Theorie erbringen. Wenn das Ansteigen der Gleichgewichts-Konstanten den verschiedenen Alkohol-Konzentrationen zuzuschreiben ist, die das früher erwähnte Gleichgewicht dadurch verschieben, daß die Konzentration der β -Glucose, die allein für die Synthese aktiv ist, verringert wird, so muß man, wenn mit gleichen Alkohol-Konzentrationen, aber verschiedenen Glucose-Mengen gearbeitet wird, Gleichgewichts-Konstanten erhalten, die dieselben Werte besitzen, selbst dann, wenn diese mittels der gesamten Glucose-Menge berechnet werden, weil in diesem Falle (bei gleich bleibender Alkohol-Konzentration) zwischen der gesamten Glucose-Menge und der β -Glucose ein konstantes Verhältnis besteht.

Ein solcher Versuch, in welchem die Synthese des β -Methyl-glucosids mit verschiedenen Glucose-Mengen, aber mit gleicher Alkohol-Konzen-

¹⁾ Bulet. 16, 3—4, 145 [1934].

²⁾ B. 67, 990 [1934].

³⁾ H. v. Euler u. Josephson: Ztschr. physiol. Chem. 186, 30 [1924]; H. v. Euler, Chemie der Enzyme, T. I, 308 [1925].