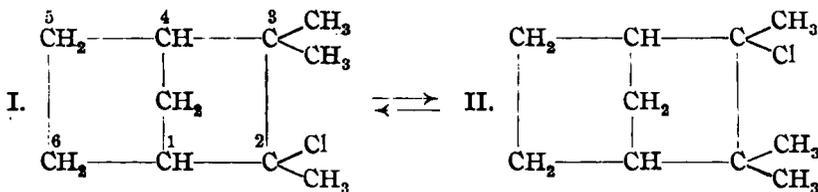


443. J. Houben und E. Pfankuch:
Die Überführung von *D*-Campher in *L*-Campher (Über Campher und Terpene, VIII. (vorläufige) Mitteil.).

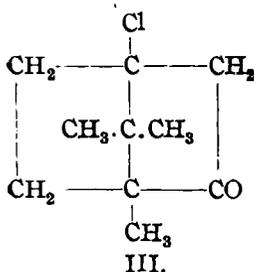
[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichs-Anstalt Berlin-Dahlem.]
 (Eingegangen am 1. Oktober 1931.)

In der VII. Mitteil.¹⁾ dieser Reihe wurde von uns der erste experimentelle, nicht auf Racemisationsvorgänge gestützte Beweis dafür erbracht, daß die ohne Ring-Isomerisation vor sich gehende normale Pinakolin-Umlagerung des Camphen-Hydrochlorids, die von uns sog. Camphen-Umlagerung 2. Art:



eine Umkehrung der optischen Zugehörigkeit zur Folge hat. Beim Camphen-Hydrochlorid selbst tritt dies infolge des symmetrischen Baues der Camphen-Brücke praktisch nur als Racemisation der optisch aktiven Verbindung in Erscheinung. Steht aber an einem der beiden Brückenköpfe, oder auch in 5- oder 6-Stellung, ein Substituent, wie Chlor, Hydroxyl oder Carboxyl usw., so hat die Umlagerung den Übergang in das entgegengesetzte optische System im Gefolge: Aus einem *D*-Campher-Abkömmling wird ein solcher des *L*-Camphers und umgekehrt²⁾.

Einen 4-Chlor-campher (III), und zwar in seiner optisch inaktiven Form haben wir, ausgehend vom künstlichen, also inaktiven Campher, über Campher-



Dichlorid, das Meerweinsche β -Chlor-camphen³⁾ und das 4-Chlor-isoborneol, wie in der erwähnten Abhandlung angegeben ist, dargestellt. Da dieser Weg über eine Camphen-Umlagerung 2. Art führt, mithin einen optischen Umbau bewirkt, hätte ein aus *D*-Campher bereiteter 4-Chlor-campher, falls sich eine Racemisation während der Darstellung verhüten ließ, einen optisch aktiven, aber der *L*-Reihe angehörigen Körper vorstellen müssen, der bei der Resubstitution des Chlors durch Wasserstoff *L*-Campher

geben sollte, die wünschenswerteste Bestätigung der Richtigkeit unserer Auffassung, die zu denken war.

Um jedoch Racemisations-Möglichkeiten sicherer aus dem Wege zu gehen und außerdem einen einheitlicheren Reaktionsverlauf zu bekommen, zogen wir vor, den Weg vom *D*-Campher zum 4-Chlor-campher über das α -Chlor-camphen⁴⁾ zu nehmen. Die experimentellen Einzelheiten müssen einer ausführlicheren Mitteilung vorbehalten bleiben. In der Tat erhielten wir so einen optisch aktiven, und zwar linksdrehenden, 4-Chlor-campher, der bei der Resubstitution des Chlors durch

¹⁾ Houben u. Pfankuch, A. 489, 193 [1931]. ²⁾ a. a. O. S. 203.
³⁾ Meerwein u. Wortmann, A. 435, 205 [1923].
⁴⁾ Houben u. Pfankuch, A. 489, 202 [1931].

Wasserstoff *L*-Campher lieferte. Die Eliminierung des Chlors wurde aus praktischen Gründen mit dem Semicarbazon vorgenommen.

Damit haben wir nunmehr bereits zwei Fälle einer optischen Umkehrung experimentell verwirklicht: *L*, *l*-Campher-4-carbonsäure \rightarrow *D*, *d*-Campher-4-carbonsäure und *D*-Campher \rightarrow *L*-Campher. Diese Umkehrung erinnert an die Waldensche Umkehrung, hat aber im Wesen nichts mit dieser gemein, ist vielmehr in allen Zwischenphasen durchsichtig und auch von uns voraus berechnet worden. Wir bringen darüber in Kürze Näheres.

Beschreibung der Versuche.

l-4-Chlor-campher: Der zu seiner Bereitung dienende Campher war *D*-Campher der spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$.

Der *l*-4-Chlor-campher schmolz in der Capillare bei 198–199°.

1 g, gelöst mit Alkohol zu 20 ccm, zeigte im 2-dm-Rohr bei 20°: $\alpha_D = -3.0^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -30^\circ$.

Das Semicarbazon schmolz, ebenso wie das des inaktiven^{b)}, in der Capillare bei 260–265° unt. Zers.

L-Campher: 25 g Semicarbazon des vorstehenden *l*-4-Chlor-camphers wurden in 250 ccm absol. Alkohol suspendiert und durch einen aufgesetzten Liebig-Kühler in rascher Folge 25 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nach dem Verschwinden des Natriums wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, das ausgefallene Semicarbazon abgesaugt, getrocknet und derselben Reduktion noch 2-mal unterworfen. Nach jeder Reduktion wurde ein abgemessener Teil des Filtrats vom Semicarbazon auf seinen Chlorgehalt geprüft.

- | | | | |
|------|----------------|---|------------------------|
| I. | 970 ccm Lösung | 25 ccm = 15.6 ccm n_{10} -NO ₂ Ag-Lösung | = 61 % des Ges.-Chlors |
| II. | 860 „ „ | 25 „ = 8.0 „ „ | = 27 % „ „ |
| III. | 900 „ „ | 50 „ = 4.0 „ „ | = 7 % „ „ |

Die drei Reduktionen hatten also mindestens 95% des Gesamtchlors entfernt. Das Semicarbazon wurde daraufhin in Schwefelsäure von etwa 15% suspendiert, durch Einleiten von Wasserdampf gespalten und gleichzeitig der gebildete Campher übergetrieben. Die Ausbeute betrug 11.5 g = 74%. Er schmolz in der Capillare bei 173–174°.

1 g, gelöst mit Alkohol zu 20 ccm, zeigte im 2-dm-Rohr bei 20°:
 $\alpha_D = -2.9^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -29^\circ$.

Das Oxim des so erhaltenen, offenbar zu einem kleineren Teile aus inaktivem Campher bestehenden Produkts schmolz in der Capillare, wie erwartet, bei 118° und war rechtsdrehend.

0.85 g, gelöst mit Alkohol zu 20 ccm, zeigte im 2-dm-Rohr bei 20°:
 $\alpha_D = +2.17^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +25.5^\circ$.

In der Literatur ist für Oxim aus *L*-Campher angegeben +41°, +42°.

Aus diesem Oxim wurde auf die schon mehrfach von uns geübte Weise ein *l*-Camphen-1-carbonsäure-amid hergestellt. Es schmolz in der Capillare bei 209°.

0.4 g, gelöst mit Eisessig zu 20 ccm, zeigte im 2-dm-Rohr bei 19°:
 $\alpha_D = -1.95^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = -49^\circ$.

d-Camphen-1-carbonsäure-amid: $[\alpha]_D = +74^\circ$ bis $+78^\circ$.

^{b)} Houben u. Pfankuch, A. 480, 222 [1931].