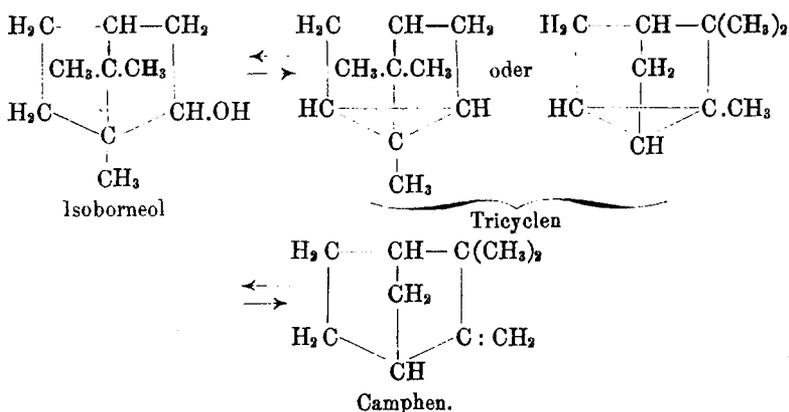


213. Hans Meerwein und Konrad van Emster: Untersuchungen in der Camphen-Reihe, I.: Über den Reaktionsmechanismus der Isoborneol \rightleftharpoons Camphen-Umlagerung.

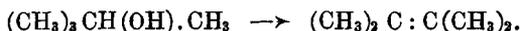
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. August 1920.)

Die überraschenden Umlagerungserscheinungen, welche man bei der Umwandlung des Isoborneols in Camphen, ebenso wie bei dem umgekehrten Vorgang beobachtet, pflegte man bisher meist durch die Annahme der intermediären Bildung eines tricyclischen Kohlenwasserstoffes, des sogen. Tricyclens zu erklären:



Wie jedoch der Eine von uns vor einigen Jahren nachgewiesen hat¹⁾, treten völlig analoge Umlagerungen auch bei der Wasserabspaltung aus monocyclischen, dem Isoborneol ähnlich gebauten Alkoholen auf, und lassen sich alle diese Erscheinungen, worauf bereits G. Wagner²⁾ hingewiesen hat, auf die bei der Dehydratation des Pinakolinalkohols zum Tetramethyl-äthylen beobachtete Radikalwanderung zurückführen:



Die Schwierigkeiten und Widersprüche, welche sich bei der Annahme einer Zwischenbildung von Trimethylenverbindungen bei diesen Umlagerungen ergaben³⁾, ließen auch das Auftreten des Tricyclens

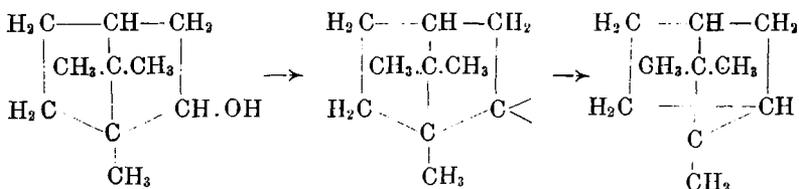
¹⁾ Meerwein, A. 405, 129 [1914]; 417, 255 [1918].

²⁾ Z. 31, 690 [1899].

³⁾ Neuerdings ist Ruzicka (Helv. chim. A. 1, 130 [1918]) wiederum lebhaft für diese Erklärung eingetreten. Die Umlagerungen bei der Wasserabspaltung aus rein aromatischen Pinakolinalkoholen vom Typus des

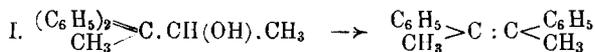
als Zwischenprodukt bei der Isoborneol-Camphen-Umlagerung als zweifelhaft erscheinen.

Es wurde daher die Tiffeneausche Erklärungsweise¹⁾ angenommen, nach der das Wesen dieser Umlagerungen auf einer Abspaltung von Wasser am gleichen Kohlenstoffatom beruht unter Bildung einer Verbindung mit bivalentem C-Atom, dessen Valenzabsättigungsbestreben die beobachteten Radikalwanderungen hervorruft. Die Umwandlung des Isoborneols in Camphen wurde demgemäß folgendermaßen formuliert:

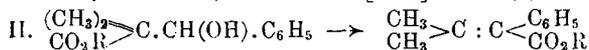


Zum Zweck der weiteren experimentellen Prüfung dieser Annahme waren wir bestrebt, eine Reaktion aufzufinden, welche zur Bildung dieses hypothetischen Zwischenproduktes mit zweiwertigem C-Atom führt, um zu erfahren, in welcher Weise sich der Valenzausgleich dieser Verbindung vollzieht.

Eine derartige Reaktion fanden wir in der Einwirkung von gelbem HgO auf Campher-hydrazon²⁾. Hierbei scheint zu Benzpinakolinalkohols sollen nach ihm eine Sonderstellung einnehmen, weil sich bei diesen im Verlaufe der Wasserabspaltung überhaupt keine Trimethylenverbindungen bilden können. Ruzicka sind jedenfalls die folgenden beiden, zu dieser Klasse von Umlagerungen zählenden Reaktionen unbekannt geblieben:



(Meerwein, A. 405, 174 [1914] Anm. 1).



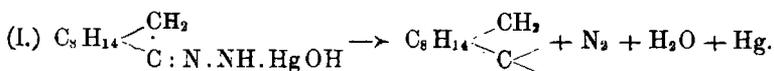
(Blaise, Bl. [3] 35, 591 [1906]).

In beiden Fällen ist die Entstehung von Trimethylenverbindungen bei der Wasserabspaltung a priori wohl möglich. Das Ergebnis der Umlagerungen zeigt aber, daß keine Neigung zur Bildung dieser Verbindungen besteht.

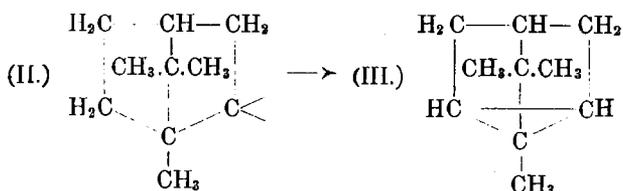
¹⁾ Rev. 18, 583 [1907].

²⁾ Die Einwirkung von HgCl₂ und Natronlauge, sogen. nascierendem HgO, auf Campher-hydrazon ist ganz kurz in der Dissertation von H. Vollmann, Jena 1915, S. 43 erwähnt. Derselbe hat bereits die Entstehung eines nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoffes C₁₀H₁₆ bei dieser Reaktion festgestellt. Das dort beschriebene Auftreten einer rot gefärbten Diazoverbindung haben wir niemals beobachtet. Vergl. auch die Bildung des β-Pericyclocamphans aus Diazo-campher (Bredt und Holz, J. pr. [2] 95, 133 [1917]).

nächst eine bisher nicht näher untersuchte Quecksilberverbindung zu entstehen, für die wir in Anlehnung an die Struktur der Mercuriammoniumverbindungen die Formel (I.) für wahrscheinlich halten. Bei längerem Erhitzen in alkoholischer Suspension zerfällt diese Quecksilberverbindung glatt unter Abspaltung von Stickstoff in folgendem Sinne:



Die auf diese Weise entstehende, naturgemäß nicht existenzfähige Verbindung (II.) mit zweiwertigem C-Atom isomerisiert sich unter den eingehaltenen Bedingungen fast ausschließlich zum Tricyclen (III.):



Daneben entsteht in sehr geringer Menge ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Camphen.

Das Tricyclen kann in einfacher Weise durch Abdestillieren des Alkohols und Fällen mit Wasser in einer Rohausbeute von ca. 90 % gewonnen werden; die Ausbeute an reinem, über Natrium destilliertem Kohlenwasserstoff beträgt ca. 75 %. Sdp. 153.5°, Erstarr.-Pkt. 65.3°; $d_4^{70} = 0.8373$; $n_D^{70} = 1.43890$.

0.2045 g Sbst.: 0.6590 g CO₂, 0.2167 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.15, H 11.84. Mol.-Refr._D 41.80.

Gef. » 87.89, » 11.86, » 42.75.

Die gefundenen physikalischen Daten stimmen mit den Beobachtungen anderer Forscher¹⁾ gut überein. Das Refraktions-Increment von + 0.95 ist ein wenig höher, als bisher im allgemeinen bei Verbindungen mit einem Trimethylenring beobachtet wurde²⁾. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das auf dem angegebenen Wege gewonnene Tricyclen noch kleine Mengen Camphen enthält, worauf auch die geringe optische Aktivität, $[\alpha]_D = + 0.89^\circ$, eines aus aktivem Campher-hydrason dargestellten Präparates hinweist. Die Bestimmungen sollen an einem durch Behandlung mit Kaliumpermananganat gereinigten Präparat wiederholt werden.

¹⁾ vergl. die Zusammenstellung bei P. Lipp, B. 53, 779 Anm. 3 [1920].

²⁾ Auwers, A. 387, 246 [1912].

Die Entstehung des Tricyclens bei der Einwirkung von HgO auf Campher-hydraxon zeigt, daß die früher geäußerte Ansicht über die Zwischenbildung einer Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoffatom bei der Isoborneol-Camphen-Umlagerung nicht länger aufrecht erhalten werden kann. Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus dieser interessanten Umlagerungserscheinungen war also wiederum offen.

Nachdem durch die oben wiedergegebene Darstellungsmethode das Tricyclen zu einer in jeder beliebigen Menge leicht zügänglichen Verbindung geworden war¹⁾, bot sich uns eine willkommene Gelegenheit, die Frage nach der Rolle des Tricyclens bei der Isoborneol \rightleftharpoons Camphen-Umlagerung nochmals zu untersuchen.

Zunächst stellten wir fest, daß das Tricyclen unter den Bedingungen, welche eine fast vollständige Umwandlung des Isoborneols in Camphen bewirken — mehrstündiges Erhitzen mit 33-proz. Schwefelsäure auf 100^o) — so gut wie gar nicht verändert wird. Der Siedepunkt des Tricyclens lag nach dieser Behandlung bei 152.3 — 153.3^o, der Erstarr.-Pkt. bei 64.3^o. Es hatte sich also nur eine geringe Menge Camphen gebildet, daneben waren einige Zentigramme Isoborneol, wahrscheinlich durch Hydratation des Camphens, entstanden.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangte P. Lipp³⁾ im Laufe einer kürzlich in diesen »Berichten« erschienenen Untersuchung über das Tricyclen. Auch er stellte fest, daß das Tricyclen beim 1-stündigen Erhitzen mit geschmolzenem Chlorzink, d. h. unter Bedingungen, wie sie Bertram und Walbaum⁴⁾ für die Dehydratation des Isoborneols angeben, so gut wie keine Veränderung erleidet.

Das Tricyclen kann also fernerhin nicht mehr als Zwischenprodukt bei der Umwandlung des Isoborneols in Camphen in Frage kommen.

Auf etwas anderem Wege vermochten wir das Gleiche für die umgekehrte Reaktion: die Umwandlung des Camphens in Isoborneol bzw. dessen Ester nachzuweisen. Um hier eine Entscheidung herbeizuführen, haben wir die Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen, mit der die Anlagerung organischer Säuren an Camphen und Tricyclen, welche in beiden Fällen, wie be-

¹⁾ Die Methode läßt sich, wie wir bereits feststellten, mit gleichem Erfolge auch zur Darstellung anderer tricyclischer Kohlenwasserstoffe, z. B. des Cyclofenchens, verwenden. Das Studium der Einwirkung von HgO auf andere cyclische und acyclische Keton-hydraxone, speziell solche vom Pinakolin-Typus, möchte ich mir vorbehalten. H. Meerwein.

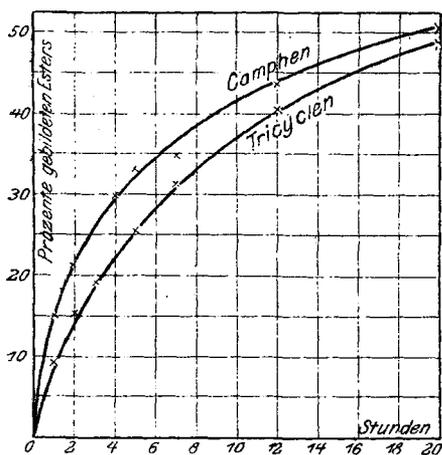
²⁾ Bertram und Walbaum. J. pr. [2] 49, 8 [1894].

³⁾ B. 53, 769 [1920].

⁴⁾ loc. cit.

reits bekannt¹⁾, zu Estern des Isoborneols führt, erfolgt. Diese Anlagerungen verlaufen bekanntlich²⁾ unter dem katalytischen Einfluß von H-Ionen, die man dem Reaktionsgemisch für gewöhnlich in Form von Schwefelsäure zufügt: Da in diesem Falle jedoch ein inhomogenes System vorliegt, genaue Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten unter diesen Umständen aber ausgeschlossen sind, wählten wir als anzulagernde Säure die Monochlor-essigsäure, die infolge ihrer großen Acidität selbst genügend H-Ionen abspaltet, um die Reaktion zu katalysieren.

Folgende Kurventafel gibt ein Bild über die Geschwindigkeiten der Bildung des Isobornyl-chloracetats aus Camphen und Tricyclen. Die Versuche erfolgten bei 80°, und zwar wurde auf 1 Mol. Camphen bzw. Tricyclen $1\frac{1}{10}$ Mol. Chlor-essigsäure angewendet. Der Nachweis, daß auch aus dem Tricyclen unter diesen Bedingungen der Ester des Isoborneols entsteht, wurde durch Verseifen des Reaktionsproduktes und Identifizierung des erhaltenen Isoborneols durch Schmp. (213—214°) und Schmp. seines Phenyl-urethans (138°) geliefert.



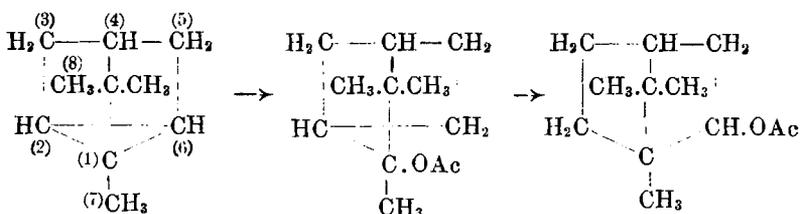
Man erkennt, daß die Anlagerung von Chlor-essigsäure an Camphen mit wesentlich größerer Geschwindigkeit erfolgt als an Tricyclen, letzteres also unmöglich das Zwischenprodukt bei der Umwandlung des Camphens in Isoborneol bzw. dessen Ester darstellen kann.

Wir vermochten vielmehr nachzuweisen, daß die Umwandlung des Tricyclens in Isoborneol bzw. dessen Ester nicht in einer einfachen Aufspaltung des Trimethylenringes zwischen den C-Atomen 2 und 6 besteht, sondern daß zunächst unter Spaltung des Ringes zwischen den C-Atomen 1.2 bzw. 1.6 Ester des tertiären, zuerst von Aschan³⁾ beschriebenen Camphen-hydrats entstehen, die sich in zweiter Phase zu den Isobornylestern isomerisieren:

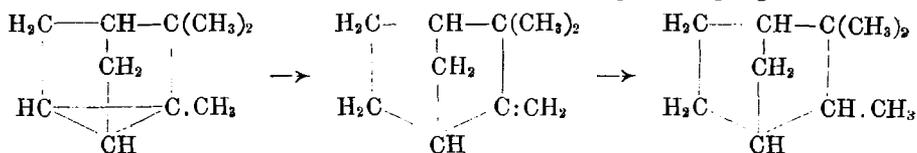
¹⁾ Meycho und Zienkowski, A. 340, 25 [1905].

²⁾ Vergl. Konowalow, Ph. Ch. 1, 63 [1887]; 2, 6, 380 [1888]; Nernst and Holmann, ebenda 11, 352 [1893].

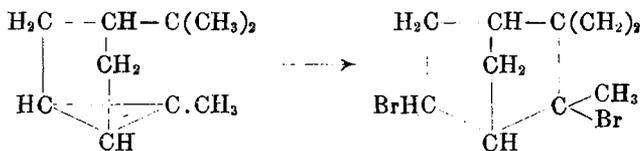
³⁾ B. 41, 1092 [1908].



Über diese Versuche wird später eingehender berichtet. In völliger Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen steht die Tatsache, daß der Trimethylenring des Tricyclens anscheinend ganz allgemein am leichtesten zwischen den C-Atomen 1.2 bzw. 1.6 gespalten wird. So liefert das Tricyclen bei der Reduktion mit Wasserstoff und Nickel bei 180—200° glatt Isocamphan, Sdp. 163°, Schmp. 57°, Erstarr.-Pkt. 56.4°, dessen Konstitution durch die eingehende Untersuchung von P. Lipp¹⁾ sichergestellt ist. Die Reaktion scheint so zu verlaufen, daß der Reduktion eine Isomerisation des Tricyclens zu Camphen vorhergeht. Jedenfalls stellten wir fest, daß das Tricyclen beim Überleiten über Nickel bei 180—200° im langsamen Stickstoffstrom quantitativ in Camphen umgelagert wird:



Die ziemlich rasch verlaufende Anlagerung von Brom an Tricyclen führt zu einem flüssigen Dibromid, aus dem sich auch nach dem Animpfen keine Krystalle von Pinen- oder Camphen-dibromid abscheiden. Die primäre Anlagerung von Brom an Tricyclen kann daher wohl nur folgendermaßen vor sich gehen:

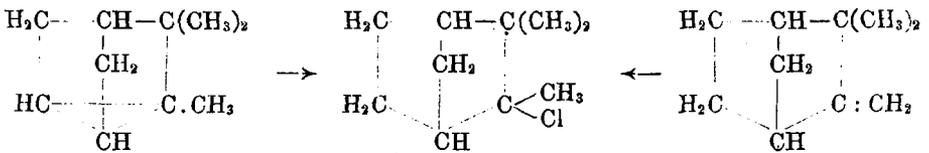


Ob dem Dibromid tatsächlich obige Formel zukommt, oder ob es sofort weiter isomerisiert wird, bleibt noch aufzuklären. Wie wir feststellten, wird ein Bromatom leicht beim Kochen mit alkoholischer Lauge abgespalten.

Sehr bemerkenswerte Ergebnisse, welche schließlich zu einer vollständigen Aufklärung der in Frage stehenden Umlagerungserscheinungen

¹⁾ A. 382, 265 [1911].

nungen geführt haben, erzielten wir bei der Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Tricyclen. Leitet man in eine Auflösung von Tricyclen in etwa dem halben Volumen trocknen Äthers unter guter Kühlung gasförmige Salzsäure ein, bis annähernd die äquivalente Menge absorbiert ist, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung eines Chlorhydrates in prächtigen, schneeweißen, farnkrautartig verzweigten Krystallen, deren Menge sich nach dem teilweisen Abdunsten des Äthers durch Durchsaugen eines trocknen Luftstromes stark vermehrt. Das durch Absaugen und Trocknen auf Ton in einer Ausbeute von ca. 70 % erhaltene Chlorhydrat schmilzt bei etwa 125—127° und besitzt einen starken, ausgesprochen menthol-artigen Geruch, der von dem des Pinen-chlorhydrates und des weiter unten eingehender besprochenen Isobornylchlorids (Schmp. 158°) durchaus verschieden ist. Das gleiche Chlorhydrat erhält man bei Einhaltung obiger Reaktionsbedingungen auch aus Camphen. Es stellt das wahre, bisher unbekannt¹⁾ Camphen-chlorhydrat, das Chlorid des Aschanschen Camphen-hydrats, dar:



In seiner Eigenschaft als tertiäres Chlorid ist das Camphen-chlorhydrat ausgezeichnet durch eine außerordentliche Beweglichkeit des Chloratoms und die Leichtigkeit, mit der es unter HCl-Abspaltung das Camphen regeneriert. Die HCl-Abspaltung beginnt bereits kurz nach seiner Darstellung und wird anscheinend durch Säuren katalysiert. Nicht ganz reine Präparate schmelzen deshalb unter lebhafter HCl-Abspaltung, während bei reinem Camphen-chlorhydrat die Zersetzung erst bei ca. 150° beginnt. Die sich abspaltende Salzsäure bewirkt gleichzeitig eine allmähliche Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid (s. unten). Das Camphen-chlorhydrat ist daher nur kurze Zeit unverändert haltbar. Die leichte Zersetzlichkeit des Camphen-chlorhydrats und die Unmöglichkeit, es ohne weitgehende Veränderung umzukristallisieren, bringt es mit sich, daß es bisher noch nicht möglich war, ein absolut einheitliches, von isomeren Chloriden völlig freies Produkt zu erhalten.

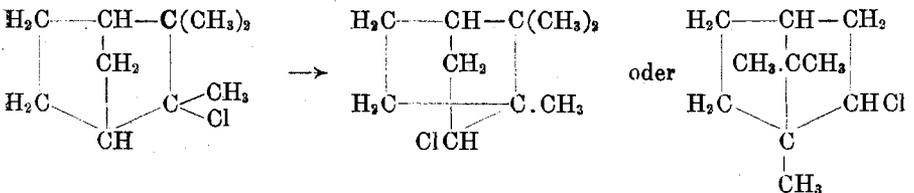
¹⁾ Das Camphen-chlorhydrat ist zweifellos identisch mit der von Aschan (A. 383, 7 [1911]) im »rohen« Camphen-chlorhydrat vermuteten, von ihm als β -Camphen-hydrochlorid bezeichneten Verbindung, doch sind ihm die nahen Beziehungen gerade dieses Chlorids zum Camphen-hydrat entgangen.

Der Gehalt der reinsten Präparate an Camphen-chlorhydrat betrug ca. 91 %.

Die leichte Beweglichkeit des Chloratoms im Camphen-chlorhydrat zeigt sich darin besonders deutlich, daß es schon beim Schütteln mit Wasser in der Kälte innerhalb weniger Stunden glatt in Camphen-hydrat (Schmp. 146—147°) umgewandelt wird, das auf diesem Wege am bequemsten gewonnen werden kann.

Noch leichter erfolgt die Eliminierung des Chloratoms beim Behandeln mit Alkalien. Das Verhalten gegenüber $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Lauge in der Kälte ist so charakteristisch, daß es geradezu zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Camphen-chlorhydrats dienen kann. Die Erscheinungen sind etwa die gleichen, wie man sie bei sogen. Pseudosäuren beobachtet. Die nach Zusatz von Lauge auftretende alkalische Reaktion verschwindet stets wieder nach ganz kurzer Zeit, bis die Gesamtmenge der Salzsäure abgespalten ist. Das Camphen-chlorhydrat läßt sich danach glatt in der Kälte mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Lauge titrieren. Nach Zusatz überschüssiger Lauge ist die Abspaltung des Halogens praktisch in $\frac{1}{2}$ Stde. vollständig.

Die wichtigste und interessanteste Eigenschaft des Camphen-chlorhydrats ist seine außerordentlich große Neigung zur Umlagerung in das Isobornylchlorid vom Schmp. 158°:



Die Umlagerung verläuft langsam schon beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130—140° oder beim Digerieren mit methylalkoholischer oder ätherischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Verhalten erklärt es auch, daß das wahre Camphen-chlorhydrat bisher unbekannt geblieben ist. Das bisherige Darstellungsverfahren für Camphen-chlorhydrat, das ein Sättigen der konzentrierten ätherischen oder alkoholischen Camphenlösung mit Salzsäure und Umkrystallisieren des erhaltenen Produkts aus methylalkoholischer Salzsäure vorschreibt, konnte nur zu einem mehr oder weniger stark camphen-chlorhydrathaltigen Isobornylchlorid führen. Demzufolge werden auch in der Literatur für das sogen. Camphen-chlorhydrat sehr verschiedene Schmelzpunkte angegeben, die zwischen 118° und 158° schwanken. Wir fanden den

Schmelzpunkt des aus Amylalkohol umkrystallisierten und mit Methylalkohol sorgfältig gewaschenen Isobornylchlorids bei 157—159°.

Die Konstitution des Isobornylchlorids vom Schmp. 158° kann nicht zweifelhaft sein. Die Umwandlung in das Camphan (Dihydro-bornylen) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Semmler¹⁾) oder durch Zersetzen seiner Magnesiumverbindung mit Wasser (Hesse²⁾), sowie die Überführung in Isobornylacetat durch Einwirkung von Silberacetat und Eisessig (Kachler und Spitzer³⁾) lassen wohl kaum eine andere Deutung zu, als daß das Isobornylchlorid das Kohlenstoffskelett des Camphers enthält, also ein Stereoisomeres des wohl allgemein als Bornylchlorid anerkannten Pinenchlorhydrats darstellt. Die ausgedehnten Untersuchungen Aschans⁴⁾ über die Überführung des Pinenchlorhydrats und seiner Isomeren in Camphenhydrat durch geeignete Behandlung mit alkalischen Agenzien vermögen daran nichts zu ändern, da, abgesehen von manchen, in diesen Arbeiten enthaltenen Unklarheiten, die genannte Reaktion für Konstitutionsbestimmungen nicht geeignet erscheint.

Das Isobornylchlorid unterscheidet sich vom Camphenchlorhydrat durch die erheblich festere Bindung des Chloratoms. Von $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Lauge wird es, wie folgendes Beispiel zeigt, in der Kälte kaum angegriffen.

1.985 g Isobornylchlorid (Schmp. 155°, Gehalt an Camphenchlorhydrat ca. 6%) wurden in 20 ccm $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Lauge gelöst und nach den angegebenen Zeiten die unverbrauchte Lauge zurücktitriert, Temp. 23°.

	10 Min.	30 Min.	1 Stde.	2 Stdn.
Zersetztes Chlorid	4.98%	6.37%	7.42%	7.87%

Die Bestimmungen zeigen, daß das Camphenchlorhydrat nach 30 Min. bereits vollständig gespalten war. Von da ab schreitet die Reaktion nur sehr langsam fort. Die oben angegebene titrimetrische Bestimmung des Camphenchlorhydrats wird also durch die Gegenwart von Isobornylchlorid nicht beeinträchtigt.

Dagegen läßt sich aus dem Isobornylchlorid, wie bereits von Hesse²⁾ gefunden wurde, das Chlor beim einstündigen Erhitzen mit überschüssiger $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Lauge quantitativ eliminieren, während Pinenchlorhydrat unter diesen Bedingungen kaum angegriffen wird⁶⁾.

¹⁾ B. 33, 777, 3429 [1900]. ²⁾ B. 39, 1127 [1906]. ³⁾ A. 200, 351 [1879].

⁴⁾ B. 41, 1092 [1908]; A. 383, 1 [1911]; 410, 222 [1915]. ⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Die von Aschan (A. 383, 12 [1911]) beobachtete leichte Abspaltbarkeit von etwa 10% Chlor im Pinenchlorhydrat vermochten wir nicht zu bestätigen. Die Aschansche Beobachtung deutet vielmehr darauf hin, daß das von ihm untersuchte Präparat von Pinenchlorhydrat ca. 10% Camphenchlorhydrat bzw. Isobornylchlorid enthielt, was wohl auf einen Camphengehalt des verwendeten Terpentinöls zurückzuführen sein dürfte.

Es ist daher möglich, durch ein einfaches Titrationsverfahren den Gehalt irgend eines Chlorid-Präparates an Camphen-chlorhydrat, Isobornylchlorid und Pinen-chlorhydrat annähernd quantitativ zu bestimmen. Mit Hilfe dieses analytischen Verfahrens haben wir die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid genauer untersucht und geben von unserem reichhaltigen Beobachtungsmaterial folgende charakteristischen Versuche wieder:

1. *Umlagerung beim Aufbewahren.* Ein Präparat mit einem Gehalt von 84.9% Camphen-chlorhydrat und 13.0% Isobornylchlorid enthielt nach 3 Tagen nur noch 79.9% Camphen-chlorhydrat und 16.0% Isobornylchlorid. Ein zweites Präparat, bestehend aus 86.0% Camphen-chlorhydrat und 13.0% Isobornylchlorid besaß nach 14-tägigem Verwahren in einer Salzsäure-Atmosphäre die Zusammensetzung: 64% Camphen-chlorhydrat und 30.2% Isobornylchlorid.

2. *Umlagerung durch Erhitzen.* 4 g Camphen-chlorhydrat (Schmp. 125—127°, Zus.: 91.1% Camphen-chlorhydrat und 8.1% Isobornylchlorid) 1½ Stdn. im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt, ergab ein schwach gelblich gefärbtes Produkt vom Schmp. 103—108°. Dasselbe enthielt 5.1% Camphen-chlorhydrat und 63.0% Isobornylchlorid. Der Rest bestand ganz oder teilweise aus Pinen-chlorhydrat. Durch Krystallisation aus Methylalkohol isolierten wir ein noch nicht völlig reines Pinen-chlorhydrat vom Schmp. 121—123°. Bei längerem und höherem Erhitzen nimmt der Gehalt an durch siedende alkoholische Lauge nicht spaltbaren Chloriden zu.

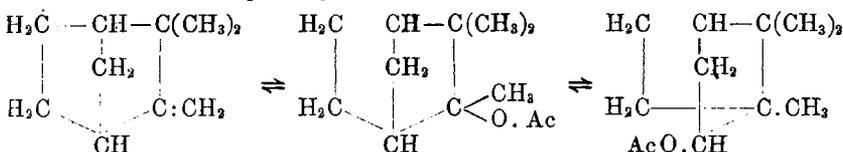
3. *Umlagerung durch methyllkoholische Salzsäure.* 25 g Camphen-chlorhydrat (Zus. wie bei Versuch 2) wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 90 ccm gesättigter methyllkoholischer Salzsäure versetzt. Nach 5-tägigem Stehen bei 23° wurde das abgeschiedene Chlorhydrat (18.4 g) abgesogen, mit methyllkoholischer Salzsäure gewaschen und über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 154°, Zus.: 5.3% Camphen-chlorhydrat und 93.0% Isobornylchlorid.

Nach obigen Versuchen hat es den Anschein, als ob die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid nie ganz vollständig verläuft, vielmehr ein Gleichgewicht zwischen Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat und wahrscheinlich auch Pinen-chlorhydrat besteht, ähnlich wie dies bei aliphatischen Halogenalkylen, z. B. Isobutylbromid und *tert.*-Butylbromid, festgestellt wurde¹⁾. Tatsächlich geht Isobornylchlorid beim kurzen Erhitzen teilweise in Camphen-chlorhydrat über.

¹⁾ Faworsky, A. 354, 325 [1907]; Brunel, B. 44, 1000 [1911]; A. 384, 245 [1911]; Michael und Leupold, A. 379, 267 [1911]; Michael und Zeidler, A. 393, 81 [1912]; Michael, Scharf und Voigt, C. 1916, I 1015.

4 g Isobornylchlorid, Schmp. 157—159°, mit 0.96% Camphen-chlorhydrat, wurden 15 Minuten im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt. Das erhaltene Chlorid schmolz bei 142—145° und besaß einen Gehalt an Camphen-chlorhydrat von 4.8%.

Camphen-chlorhydrat und Isobornylchlorid verhalten sich danach wie tautomere Verbindungen und dürften darauf die rätselhaften Übergänge aus der Campher- in die Camphen-Reihe und umgekehrt zurückzuführen sein¹⁾. Die Bildung von Isobornylestern aus Camphen vollzieht sich durch Isomerisation der primär entstehenden Camphen-hydrat-ester. Die Entstehung von Camphen aus Pinen-chlorhydrat, Isobornylchlorid und anderen Isobornylestern, deren primäre Bildung bei der Einwirkung saurer Agenzien auf Isoborneol anzunehmen ist, erfolgt nach vorheriger Umlagerung dieser Verbindungen in Camphen-chlorhydrat bzw. andere Camphen-hydrat-ester:



Hierdurch wird es erklärlich, daß nach den Versuchen von Aschan sowohl Pinen-chlorhydrat wie Isobornylchlorid bei geeigneter Behandlung mit alkalischen Agenzien in Camphen-hydrat übergehen²⁾.

Die behandelten Übergänge zwischen Camphen-chlorhydrat und Isobornylchlorid sind aufs engste verwandt mit den auffallenden Umlagerungserscheinungen, welche von Tissier³⁾ und Richard⁴⁾ bei den Chloriden des *tert.*-Butyl-carbinols und des Pinakolinalkohols beobachtet wurden. Beide Chloride gehen mit größter Leichtigkeit unter noch nicht genau festgelegten Bedingungen unter Wanderung einer Methylgruppe in tertiäre Chloride über⁵⁾:

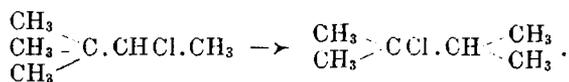
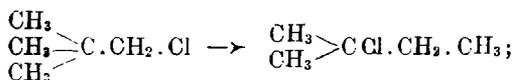
¹⁾ Ganz analog verläuft jedenfalls auch die Umwandlung des Pinens in das sogen. Pinen-chlorhydrat. Das bisher unbekannte, wahre Pinen-chlorhydrat scheint sich noch leichter als das Camphen-chlorhydrat zu isomerisieren. Das von Wallach (A. 356, 246 [1907]) beschriebene Chlorid des Methyl-nopinols dürfte ein Stereoisomeres des wahren Pinen-chlorhydrats darstellen und steht zu diesem in gleicher Beziehung wie das noch unbekannte Chlorid des Methyl-camphenilols zum Camphen-chlorhydrat. Wir beabsichtigen, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen.

²⁾ Die gleiche Anschauung über die Camphen-hydrat-Bildung aus Pinen-chlorhydrat wurde bereits von Aschan (A. 383, 14 [1911]) geäußert.

³⁾ A. ch. [6] 29, 359 [1893].

⁴⁾ A. ch. [8] 21, 323 [1910].

⁵⁾ Diese und ähnliche Umlagerungen werden zurzeit im hiesigen Laboratorium eingehender untersucht.

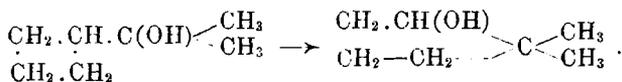


Auch hier dürfte es sich um Gleichgewichte tautomerer Verbindungen handeln.

Es zeigt sich also, daß die anfangs vermutete Analogie zwischen der Isoborneol-Camphen-Umwandlung und der sogen. Retro-pinakolin-Umlagerung auch angesichts der geänderten Auffassung über den Reaktionsmechanismus dieser Umlagerungen in vollem Umfange bestehen bleibt.

Die Frage nach dem Verlauf dieser Isomerisationen läßt sich zurzeit noch nicht mit völliger Sicherheit beantworten. Die wechselseitigen Übergänge der aliphatischen Halogenalkyle werden, ebenso wie die Umwandlungen der primären und sekundären Alkohole in tertiäre, zurzeit wohl meist auf primäre Dissoziation in Halogenwasserstoff und Olefin und darauffolgende andersartige Wiedervereinigung der Komponenten zurückgeführt¹⁾. Die oben angeführten Umlagerungen der Chloride des *tert.*-Butyl-carbinols und Pinakolinalkohols lassen sich auf Grund dieser Auffassung nur schwierig erklären. Man ist in diesen Fällen gezwungen, eine Abspaltung von Salzsäure am gleichen Kohlenstoffatom, darauffolgende Umlagerung und Wiederanlagerung von Salzsäure anzunehmen.

Wahrscheinlicher ist es, daß es sich bei diesen Umlagerungen um wahre intramolekulare Atomverschiebungen, also um einen direkten Platzwechsel zwischen dem Alkylradikal und dem Halogenatom handelt. Hierfür spricht die Tatsache, daß analoge Umlagerungen auch bei tertiären Alkoholen bzw. deren Estern beobachtet wurden. So fand Kishner²⁾, daß sich das Dimethyl-*cyclo*-butyl-carbinol bei längerem Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure z. T. in 2.2-Dimethyl-*cyclo*-pentanol umlagert:



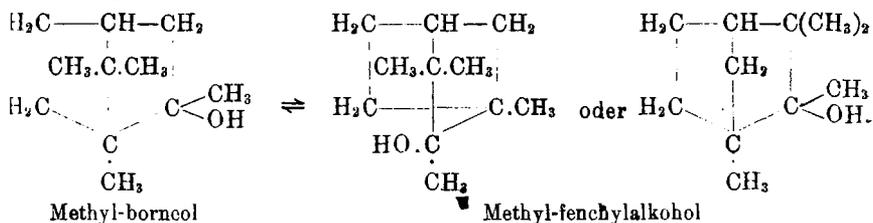
So wird auch die auffallende Beobachtung von Ruzicka³⁾ verständlich, der aus Methyl-borneol und Methyl-fenchylalkohol

¹⁾ vergl. dagegen Michael, l. c.

²⁾ C. 1905, II 761; 1908, II 1342, 1859; 1911, I 543.

³⁾ Helv. chim. A. 1, 110 [1918]; vgl. auch die Diss. von Treibs, Göttingen 1917; Savelsberg, Heinemann und Radmacher, Aachen 1920.

— die Alkohole wurden aus Campher bzw. Fenchon mit Methylmagnesiumjodid bereitet — beim Erhitzen mit Natriumbisulfat das gleiche, aus Methyl-camphen und Methyl- α -fenchon bestehende Kohlenwasserstoff-Gemisch erhielt. Die beiden Alkohole gehen eben unter der Einwirkung saurer Agenzien wechselseitig bis zu einem bestimmten Gleichgewicht ineinander über:



Die von Ruzicka gemachten Beobachtungen lassen sich also auch ohne die Annahme einer Zwischenbildung von tricyclischen Kohlenwasserstoffen befriedigend erklären.

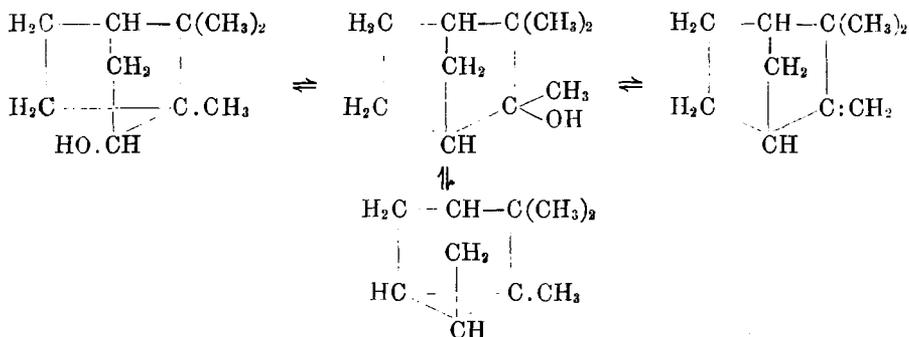
Zum Schluß bleibt noch ein Punkt übrig, der bisher bei der Besprechung der Isoborneol \rightleftharpoons Camphen-Umlagerung unberücksichtigt geblieben ist und sich speziell mit der Rolle des Tricyclens bei diesen Umlagerungen beschäftigt.

Es ist in erster Linie von Lipp¹⁾ darauf aufmerksam gemacht worden, daß das Camphen aus Isoborneol, gleichgültig, ob es aus aktivem oder inaktivem Material gewonnen ist, stets inaktiv ist. Dasselbe gilt im allgemeinen auch für das aus Camphen gewonnene Isoborneol. Der synthetische Campher ist bekanntlich stets inaktiv. Gerade diese auffällige Erscheinung ist mit ein Hauptgrund gewesen, die Zwischenbildung des symmetrisch gebauten und demzufolge inaktiven²⁾ Tricyclens bei diesen Reaktionen anzunehmen. Nachdem nunmehr nachgewiesen ist, daß das Tricyclen bei keiner dieser beiden Umlagerungen als Zwischenprodukt auftritt, erscheint es notwendig, eine andere Erklärung für diese auffallende Tatsache zu geben. Die weitgehende Auflockerung des Moleküls, welche durch den ständigen, dem tautomeren Charakter der Isobornyl- und Camphen-hydrat-ester entsprechenden Systemwechsel hervorgerufen wird, dürfte vielleicht bereits eine ausreichende Erklärung für die beobachteten Racemi-

¹⁾ Kunststoffe 1, 7 [1911].

²⁾ Nach Ruzicka (l. c. S. 130) soll das Tricyclen trotz seines völlig symmetrischen Baus als optisch-aktiver Körper zu betrachten sein. Er glaubt dadurch erklären zu können, daß das aus Pinen-chlorhydrat entstehende Camphen, wobei nach ihm ebenfalls die Zwischenbildung des Tricyclens anzunehmen ist, bekanntlich optisch-aktiv ist. Seine Ausführungen sind so unklar, daß sich ein näheres Eingehen auf dieselben erübrigt.

sierungserscheinungen darstellen. Will man sich damit nicht zufrieden geben, so könnte man annehmen, daß neben der Hauptreaktion: Isoborneol \rightleftharpoons Camphen-hydrat \rightleftharpoons Camphen eine zweite umkehrbare Reaktion: die Bildung von Tricyclen aus Camphen-hydrat einherläuft. Das gesamte Reaktionsschema würde sich danach folgendermaßen gestalten:



Die Inaktivierung des Camphens bzw. Isoborneols erfolgt demnach auf dem Seitenwege über das Tricyclen. Bei den im Vorhergehenden nachgewiesenen nahen Beziehungen zwischen Camphenhydrat und Tricyclen hat diese Annahme wohl nichts Befremdendes. Sie erklärt im übrigen alle Erscheinungen aufs beste: die leichte Racemisierbarkeit des Camphens durch Säuren, sowie das Vorkommen geringer Mengen (ca. 0.4%) Tricyclen im Camphen aus Isoborneol¹⁾. Alle bei Abwesenheit von Säuren verlaufenden Umwandlungen des Isoborneols in Camphen müssen dagegen ebenso wie die Bildung des Camphens aus Pinen-chlorhydrat oder Isobornylchlorid zu optisch-aktiven Präparaten führen, da hier die umkehrbare Nebenreaktion der Tricyclen-Bildung fortfällt.

Wenn nach obigem Schema die Racemisierung einen von der Hauptreaktion getrennten Vorgang darstellt, erscheint es von vornherein nicht unmöglich, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen diesen Vorgang auszuschalten oder doch stark zurückzudrängen. In der Tat erhielt Lafont²⁾ durch Einwirkung von Essigsäure und Ameisensäure auf Camphen in der Kälte bei Abwesenheit von Mineralsäuren optisch-aktives Isoborneol, $[\alpha]_D = +14.51^\circ$. Daß es voraussichtlich auch möglich sein wird, optisch-aktives Camphen aus Isoborneol zu gewinnen, dafür sprechen die von Ipatiew³⁾ bewirkten

¹⁾ Moycho und Zienkowski, A. 340, 25 [1905].

²⁾ A. ch. [6] 15, 151, 172 [1888].

³⁾ B. 45, 3211 [1912].

Umwandlungen von aktivem Isoborneol und Borneol in optisch-aktives Isocamphan. Wir beabsichtigen, die Bedeutung des Racemisierungsvorganges für die Isoborneol-Camphen-Umlagerung eingehender zu untersuchen.

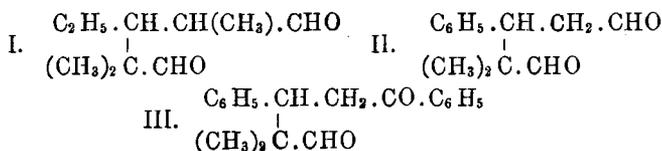
214. Hans Meerwein: Über Anlagerungen aliphatischer Aldehyde an ungesättigte Verbindungen: eine neue Synthese von δ -Lactonen.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. August 1920.)

Bekanntlich besitzen Verbindungen von mehr oder weniger stark ausgeprägtem tautomerem Charakter wie Malonester, Cyan-essigester, Acetessigester, Glutaconester, Phenyl-essigester, Nitro-paraffine usw. die Fähigkeit, sich unter der Einwirkung von Kondensationsmitteln an die Doppelbindung α, β -ungesättigter Ketone und Säureester und, wie ich unlängst¹⁾ am Beispiel des Desoxy-benzoins und Phenyl-acetaldehyds zeigte, unter geeigneten Bedingungen auch an α, β -ungesättigte Aldehyde anzulagern.

Wie ich jetzt gefunden habe, sind auch die aliphatischen Aldehyde, sofern sie an dem der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom enthalten, in hervorragendem Maße zu derartigen Additionsreaktionen befähigt: So verbindet sich z. B. Isobutyraldehyd mit α -Methyl- β -äthyl-acrolein zum α, α' -Trimethyl- β -äthyl-glutardialdehyd (I.), mit Zimtaldehyd zum α, α -Dimethyl- β -phenyl-glutardialdehyd (II.), mit Benzyliden-acetophenon zum α, α -Dimethyl- β -phenyl- γ -benzoyl-n-butyraldehyd (III.):



Die Anlagerungsfähigkeit der aliphatischen Aldehyde dürfte wohl mit ihrem, wenn auch im allgemeinen wenig hervortretenden, tautomerem Charakter zusammenhängen. Ist doch durch K. H. Meyer²⁾ nachgewiesen worden, daß die Aldehydgruppe unter allen ungesättigten Gruppen die stärkste enolisierende Wirkung ausübt. Versuche,

¹⁾ J. pr. [2] 97, 225 [1918]. ²⁾ B. 45, 2849 [1912].