

Spaltungsversuche: Der Versuchs-Ansatz enthielt in einem Volumen von 20 ccm 342 mg Chitodextrin, 4 ccm  $m/5$ -Acetat-Puffer  $p_H = 4.4$  und 30 mg Emulsin (Merck). Die Spaltung wurde durch Entnahme von 4-ccm-Proben und jodometrische Bestimmung nach der Methode von R. Willstätter und G. Schudel mittels  $n/50$ -Jodlösung verfolgt<sup>7)</sup>. In einem Vergleichsversuch bestimmten wir die Spaltung eines entsprechenden Dextrin-Präparates aus Baumwolle unter den gleichen Bedingungen. Die Zunahme des Jodverbrauches entsprach z. B.:

	nach 2	7	24 Stdn.
Chitodextrin.....	0.48	1.24	2.88 ccm $n/50$ -Jodlsg.
Cellodextrin .....	0.13	0.24	1.00 „ „ „

Da das freie Glucosamin bei der Bestimmung nach Willstätter und Schudel weit mehr Jod verbraucht als die am Stickstoff acetylierte Verbindung, könnte eine Zunahme des Jodbindungsvermögens unter Umständen auch durch eine Entacetylierung des Substrates bedingt sein. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir 0.5-ccm-Proben des obigen Versuchs-Ansatzes nach der Methode von Willstätter und Waldschmidt-Leitz in alkohol. Lösung mit  $n/50$ -KOH titriert. Nach 2 und 24 Stdn. ergab sich kein sicher meßbarer Aciditäts-Zuwachs (0.02 bzw. 0.04 ccm  $n/50$ -KOH).

Eine Einwirkung des Enzym-Präparates auf *N*-Acetyl-glucosamin war nicht festzustellen. Der Versuchs-Ansatz von 20 ccm enthielt 44.2 mg *N*-Acetyl-glucosamin, zur Titration gelangten Proben von je 4 ccm; die übrigen Bedingungen waren die der vorausgehenden Versuche. Nach 2 und 24 Stdn. war weder nach der jodometrischen, noch nach der acidimetrischen Methode eine Veränderung festzustellen. — Die Einwirkung auf lösliche Stärke war sehr gering.

### 338. Gust. Komppa: Synthetische Arbeiten in der Santen-Reihe (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1932.)

Bereits vor 20 Jahren hatte ich eine Arbeit begonnen, die zum Ziele hatte, eine Säure (VI) zu synthetisieren, deren Konstitution Semmler der Santensäure zuschreibt. Ich habe diese Synthese auf verschiedenen Wegen versucht. Über den einen, bis zur Säure (V) durchgeführten, wurde schon ganz kurz in den Mitteilungen der skandinavischen Naturforscher-Versammlung in Gothenburg 1923<sup>1)</sup> berichtet.

Ich hatte die Absicht, wie dies in den zitierten Mitteilungen und an anderer Stelle<sup>2)</sup> ausgesprochen ist, die zur Konstitution der Santensäure gehörigen Arbeiten in einer größeren, zusammenhängenden Veröffentlichung erscheinen zu lassen. Gerade als ich mich mit diesen Arbeiten beschäftige, erfahre ich jedoch, daß auch im hiesigen Universitäts-Laboratorium dieselbe

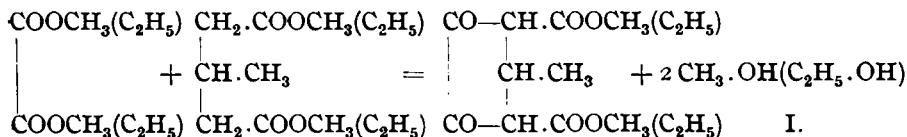
<sup>7)</sup> Ist auch diese Titrationsmethode in der stickstoff-haltigen Saccharid-Reihe weniger scharf, so werden die Ergebnisse von dieser Fehlerquelle doch nicht wesentlich beeinflußt.

<sup>1)</sup> G. Komppa, Studier inom santengrupper, Förhandlingar och föredrag. Det sjuttonde skandinaviska naturforskare mötet i Göteborg den 9—14 juli 1923 [1925].

<sup>2)</sup> s. G. Komppa u. T. Hasselström, A. 496, 166 [1932].

Synthese auf demselben Wege, welcher übrigens ganz meiner bekannten Camphersäure-Synthese entspricht, in Arbeit genommen worden ist, so daß ich mich gezwungen sehe, meine derzeitigen Ergebnisse hier kurz mitzuteilen.

Analog wie bei der Camphersäure-Synthese habe ich  $\beta$ -Methyl-glutar-säure-dimethylester mit Oxalsäure-dimethylester kondensiert und dabei den 2-Methyl-4.5-diketo-cyclopentamethylen-dicarbonsäure-dimethylester-(I.3) (I) erhalten, eine aus Methylalkohol in gut ausgebildeten Prismen krystallisierende Substanz, die bei  $103-104^{\circ}$  schmilzt.

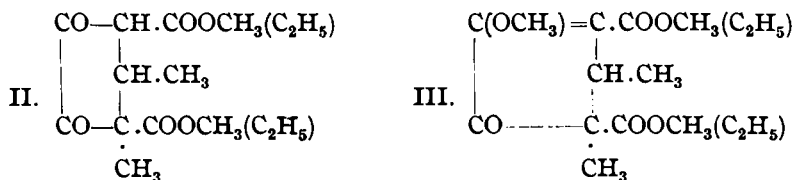


0.1484 g Subst.: 0.2825 g  $\text{CO}_2$ , 0.0735 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (228.1). Ber. C 52.6, H 5.3. Gef. C 51.9, H 5.5.

Auch der Diäthylester wurde nach Angaben Dieckmanns<sup>3)</sup> dargestellt. Er schmolz, wie angegeben, bei  $107-108^{\circ}$ .

Sowohl der Dimethyl- wie der Diäthylester wurden, wie bei der Diketo-camphersäure<sup>4)</sup> beschrieben, mit Methyljodid und Natriumalkoholat methyliert, wobei auch in diesem Falle entsprechend je zwei verschiedenartige Substanzen (II) und (III) erhalten wurden.



Der in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche 2.3-Dimethyl-4.5-diketo-cyclopentamethylen-dicarbonsäure-dimethylester (II) krystallisiert aus Ligroin in großen, wohl ausgebildeten, flachen, anscheinend triklinen Platten, die bei  $54-55^{\circ}$  schmelzen.

0.2149 g Subst.: 0.4270 g  $\text{CO}_2$ , 0.1117 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (242.1). Ber. C 54.5, H 5.8. Gef. C 54.2, H 5.8.

Der analoge Diäthylester-(I.3) (II) krystallisiert aus Ligroin in fast rechtwinklig begrenzten, flachen, bei  $53-54^{\circ}$  schmelzenden Platten.

0.3081 g Subst.: 0.6560 g  $\text{CO}_2$ , 0.1767 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (270.1). Ber. C 57.8, H 6.7. Gef. C 58.1, H 6.4.

Osazon: Mit Phenyl-hydrazin reagiert der Diketo-ester unter Bildung eines gelben, aus Methylalkohol derb, flächenreich krystallisierenden Osazons, das bei  $123^{\circ}$  unt. Zers. schmilzt.

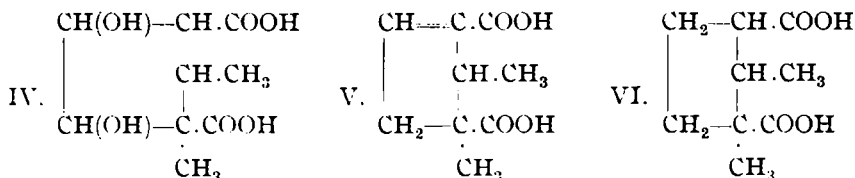
Die bei der Methylierung außerdem noch erhaltenen, nicht enolisierbaren Ester, die bis jetzt nicht in krystallisierbarer und reiner Form erhalten worden sind, werden noch genauer untersucht werden und bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach in Analogie mit den Methylierungs-Ergebnissen in

<sup>3)</sup> W. Dieckmann, B. **32**, 1932 [1899].

<sup>4)</sup> G. Komppa, A. **370**, 220 [1909]; B. **36**, 4332 [1903].

der Camphersäure-Reihe aus 2.3-Dimethyl-5-methoxy-cyclopentenon-(4)-dicarbonsäure-estern-(1.3) (III).

Die Ester (II) ließen sich unter gleichzeitig erfolgender Verseifung mit Natrium-amalgam nach dem bekannten Verfahren<sup>4)</sup> zur 2.3-Dimethyl-4.5-dioxy-1.3-dicarbonsäure (IV) reduzieren. Das Reduktionsprodukt war bis jetzt nicht in krystallisierter Form zu erhalten, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß ein Gemisch stereoisomerer Säuren vorliegt.



Durch weitere Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor gelang es, die entsprechende Dehydrosäure, Dehydro- $\pi$ -apocamphersäure, zu erhalten, deren Konstitutionsformel auf Grund entsprechender Überlegungen wie bei der Dehydro-camphersäure<sup>4)</sup> wie vorstehend (V) geschrieben werden muß. Die Säure krystallisiert aus Wasser in feinen, warzenförmig gruppierten Nadeln, die bei 195—196° schmelzen.

0.0984 g Sbst. verbraucht. 10.5 ccm  $n_{10}^2$ -KOH. Ber. 10.7 ccm  $n_{10}^2$ -KOH. — 0.0461 g Sbst. verbraucht. 5.0 ccm  $n_{10}^2$ -KOH. Ber. 5.0 ccm  $n_{10}^2$ -KOH. — 0.0574 g Sbst. verbraucht. 6.1 ccm  $n_{10}^2$ -KOH. Ber. 6.2 ccm  $n_{10}^2$ -KOH. — 0.1013 g Sbst.: 0.2167 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (184.1). Ber. C 58.7, H 6.6. Gef. C 58.3, H 6.7.

Wurde an die Dehydro-säure Bromwasserstoff auf gewöhnliche Weise addiert, so erhielt man eine Brom-säure, die nicht weiter gereinigt wurde, sondern durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in die gesättigte  $\pi$ -Apo-camphersäure (VI) übergeführt wurde. Die geringe, damals zur Verfügung stehende Menge gestattete keine eingehendere Bearbeitung. Es wurde aus dem Reaktionsprodukt mit Essigsäure-anhydrid nur ein Anhydrid vom Schmp. 93° isoliert, der mit dem des *cis*-Iso-santensäure-anhydrids übereinstimmt.

Die Untersuchung wird noch in die Breite fortgesetzt und vervollständigt und demnächst eingehend an anderer Stelle beschrieben werden. Es sei hier nur noch erwähnt, daß mir die Synthese einer Dehydro- $\pi$ -apocamphersäure auch auf einem ganz anderen Wege durchzuführen gelungen ist. Der Schmp. der hierbei erhaltenen Säure ist ebenfalls 196—198°. Der Misch-Schmp. der nach beiden Synthesen erhaltenen Säuren ist jedoch 164—170°, weshalb die Säuren miteinander nicht identisch sein können.

Ferner habe ich Santensäure-anhydrid katalytisch nach Sabatier zum entsprechenden Lacton, dem Santen-campholid, reduzieren können, das bei 50—51° schmilzt und außerdem die *cis*-Santensäure in die *trans*-Santensäure übergeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinen damaligen Assistenten, den HHrn. Dipl.-Ing. R. Malin, Dr.-Ing. O. Routala, Phil.-Mag. J. Sulonen, für geleistete gute Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.