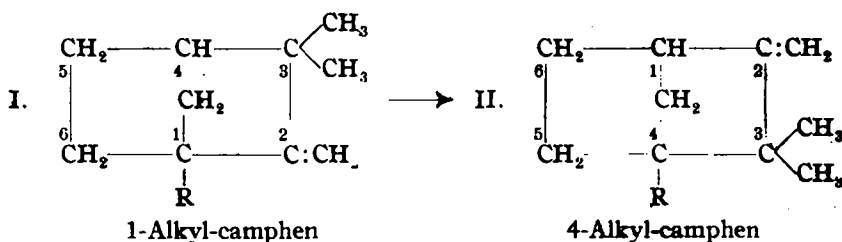


### 164, J. Houben und E. Pfankuch: Über Racemisierung bei der Camphen-Umlagerung.

(Eingegangen am 16. März 1936.)

Unter dieser Überschrift haben Nametkin und Schawrygin<sup>1)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, nach welcher die optischen Folgen der „Camphen-Umlagerung 2. Art“ zuerst von Bredt<sup>2)</sup> erkannt und klargestellt, die von uns<sup>3)</sup> durchgeführten Umwandlungen von *D*- in *L*- und von *L*- in *D*-Campher aber lediglich Beobachtungen wären, die jetzt nachträglich von den beiden russischen Forschern erklärt würden. Dementsprechend lauten die „Folgerungen“ am Schluß ihrer Mitteilung: „Der von Nametkin und Brüssoff entdeckte neue Typus der Camphen-Umlagerung (Umlagerung 2. Art) gestattet es, zusammen mit dem bereits bekannten Camphen-Umlagerungstypus (nach Wagner), einfach und übersichtlich die Erscheinung der Racemisierung beim Übergang von Camphen in Iso-borneol und umgekehrt, und auch andere optische Zusammenhänge, die wir bei den analogen Derivaten von Camphen und Iso-borneol beobachten, zu erklären.“

Dazu ist Folgendes zu sagen: 1) Nametkin hat die Bedeutung der von ihm bei Methyl- und Phenyl-camphenen entdeckten Umlagerung 2. Art vor Bekanntgabe unserer Entdeckung nur in der chemisch-konstitutiven Umwandlung der bezeichneten Camphen-Abkömmlinge, aus 1-substituierten in 4-substituierte, gesehen (Formeln I—II):



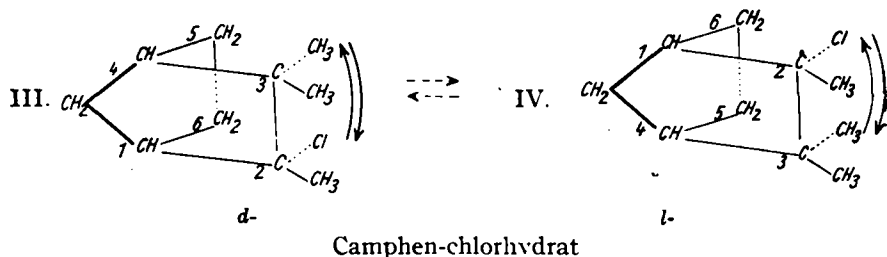
Für das unsubstituierte Camphen hat er folgerichtig dieser Umlagerung, weil sie ja nur wieder dasselbe Camphen liefern könne, keinerlei Bedeutung beigemessen, ja sie ausdrücklich abgelehnt<sup>4)</sup>. Die durch die Umlagerung entstehenden physikalischen Unterschiede und räumlichen Umformungen (Formeln III—IV), die sich in Drehungs-Änderungen zu erkennen geben, hat Nametkin völlig übersehen.

<sup>1)</sup> Nametkin u. Schawrygin, Russ. Journ. allgem. Chem. **4**, 847—855 [1935]; C. 1936 I, 559.

<sup>2)</sup> Bredt, Journ. prakt. Chem. [2] **181**, 144 [1931].

<sup>3)</sup> J. Houben u. E. Pfankuch, B. **64**, 2719 [1931]; A. **489**, 193 (VII. Abhandl., 1931); A. **501**, 219 (IX. Abhandl., 1933); A. **507**, 37 (X. Abhandl., 1933).

<sup>4)</sup> Nametkin u. Brüssoff, A. **459**, 144 [1927]; vergl. dazu Houben u. Pfankuch, A. **489**, 197, 199, 201 (VII. Abhandl., 1931).



2) Die optischen Folgen der „Umlagerung 2. Art“, wie wir sie genannt haben, sind zuerst von Houben und Pfankuch<sup>5)</sup> erkannt und experimentell bewiesen<sup>6)</sup> worden, und zwar dahin, daß jede derartige Umlagerung einen Wechsel des optischen Systems, also einen Übergang von der *D*- in die *L*- oder von der *L*- in die *D*-Reihe zur Folge hat. Wir konnten zeigen, daß auch beim unsubstituierten Camphen mit solchen Folgen, wonach aus *d*-Camphen *l*-Camphen, aus *l*-Camphen *d*-Camphen entsteht, zu rechnen ist, und haben so die leichte Racemisierbarkeit des Camphens erklärt. Gegenüber Bredt und Lipp, bzw. Lipp und Stutzinger<sup>7)</sup>, ist das schon einmal, vor 4 Jahren, festgestellt worden<sup>8)</sup>.

3) Sofort nach der Erkenntnis der optisch-räumlichen Folgen der Camphen-Umlagerung 2. Art haben wir nach theoretischer Vorausberechnung und mit 100prozentiger „optischer Ausbeute“ den räumlichen Umbau der *L, l*-Campher-4-carbonsäure in *D, d*-Campher-4-carbonsäure, dann den von *D*-Campher in *L*-Campher und von *L*-Campher in *D*-Campher durchgeführt<sup>9)</sup>. Die nachträgliche „Erklärung“ dieser Umwandlungen durch Nametkin ist somit eine Entstellung des Sachverhalts.

4) Am 12. Februar 1934 hat der eine von uns (Houben) in einem Vortrage vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft „Über die Wagner-Meerweinsche Umlagerung und ihre räumlichen Folgen“ an der Hand räumlicher Modelle gezeigt, daß auch jede Wagner-Meerweinsche Ring-Isomerisation, mag sie nun vom Campher- zum Camphen- oder vom Camphen- zum Campher-Skelett führen, einen ähnlichen Wechsel der optisch-räumlichen Verhältnisse bewirkt wie die Umlagerung 2. Art, wenn dies auch durch die gleichzeitige Änderung der chemischen Konstitution leicht verdeckt wird. Somit vollzieht sich auf dem von Houben und Pfankuch verfolgten Wege der Umformung von *D*-Campher in *L*-Campher nicht weniger als drei-mal der früher als so schwierig angesehene Übergang in das der räumlichen Gegenform zugehörige System, und die schließliche Drehungs-Umkehrung tritt nur deshalb erkennbar in Erscheinung, weil sich die beim 1. und 3. jener Übergänge vollziehenden Ring-Isomerisationen in entgegengesetztem Sinne auswirken und nach der Resubstitution des 1-, dann 4-ständigen Chloratoms.

<sup>5)</sup> Houben u. Pfankuch, A. 488, 273 (VI. Abhandl., 1930).

<sup>6)</sup> Houben u. Pfankuch, A. 489, 193 [1931].

<sup>7)</sup> Lipp u. Stutzinger, B. 65, 243 [1932].

<sup>8)</sup> Houben u. Pfankuch, B. 65, 491 [1932].

<sup>9)</sup> Houben u. Pfankuch, A. 489, 193 (VII. Abhandl., 1931, 501, 219 (IX. Abhandl., 1933), 507, 37 (X. Abhandl., 1933)).

gänzlich ausgleichen<sup>10)</sup>. So muß die Zwischenphase, die Umlagerung 2. Art oder Methyl-Verschiebung, sobald sie am Rückwärts-verlauf gehindert wird, wie es durch das erwähnte Chloratom geschieht, der Umlagerung in das *L*-Campher-Skelett verfallen.

5) Die Wagner-Meerweinschen Ring-Isomerisationen verlaufen sowohl vom Campher- zum Camphen-, als auch vom Camphen- zum Campher-Skelett nur über den Platzwechsel *endo*-ständiger Substituenten, (Säure-Reste), und diese nehmen nach dem Platzwechsel auch wieder *endo*-Stellung ein. Die neue Auffassung der Konfigurationen des Borneols und Iso-borneols, die ersterem *endo*-, letzterem *exo*-Stellung des Hydroxyls zuweist<sup>11)</sup>, erfordert deshalb eine Nachprüfung des Konfigurations-Verhältnisses beider Alkohole zu den aus ihnen entstehenden Estern und umgekehrt. Da im übrigen nur die in derselben Ebene liegenden Substituenten beim Platzwechsel das entgegengesetzt drehende Spiegelbild<sup>12)</sup> ergeben, läßt ein solches Ergebnis in bestimmten Fällen einen Rückschluß auf die räumliche Lagerung der Vorstufe zu.

6) Ohne irgendwelche Voraussetzungen über den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Konstitution haben wir zeigen können, daß ein Campher bestimmter Raumformel nach der Reaktionsfolge Campher → Campherdichlorid → 1-Chlor-camphen → 4-Chlor-isoborneol → 4-Chlor-campher → Campher einen anderen Campher von spiegelbildlicher Raumformel ergeben muß. In der von uns erbrachten experimentellen Feststellung, daß sich dabei auch das Vorzeichen der optischen Drehung des Camphers umkehrt, sehen wir den unmittelbarsten und einfachsten Beweis des van't Hoff'schen Lehrsatzes vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Ein solcher Beweis war vorher nur induktiv zu führen: Immer dann, wenn die Möglichkeit zweier spiegelbildlicher Raumformeln gegeben war, konnte optische Aktivität auftreten. Unsere Beweisführung ist die erste deduktive, somit zwingend.

Dieses grundsätzlich wichtige Ergebnis ist es vor allem, was uns zwingt, Entstellungen unserer Arbeiten entgegen zu treten, zumal diese aus äußeren Gründen zum Abbruch und nicht mehr zur vollen Auswertung gekommen sind. Sie werden selbstverständlich sobald wie möglich fortgesetzt und auch auf andere Systeme<sup>13)</sup> ausgedehnt. J. Boeseken<sup>14)</sup> hat dies inzwischen in der Fenchon-Reihe bereits mit Erfolg unternommen.

<sup>10)</sup> In diesem Sinne ist unsere frühere (A. 501, 226, 1. Absatz) Bemerkung über die Folgen der beiden Ring-Isomerisationen: „Sie können einen räumlichen Umbau im Sinne einer Änderung der optischen Zugehörigkeit nicht bewirken“, zu verstehen.

<sup>11)</sup> Vavon u. Peignier, C. 1926 II, 198, 1413; Hückel, A. 477, 157 [1930]; Asahina u. Ishidate, B. 68, 555 [1935]; Lipp, B. 68, 1029 [1935]; Asahina, Ishidate u. Sano, B. 69, 343 [1936].

<sup>12)</sup> Weshalb im einfachsten Falle, dem eines C-Atomes mit 4 verschiedenen Substituenten, ein Platzwechsel zwischen 2 beliebigen der 4 Substituenten für die Drehungs-Umkehrung genügt (Houben).

<sup>13)</sup> vergl. Houben u. Pfankuch, A. 488, 280 [1930].

<sup>14)</sup> J. Boeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54, 102 [1935].