

206. P. Lipp: Über die Konfiguration von Borneol und Iso-borneol; Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Asahina und Ishidate¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 23. April 1935.)

Die japanischen Autoren ziehen einige interessante neue Befunde an der Keto-dihydro-teresantalsäure zu kritischen Betrachtungen über das Borneol-Iso-borneol-Problem heran. Nach ihren Ausführungen könnte es scheinen, als ob diese stereochemische Frage nun endlich zugunsten der Ansicht von Vavon und Peignier bzw. W. Hückel entschieden sei, nach der dem Borneol die sog. Endostellung der OH-Gruppe zukommen soll, dem Iso-borneol die Exostellung.

Die Argumente von Asahina und Ishidate können jedoch nicht voll überzeugen, wenn man sie etwas eingehender auf ihre Stichhaltigkeit hin prüft: 1) Die Hydratation der Apo-camphen-carbonsäure nach Bertram-Walbaum soll „sicher“ zu einem Iso-borneol-Derivat führen²⁾. Dazu ist folgendes zu bemerken: Aus den Arbeiten Meerweins und seiner Schule³⁾ wissen wir, daß zwischen den Estern des Camphenhydrats, Iso-borneols und Borneols in Lösung und im Schmelzfluß Gleichgewichts-Isomerie besteht. Eine Reihe von Faktoren beeinflußt natürlich die Lage dieses Gleichgewichts: 2-Chlor-cymol-5-sulfonsäure z. B. liefert bei der Anlagerung in der Kälte den entsprechenden Iso-bornylester bis auf wenige Prozente Bornylester, aber bereits rd. 40% Bornylester, wenn die Anlagerung bei 60°, also der üblichen Reaktions-Temperatur bei Bertram-Walbaumschen Reaktionen, vorgenommen wird⁴⁾. Schon die einfache Addition von Ameisensäure an Camphen führt nicht quantitativ zu Iso-bornylformiat; nebenbei entstehen auch kleine Mengen des Bornylesters⁵⁾. Noch viel unsicherer ist natürlich die Zuordnung der Hydratationsprodukte zur Borneol- oder Iso-borneol-Reihe, wenn man von substituierten Camphenen ausgeht, deren Substituenten in ihrer polaren, räumlichen u. s. w. Wirkung auf den Additionsverlauf unbekannt sind. Die Zugehörigkeit eines solchen Additionsproduktes zur Iso-Reihe entspricht also höchstens einer Regel, sie darf aber nicht als „sicher“ bezeichnet werden⁶⁾.

2) Noch viel weniger Beweiskraft kommt dem Argument zu, daß eine durch Reduktion aus α -Keto-dihydro-teresantalsäure mit Na und Alkohol entstehende Oxy-säure nach ihrer Bildungsweise als zum Borneol-Typus gehörig angesprochen werden „muß“. Eine Regel, welche diese Schlußfolgerung rechtfertigen würde, existiert nicht. Schon bei der Reduktion des gewöhnlichen Camphers mit Na und Alkohol entstehen Borneol und Iso-borneol neben einander, und zwar rd. 80% vom ersteren, 20% vom zweiten. Dabei ist es nicht einmal wahrscheinlich, daß Borneol das Primärprodukt darstellt, vielmehr scheint, genau wie bei der katalytischen Hydrierung

¹⁾ B. 68, 555 [1935].

²⁾ Asahina, Ishidate u. Momose, B. 68, 83 [1935]; Asahina u. Ishidate, B. 68, 556 [1935].

³⁾ Meerwein u. van Emster, B. 53, 1815 [1920], 55, 2500 [1923]; Meerwein u. Mitarbeiter, A. 435, 174 [1924], besonders A. 453, 16 [1927].

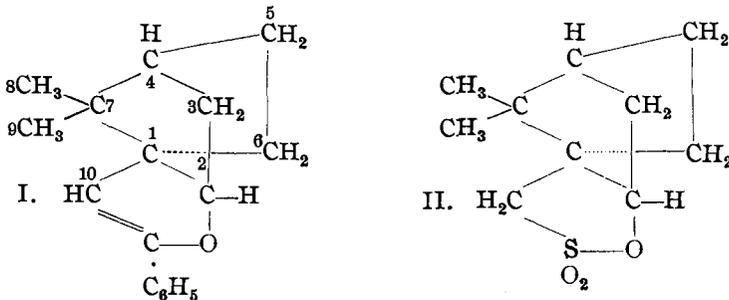
⁴⁾ A. 453, 24 [1927].

⁵⁾ Semmler u. Mayer, B. 44, 2012 [1911].

⁶⁾ Sterische Zuordnungen, die wir früher selbst auf Grund dieser Regel vorgenommen haben (z. B. B. 65, 244 [1932]), besitzen natürlich nur Wahrscheinlichkeitswert.

von Campher nach Vavon⁷⁾, zunächst Iso-borneol gebildet zu werden, das unter dem Einfluß von Äthylat eine partielle Umlagerung in das stabilere Borneol erleidet; denn in indifferenten Lösungsmitteln entsteht in überwiegender Menge Iso-borneol (neben wenig Campherpinakon) und bleibt als solches erhalten. Für diese Auffassung sprechen auch die Erfahrungen am Epi-campher, der bei der Reduktion mit Na und Alkohol im wesentlichen nur Epi-borneol liefert⁸⁾, während der Nor-campher bei gleicher Behandlung anscheinend nur Nor-isoborneol gibt⁹⁾. Wenn also schon bei unsubstituierten Camphern von keiner Regelmäßigkeit des Reaktionsverlaufs in sterischer Hinsicht gesprochen werden kann, dürfte dies bei substituierten, wie z. B. bei der Keto-dihydro-teresantalsäure, erst recht nicht der Fall sein.

3) Schließlich werden von Asahina und Ishidate einige experimentelle Ergebnisse aus Veröffentlichungen meiner Mitarbeiter und von mir angeführt, die gleichfalls die Endostellung der OH-Gruppe im Borneol und ihre Exostellung im Iso-borneol beweisen sollen; es handelt sich dabei um die Addition von Benzoylchlorid und von Schwefeltrioxyd an Camphen. Wir haben in beiden Fällen die Additionsprodukte mit vollem Bedacht dem Borneol-, also nach unserer Auffassung dem Exo-Typus, zugeordnet, weil sie am C-Atom 1 und 2 einen Heteroring angegliedert tragen oder doch leicht in ein solches System übergeführt werden können (I und II):



Ich betone, daß diese sterische Zuordnung natürlich nur Wahrscheinlichkeitswert hat und nicht etwa eindeutig bewiesen ist; denn eine Modell-Betrachtung zeigt ohne weiteres, daß C-Atom 10 zu den Substituenten an C-Atom 2 nicht *cis*- bzw. *trans*-Stellung einnimmt, sondern eine *meso*-Stellung¹⁰⁾. Also ist Heteroring-Bildung sowohl mit dem endo- wie mit dem exo-ständigen Substituenten an C-Atom 2 möglich. Ob sie stattfindet oder nicht, und ob der Heteroring sich am C-Atom 2 in Exo- oder Endo-Stellung schließt, wird letzten Endes nur dadurch bestimmt, ob die Ringhälfte 1.6.5.4 oder die Methylgruppe C₉ in ihrem räumlichen Einfluß überwiegt. Die Größe dieses Einflusses kann aber höchstens geschätzt werden.

Ein weiterer wesentlicher Unsicherheits-Faktor in den Schlußfolgerungen von Asahina und Ishidate liegt darin, daß sie im Gegensatz zu uns die beiden Additionsprodukte als Iso-borneol-Derivate auffassen und gleichzeitig das

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 924 [1926].

⁸⁾ M. Lipp geb. Bredt-Savelsberg u. E. Bund, B. **68**, 249 [1935].

⁹⁾ Komppa u. Beckmann, A. **512**, 174 [1934].

¹⁰⁾ Zur Bezeichnung vergl. J. Bredt, A. **395**, 29 [1913].

Reduktionsprodukt der Reychlerschen Campher-sulfonsäure in seiner Hauptmenge als Borneol-Derivat ansprechen. Beides braucht nicht zuzutreffen, wie ich unter Ziffer 1) und 2) gezeigt habe.

Aus diesen Gründen vermag ich die Argumente Asahinas und Ishidates nicht als entscheidend für die Borneol-Iso-borneol-Frage anzuerkennen. Es scheint mir überhaupt fraglich, ob auf rein chemischem Wege eine solche Entscheidung herbeigeführt werden kann. Am ehesten dürfte sie durch röntgenographische Untersuchungen an Bornyl- und Iso-bornylestern mit langkettigem Säure-Rest zu erreichen sein, worauf Maria Lipp und E. Bund jüngst hingewiesen haben¹¹⁾.

207. W. Poethke: Über die Ester-Hydrolyse in reinem Wasser.

(Eingegangen am 25. April 1935.)

Die kürzlich erschienene Arbeit von A. Kirrmann¹⁾ „Kinetische Untersuchungen über die Hydrolyse von Estern durch reines Wasser“ veranlaßt mich, einige Beobachtungen bekanntzugeben, die ich bereits vor mehreren Jahren im Zusammenhang mit anderen, auf Veranlassung von C. Paal ausgeführten Arbeiten über die Ester-Bildung und -Hydrolyse in Gegenwart feinverteilter Stoffe gemacht habe. Dabei wurde festgestellt, daß die Ester-Hydrolyse in reinem Wasser durch die entstehenden Wasserstoff-Ionen beschleunigt wird, wie es auch Kirrmann gefunden hat. Neben der katalysierten Reaktion konnte Kirrmann, der zu seinen Versuchen Brenztraubensäure-allylester benutzte, jedoch auch eine wesentliche Spontanreaktion feststellen. Dagegen war bei meinen Versuchen mit Ameisensäure- und Essigsäure-äthylester die nicht-katalysierte Reaktion unmeßbar gering.

Äthylformiat.

In einer wäßrigen Lösung von Äthylformiat setzt die Säure-Bildung zunächst nur langsam ein, nimmt dann rasch an Geschwindigkeit zu und allmählich wieder ab. Aus diesem Verlauf ist zu schließen, daß die gebildete Säure katalytisch wirkt. Auch bei ihrer Veresterung wirkt die Ameisensäure katalytisch. Während aber hierbei in alkohol. Lösung die Wirkung proportional der Konzentration der Ameisensäure ist, was aus dem Verlauf nach der zweiten Ordnung hervorgeht²⁾, ist sie bei der Hydrolyse in wäßriger Lösung proportional der Konzentration der Wasserstoff-Ionen. Wäre auch bei der Hydrolyse die Reaktions-Geschwindigkeit proportional der Konzentration der Ameisensäure, so müßte die Gleichung gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)x, \quad 1)$$

woraus sich ergibt:

$$k = \frac{1}{a(t_2 - t_1)} \cdot \ln \frac{x_2(a - x_1)}{x_1(a - x_2)}$$

¹¹⁾ B. 68, 252 [1935].

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 1, 247; C. 1934, II 2061.

²⁾ Goldschmidt, B. 29, 2208 [1896].