

pyridin entsteht, ist die Stellung des Chlors im Molekül der Azoverbindung dadurch eindeutig bestimmt. Diese Annahme konnte durch Synthese bestätigt werden.

5-Chlor-2,2'-azo-pyridin: In 100 ccm einer 10-proz. Kaliumhypochlorit-Lösung wurde bei Zimmer-Temperatur ein Gemisch von 1 g 2-Amino-pyridin und 5-Chlor-2-amino-pyridin in 175 ccm Wasser, unter Turbinieren, eingetragen. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines rötlich gefärbten Niederschlages. Nach beendet Reaktion wurde der Niederschlag unter Zusatz von Tierkohle in siedendem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten lange, flache, rötlich gefärbte Nadeln von Dichlor-azo-pyridin ab. Das alkohol. Filtrat hinterließ beim Verdunsten einen Rückstand, der hauptsächlich aus 5-Chlor-2,2'-azo-pyridin bestand, das sich in allen seinen Eigenschaften mit dem beschriebenen chlor-haltigen Azokörper vom Schmp. 135° als identisch erwies. Aus der wäßrigen Mutterlauge des Oxydationsgemisches konnten geringe Mengen von 2,2'-Azo-pyridin mit Äther extrahiert werden.

5,5'-Dichlor-2,2'-azo-pyridin: Während bei der Oxydation eines Gemisches von Amino-pyridin und 5-Chlor-amino-pyridin mit Hypochlorit-Lauge drei verschiedene Produkte entstehen, wird bei derselben Operation aus 5-Chlor-2-amino-pyridin ausschließlich 5,5'-Dichlor-2,2'-azo-pyridin gebildet. Die Verbindung ist in den meisten organischen Solvenzien schwer löslich, in Wasser unlöslich. Aus Alkohol flache, rötlich gefärbte Nadeln. Schmp. 248°.

0.0773 g Sbst.: 15 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1040 g Sbst.: 0.1187 g AgCl.
 $C_{10}H_6N_2Cl_2$. Ber. N 22.14, Cl 28.06. Gef. N 22.15, Cl 28.23.

17. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über 5- und π -Oxy-campher und ihre Derivate.

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

(Eingegangen am 11. Dezember 1933.)

Wie wir¹⁾ vor kurzem gezeigt haben, bildet das Campherol ein kompliziertes Gemisch von verschiedenen Oxy-camphern. Zuerst hat Ishidate²⁾ daraus einen Oxy-campher in reinem Zustande isoliert, den er mit dem 3-Oxy-campher (α -Oxy-campher von Bredt und Ahrens³⁾) identifizierte. Dabei hielten wir den Rest der Campherol-Bestandteile, der sich durch Umlösen aus Ligroin erhalten ließ und bei der Oxydation 5-Oxo-campher lieferte, für 5-Oxy-campher. Er konnte aber kein einheitliches Produkt sein, weil damals das Vorkommen von π -Oxy-Derivaten im Campherol nicht bekannt war und eine scharfe Trennung der chemisch so nahe verwandten Substanzen durch bloßes Umlösen eine schwierige Aufgabe ist. In der letzten Abhandlung über *d*-Epi-campher⁴⁾ haben wir bereits gezeigt, daß nur die 5-Oxo-Gruppe des 5-Oxo-campfers Cyanwasserstoff addiert; jetzt fanden wir, daß das 5-Oxo-campher-Monosemicarbazone bei der Wolffschen Reduktion in *d*-Borneol übergeht. Aus beidem ist wohl zu schließen, daß die 5-Oxo-Gruppe

¹⁾ B. **66**, 1673 [1933].

²⁾ Journ. Pharmaceut. Soc. Japan **48**, 77; C. **1928**, II 654.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 273.

⁴⁾ B. **66**, 1913 [1933].

reaktionsfähiger ist als die 2-Oxo-Gruppe des 5-Oxo-campfers; es mußte daher möglich sein, aus dem 5-Oxo-campher durch partielle Reduktion zum 5-Oxy-campher zu gelangen.

Behandelt man den 5-Oxo-campher mit Natrium-amalgam in der Kälte, so erhält man hauptsächlich einen Oxy-campher, der über sein Acetyl-Derivat und Semicarbazon gereinigt werden kann. Daß es sich hier um den 5-Oxy-campher handelt, ließ sich dadurch beweisen, daß das Semicarbazon bei der Wolffschen Reduktion schwach linksdrehendes Epi-borneol liefert. Da dieses Epi-borneol bei der Oxydation *d*-Epi-campher ergibt, so bildet der 5-Oxy-campher, im Gegensatz zum 5-Oxo-campher-Cyanhydrin, welches wir⁴⁾ vor kurzem zur Darstellung des *d*-Epi-campfers benutzt haben, ein weit bequemeres Ausgangsmaterial. Da das Acetyl-Derivat des so gewonnenen 5-Oxy-campfers (Schmp. 210°) unter dem Mikroskop zuweilen zwei Formen, lange Nadeln und derbe Prismen, aufweist und das Phenyl-urethan des daraus dargestellten Epi-borneols schwer krystallisierbar ist, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß dieser 5-Oxy-campher mehr oder weniger mit der stereoisomeren Verbindung vermengt ist.

Um den dritten Bestandteil des Campherols, den *trans*- π -Oxy-campher, zu gewinnen, haben wir das Semicarbazon des *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure-methylesters nach der Bouveault-Blancschen Methode mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei *trans*- π -Oxy-campher-Semicarbazon erhalten wurde, das bei der Spaltung mit Salzsäure den *trans*- π -Oxy-campher ergab. Bei der Oxydation lieferte letzterer den zugehörigen Aldehyd, den *trans*-7-Aldehydo- π -apo-campher, den wir früher bei der Oxydation von Campherol, gemischt mit dem *cis*-Aldehyd, in den Händen hatten. In gleicher Weise haben wir aus der *cis*- π -Apo-campher-7-carbonsäure den vierten Bestandteil des Campherols, den *cis*- π -Oxy-campher, dargestellt, der bei der Oxydation den *cis*-7-Aldehydo- π -apo-campher lieferte.

Ersetzt man nun die Ketogruppe der beiden π -Oxy-campfer durch Methylen, so erhält man zwei π -Borneole, die enantiomorphe Struktur besitzen. Das aus *trans*- π -Oxy-campher gebildete π -Borneol schmilzt bei 200.5° und hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{17} = +17.68^\circ$; das aus *cis*- π -Oxy-campher schmilzt ebenfalls bei 200.5°, zeigt aber das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{18} = -16.77^\circ$. Es sei hier bemerkt, daß Semmler und Bartelt⁵⁾ den Schmelzpunkt des von ihnen dargestellten Dihydro-teresantalols (π -Borneols) zu 171° angeben, aber von seinem Drehungsvermögen nichts erwähnen.

Hasselström⁶⁾, der das Dihydro-teresantalol durch Reduktion von rohem Hydrochlor-teresantsäure-methylester dargestellt hat, schreibt: „The crystalline alcohol, after removal of some oil, melted at 171°, which corresponded with Semmler and Bartelt's previously found figures. The oily part was not further investigated.“ Hasselström hat die bei 171° schmelzende Substanz nicht analysiert, sondern sie direkt zum Dihydro-teresantalol (π -Campher) oxydiert, das, über sein Semicarbazon gereinigt, bei 166.5 bis 167.5° schmolz. Der von uns aus π -Borneol vom Schmp. 200° dargestellte π -Campher schmilzt bei 172–173°. Es muß also angenommen werden, daß das π -Borneol vom Schmp. 171° noch unrein, dagegen der daraus durch Oxydation erhaltene π -Campher von Hasselström annähernd rein war.

⁵⁾ B. 40, 3105 [1907].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1097 [1931].

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet mit H. Shimizu.)

5-Mono-semicarbazon des 5-Oxo-camphers.

Der 5-Oxo-campher (Schmp. 210–212°, $[\alpha]_D^{18} = +103-106^\circ$) wird mit 1 Mol. Semicarbazid-Acetat in verd. Alkohol gelöst und einige Tage stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedene Substanz wird mit Alkohol ausgelaugt. Das darin schwer lösliche Produkt bildet ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 290° und erweist sich als identisch mit 5-Oxo-campher-Di-semicarbazon. Das darin leichter lösliche Produkt verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester in farblose Nadeln vom Schmp. 238–240°. Daß es sich hier um ein Mono-semicarbazon handelt, ist daraus ersichtlich, daß die Substanz bei weiterer Behandlung mit Semicarbazid das oben erwähnte Di-semicarbazon liefert.

5.854 mg Sbst.: 0.948 ccm N (21.5°, 766 mm).

$C_{11}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 18.83. Gef. N 18.93.

d-Borneol aus dem 5-Mono-semicarbazon des 5-Oxo-camphers.

2.5 g Mono-semicarbazon werden mit Natriumäthylat (2 g Na. + 12 ccm Alkohol) in ein Rohr eingeschmolzen und 20 Stdn. auf 170–180° erhitzt. Das durch Wasserdampf-Destillation gereinigte Produkt bildet farblose Krystalle vom Schmp. 203°; das aus ihm dargestellte Phenylurethan und eine Mischprobe mit d-Borneol-Phenyl-urethan schmolzen bei 138°.

0.352 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = +0.70^\circ$ (1-dm-Rohr, 19°); $[\alpha]_D^{18} = +19.8^\circ$ (gewöhnliches d-Borneol in derselben Konzentration: $[\alpha]_D^{18} = +22.7^\circ$).

5-Oxy-campher.

5 g 5-Oxo-campher (Schmp. 210–212°, $[\alpha]_D^{18} = +103-106^\circ$) werden in Wasser gelöst und bei 10–15° unter Durchleiten von Kohlensäure mit 200 g Natrium-Amalgam (3 % Na) in mehreren Portionen versetzt. Nach 10–12-stdg. Operation wird die Lösung ausgeäthert und der Äther verdampft. Zur Reinigung dieses Rohproduktes wird der Rückstand (4 g) mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid einige Stunden gekocht und das Produkt rektifiziert, wobei ein bei 165–167° (22 mm) siedendes Öl erhalten wird. Das Semicarbazon dieses Acetats bildet Nadeln vom Schmp. 237–238° (unt. Zers.).

5.219 mg Sbst.: 0.685 ccm N (17°, 768 mm).

$C_{13}H_{21}O_3N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.61.

Die aus dem Acetat durch Verseifung erhaltene Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren zwischen 220–225° und schien noch mit der Di-oxy-Verbindung verunreinigt zu sein. Zur Reinigung wurde sie wieder in das Semicarbazon übergeführt und das letztere aus verd. Alkohol und Essigester umkrystallisiert. Es bildete dann lange Prismen vom Schmp. 222° (unt. Zers.).

3.691 mg Sbst.: 0.588 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{11}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.70.

Der aus dem Semicarbazon (Schmp. 222°) mit Salzsäure abgespaltene 5-Oxy-campher bildet, aus Benzin umkrystallisiert, farblose

Krystallkörner vom Schmp. 210^0 . Er ist in Petroläther, Äther und Alkohol leicht, in Ligroin schwerer löslich. 100 Tle. Wasser lösen bei 15^0 3.4 Tle.

0.3013 g Sbst., in absolut. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = +1.43^0$ (1-dm-Rohr, 16^0); $[\alpha]_D^{16} = +47.4^0$.

5.978 mg Sbst.: 15.560 mg CO_2 , 5.285 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71.43, H 9.53. Gef. C 71.01, H 9.89.

Epi-borneol aus 5-Oxy-campher.

2 g 5-Oxy-campher-Semicarbazone (oder 2.5 g 5-Acetoxy-campher-Semicarbazone) werden mit Natriumäthylat (1.5 g Na + 10 ccm Alkohol) 20 Stdn. im Rohr auf 170 – 180^0 erhitzt. Die aus dem Produkt durch Dampf-Destillation isolierte, dann aus Petroläther umkrystallisierte Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp. 188^0 .

0.4617 g Sbst., in absolut. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = -0.16^0$ (1-dm-Rohr, 17^0); $[\alpha]_D^{17} = -3.4^0$.

Das nach Bredt und Perkin⁷⁾ aus *l*-Epi-campher dargestellte Epi-borneol soll bei 181 – 182.5^0 schmelzen und optisch fast inaktiv sein.

5.254 mg Sbst.: 15.039 mg CO_2 , 5.530 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 77.92, H 11.69. Gef. C 78.09, H 11.78.

d-Epi-campher aus Epi-borneol.

Beim Oxydieren mit Bichromat in Essigsäure liefert das Epi-borneol ein bei 182^0 schmelzendes Produkt.

0.066 g des letzteren, in absolut. Alkohol zu 10 ccm gelöst (1-dm-Rohr, 17^0): $\alpha = +0.30^0$; $[\alpha]_D^{17} = +45.4^0$.

Das daraus dargestellte Semicarbazone, sowie eine Mischprobe mit *d*-Epi-campher-Semicarbazone schmolzen genau bei 235^0 , während eine Mischprobe mit *d*-Campher-Semicarbazone eine Depression von etwa 10^0 aufwies.

trans- π -Apo-campher-7-carbonsäure-methylester.

Dieser Ester wird leicht erhalten durch Einwirkung von Diazo-methan auf die *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure (Schmp. 249 – 250^0), die wir¹⁾ aus dem Oxydationsprodukt des Roh-Campherols isoliert haben. Aus Benzin umkrystallisiert, schmilzt der Ester bei 72 – 73^0 .

4.625 mg Sbst.: 11.380 mg CO_2 , 3.320 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 67.35, H 8.16. Gef. C 67.12, H 8.03.

Semicarbazone: Farblose Prismen aus Essigester, Schmp. 235 – 236^0 (unt. Zers.).

4.600 mg Sbst.: 0.647 ccm N (16^0 , 769 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.81.

trans- π -Oxy-campher.

5 g Semi-carbazone des *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure-methylesters werden in 180 ccm heißem absolut. Alkohol innerhalb von 15 Min. mit 15 g Natrium versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Um den Alkohol zu beseitigen, wird mit Wasserdampf abgeblasen, wobei eine kleine Menge öliger Substanz mit überdestilliert. Dann wird die Lösung mit 150 ccm konz. Salzsäure versetzt, unter Rückfluß 1 Stde. gekocht und

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 89, 209 [1914].

die erkaltete Flüssigkeit ausgeäthert. Die mit Äther extrahierte Substanz (etwa 1 g) wird zunächst in ihre Acetylverbindung (s. unten) verwandelt, letztere rektifiziert und verseift. Der so gereinigte π -Oxy-campher bildet, aus Ligroin umkristallisiert, farblose, lange Prismen vom Schmp. 233°. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Benzin. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 12.5 Tle. Substanz. Die wäßrige Lösung riecht schwach campher-artig.

0.3083 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = +1.93^\circ$ (1-dm-Rohr, 15°); $[\alpha]_D^{15} = +62.20^\circ$.

5.943 mg Sbst.: 15.535 mg CO₂, 5.065 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.53. Gef. C 71.32, H 9.54.

Semicarbazone: Aus Essigester umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 224—225° (unt. Zers.).

4.697 mg Sbst.: 0.745 ccm N (16°, 769 mm).

C₁₁H₁₈O₂N₃. Ber. N 18.67. Gef. N 18.96.

Acetyl-*trans*- π -oxy-campher: Durch 2-stdg. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid dargestellt. Farbloses Öl vom Sdp.₄₇ 176°.

5.430 mg Sbst.: 13.639 mg CO₂, 4.185 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.57, H 8.57. Gef. C 68.53, H 8.63.

Acetyl-*trans*- π -oxy-campher-Semicarbazone: Farblose Krystalle aus verd. Alkohol; Schmp. 234—235° (unt. Zers.).

5.568 mg Sbst.: 0.782 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₃H₂₁O₃N₃. Ber. N 15.73. Gef. N 15.97.

trans-7-Aldehydo- π -apo-campher.

1 g *trans*- π -Oxy-campher wird in warmem Wasser gelöst, mit 1 g konz. Schwefelsäure und 0.8 g Natriumbichromat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die grün gefärbte Lösung wird ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand bildet, aus Petroläther umgelöst, farblose Krystalle vom Schmp. 195—196°. An der Luft oxydieren sie sich ziemlich schnell zu *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure.

Di-semicarbazone: Scheidet sich beim Vermischen des Aldehyds mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in warmem, verd. Alkohol als krystallinisches Pulver ab, das mit verd. Alkali, heißem Wasser und nochmals Alkohol ausgewaschen, dann in Eisessig gelöst und durch Wasser-Zusatz gefällt wird. Es schmilzt noch nicht bei 340°.

4.140 mg Sbst.: 1.040 ccm N (16.5°, 766 mm).

C₁₂H₂₀O₂N₆. Ber. N 30.00. Gef. N 29.85.

d- π -Borneol aus *trans*- π -Oxy-campher.

2.5 g *trans*- π -Oxy-campher-Semicarbazone werden mit Natriumäthylat (2 g Na + 15 ccm Alkohol) 20 Stdn. im Rohr auf 170—180° erhitzt. Das Produkt wird mit Wasserdampf destilliert und das krystallinische Destillat aus Petroläther umgelöst: Farblose, lange Prismen, die bei 200.5° schmelzen und borneol-artig riechen.

0.3281 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = +0.58^\circ$ (1-dm-Rohr, 16°); $[\alpha]_D^{16} = +17.68^\circ$.

5.203 mg Sbst.: 14.845 mg CO₂, 5.460 mg H₂O.

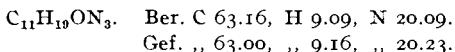
C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.69. Gef. C 77.84, H 11.74.

π-Campher aus d-π-Borneol.

0.5 g *d*-*π*-Borneol werden in wenig Eisessig mit 0.4 g Bichromat kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das auf Wasser-Zusatz ausgeschiedene Produkt wird zunächst in das Semicarbazone verwandelt und letzteres durch Salzsäure wieder zerlegt. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Krystalle vom Schmp. 172—173°. Ihre 2-proz. alkohol. Lösung dreht das polarisierte Licht fast nicht.

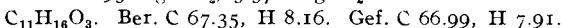
Semicarbazone: Feine Prismen aus verd. Alkohol; Schmp. 214—215° (unt. Zers.).

5.025 mg Sbst.: 11.620 mg CO₂, 4.112 mg H₂O. — 5.402 mg Sbst.: 0.913 ccm N (15.5°, 769 mm).

*cis-π-Apo-campher-7-carbonsäure-methylester.*

Wird dargestellt durch Einwirkung von Diazo-methan auf die *cis*-*π*-Apo-campher-7-carbonsäure (Schmp. 270°), die aus dem Oxydationsprodukt des Roh-Camphers isoliert worden ist. Aus Benzin umkristallisiert, bildet der Ester kurze Prismen vom Schmp. 74—75°.

4.765 mg Sbst.: 11.695 mg CO₂, 3.370 mg H₂O.



Semicarbazone: Kleine Nadeln aus Methanol; Schmp. 259—260°.

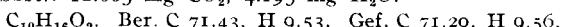
5.048 mg Sbst.: 0.712 ccm N (15.5°, 766 mm).

*cis-π-Oxy-campher.*

Aus 5 g Semicarbazone des *cis*-*π*-Apo-campher-7-carbonsäure-methylesters, die genau so wie die *trans*-Verbindung mit Natrium und Alkohol behandelt wurden, erhielten wir annähernd 1 g Roh-*cis*-Oxy-campher, den wir über sein Acetyl-Derivat reinigten. Aus Benzin umkristallisiert, bildet die Substanz farblose, feder-artig gruppierte, weiche Krystalle vom Schmp. 233—234°. Sie ist in Petroläther und Benzin etwas leichter löslich als der *trans*-*π*-Oxy-campher. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 8 Tle. der Substanz. Die wäßrige Lösung riecht schwach campher-artig.

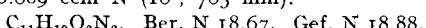
0.3073 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = +1.25^\circ$ (1-dm-Rohr, 15°); $[\alpha]_D^{15} = +40.68^\circ$.

4.908 mg Sbst.: 12.665 mg CO₂, 4.195 mg H₂O.



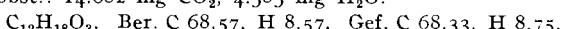
Semicarbazone: Prismen (aus Essigester), Schmp. 216—217°.

4.338 mg Sbst.: 0.689 ccm N (16°, 765 mm).



Acetyl-*cis*-*π*-oxy-campher: Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₂₂ 160°.

5.862 mg Sbst.: 14.682 mg CO₂, 4.585 mg H₂O.



Acetyl-*cis*-*π*-oxy-campher-Semicarbazone: Farblose Nadeln (aus Essigester); Schmp. 210—211°.

5.261 mg Sbst.: 0.686 ccm (15°, 770 mm).



cis-7-Aldehydo- π -apo-campher.

Bei der Oxydation von *cis*- π -Oxy-campher mit Bichromat bildet sich der *cis*-7-Aldehydo- π -apo-campher, der, aus Petroläther umgelöst, bei 205° schmilzt. An der Luft oxydiert er sich rasch zu *cis*- π -Apo-campher-7-carbonsäure.

Di-semicarbazone: Wird aus Eisessig durch Wasser als krystallinisches Pulver vom Schmp. 256° gefällt.

3.480 mg Sbst.: 0.870 ccm N (15.5°, 766 mm).
 $C_{12}H_{20}O_2N_6$. Ber. N 30.00. Gef. N 29.81.

l- π -Borneol aus *cis*- π -Oxy-campher.

2.5 g *cis*- π -Oxy-campher-Semicarbazone werden mit Natriumäthylat (2 g Na + 15 ccm Alkohol) im Rohr 20 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Das Produkt wird durch Wasserdampf-Destillation und Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Es bildet campher-artig riechende, lange Prismen vom Schmp. 200.5°.

0.3340 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha = -0.56^\circ$ (1-dm-Rohr, 16°); $[\alpha]_D^{16} = -16.77^\circ$.

Als je 1 mg *d*- und *l*- π -Borneol in Alkohol gelöst und verdampft wurden, schmolz auch der Rückstand bei 200—200.5°.

5.102 mg Sbst.: 14.565 mg CO₂, 5.367 mg H₂O.
 $C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.69. Gef. C 77.88, H 11.77.

 π -Campher aus *l*- π -Borneol.

Bei der Oxydation von *l*- π -Borneol mit Chromsäure-Eisessig wurde eine Substanz erhalten, die ein bei 214—215° unt. Zers. schmelzendes Semicarbazone gab. Der aus dem letzteren regenerierte π -Campher schmolz bei 172—173°. Er bildet das Spiegelbild des π -Campfers aus *d*- π -Borneol; an einer 2-proz. alkohol. Lösung konnten wir aber keine Drehung beobachten.

**18. A. Orechoff und N. Proskurnina: Über Sophora-Alkaloide,
IV. Mitteil.¹⁾: Über die Alkaloide der Samen
von Sophora pachycarpa.**

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
 (Eingegangen am 11. Dezember 1933.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gezeigt, daß das Kraut von *Sophora pachycarpa* etwa 2% Alkaloide enthält, von welchen etwa die Hälfte aus dem niedrigsiedenden Pachycarpin, $C_{15}H_{24}N_2$, besteht. Es war von Interesse, auch andere Teile derselben Pflanze, vor allem die Samen, die uns in größerer Menge zur Verfügung standen, zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, daß diese Samen ungefähr dieselbe Menge Alkaloide enthalten, wie das Kraut, daß aber in dem aus ihnen gewonnenen Basen-Gemenge niedrigsiedende Teile vollständig fehlen. Die Trennung des Alkaloid-Gemisches in seine Bestandteile bot anfangs ziemlich große Schwierigkeiten, da die einzelnen Alkaloide sich in ihrer Löslichkeit nur wenig unterscheiden und in unreinem Zustande schwer krystallisieren. Nach zahlreichen Vorversuchen gelang es, die Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 66, 621, 625, 948 [1933].