

Standardlösung diente eine wäßrige Fluorescein-natrium-Lösung, deren Fluoreszenz-Ausbeute von S. J. Wawilow¹⁶⁾ zu 0.8 bestimmt wurde. Es wurde der Photo-strom sowohl für diese Lösung als auch für eine 3.75×10^{-3} -proz. Lösung des Chlorophylls in Methylalkohol gemessen und daraus, bei Berücksichtigung der verschiedenen Empfindlichkeit der Photo-zelle für die Spektralfarbe der maximalen Fluoreszenz-Intensität der beiden fluoreszierenden Substanzen, die Fluoreszenz-Ausbeute berechnet. Das Emissions-Maximum des Fluoresceins liegt bei $527 \text{ m}\mu$ und das des Chlorophylls bei $659 \text{ m}\mu$, die relative Empfindlichkeiten des Tungsram-Photo-elements für diese Wellenlängen verhalten sich (nach Angabe der Firma¹⁷⁾) wie 88.0 : 60.0. Da das Fluoreszenzlicht beider Substanzen (besonders aber das des Fluoresceins) spektral breite Banden darstellt, die außerdem verschieden breit sind, können diese Bestimmungen nicht sehr genau sein, sind aber größenordnungsmäßig sicher verlässlich.

Der van't Hoff-Stiftung in Amsterdam und auch dem Institutsvorstand Hrn. Prof. Dr. J. Plotnikov möchte ich für die Unterstützung dieser Arbeit bestens danken.

188. Einar Biilmann, K. A. Jensen und E. Knuth: Über ein optisch aktives 2-Deutero-camphan.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Kopenhagen.]

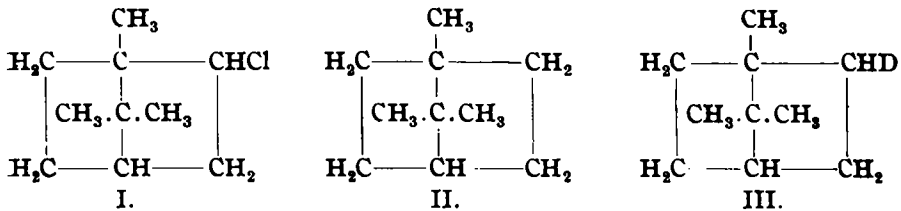
(Eingegangen am 27. März 1936.)

Der Zweck vorliegender Arbeit ist zu prüfen, ob eine nicht optisch aktive Verbindung vom Typus $R'R''CH_2$ optisch aktiv wird, wenn in der Methylengruppe ein Wasserstoffatom durch ein Deuteriumatom ersetzt wird, so daß die Verbindung $R'R''CHD$ entsteht. Da die Spaltung einer racemischen Verbindung, in der der Unterschied zwischen den beiden optischen Antipoden so gering ist, uns wenig aussichtsreich schien¹⁾, haben wir ein Verfahren gewählt, bei dem eine aktive Halogenverbindung $R'R''CHCl$ durch Ersatz des Halogens mit gewöhnlichem Wasserstoff in die Verbindung $R'R''CH_2$ verwandelt wird, während mit Deuterium die Verbindung $R'R''CHD$ des gesuchten Typs entsteht. Als geeignetes Ausgangsmaterial haben wir l-Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ (I), gewählt, das in l-Bornyl-magnesiumchlorid und weiter durch Einwirkung von Wasser in Camphan, $C_{10}H_{18}$, verwandelt wurde. Es ergab sich dabei, daß mit leichtem Wasser gewöhnliches Camphan (II) entsteht, während mit schwerem Wasser ein rechtsdrehendes Camphan erhalten wird, dem wir die Formel III zuschreiben müssen.

¹⁶⁾ S. J. Wawilow, Ztschr. Physik **22**, 266 [1924].

¹⁷⁾ vergl. Rudolf Sewig, Objektive Photometrie (J. Springer, Berlin 1935), S. 33.

¹⁾ In dem am 19. März hier angelangten, am 16. März 1936 herausgegebenen Heft II der Helv. chim. Acta teilen H. Erlenmeyer u. H. Gärtner (l. c., S. 331) mit, daß es ihnen nicht gelungen ist, eine deuterierte Zimtsäure in optische Antipoden zu zerlegen.



Es ist bekannt, daß die Umwandlung von *l*-Bornylchlorid in Camphan nicht rein verläuft, sondern von der Bildung von *l*-Camphen, dessen Siedepunkt ungefähr mit dem des Camphans zusammenfällt, und *d*-Hydro-dicamphen (Sdp.: um 322°) begleitet ist. Die Abtrennung des Hydro-dicamphens geschieht ohne Schwierigkeit durch Destillation, die Trennung von Camphen und Camphan fordert wiederholte Krystallisationen. Indem wir in übereinstimmender Weise arbeiteten, erhielten wir in Versuchen mit 25 g Bornylchlorid und 5 g Wasser ein Camphan-Camphen-Gemisch, das bei Anwendung von gewöhnlichem Wasser linksdrehend, während es bei Anwendung von schwerem Wasser rechtsdrehend war (α_D^{20} einer 10-proz. ätherischen Lösung im 2-dm-Rohr = +0.05°). Beide Rohprodukte schmolzen unscharf bei etwa 120–130° und addierten Brom. Nach zwei Krystallisationen aus Äther-Methylalkohol hatten die Präparate das Brom-Additionsvermögen verloren und schmolzen jetzt scharf bei 153–154°, übereinstimmend mit dem für Camphan gewöhnlich angegebenen Wert; eine Mischprobe der beiden Präparate zeigte keine Depression. Das bei Verwendung von gewöhnlichem Wasser gewonnene Camphan hatte jetzt die Drehung Null, während die Rechtsdrehung des mit schwerem Wasser dargestellten Camphans auf +0.07° und nach einer dritten Umkrystallisation auf +0.08° gesteigert war. Die Genauigkeit der Messungen ist $\pm 0.01^\circ$, so daß die Realität des letzten Zuwachses nicht sicher ist. Die Mutterlauge von der ersten Umkrystallisation des mit schwerem Wasser erhaltenen Rohprodukts war linksdrehend.

Die Versuche mit den oben angegebenen Substanzmengen wurden 4-mal mit gewöhnlichem Wasser und 2-mal mit schwerem Wasser mit übereinstimmendem Resultat durchgeführt. Weiter wurde mit leichtem und schwerem Wasser je ein Versuch in 4-fachem Maßstabe ausgeführt. Was die Zusammensetzung des bei der Destillation erhaltenen Gemisches von Camphan und Camphen anbelangt, so stimmen diese Versuche nicht ganz mit den Ergebnissen der Versuche im kleineren Maßstabe überein, da hier das Gemisch in beiden Fällen linksdrehend war. Im Hauptergebnis entsprechen diese Versuche jedoch völlig denjenigen im kleineren Maßstabe: das leichte Wasser führte zu einem inaktiven Camphan, das schwere Wasser aber zu einem rechtsdrehenden Camphan, und zwar hatte dieses Camphan nach 4 Krystallisationen die Drehung +0.08°; 3 weitere Krystallisationen änderten diese Drehung nicht. Die Linksdrehung des mit schwerem Wasser erhaltenen Camphan-Camphen-Gemisches bedeutet nur, daß der Gehalt an linksdrehendem Camphen hier etwas größer als in den entsprechenden Versuchen im kleineren Maßstabe ist, und die Rechtsdrehung des Deutero-camphans überdeckt. Bei einem Verfahren, das zu verschiedenen Stoffen führt, können die Mengenverhältnisse vom Maßstabe des Versuches beeinflusst werden.

Die Aktivität des Deutero-camphans ist wie zu erwarten nicht sehr groß; aus der Drehung $\alpha = \therefore 0.08^\circ$ einer Lösung von 0.5 g Substanz in 5 cm

ätherischer Lösung im 2-dm-Rohr bei 20° berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +0.40^\circ \pm 0.05^\circ$ und die molekulare Drehung $[M]_D^{20} = +0.56^\circ \pm 0.07^\circ$. Dieser Wert ist zwar klein, aber vielleicht größer, als man unmittelbar erwarten würde. Wir haben nach Fehlerquellen gesucht, aber keine gefunden. Wir fassen die Tatsachen, welche für die Realität der optischen Aktivität des Deutero-camphans sprechen, zusammen:

1) Parallelversuche mit gewöhnlichem Wasser, bzw. schwerem Wasser führten zu inaktivem Camphan, bzw. aktivem Deutero-camphan. 2) Die inaktiven und die aktiven Präparate haben dieselben Schmelzpunkte, und Mischproben zeigen keine Depression. 3) Präparate mit der Drehung 0.00°, bzw. +0.08° wurden weiter je 3-mal umkrystallisiert, ohne ihre Drehung dadurch zu ändern. 4) Von den Fremdkörpern, mit deren Anwesenheit im Rohprodukt gerechnet werden muß, kommen in unserem Falle Camphen, Camphancarbonsäure, Borneol und unverbrauchtes Bornylchlorid nicht in Betracht, weil sie alle linksdrehend sein würden. Übrigens ist die Bildung von Borneol und Camphancarbonsäure praktisch ausgeschlossen, weil die Reaktionen in Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt wurden. Weiter ist zu bemerken, daß die umkrystallisierten Camphane kein Halogen enthielten, kein Brom addierten und nicht sauer reagierten.

Bei der Grignard-Reaktion wird ferner Hydro-dicamphen gebildet, das rechtsdrehend ist, und vielleicht etwas Äthyl-camphan, weil Äthylbromid als Aktivator verwendet wurde, und das nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen auch rechtsdrehend zu sein scheint. Für diese beiden Körper gilt jedoch, daß sie vor dem Zusatz von Wasser entstehen und somit nicht für den Unterschied zwischen dem mit gewöhnlichem Wasser und dem mit schwerem Wasser erhaltenen Camphan verantwortlich gemacht werden können.

5) Schließlich haben wir einen Versuch gemacht, der die Richtigkeit unserer Anschauungen zu bestätigen scheint: Wir haben die beiden Camphane in ätherischer Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit platinierter Kohle behandelt; dadurch wurde das aktive Deutero-camphan inaktiviert, während die Drehung Null des inaktiven Camphans nicht geändert wurde. Beide Präparate wurden mit unverändertem Schmelzpunkt wieder aus der Lösung gewonnen; eine Mischprobe zeigte keine Depression. Die Wasserstoffmenge war für einen vollständigen Austausch nicht hinreichend; die Inaktivierung ist wohl deshalb teilweise auf eine Austauschreaktion und teilweise auf Wanderungen des Deuteriumatoms innerhalb des Camphanmoleküls zurückzuführen.

Für die Reindarstellung der beiden Camphane haben wir Umkrystallisationen aus Äther-Methylalkohol gewählt, um chemische Umwandlungen jeder Art zu vermeiden. Dieses Verfahren ist jedoch wenig ergiebig, weil bei jeder Krystallisation fast 50% verloren gehen. Vorausgesetzt, daß Camphen die einzige Verunreinigung des Rohproduktes ist, ist der Gehalt dieses Gemisches an Camphan sehr viel größer, als man aus den Krystallisationsversuchen schließen kann. Das Ergebnis der Titration des Rohgemisches mit Brom deutet darauf hin, daß der Camphen-Gehalt nur wenige Prozent beträgt. Nachdem wir durch die hier beschriebenen Versuche ohne chemische Eingriffe das aktive Deutero-camphan erhalten und seine Drehung bestimmt haben, versuchen wir bei der Fortsetzung dieser Arbeit auf Grund

chemischer Unterschiede zwischen Camphen und Camphan das Verfahren zur Darstellung des aktiven Camphans zu verbessern, um Material zu einer eingehenderen Untersuchung zu sammeln.

Beschreibung der Versuche.

Für die Darstellung der Camphane haben wir verwendet: Schweres Wasser (Deuteriumoxyd) von Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof-aktieselskab, 99.2 Gew.-%, $d_4^{20} = 1.1049$, und *l*-Bornylchlorid von Fränkel und Landau mit $[\alpha]^{20} = -28.2^{\circ}$. (1 g in 10 ccm ätherischer Lösung.)

Für die Messung der Drehung diente ein Polarimeter von Schmidt und Haensch mit dreiteiligem Gesichtsfeld und einem 2 dm langen Polarisationsrohr mit Wassermantel, der mit Wasser von $20^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ gespeist wurde. Die Genauigkeit der Ablesungen war $\pm 0.01^{\circ}$. Lichtquelle war eine Na-Lampe nebst Monochromator. Die unten angeführten α -Werte sind die unter diesen Bedingungen direkt gemessenen Drehungen von Lösungen, die immer 0.5 g Substanz in 5 ccm ätherischer Lösung enthielten.

Die Umkrystallisationen wurden immer nach folgendem Schema ausgeführt: a g Substanz wurden in $\frac{1}{2}$ a ccm warmem Äther gelöst, mit a ccm Methylalkohol versetzt und in Eiswasser gekühlt. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Methylalkohol gewaschen und über P_2O_5 getrocknet.

1) Versuch mit gewöhnlichem Wasser.

Das Bornylchlorid wurde im wesentlichen nach Hesse²⁾ in Bornylmagnesiumchlorid verwandelt: Zu 3.75 g Magnesium unter 20 ccm trockenem Äther wurden unter mechanischem Rühren und schwachem Erhitzen 1 g Äthylbromid (Aktivator) und dann eine Lösung von 25 g Bornylchlorid in 20 ccm Äther zutropft. Danach wurde noch 2 Stdn. gerührt und hierauf unter intensivem Rühren und Kühlen mit Eis 5 ccm Wasser langsam zutropft. Diese Wassermenge ist etwa doppelt so groß wie die theoretische Menge, die sich für die vollständige Zersetzung der Grignard-Verbindung als praktisch unzulänglich erwies. Es wurde nun noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Die ganze Reaktion wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt. Dann wurde filtriert und das Filtrat mit K_2CO_3 getrocknet. Der Hauptteil des Äthers wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand unter Verwendung eines 30 cm langen Vigreux-Aufsatzes fraktioniert. Die Fraktion 156—159^o wurde getrennt aufgefangen. Ausbeute 8.1 g, $\alpha = -0.14^{\circ}$, Schmp. unscharf bei 130^o. Nach einer Umkrystallisation war $\alpha = 0.00^{\circ}$ und der Schmp. 145—146^o, nach nochmaliger Umkrystallisation $\alpha = 0.00^{\circ}$, der Schmp. 153—154^o.

2) Versuch mit schwerem Wasser.

Ausführung genau wie in Versuch 1. Die Fraktion 156—157^o wog 8.2 g. Schmp. unscharf bei 125^o. Nach 2-maliger Umkrystallisation: $\alpha = +0.07^{\circ}$, Schmp. 153.5—154^o. Mischprobe mit Camphan aus Versuch 1 gab keine Depression. Nach nochmaliger Umkrystallisation $\alpha = +0.08^{\circ}$.

²⁾ A. Hesse, B. **39**, 1149 [1906].

Die Versuche in diesem Maßstabe wurden mit gewöhnlichem Wasser 4-mal und mit schwerem Wasser 2-mal ausgeführt und dabei immer mit gewöhnlichem Wasser inaktives, mit schwerem Wasser rechtsdrehendes Camphan erhalten.

3) Versuch mit gewöhnlichem Wasser in größerem Maßstabe.

Es wurden hier etwa 4-mal so große Stoffmengen wie in den oben beschriebenen Versuchen verwendet: 15 g Magnesium in 30 ccm Äther + 1 g Äthylbromid in 10 ccm Äther und 100 g Bornylchlorid in 80 ccm Äther. Zersetzung der Grignard-Verbindung mit 22 g H_2O . Das Rohcamphan wurde in 2 Fraktionen aufgesammelt: bei $156-158^\circ$ 20.3 g mit $\alpha = -0.07^\circ$ und bei $158-162^\circ$ 21.5 g mit $\alpha = -0.40^\circ$. Sie wurden vereinigt und umkrystallisiert. Nach 3 Krystallisationen war $\alpha = -0.02^\circ$ und der Schmp. $153-154^\circ$, nach der vierten Krystallisation war $\alpha = 0.00^\circ$ und der Schmp. $156-156.5^\circ$. Diese Werte wurden durch 3 weitere Krystallisationen nicht geändert.

4) Versuch mit schwerem Wasser in größerem Maßstabe.

Ausführung genau wie in Versuch 3, nur wurde statt 22 g gewöhnlichen Wassers die entsprechende Menge (24.5 g) schweres Wasser verwendet. Aufgefangen wurden die Fraktion $156-158^\circ$ (9.2 g) mit $\alpha = -0.13^\circ$ und die Fraktion $158-162^\circ$ (27.1 g) mit $\alpha = -0.42^\circ$. Sie wurden vereinigt und umkrystallisiert. Nach 3 Krystallisationen war $\alpha = +0.02^\circ$ und der Schmp. $153-154^\circ$; nach der vierten Krystallisation war $\alpha = +0.08^\circ$ und der Schmp. $156-156.5^\circ$. Keine Schmelzpunkts-Depression bei Mischprobe mit inaktivem Camphan vom Versuch 3. Schmelzpunkt und Drehungswert wurden durch 3 weitere Krystallisationen nicht geändert.

5) Inaktivierung des aktiven Deutero-camphans.

1 g Deutero-camphan in 10 ccm ätherischer Lösung ($\alpha = +0.08$) wurde mit 0.5 g platinierter Kohle versetzt und in einer mit Wasserstoff gefüllten Flasche geschüttelt. Nach 1 Stde. wurde die Drehung der filtrierten Lösung gemessen und $\alpha = +0.02^\circ$ gefunden. Dann wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. mit Platin-Kohle geschüttelt. Die Drehung war jetzt $\alpha = 0.00^\circ$, und dieser Wert wurde bei weiterem Schütteln nicht geändert. Aus der Lösung wurde bei Abdampfen des Äthers 0.9 g Camphan erhalten, welches nach Trocknen über P_2O_5 im Vakuum den Schmp. $156-156.5^\circ$ hatte. Der Schmp. wurde weder durch Zusatz von aktivem Deutero-camphan noch durch Zusatz von gewöhnlichem Camphan erniedrigt. 1 g mit gewöhnlichem Wasser erhaltenes inaktives Camphan wurde ganz wie oben behandelt und mit unverändertem Schmp. und Drehung Null aus der Lösung gewonnen.