

126. F. W. Semmler: Borneol und Isoborneol.

(Eingegangen am 7. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Obgleich der Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$, und seine Derivate seit Lavoisier untersucht worden sind, so haben sich diese Verbindungen dennoch ihrer vollständigen Aufklärung entzogen. Zweifellos liegt der Grund für diese Erscheinung in der eigenthümlichen Anordnung der Atome in diesen Molekülen zu Ringen, sodass leichte Verschiebungen in den Kohlenstoffbindungen vorkommen können; namentlich die Einwirkung von sauren Reagentien, sowie Destillationen bei gewöhnlichem Druck über offener Flamme sind zu vermeiden, wenn wir einen untrüglichen Einblick in die Anordnung der Atome dieser Moleküle erhalten wollen. Hinzukommt, dass viele Campherderivate in ihren physikalischen Constanten so nahe an einander liegende Werthe aufweisen, dass sie bisher für identisch gehalten wurden. Dieses Schicksal theilte auch das Isoborneol, $C_{10}H_{16}O$, welches verschiedene Chemiker öfter in den Händen gehabt haben, ohne dass sie in prägnanter Weise den Körper als verschieden vom Borneol erklären konnten. Montgolfier ¹⁾ hat, indem er bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder Natrium auf Campher optisch verschieden active, hydrirte Producte erhielt, von einem »Camphol stable« und »Camphol instable« gesprochen; durch Erhitzen mit Stearinsäure sollte Letzterer wiederum in »Camphol stable« umgewandelt werden können. Einen neuen Namen, und zwar Isocamphol, gab Haller ²⁾ dieser isomeren Verbindung, indem er meinte, dass nicht nur in optischer Beziehung, sondern auch in sonstigen physikalischen Constanten, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit, Flüchtigkeit, sich gewisse Unterschiede vom Borneol vorfinden. Jedoch alle diese Andeutungen liessen die Chemiker skeptisch gegen eine unbedingte Annahme von verschiedenen Borneolen; erst die wissenschaftlich gründliche Untersuchung dieser Körper, ihre Darstellung, ihre Beschreibung von Seiten Bertram und Walbaum ³⁾ lassen uns keinen Zweifel darüber, dass es zwei verschiedene Alkohole, ein Borneol und Isoborneol, giebt.

Während man früher vom Campher ausging zur Darstellung vom »Camphol instable«, erhielten die zuletzt genannten Forscher das Isoborneol aus dem Camphen.

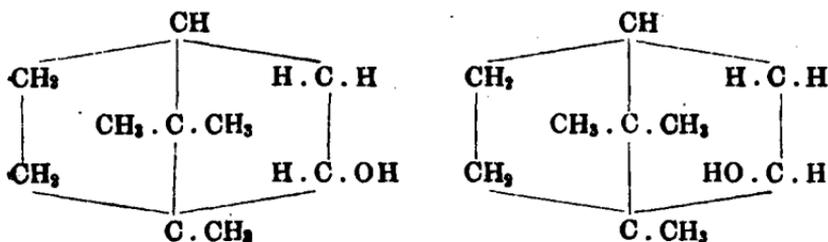
Zur bisherigen Constitutionsauffassung des Borneols und Isoborneols ist Folgendes zu bemerken. Sowohl Borneol wie Isoborneol sollen bei der Reduction des Camphers, $C_{10}H_{16}O$, entstehen; ferner

¹⁾ Compt. rend. 83, 341.

²⁾ Compt. rend. 109, 187.

Journ. f. prakt. Chem. 49, 1.

geben sowohl Borneol wie Isoborneol oxydirt Campher, $C_{10}H_{16}O$; beide Alkohole gehen, wenn auch verschieden leicht, in ein und dasselbe Camphen, $C_{10}H_{16}$, durch Wasserabspaltung über: Was lag also näher, als anzunehmen, dass sowohl Borneol als auch Isoborneol zu den secundären Alkoholen zu zählen, dass es stereoisomere Körper sind, die mit verschiedener Leichtigkeit Wasser abspalten. Diese Auffassung theilte man allgemein und gab ihnen z. B. folgende Formelbilder ¹⁾:



Die ersten Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung kamen mir, als die Molekulargewichtsbestimmungen im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden; die Curve erschien mir für einen secundären Alkohol zu wenig ansteigend ²⁾. Aber Biltz selbst sagt: »Es ist indessen nach dem chemischen Verhalten des Isoborneols nicht möglich, an eine derartige (tertiäre) Constitution zu denken, da Borneol und Isoborneol, wie ihre gleichzeitige Entstehung aus Campher beweist, die Hydroxylgruppe an derselben Stelle haben müssen; vielmehr könnte man annehmen, dass es sich um eine stereochemische Verschiedenheit handelt.«

Auch von anderer Seite wurde dieser physikalischen Methode wenig Werth beigelegt. Die immerhin verschiedene Abspaltungsfähigkeit von Wasser aus dem Borneol und Isoborneol erschien manchen Chemikern bedenklich für die Annahme einer blossen Raumisomerie. Wagner ³⁾ z. B. glaubte ebenfalls die tertiäre Natur für Isoborneol in Betracht ziehen zu müssen.

Dies ist also die augenblickliche Auffassung über die Constitution des Borneols und Isoborneols: Sämmtliche chemische Reactionen sprechen für die Raumisomerie von Borneol und Isoborneol; auch die physikalischen Constanten führte man auf eine derartige verschiedene Anordnung der Atome im Raume zurück.

Die im Folgenden angegebenen Versuche sollen mit dieser Auffassung der Constitution von Borneol und Isoborneol brechen, sie sollen die Frage nach der Constitution des Letzteren, ob secundärer

¹⁾ Jünger und Klages, diese Berichte 29, 547.

²⁾ Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chem. 27, 551.

³⁾ Chemikerzeitg. 1899, S. 930.

oder tertiärer Alkohol vorliegt, zur vollen Entscheidung bringen. Noch weiter; diese Versuche werden lehren, dass wir in der Anordnung der Kohlenstoffatome zum Molekül einen ganz anderen Körper im Isoborneol vor uns haben als im Borneol.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über das Linalool¹⁾ machte ich die Beobachtung, dass wir im Zinkstaub ein vorzügliches Mittel haben, um tertiären Alkoholen unter geeigneten Bedingungen den Sauerstoff zu entziehen; secundäre und primäre Alkohole reagiren bei dieser Einwirkung äusserst träge oder garnicht. Der Zinkstaub giebt uns also bei einwerthigen tertiären Alkoholen eine günstige Gelegenheit, zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, diesen mit anderen zu vergleichen und, wenn er bekannt ist, das dem Alkohol zu Grunde liegende Kohlenstoffskelett kennen zu lernen.

Schliesst man Isoborneol mit der doppelten Menge Zinkstaub in Bomben ein und erhitzt eine halbe Stunde auf ca. 220°, so ist die Reaction beendet. Die Bomben enthalten häufig Druck, der wahrscheinlich theilweise herrührt von abgespaltenem Wasserstoff. Man äthert am besten die Röhren aus und destillirt nach Entfernung des Aethers den Rückstand im Fractionirkolben.

Die Hauptmenge geht bei ca. 160—170° über; zurück bleibt etwas unverändertes Isoborneol. Destillirt man nun wiederholt diese Fraction über Kalium, so erhält man schliesslich einen Sdp. von 160—164° (uncorr.); Schmp. ca. 50° (unklar).

Gef. C 87.68, H 12.72.

$C_{10}H_{16}$ verl. 88.24 C, 11.76 H.

$C_{10}H_{18}$ verl. 86.95 C, 13.05 H.

Man erkennt, dass ein Gemenge von einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, und einem wasserstoffreicheren Körper vorliegen muss. Schon der Schmp. von 50° weist auf einen Gehalt an Camphen hin; in der That wurde beim Oxydiren die für Camphen charakteristische Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Schmp. 63°, erhalten. Um aus dem Gemenge das Camphen zu entfernen, löst man Ersteres in Eisessig auf, fügt so lange gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu, als Letzteres in der Kälte einwirkt. Neutralisirt man nunmehr mit Soda und destillirt mit Wasserdämpfen ab, so geht ein sofort erstarrender Körper über, welcher zur weiteren Reinigung aus 95-proc. Alkohol umkrystallisirt wurde. Er bildet Farnkrautblättern-ähnliche Aggregate. Schmp. 85°; Sdp. 162° (uncorr.).

Gef. C 86.92, H 13.04.

Unzweifelhaft haben wir es also mit einem Dihydrocamphen zu thun, welches aus dem Isoborneol durch einfache Sauerstoffentziehung entstanden ist; Ausbeute ca. 75 pCt. der Theorie. Hieraus folgt zu-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2520.

nächst, dass im Isoborneol zweifellos ein tertiärer Alkohol vorliegt; da die Sauerstoffentziehung sehr leicht vor sich geht, folgt ferner, dass dieses Hydrocamphen als Kohlenstoffskelett dem Isoborneol zu Grunde liegt.

Es ist nun die Frage, ob dem Borneol, nachdem es schon als von dem Isoborneol verschieden in seiner Alkoholnatur erkannt ist, dasselbe Kohlenstoffskelett zukommt als dem Isoborneol. Ist dies der Fall, dann muss auch dem Borneol derselbe Kohlenwasserstoff zu Grunde liegen. Den dem Borneol zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff erhalten wir auf folgende Weise.

Vorausgeschickt soll werden, dass es nicht gelingt, aus dem Borneol durch Einwirkung von Zinkstaub den Sauerstoff zu entfernen.

Wir haben aber in den Halogenderivaten Verbindungen, welchen wir, wenn sie nicht leicht Halogenwasserstoff abspalten, durch Reduction unter Anwendung von Natrium und Alkohol sämtlichen Halogengehalt durch Substitution von Halogen durch Wasserstoff entziehen können. Die Halogenverbindungen, welche dem Borneol entsprechen, spalten, wie wir wissen, schwer Halogenwasserstoff ab, müssen demnach, wie frühere Forscher bereits constatirt haben, leicht das Halogen gegen Wasserstoff austauschen. Das Bornylchlorid selbst eignet sich nun nicht gut für diesen Versuch, weil es Isobornylchlorid enthält. Deshalb geht man am besten vom künstlichen Campher, dem Pinenchlorhydrat, welches identisch ist mit dem dem Borneol entsprechenden reinen Bornylchlorid, aus.

Dieses Letztere lässt sich nun auf folgende Weise sehr leicht entchlören. 5 g Pinenhydrochlorid werden in ca. 100 g absolutem Alkohol aufgelöst und ca. 12 g Natrium allmählich zugesetzt. Es erfolgt reichliche Abscheidung von Chlornatrium. Man destillirt mit Wasserdampf ab und reducirt nochmals die übergehenden Krystalle, wenn sie noch nicht ganz chlorfrei sein sollten, auf angegebene Weise. Umkrystallisirt werden dieselben zur Reinigung aus 95-proc. Alkohol. Schmp. ca. 155°; Sdp. ca. 160—162° (uncorr.).

Gef. C 86.82, H 13.06.

Zweifellos liegt demnach ein Hydrocamphen, $C_{10}H_{18}$, vor, und zwar enthält es das Kohlenstoffskelett des Borneols. Dasselbe hat aber im Gegensatz zu dem aus Isoborneol gewonnenen, welches ich von nun ab Isohydrocamphen nennen will, einen viel höheren Schmelzpunkt; es löst sich schwerer in Alkohol; auch krystallographisch sind sie verschieden.

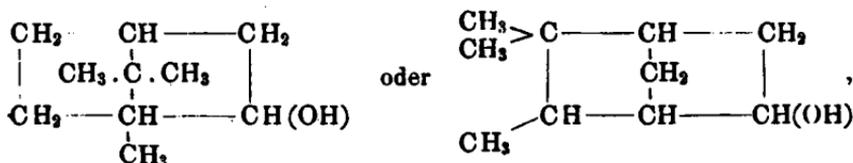
Hr. Prof. Deecke hierselbst sagt darüber Folgendes:

Borneol-Hydrocamphen: Läppige, zum Theil lückenhaft gewachsene, tafelförmige Krystalle von sechsseitigem Umriss und mit schmalen Prismenflächen

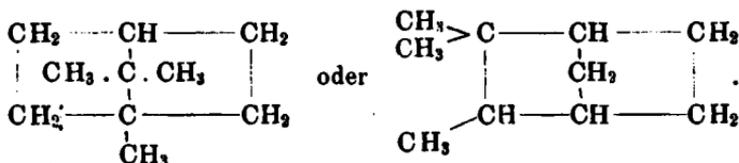
an den Seiten, völlig isotrop auf der grossen Fläche, höchstens etwas anormal doppelbrechend. Die Basis liefert ein verschwommenes einachsiges Interferenzbild, womit die hexagonale Natur der Substanz festgestellt ist. Die Lichtbrechung ist ziemlich stark, die Doppelbrechung scheint schwach zu sein. Iso-Hydrocamphen: liefert leicht beim Verdunsten des Lösungsmittels gestrickte, farrenkrautartige, zierliche Krystalskelette, deren Aeste nahezu senkrecht auf einander stehen, deren einzelne Elemente aber so gerundet sind, dass Krystallformen nicht erkannt werden konnten. Im polarisirten Lichte blieb die Substanz dunkel, und es ist zu vermuthen, dass sie regulär krystallisirt. Das Iso-Hydrocamphen hat in seinen Krystallen die grösste Aehnlichkeit mit Camphen.

Hieraus folgt aber, dass, da die beiden Hydrocamphene, $C_{10}H_{18}$, verschieden sind, das dem Borneol zu Grunde liegende Kohlenstoffskelett auch ein anderes sein muss, als das dem Isoborneol zu Grunde liegende.

Welches ist nun die Constitution des Borneols? Wir können demselben, durch viele Thatsachen gestützt, folgende Formelbilder geben:



und daher dem Borneol-Dihydrocamphen:



Dem Iso-Hydrocamphen und ebenso dem Isoborneol kommt nach obigen Untersuchungen ein anderes Kohlenstoffskelett zu; die Entscheidung dieser Constitutionsfrage hängt ab von der Constitution des Camphens. Desgleichen folgt aus obigen Versuchen, dass das Borneol zum Isoborneol nicht im Verhältniss einer Stereoisomerie steht, sondern dass das Isoborneol nicht nur ein tertiärer Alkohol ist, sondern auch einem anderen Typus angehört als das Borneol.