

Annahme wurde früher zur Erklärung der Ordnung der Terme in Multipletts gemacht⁵⁾).

Es ist bisher nicht geglückt, die Art der Valenzkräfte mit Sicherheit zu ermitteln und wahrscheinlich hat Heitler Recht, wenn er sagt, daß es keine der klassischen Mechanik oder Elektrodynamik bekannten Kräfte seien. Es scheinen mir nun gerade die aromatischen Verbindungen das geeignete Feld für die Untersuchung dieser Valenzfragen zu bilden. Hier lassen sich die Beziehungen zwischen den Valenzkräften und der Entfernung deshalb besonders leicht ermitteln, weil die Abstände der C-Atome in den Ringen fixiert sind; bei Verbindungen, die aus offenen Ketten bestehen, ist dies wegen der zahlreichen Drehungsmöglichkeiten bei Reaktionen in flüssigem oder gasförmigem Zustand nicht in gleichem Maße der Fall.

So ist zu erwarten, daß man durch Untersuchung der Energie-Verhältnisse bei Aromaten und anderen Cycloolefinen zu einem tieferen Einblick in das Wesen der B-Valenz, d. h. der Anziehungs- und Abstoßungskräfte kommen kann, die zwischen den B-Elektronen entgegengesetzten bzw. gleichen Spins vorhanden sind. Solche Untersuchungen sind im Gange und ich hoffe, in kurzem hierüber berichten zu können.

Ludwigshafen a/Rh., Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie, Aktiengesellschaft.

114. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über die Konfiguration von Borneol und Isoborneol.

Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 21. Februar 1935.)

Über die räumliche Zuordnung der Hydroxyl-Gruppe des Borneols und des Isoborneols herrschen noch zwei verschiedene Ansichten. Im Gegensatz zu der klassischen Vorstellung von Bredt¹⁾, der dem Borneol *exo*-, dem Isoborneol *endo*-Form zuschrieb, teilen Vavon und Peignier²⁾ und Hückel³⁾ in Analogie zu den *o*-substituierten Cyclohexanolen und wegen der Beständigkeit des Esters von Borneol und Isoborneol dem ersteren *endo*- und dem letzteren *exo*-Form zu. Dagegen hat Lipp⁴⁾ die Ansicht von Bredt verteidigt, indem er darauf hinwies, daß der Einfluß der Isopropyl-Brücke bzw. (10)-Methyl-Gruppe in Hinblick auf die besondere räumliche Struktur des Camphan-Ringes nicht ganz derselbe sein kann wie bei anderen monocyclischen Verbindungen.

Aus den Untersuchungen der π -Carbonsäure-Derivate des Camphers glauben wir jetzt experimentelle Tatsachen liefern zu können, durch welche die Konfiguration des Borneols und Isoborneols zugunsten der Ansicht von Vavon-Peignier-Hückel entschieden wird.

⁵⁾ F. Hund, *Ergebn. exact. Naturwiss.* 8, 148 [1929].

¹⁾ Wüllner-Festschrift, S. 120 [1905].

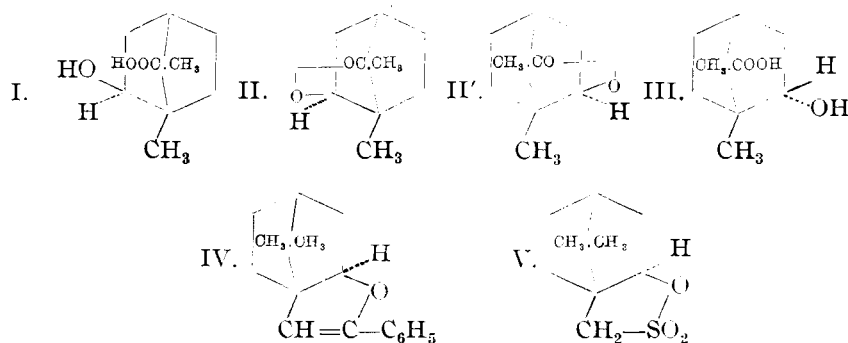
²⁾ C. 1926, II, 198, 1413.

³⁾ A. 477, 157 [1930].

⁴⁾ A. 480, 298 [1930].

Bei der Reduktion von Keto-dihydro-teresantalsäure (*l-cis*- π -Apo-campher-7-carbonsäure) läßt sich das Auftreten von zwei stereoisomeren Verbindungen (in Bezug auf H und OH) erwarten. Die eine bildet die dem Semmler-Barteltschen Lacton (II) zugehörige Oxysäure vom Schmp. 196° (I). Da das Lacton aus der Apo-camphen-carbonsäure⁵⁾ durch Bertram-Walbaumsche Hydratation entsteht, besitzt die Oxysäure sicher Isoborneol-Struktur. Durch direkte Reduktion von *d*-Keto-dihydro-teresantalsäure mit Natrium und Alkohol haben wir die andere isomere Säure vom Schmp. 278° erhalten. Im Gegensatz zur Oxysäure vom Schmp. 196°, die sich sehr leicht wieder in das Semmler-Barteltsche Lacton umwandelt, ist die Oxysäure vom Schmp. 278°, die nach der Bildungsweise als Borneol-Typus angesehen werden muß, auffallend beständig. Beim Erhitzen in saurer Lösung bleibt sie unverändert. Durch Acetylchlorid wird die Hydroxyl-Gruppe acetyliert und das acetylierte Säureanhydrid vom Schmp. 139° gebildet. Hieraus folgt, daß das Hydroxyl der Oxysäure (I) (Isoborneol-Typus), wegen der leichten Lacton-Bildung mit der *cis*-7-Carboxyl-Gruppe als *exo*-Form anzusprechen ist, während das Hydroxyl der Oxysäure (III) (Borneol-Typus) dazu nicht fähig ist und deshalb die *endo*-Anordnung einnehmen muß. Hiervon kann man sich leicht an dem üblichen Modell überzeugen. Beim Erhitzen mit Essigsäure-Salzsäure oder Phosphorpentabromid liefert die Oxysäure vom Schmp. 278° (III) unter Umlagerung in die Isoborneol-Form und Anhydrierung den optischen Antipoden des Semmler-Barteltschen Lactons (II').

Vor einiger Zeit ließen Lipp und Mitarbeiter⁶⁾ Benzoylchlorid auf Camphen in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und erhielten das sogenannte ω -Benzoyl-borneol. Nach der Bildungsweise müßte es wohl vom Isoborneol-Typus sein und aus der Bildung eines 5-Phenyl-2.3-camphyliden-2.3-dihydro-furans (IV) ist ersichtlich, daß die Hydroxyl-Gruppe die *exo*-Stellung einnimmt. Später haben Lipp und Holl⁷⁾ durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Camphen in Eisessig 2-Oxy-camphan- ω -sulfonsäure-lacton erhalten. Da dieses „Sulton“ (V) durch Retro-pinakolin-Umlagerung entstanden ist, so muß man in ihm den Isoborneol-Typus annehmen. Gleichzeitig haben die Autoren die Reychlersche Campher-sulfonsäure mit Natrium und Alkohol reduziert und neben geringen Mengen des Sultons (Isoborneol-Typus) hauptsächlich 2-Oxy-camphan-10-sulfonsäure (Borneol-Typus) erhalten, die zur Sulton-Bildung unfähig ist und die *endo*-Form besitzt.



⁵⁾ B. 68, 83 [1935].

⁶⁾ B. 60, 1575 [1927].

⁷⁾ B. 62, 499 [1927].

Vor kurzem haben wir⁸⁾ Iso-ketopinsäure (*d-trans-π-Apo-campher-7-carbonsäure*) mit Natrium und Alkohol reduziert und *trans-π-Apo-borneol-7-carbonsäure* (Schmp. 273⁰) erhalten. Nach der Bildungsweise und dem gleichen Drehsinn wie das Ausgangsmaterial muß sie vom Borneol-Typus sein. Auch die damit stereoisomere (in Bezug auf die Hydroxyl-Gruppe) Säure vom Schmp. 288⁰ haben wir⁸⁾ dargestellt, indem wir die *Apo-camphen-carbonsäure* hydratisierten. Jetzt haben wir einige Derivate der beiden *trans*-Säuren dargestellt und ihre Eigenschaften ergänzt.

Beschreibung der Versuche.

d-cis-π-Apo-borneol-7-carbonsäure (III).

10 g *d*-Keto-dihydro-teresantalsäure⁹⁾ werden in 150 ccm absol. Alkohol gelöst und bei Siedehitze unter Zusatz von 20 g Natrium in mehreren Portionen reduziert. Das Reaktionsgemisch wird durch Dampfdestillation von Alkohol befreit, die wäßrig-alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Das in Äther übergegangene Produkt bildet beim Umlösen aus Essigester farblose Prismen vom Schmp. 278⁰. Beim Erwärmen mit 20-proz. Schwefelsäure im kochenden Wasserbade ändert es sich nicht.

0.2020 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst (19⁰, 1 dm): $\alpha = +0.96^{\circ}$; $[\alpha]_D^{19} = +47.52^{\circ}$.

4.002 mg Sbst.: 9.598 mg CO₂, 3.000 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.17, H 8.76. Gef. C 65.41, H 8.39.

d-cis-π-Apo-bornylacetat-7-carbonsäure-anhydrid.

2 g der oben erhaltenen Säure werden mit 10 ccm Acetylchlorid etwa 1/2 Stde. erwärmt, dann der Überschuß des Chlorids im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, dieser mit Sodalösung geschüttelt und verdampft. Beim Rektifizieren siedet das Produkt bei 155—156⁰ (20 mm) und das krystallinisch erstarrende Destillat (1.3 g) bildet beim Umlösen aus Essigester farblose Blättchen vom Schmp. 138—139⁰. In kalter Lauge unlöslich.

0.1760 g Sbst., in 10 ccm absol. Alkohol gelöst (1 dm, 19⁰): $\alpha = +1.25^{\circ}$; $[\alpha]_D^{19} = +71.02^{\circ}$.

4.300 mg Sbst.: 10.400 mg CO₂, 2.895 mg H₂O.

C₂₄H₃₄O₇. Ber. C 66.31, H 7.89. Gef. C 65.96, H 7.53.

Bei 2-stdg. Kochen mit 10-proz. Kalilauge wird die Substanz verseift und gibt die bei 278⁰ schmelzende *d-cis-π-Apo-borneol-7-carbonsäure*.

Einwirkung von Salzsäure, sowie von Phosphorpentabromid auf *d-cis-π-Apo-borneol-7-carbonsäure* (III).

(Bildung des optischen Antipoden vom Semmler-Barteltschen Lacton.)

0.5 g *d-cis-π-Apo-borneol-7-carbonsäure* werden mit 2.5 ccm Eisessig—12-n. Salzsäure (1 Vol. + 1 Vol.) im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. auf 80⁰ erwärmt. Der Röhren-Inhalt wird nach Verdünnen mit etwas Wasser ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Sodalösung ausgewaschen und ver-

⁸⁾ B. 68, 83 [1935].

⁹⁾ B-Säure in B. 66, 1673 [1933].

dampft. Der Rückstand (0.35 g) bildet beim Umlösen aus Essigester farblose Krystalle vom Schmp. 191°.

0.2098 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst (1 dm, 19°): $\alpha = +2.45^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = +116.8^\circ$.

4.555 mg Sbst.: 12.035 mg CO₂, 3.330 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43. Gef. C 72.06, H 8.18.

Wird 1 g *d-cis*- π -Apo-borneol-7-carbonsäure in 10 ccm Petroläther suspendiert und unter Zusatz von 2.5 g Phosphorpentabromid gelinde erwärmt, so entwickelt sich lebhaft Bromwasserstoff. Das Produkt wird mit Äther verdünnt, mit Wasser und dann mit Sodalösung gewaschen und die Lösung verdampft. Der Rückstand bildet beim Umlösen aus Essigester farblose Krystalle vom Schmp. 191°.

0.1576 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst (1 dm, 17°): $\alpha = +1.82^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = +115.5^\circ$.

Links-drehende *d-cis*- π -Apo-isoborneol-7-carbonsäure.

0.2 g des oben erhaltenen Lactons werden mit 2-proz. Kalilauge verseift, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Die so gewonnene Säure bildet beim Umlösen aus Essigester farblose Blättchen vom Schmp. 196°.

0.0262 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst (1 dm, 17°): $\alpha = -0.63^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = -24.05^\circ$.

3.910 mg Sbst.: 9.310 mg CO₂, 2.905 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.17, H 8.76. Gef. C 64.94, H 8.31.

Bei gelindem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure geht die Säure rasch in das bei 191° schmelzende Lacton über.

d-trans- π -Apo-bornylacetat-7-carbonsäure.

Die *d-trans*- π -Apo-borneol-7-carbonsäure (Schmp. 273°) wird nach 5-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid fraktioniert und die Fraktion 185—186° (15 mm) aufgefangen. Das sofort erstarrende Destillat bildet beim Umlösen aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 106—107°.

5.010 mg Sbst.: 11.675 mg CO₂, 3.400 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₄. Ber. C 63.68, H 7.99. Gef. C 63.55, H 7.59.

Der Methylester wird dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan; farblose, Flüssigkeit vom Sdp. 139—140° (17 mm), 264° (760 mm), $d_4^{19} = 1.0975$, $n_D^{19} = 1.4681$ Mol.-Refr. = 60.79.

4.730 mg Sbst.: 11.200 mg CO₂, 3.405 mg H₂O.

C₁₃H₂₀O₄. Ber. C 65.00, H 8.33. Gef. C 64.58, H 8.05.

d-trans- π -Apo-isobornylacetat-7-carbonsäure-methylester.

Dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan auf die linksdrehende *d-trans*- π -Apo-isobornylacetat-7-carbonsäure (Schmp. 122°)⁵. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 137—138° (16 mm), 266° (760 mm).

$d_4^{19} = 1.1014$, $n_D^{19} = 1.4698$, Mol.-Refr. = 60.78.

4.845 mg Sbst.: 11.540 mg CO₂, 3.565 mg H₂O.

C₁₃H₂₀O₄. Ber. C 65.00, H 8.33. Gef. C 64.96, H 8.23.