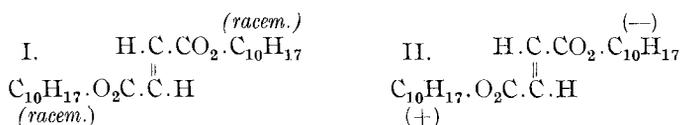


31. Edward Burns Abbot, Alex. McKenzie und John David McBeath Ross: Schmelzpunktkurven der Bornylfumarate.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]
(Eingegangen am 27. November 1936.)

Kürzlich sind zwei optisch inaktive isomere Bornylfumarate beschrieben worden¹⁾. Einer der beiden Ester wurde durch Auflösen gleicher Mengen (—)-Bornylfumarat und (+)-Bornylfumarat in Aceton und Vertreiben des Lösungsmittels erhalten; er schmilzt bei 116—117° und wurde als *racem.* Bornylfumarat (I) angesehen. Der isomere Ester kann entweder durch Veresterung von saurem (+)-Bornylfumarat mit (—)-Borneol oder von saurem (—)-Bornylfumarat mit (+)-Borneol hergestellt werden; er schmilzt bei 131° und wurde als (—)-Bornyl-(+)-bornyl-fumarat (II) bezeichnet.



Der zweite Ester ist interessant, weil er eine ungewöhnliche Form darstellt. In einer Hinsicht ist er eine Mesoform, aber er unterscheidet sich natürlich von der Form, die man gewöhnlich als Mesoform bezeichnet. Es war nicht möglich, einen der isomeren Ester in den anderen überzuführen.

Der Ester, der aus einem Gemisch gleicher Mengen sauren (—)-Bornylfumarats und sauren (+)-Bornylfumarats gebildet wird, wurde saures *racem.* Bornylfumarat (III) genannt. Er ist dimorph, die eine Form schmilzt



bei 118—119° und ist leicht in die stabilere Form vom Schmp. 125—126° überzuführen.

Die Anwendung der Roozeboomschen Methoden auf die systematische Untersuchung von Estern hinsichtlich ihrer Racemie hat sich im wesentlichen auf die festen Alkylester äußerlich kompensierter Säuren und speziell auf die Ester der Oxysäuren beschränkt. Ester, wie die Bornylfumarate, sind bisher vernachlässigt worden, und deshalb wurden die Schmelzpunktkurven dieser Ester jetzt untersucht.

Beschreibung der Versuche.

(—)-Bornylfumarat, (+)-Bornylfumarat, saures (—)-Bornylfumarat und saures (+)-Bornylfumarat wurden nach McKenzie und Wren²⁾ dargestellt. Schmelzpunkte und Drehungsvermögen dieser vier Ester stimmten befriedigend mit den bekannten Werten überein. Aus diesen Estern wurden nach der Methode von McKenzie und Abbot (l. c.) (—)-Bornyl-(+)-bornyl-fumarat, *racem.*: Bornylfumarat und saures *racem.* Bornylfumarat hergestellt.

¹⁾ McKenzie, Abbot, Journ. chem. Soc. London **1934**, 711.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **91**, 1215 [1907].

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde die von Ross und Somerville³⁾ beschriebene Methode angewandt. In allen Fällen wurde durch einen Glasrührer mit der Hand gerührt und ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement benutzt. Zur Eichung des Thermoelementes wurden Benzoesäure (Schmp. 121.5⁰) und *m*-Dinitro-benzol (Schmp. 89.3⁰) genommen. Alle untersuchten Verbindungen konnten wiederholt ohne Zersetzung oder Verlust durch Verdampfen geschmolzen werden. Die angegebenen Schmelzpunkte sind die Temperaturen, bei denen die letzten Krystalle gerade verschwanden.

Bornylfumarate.

Die Komponenten des Systems waren (—)-Bornylfumarat und *racem.* Bornylfumarat, und somit wurde nur die Hälfte der vollständigen symmetrischen Kurve experimentell aufgenommen. Da die Komponenten wiederholt ohne Zersetzung geschmolzen werden konnten, war es möglich, einen beträchtlichen Teil der Kurve durch allmähliches Zufügen kleiner gewogener Mengen eines Esters zu einer gewogenen Menge des anderen und Bestimmung des Schmelzpunktes nach jedem Zusatz zu verfolgen. Um eine innige Mischung zu erzielen, wurden die gewonnenen Mengen beider Komponenten zusammengeschmolzen, bevor der Schmelzpunkt bestimmt wurde. Der Schmelzpunkt jeder Mischung wurde mehrmals bestimmt, und an den wichtigeren Punkten wurde eine weitere Kontrolle dadurch eingeführt, daß eine zweite Mischung derselben Zusammensetzung hergestellt und deren Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben, die vollständige Kurve zeigt Fig. 1.

Tabelle 1.

% (—)-Bornylfumarat	0.0	4.5	8.4	11.5	14.2	16.6
Schmelzp. °	106.4	105.5	104.6	104.6	104.4	105.0
% (—)-Bornylfumarat	21.3	28.6	33.3	40.0	44.4	50.0
Schmelzp. °	107.1	110.9	112.8	114.1	115.0	115.3

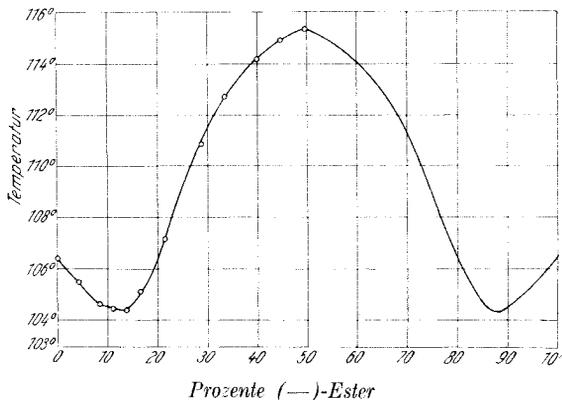


Fig. 1.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2770.

Die Kurve zeigt, daß der äußerlich kompensierter Ester korrekt als *racem.* Ester bezeichnet worden war. Es treten genau so wie im Falle der γ, γ, γ -Trichlor- β -oxy-buttersäuren⁴⁾ zwei Minima und ein Maximum auf.

Um die Kurve zur Analyse verwenden zu können, wurden die Molprozent des Esters 0,0, 4,7, 9,2, 13,1, 16,5, 19,9, 27,1, 40,0, 50,0, 66,7, 79,9 und 100% gegen die Schmelztemperatur, wie sie in Tab. 1 angegeben ist, aufgetragen. Die entspr. Kurve wird in Fig. 2 dargestellt.

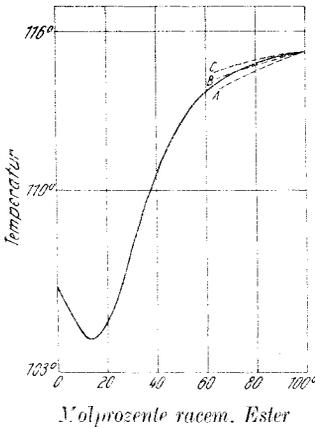


Fig. 2.

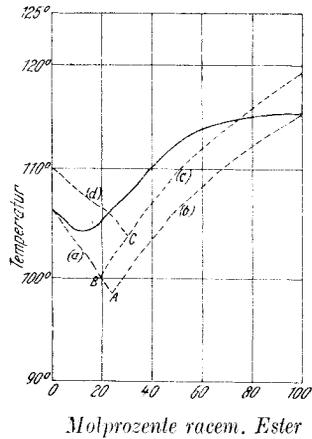


Fig. 3.

Die molekulare Depression K des *racem.* und des (—)-Esters wurde durch Hinzufügen geringer Mengen Urethan zu dem betreffenden Ester und Bestimmung der Schmelzpunkte der Gemische ermittelt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

racem. Ester: $K = 9800$, $M = 776$, $R = 1.99$, $T = 388$, woraus sich der Wert für die latente Schmelzwärme zu $L = 24000$ berechnet.

(—)-Ester: $K = 11600$, $M = 388$, $R = 1.99$, $T = 379$; woraus sich $L = 10000$ ergibt.

Unter Benutzung von Kremanns graphischer Methode⁵⁾ zur Bestimmung der prozentualen Dissoziation der *racem.* Verbindung aus dem Verlauf der Kurve in der Nähe des Schmelzpunktes des Racemats wurden unter der Voraussetzung einer Dissoziation von 10, 15 und 20% folgende Ergebnisse erhalten:

Molbruch x	0.0	0.2	0.4
Kurve A, t für 10%	115.3°	114.7°	113.6°
Kurve B, t für 15%	115.3°	115.0°	114.2°
Kurve C, t für 20%	115.3°	115.1°	114.6°

Die experimentelle Kurve für die Molprozent an Racemat kommt der Kurve B am nächsten, so daß für die Dissoziation des Racemats der Wert von 15%

⁴⁾ Ross, Journ. chem. Soc. London 1936, 718.

⁵⁾ Monatsh. Chem. 25, 1215 [1904].

angenommen wurde. Wenn keine Dissoziation vorläge, würde der Schmelzpunkt des Racemats 118.6° sein. Die ebullioskopisch in Chloroform bestimmten Molekulargewichte der Ester waren:

racem. Ester M = 340, (—)-Ester M = 340. Das ist kein Beweis dafür, daß der *racem.* Ester durch Assoziation von (+)- und (—)-Form gebildet ist, sondern das angewandte Lösungsmittel war nicht ganz geeignet; es war wegen der geringen Löslichkeit der Ester in anderen Lösungsmitteln gewählt worden.

Die experimentell ermittelte Kurve wurde mit der verglichen, die sich aus der Gleichung für „ideale Lösungen“ $dT/dx = RT^2/Lx$ ergibt. Bei direkter Anwendung dieser Gleichung auf die Schmelzpunktserniedrigung des racemischen und des aktiven Esters erhält man Kurve (a) und (b) der Fig. 3 mit dem Schnittpunkt an dem eutektischen Punkt A, der viel niedriger ist als der beobachtete Wert. Wenn man die Dissoziation des Racemats in der Weise, wie die Kremannsche Methode sie ergibt, berücksichtigt, dann erhält man an Stelle der Kurve (b) die Kurve (c) mit einem eutektischen Punkt B, der ebenfalls niedriger ist als der beobachtete Wert. Macht man jedoch die Annahme, daß die aktiven Formen selbst in demselben Maße assoziiert sind wie die (+)- und (—)-Form in dem Racemat, dann ergeben sich die Kurven (c) und (d) mit dem eutektischen Punkt C. Dieser Wert kommt dem beobachteten Temperaturwert sehr nahe, aber nicht der eutektischen Zusammensetzung, da die experimentelle Kurve sich ja auf Molprocente Racemat und aktiven Ester bezieht.

Saure Bornylfumarate.

In diesem Fall war die Schmelzpunktskurve von besonderem Interesse, weil der optisch inaktive Ester in zwei Formen existiert. Die Komponenten waren saures (+)-Bornylfumarat und der optisch inaktive Ester. Die Schmelzpunkte sind in Tab. 4 wiedergegeben, die dazugehörige Kurve in Fig. 4, während die Molprocente des *racem.* Esters in Tab. 5 angegeben sind.

Tabelle 4.		Tabelle 5.
% (+)-Ester	Schmelzp. °	<i>racem.</i> Ester
0.0	117.9	
4.5	118.2	
8.3	118.2	
9.1	117.7	
11.5	117.9	
17.7	117.8	
21.7	117.9	
22.2	118.0	
24.4	118.0	32.3
25.9	118.9 (117.9)	
26.8	120.5	36.6
27.8	121.1	38.5
32.3	123.0	47.7
33.3	123.3	50.0
38.5	124.7	62.6
47.6	126.0	90.8
50.0	126.4	100.0

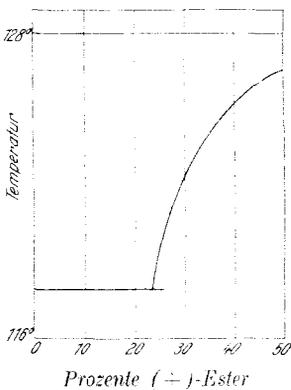


Fig. 4.

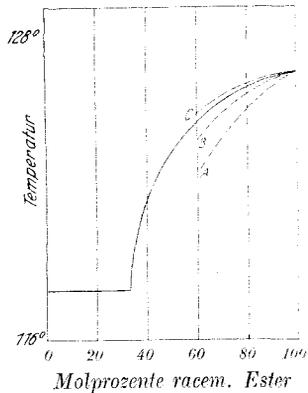


Fig. 5.

Die experimentelle Kurve für die Mol-% des *racem.* Esters zeigt Fig. 5. Der Wert für die molekulare Depression K wurde für den *racem.* Ester durch Zufügen kleiner Mengen Urethan und Bestimmung der Schmelzpunkte der Gemische ermittelt. Es ergab sich $K = 15000$, $M = 504$, $T = 399.4$. Mit Hilfe von Kremanns Kriterium zur Auffindung des Dissoziationsgrades der *racem.* Verbindung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Molbruch x	0.0	0.2	0.4
Kurve A, t für 10 %	126.4°	125.0°	122.4°
Kurve B, t für 15 %	126.4°	125.7°	123.7°
Kurve C, t für 20 %	126.4°	126.0°	124.7°

Die Lage der experimentellen Kurve zeigt, daß die racemische Verbindung zu 17% dissoziiert ist. Die Gestalt der experimentellen Kurve weicht von der der einfachen Typen ab. Der erste Teil der Kurve (von 0 bis 25% (+)-Ester) zeigt geradlinigen Verlauf, und weist damit auf die Bildung von Mischkristallen von (+)- und (-)-Ester hin, während die Form des zweiten Teils (von 25 bis 50% (+)-Ester) der Bildung einer racemischen Verbindung entspricht. Die Umwandlungspunkte metastabiler Mischkristalle mittlerer Zusammensetzung konnten beobachtet werden, und in diesem Fall wurde häufig der Schmelzpunkt der weniger stabilen Form des optisch inaktiven Esters wahrgenommen, bevor die Umwandlung in die höher schmelzende Form stattgefunden hatte. Ein Gemisch, das 25.9% (+)-Ester und 74.1% (-)-Ester enthielt, schmolz bei 117.9° und nach dem Erstarren bei 118.9°. Daher ist das Isomere vom Schmp. 118° als aus Mischkristallen bestehend anzusehen, während das Isomere vom Schmp. 126° als racemische Verbindung betrachtet werden muß.

Für die Assoziation des (-)-Esters in Chloroform waren schwache Anzeichen vorhanden. Als Molekulargewicht wurde sowohl für den (-)-Ester wie für den racemischen 270 gefunden.

Die Analyse dieses Esters wurde nicht weiter verfolgt, da infolge der Bildung von Mischkristallen mit kleineren Gehalten an (+)-Ester kein eutektischer Punkt zu beobachten war.

Diastereoisomere Bornylfumarate.

Beispiele von Schmelzpunktskurven von optischen Diastereoisomeren haben sich bisher auf die Untersuchung von Mandelsäure-menthylestern durch Findlay und Hickmans⁶⁾ beschränkt. Die Schmelzpunkte von Gemischen von (—)-Bornylfumarat und (—)-Bornyl-(+)-bornyl-fumarat werden in Tab. 6, die dazugehörige Kurve wird in Fig. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6.

% (—)-Bornyl-(+)-bornyl-fumarat ..	0.0	4.8	9.1	13.0	16.7	20.0	25.0	33.3	45.5	46.2
Schmelzpz. °	106.4	106.1	105.6	105.6	105.2	105.3	105.3	105.7	107.1	107.4
% (—)-Bornyl-(+)-bornyl-fumarat ..	50.0	53.3	53.8	57.1	62.5	66.7	75.0	85.7	100.0	
Schmelzpz. °	107.9	110.2	110.6	112.0	115.0	116.5	121.2	126.2	132.7	

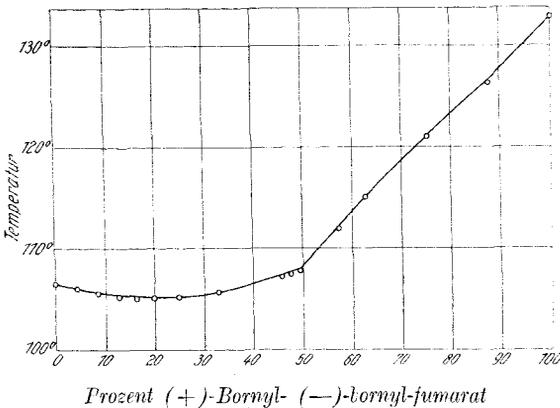


Fig. 6.

Die Form des ersten Teils der Kurve (0 bis 50% (—)-Bornyl-(+)-bornyl-fumarat) weist auf die Existenz eines partiellen Racemats (—)-Bornyl-racem.-bornyl-fumarat vom Schmp. 107.9° hin. Diese Verbindung ist jedoch in Gegenwart eines Überschusses von (—)-Bornyl-(+)-bornyl-fumarat unbeständig. Die Bildung einer Verbindung war in diesem Fall zu erwarten, da die optisch isomeren Bornylfumarate eine racemische Verbindung bilden, aber die Stabilität eines partiellen Racemats wird durch die große Differenz in den Schmelzpunkten der beiden Komponenten ungünstig beeinflusst. Der flache Verlauf der Kurve in der Umgebung des Punktes für 50% jedes der beiden Ester ist ein Zeichen für eine beträchtliche Dissoziation des partiellen Racemats; es ist darum nicht überraschend, daß die Gestalt der Kurve sich ziemlich dicht dem Typus nähert, der für die Bildung von Mischkristallen zweier Komponenten charakteristisch ist.

Die Bestimmung der Molekulargewichte der beiden Ester in Benzol, ermittelt nach der ebullioskopischen Methode, gibt kein Anzeichen für Assoziation der Ester. (—)-Bornylfumarat gab $M = 315$, (—)-Bornyl-(+)-bornyl-fumarat gab $M = 320$ (berechnet für unassozierten Ester $M = 388$).

Wir möchten dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen für die bei der Ausföhrung dieser Untersuchung gewährte Unterstützung.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **91**, 905 [1907].