

### 3. Edward Burns Abbot, Alex. McKenzie und John David McBeath Ross: Über Oxalsäure- und Weinsäure-bornylester.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, St. Andrews Universität, Dundee, Schottld.]  
(Eingegangen am 1. November 1937.)

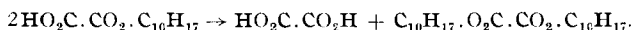
In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Isolierung des optisch inaktiven Fumarsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylesters<sup>1)</sup> wurden nun die Oxalsäure- und Weinsäure-bornylester untersucht.

Die Oxalsäure-(—) und (+)-dibornylester wurden nach der Methode von Fischer-Speier dargestellt. Der (—)-Ester wurde auch aus Oxalylchlorid und (—)-Borneol in Gegenwart von Pyridin erhalten.

Beim Verestern einer zweibasischen Säure erhält man im allgemeinen saure und normale Ester. Bei der Fumarsäure entstanden so kleine Mengen der alkalilöslichen, sauren Bornylester; die Hauptmenge von diesen Estern wurde aber durch Halbverseifung des normalen Esters erhalten. Bei Anwendung dieser Methoden auf Oxalsäure wurden sehr verschiedene Ergebnisse erzielt.

Die Veresterung der Oxalsäure mit (—)-Borneol ergab immer Oxalsäure-(—)-dibornylester und ein alkalilösliches Öl, das in einigen Fällen nach einigen Tagen, in anderen erst nach mehreren Wochen fest wurde und sich als eine Mischung von Oxalsäure-(—)-dibornylester und Oxalsäure erwies. Dasselbe Verhalten wurde bei der Anwendung von (+)- und *d,l*-Borneol bemerkt. Bei der Halbverseifung des normalen (—)-Esters wurde ebenfalls ein Öl erhalten, das beim Destillieren unter vermindertem Druck Ameisensäure-(—)-bornylester gab:  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17} \rightarrow \text{H} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17} + \text{CO}_2$ .

Dieser Versuch, zusammen mit den analytischen Ergebnissen, spricht für die Anwesenheit von Oxalsäure-(—)-monobornylester im ersten Öl. Die durch Halbverseifung der (—) und (+) normalen Ester erhaltenen Öle zersetzten sich beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wie folgt:



Dieses Verhalten erinnert an die Beobachtung von Anschütz<sup>2)</sup>, daß Oxalsäure-monoalkylester sich allmählich in die entspr. normalen Ester und Oxalsäure zersetzen. Oxalsäure-monoisoamylester zersetzt sich beim Aufbewahren<sup>3)</sup>, und auch der saure Oxalsäure-isobornylester ist leicht zersetzlich<sup>4)</sup>. Oxalsäure-mono-(+)- $\alpha$ -terpineolester ist ebenfalls ein sehr unbeständiges Öl, und Oxalsäure-monobornylester aus Oxalsäure und (+)- $\alpha$ -Pinen zersetzt sich in den normalen Ester und Oxalsäure<sup>5)</sup>. Jedoch konnte der letztere Ester nicht einheitlich gewesen sein, da er beim Verseifen Borneol und Isoborneol gab.

Eine enge Parallele dazu ist auch der Versuch von Zelikow<sup>6)</sup>, der Oxalsäure mit (—)-Menthol erhitzte und aus dem alkalilöslichen Teil des Reaktionsproduktes einen sehr unbeständigen Sirup erhielt, der allmählich Krystalle von normalem Ester und Oxalsäure ausschied. Es war daher nicht über-

<sup>1)</sup> McKenzie u. Abbot, Journ. chem. Soc. London 1934, 711; Abbot, McKenzie u. Ross, B. 70, 163 [1937]; Abbot, Christie u. McKenzie, B. 71, 9 [1938].

<sup>2)</sup> A. 254, 1 [1889].

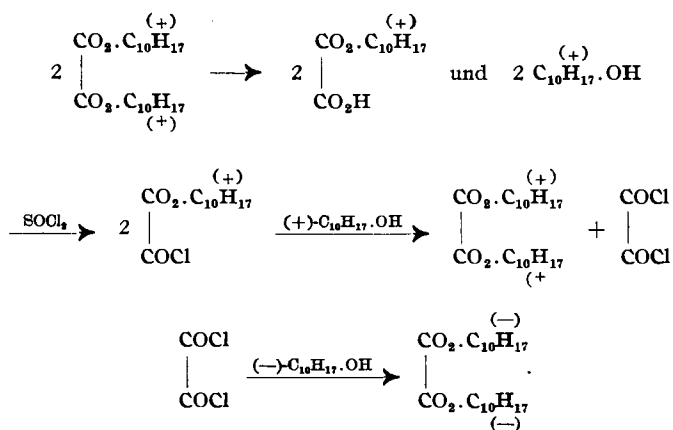
<sup>3)</sup> Balard, Ann. Physique [III] 12, 309 [1844].

<sup>4)</sup> Kuwata u. Tategai, Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 35, 303 B [1932].

<sup>5)</sup> Kuwata, Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 37, 312 B [1934].

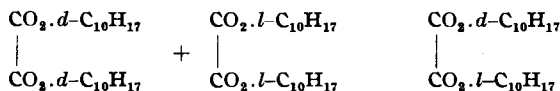
<sup>6)</sup> B. 37, 1374 [1904].

raschend, daß es uns nicht gelang, den optisch inaktiven Ester  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{O}_2\text{C}^{(-)}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{17}^{(+)}$  zu erhalten. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das durch Halbverseifung des Oxalsäure-(+)-dibornylesters frisch dargestellte Öl und Behandeln des Rohprodukts mit (—)-Borneol in Gegenwart von Pyridin konnte als einzige Verbindung nur Oxalsäure-*d,l*-dibornylester isoliert werden. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich folgender:



Der entstandene optisch inaktive Ester war identisch mit demjenigen, der durch Verdampfen einer Lösung gleicher Mengen von (—) und (+) normalem Ester in Aceton erhalten worden war.

In Verbindung mit diesen Ergebnissen soll auf die Arbeit von W. Hückel<sup>7)</sup> hingewiesen werden. So entstand durch Erhitzen von jedem der vier *d,l*-β-Dekalole mit wasserfreier Oxalsäure immer ein normaler Ester. Dasselbe Ergebnis wurde bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf α-Dekalole erhalten<sup>8)</sup>. Später<sup>9)</sup> jedoch zeigte sich, daß die angewandten präparativen Methoden unbefriedigend waren. Die Reaktionen mit Oxalylchlorid wurden dann in Gegenwart von Pyridin ausgeführt; das Produkt war bei drei α- und zwei β-Dekalolen in jedem Fall eine Mischung von etwa gleichen Mengen zweier



isomerer Ester. Diese Ester wurden als spaltbares Racemat und nicht spaltbare *meso*-Form beschrieben. Den Autoren gelang es nicht, irgendeinen Ester mit einer der obigen Formen zu identifizieren.

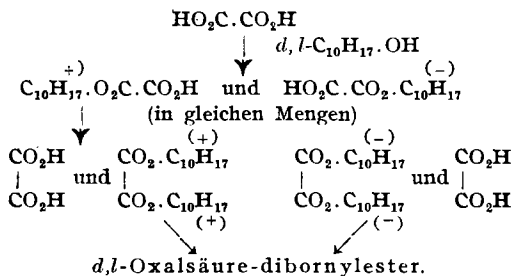
Der bei der Veresterung von Oxalsäure mit *d,l*-Borneol erhaltene normale Ester war einheitlich und bestand aus Oxalsäure-*d,l*-dibornylester. Dies steht in bemerkenswertem Gegensatz zu dem mit Fumarsäure erhaltenen

<sup>7)</sup> A. 451, 109 [1927].

<sup>8)</sup> W. Hückel, O. Neunhoffer, A. Gercke u. E. Frank, A. 477, 99 [1930].

<sup>9)</sup> W. Hückel, R. Danneel, A. Groß u. H. Naab, A. 502, 99 [1933].

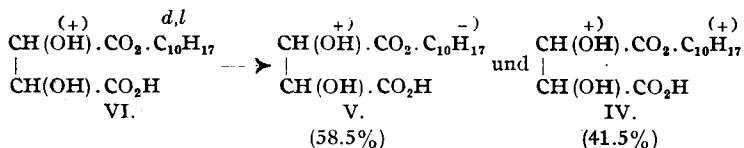
Ergebnis und ist der großen Verschiedenheit in der Beständigkeit der sauren Oxalsäure- und Fumarsäure-ester zuzuschreiben. Die Reaktion wurde bei 100° ausgeführt; die Zersetzung der intermediär auftretenden (—)- und (+)-Oxalsäure-monobornylester wird bei dieser Temperatur wohl sehr beschleunigt werden. Die Einwirkung kann daher wie folgt dargestellt werden:



Über einige Beobachtungen bei Bornylestern der Weinsäure hinsichtlich der „partiellen Racemie“ ist bereits berichtet worden. So wurde aus *racem.* Säure dargestellter *racem.* Weinsäure(—)-bornylester „partiell racemisch“ gefunden, da weder sein Schmelzpunkt noch seine Drehung nach 8-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol verändert waren<sup>10)</sup>. Im Gegensatz hierzu wurde der aus racemischer Säure erhaltene (—)-Monobornylester in seine Diastereoisomeren gespalten und konnte beim Umkrystallisieren nicht unverändert zurückerhalten werden<sup>11)</sup>.

Diese Ergebnisse legen einen Vergleich mit den (+)-Weinsäure-*d,l*-bornylestern nahe. Gleiche Mengen der normalen Bornylester (I) und (II) wurden vermischt und gaben die einstweilig als (+)-Weinsäure-*d,l*-bornylester bezeichnete optisch aktive Verbindung III, die sich wie eine einfache Mischung der Komponenten verhält. Sie hat einen unbestimmten Schmelzpunkt, der niedriger ist als der beider Komponenten und lieferte, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, schließlich optisch reinen (+)-Weinsäure(—)-dibornylester. Die Schmelzpunktskurve war ungewöhnlicher Art. Im wesentlichen glich sie der einer einfachen Mischung oder Konglomerats, aber 30—45% (—)-Dibornylester enthaltende Mischungen schmolzen nicht unbestimmt wie Konglomerate, sondern scharf bei 100°. Der sich ergebende geradlinige Teil der Kurve bewies, daß die Ester oberhalb dieser Linie Mischkrystalle bildeten.

(+)-Weinsäure-*d,l*-monobornylester (VI), durch Mischen gleicher Mengen seiner Diastereoisomeren IV und V dargestellt, schmilzt unbestimmt bei 140—145° und wird nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform partiell gespalten.

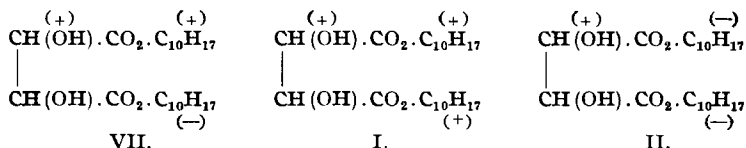


<sup>10)</sup> McKenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **91**, 1215 [1907].

<sup>11)</sup> Wren, Williams u. Myddleton, Journ. chem. Soc. London **117**, 191 [1920].

Die diastereoisomeren Ester bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. Die anfänglichen Erstarrungstemperaturen liegen zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten, eine Tatsache, die das Verhalten des *d, l*-Esters beim Schmelzen erklärt. Ferner zeigt ein Vergleich der Schmelzpunkte und Löslichkeit, daß das Steigen der ersteren bei der Änderung der Zusammensetzung der Mischkrystalle, beim Übergang vom löslichen (+)-Ester zum weniger löslichen (—)-Ester, erwartungsgemäß begleitet ist von der allmählichen Abnahme der Löslichkeit. So war das Verhalten des *d, l*-Esters bei der Krystallisation zu erklären.

Analog den vorhergehenden Versuchen wurde (+)-Weinsäure-(—)-monobornylester V mit (+)-Borneol verestert. Infolge des Wechsels der Gruppen war das Produkt eine Mischung vermutlich der Ester VII, I und II.



Dieses Gemisch krystallisierte aus wäßr. Alkohol unverändert, doch ging aus zwei Versuchen die Gegenwart von VII in dem Produkt hervor.

a) Ein Teil dieses Estergemisches wurde vollkommen verseift und die Drehung des in Freiheit gesetzten Borneols bestimmt. Hätte die Mischung nur aus I und II bestanden, so würde die Drehung in Chloroform den berechneten Wert  $[\alpha]_{5461}^{\circ} : +10^{\circ}$  gehabt haben, während der Wert  $+7.9^{\circ}$  beobachtet wurde.

Ferner wurde gemäß dieser Annahme eine Mischung von I und II in dem erforderlichen Verhältnis aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert, worauf eine ausgesprochene Trennung der beiden Komponenten stattfand.

b) Bei der Einwirkung von (—)-Borneol auf (+)-Weinsäure-(+)-monobornylester (IV) wurde ein Estergemisch erhalten. In diesem Falle wurde eine Trennung durch Umkrystallisation erzielt; die in kleinen Mengen isolierte homogene Substanz war die schwer löslichere Komponente II.

Der Grund für das verschiedene Verhalten bei den beiden Versuchen ist folgender. In dem ersten Versuch führt der Überschuß von (+)-Borneol im Verlaufe der Umesterung zu einem Übergewicht des löslichen Esters I über den weniger löslichen II, was auch ohne den Umstand, daß die beiden Ester eine Reihe von Mischkrystallen bilden, eine Trennung erschwert. Im zweiten Versuch überwiegt jedoch Ester II, was die Trennung begünstigt. Beide Versuche kommen zu dem Schluß, daß (+)-Weinsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylester (VII) nicht der am schwersten lösliche von den isomeren Estern ist.

Wegen der oben dargelegten Ergebnisse und in Anbetracht der heterogenen Natur des (+)-Weinsäure-*d, l*-dibornylesters (III) wurde die Einwirkung von *d, l*-Borneol auf (+)-Weinsäure nicht untersucht. Die Säurechlorid-Methode war natürlich bei den (+)-Weinsäure-estern nicht anwendbar. Versuche, (+)-Diacetylweinsäure-(—)-monobornylester zu verwenden, waren erfolglos.

Die Neigung der Bornylester, Mischkrystalle zu bilden, ist damit erwiesen. Sie hat die Schwierigkeiten der Synthese in sich kompensierter Ester vom Typus Fumarsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylester vergrößert.

### Beschreibung der Versuche.

#### Oxalsäure-bornylester.

Oxalsäure-dibornylester bildet nach dem Schrifttum farblose Krystalle vom Schmp. 108—109<sup>0</sup><sup>12)</sup>. Angaben über die Drehung liegen nicht vor. Seine Reinheit wurde in Zweifel gezogen<sup>13)</sup>. Es ist möglich, daß die amerikanischen Autoren zur Darstellung ihrer Ester die Mischkrystalle von (+)-Borneol und (—)-Isoborneol (durch Reduktion von (+)-Campher dargestellt) benutzt haben; dieses Produkt ist natürlich unrein<sup>14)</sup>. Ein anderer Oxalsäure-bornylester vom Schmp. 113<sup>0</sup> wurde aus Camphen und wasserfreier Oxalsäure hergestellt<sup>15)</sup>; es handelt sich wahrscheinlich um Oxalsäure-isobornylester<sup>4)</sup>.

Eine Mischung von 20 g wasserfreier Oxalsäure und 70 g (—)-Borneol wurde in Gegenwart von Chlorwasserstoff 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Der Ester und die nicht veresterte Säure wurden der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mittels verd. Kaliumbicarbonat-Lösung (Lösung A) entzogen, der Äther verdampft und das Borneol durch Wasserdampfdestillation abgetrieben. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 58 g optisch reinen Esters erhalten.

Der Ester wurde auch dargestellt durch Zufügen von 9.4 g Oxalylchlorid zu 25 ccm Pyridin bei 0<sup>0</sup> und Einwirkung der Additionsverbindung auf eine Lösung von 22.8 g (—)-Borneol in 50 ccm Pyridin. Nach 20-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Reaktionsprodukt auf Eis und Salzsäure gegeben und die ausgeschiedene Substanz 2-mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Ausb. 11 g. Oxalsäure-(—)-dibornylester bildet rechteckige Prismen. Schmp. 106.5<sup>0</sup>.

44.9 mg Sbst.: 120.1 mg CO<sub>2</sub>, 37.4 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.9, H 9.5. Gef. C 72.9, H 9.3.

Drehung in Chloroform:

$l = 2$ ,  $c = 6.035$ ,  $\alpha_D^{20}$ :  $-7.13^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-59.1^\circ$ .

Oxalsäure-(+)-dibornylester wurde aus 20 g wasserfreier Oxalsäure und 60 g (+)-Borneol<sup>16)</sup> dargestellt. Ausb. 57 g. Rechteckige Prismen. Schmp. 107.5<sup>0</sup>.

42.6 mg Sbst.: 114.0 mg CO<sub>2</sub>, 35.9 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.9, H 9.5. Gef. C 73.0, H 9.4.

Drehung in Chloroform:

$l = 2$ ,  $c = 6.0655$ ,  $\alpha$  :  $+7.13^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+58.8^\circ$ .

Eine Mischung von je 4 g Oxalsäure-(—)-dibornylester und (+)-dibornylester wurden in 75 ccm Aceton gelöst und das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Schmelzpunkt des optisch

<sup>12)</sup> P. Adams, W. V. Wirth u. H. E. French, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 430 [1918]. <sup>13)</sup> Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, Ergw. Bd. VI, S. 51 [1931].

<sup>14)</sup> s. McKenzie u. Abbot, loc. cit.

<sup>15)</sup> Basler & Cie., Dtsch. Reichs-Pat. 193301 [1908].

<sup>16)</sup> Das in diesem Versuch angewandte (+)-Borneol wurde, wie bereits beschrieben (McKenzie u. Abbot, l. c.), aus dem unreinen Reduktionsprodukt des (+)-Camphers dargestellt.

inaktiven Produkts änderte sich beim Umkrystallisieren aus Äthylalkohol nicht.

Oxalsäure-*d,l*-dibornylester schmilzt bei 107.5° und gleicht auch in der Krystallform seinen optisch aktiven Isomeren.

40.3 mg Sbst.: 107.9 mg CO<sub>2</sub>, 34.3 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.9, H 9.5. Gef. C 73.0, H 9.5.

Dieser Ester kann auch durch Verestern von 6.5 g wasserfreier Oxalsäure mit 22 g *d,l*-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhalten werden. Ausb. an krystallisiertem Ester 18 g.

Oxalsäure-*d,l*-dibornylester ist kein *d,l*-Konglomerat, wie nach der Methode von Roozeboom gezeigt werden konnte. Etwa 2.5 g Ester wurden mit 45 ccm wäbr. Alkohol 5 Stdn. bei 20° geschüttelt. Die von der festen Phase getrennte, gesättigte Lösung zeigte im 4-dm-Rohr, λ<sub>5461</sub>, keine optische Aktivität. Dieser gesättigten Lösung wurden etwa 0.5 g Oxalsäure-(—)-dibornylester hinzugefügt und dann 5 Stdn. bei 20° geschüttelt. Die Lösung war optisch aktiv. Drehung (*l* = 4): α<sub>5461</sub><sup>20</sup>: —1.04°.

Die Schmelzpunktkurve der isomeren Oxalsäure-dibornylester wurde nach J. D. M. Ross und I. C. Sommerville<sup>17)</sup> aufgestellt. Alle Mischungen der Oxalsäure-(—)- und (+)-dibornylester schmolzen scharf bei derselben Temperatur und bewiesen so das Bestehen einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen.

Die beobachteten Schmelzpunkte zeigt Tab. 1, die Kurve Fig. 1.

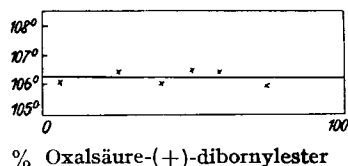


Fig. 1.

Tabelle 1.

Oxalsäure-(+)-dibornylester in %	0.0	7.7	14.3	25.0	40.0	50.0	60.0	75.0	100.0
Schmelzpunkt in °	106.4	106.3	106.4	106.5	106.1	106.6	106.5	106.6	106.3

Das ebullioskopisch ermittelte Molekulargewicht des (—)-Esters in Benzol war 280, ber. 362.

Die Darstellung des Oxalsäure-(—)-monobornylesters wurde nach zwei Methoden versucht. Die Lösung A aus der Darstellung des Oxalsäure-(—)-dibornylesters gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure nicht den sauren Ester, doch konnten 1.7 g optisch reiner Oxalsäure-(—)-dibornylester und 0.9 g Oxalsäure isoliert werden. Es wurde auch die partielle Verseifung des normalen Esters versucht. 20 g Oxalsäure-(—)-dibornylester wurden mit der Hälfte der zur vollständigen Verseifung notwendigen Menge wäbr.-äthylalkoholischer Kalilauge verseift. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Dann wurde die wäbr. Schicht mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Das Produkt war ein farbloses Öl, das nach 18-stdg. Aufbewahren im Vak. analysiert wurde. (Gef. C 61.2, H 8.6. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.7, H 8.0.) Es bestand also hauptsächlich aus dem sauren Ester. 24 Stdn. nach der Darstellung begann die Substanz fest zu werden. Eine andere Probe des Öls wurde unmittelbar nach

<sup>17)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 2770.

der Darstellung unter vermindertem Druck destilliert. Der erste Teil war ein farbloses, stark nach Campher riechendes Öl vom Sdp. 65—67/1 mm.

0.0467 g Sbst.: 0.1232 g CO<sub>2</sub>, 0.0409 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.5, H 10.0. Gef. C 71.9, H 9.8.

Drehung in Äthylalkohol:

$l = 2$ ,  $c = 5.4645$ ,  $\alpha_{561}^{20}$ :  $-5.91^\circ$ ,  $[\alpha]_{561}^{20}$ :  $-54.1^\circ$ .

Dieses Öl war Ameisensäure-(—)-bornylester, für den J. Kenyon und H. E. M. Priston<sup>18)</sup>  $[\alpha]_{561}^{20}$ :  $-53.7^\circ$  ( $c = 5.1$  in Äthylalkohol) angeben. Das einzige Produkt, das bei der Veresterung von wasserfreier Oxalsäure mit *d, l*-Borneol rein erhalten wurde, war Oxalsäure-*d, l*-dibornylester. Aus dem Reaktionsprodukt wurde auch eine kleine Menge einer alkalilöslichen Substanz erhalten, die sich rasch in Oxalsäure und Oxalsäure-*d, l*-dibornylester zersetzte und wahrscheinlich den sauren Ester darstellte. Ähnlich wurde bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf *d, l*-Borneol in Gegenwart von Pyridin nur ein Produkt isoliert. Dieses schmolz bei der gleichen Temperatur wie Oxalsäure-*d, l*-dibornylester. Andere Versuche, um Oxalsäure-(—)-bornyl-(+)-bornylester zu erhalten, waren erfolglos.

#### Weinsäure-bornylester.

Eine innige Mischung von 22.4 g (+)-Weinsäure und 64 g (+)-Borneol wurde in Gegenwart von Chlorwasserstoff 24 Stdn. auf 120—130° erhitzt. Nach der gewöhnlichen Aufarbeitung wurde der Rohester (48 g) mehrere Male aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. (+)-Weinsäure-(+)-dibornylester (I) bildet Nadelrosetten. Schmp. 117.5—118.5°.

0.0398 g Sbst.: 0.0996 g CO<sub>2</sub>, 0.0321 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68.2, H 9.1. Gef. C 68.3, H 9.0.

Drehung in Chloroform:

$l = 2$ ,  $c = 2.5015$ ,  $\alpha_D^{15.5}$ :  $+3.57^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15.5}$ :  $+71.4^\circ$ .

$l = 1$ ,  $c = 6.088$ ,  $\alpha_{5791}^{20}$ :  $+4.42^\circ$ ,  $\alpha_{561}^{20}$ :  $+4.98^\circ$ ,  $[\alpha]_{5791}^{20}$ :  $+72.6^\circ$ ,  $[\alpha]_{561}^{20}$ :  $+81.8^\circ$ .

Der antimere (—)-Weinsäure-(—)-dibornylester schmilzt bei 118° bis 118.5°,  $[\alpha]_D^{15}$ :  $-71.4^\circ$  ( $c = 2.52$  in Chloroform)<sup>11)</sup>.

(+)-Weinsäure-(—)-dibornylester (II), aus (+)-Weinsäure dargestellt, bildet prismatische Nadeln vom Schmp. 132.5—133.5°.

Drehung in Aceton:

$[\alpha]_D^{15}$ :  $-6.2^\circ$  ( $c = 2.4165$ ),

in Chloroform:

$l = 2$ ,  $c = 6.0625$ ,  $\alpha_{5791}^{20}$ :  $-0.82^\circ$ ,  $\alpha_{561}^{20}$ :  $-0.98^\circ$ ,  $[\alpha]_{5791}^{20}$ :  $-6.8^\circ$ ,  $[\alpha]_{561}^{20}$ :  $-8.1^\circ$ .

Eine Mischung von je 10 g I und II wurde in 150 ccm Aceton gelöst. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde die Substanz III erhalten, die unscharf bei 95—105° schmolz.

Drehung in Chloroform:

$l = 2$ ,  $c = 6.0105$ ,  $\alpha_{5791}^{20}$ :  $+3.95^\circ$ ,  $\alpha_{561}^{20}$ :  $+4.39^\circ$ ,  $[\alpha]_{5791}^{20}$ :  $+32.9^\circ$ ,  $[\alpha]_{561}^{20}$ :  $+36.5^\circ$ .

Diese Werte stimmen mit den aus I und II berechneten Werten überein:  $[\alpha]_{5791}^{20}$ :  $+32.9^\circ$  und  $[\alpha]_{561}^{20}$ :  $+36.8^\circ$ .

III wurde in wäbr. Äthylalkohol gespalten. Nach 7-maligem Umkrystallisieren wurde optisch reiner Ester II erhalten. Er verhält sich daher anders

<sup>18)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 1472 [1925].

als der *racem.* Weinsäure-(—)-dibornylester, der beim Umkrystallisieren nicht in seine Diastereoisomeren gespalten wird<sup>10)</sup>. III ist also nach der Schmelzpunktskurve ein Gemisch und sei vorläufig als (+)-Weinsäure-*d,l*-dibornylester bezeichnet.

Die aus den Komponenten (+)-Weinsäure-(+)-dibornylester und (+)-Weinsäure-(—)-dibornylester aufgestellte Schmelzpunktskurve verläuft ganz unsymmetrisch (siehe Tab. 2 und Fig. 2). Die Gemische wurden durch Mischung der erforderlichen Mengen der beiden Komponenten erhalten. Die bei 100° gebildeten Mischkrystalle waren aus der Lösung ausgeschieden.

Tabelle 2.

(+)-Weinsäure- (—)-dibornylester in %	Schmp. in °
0.0	118.4
4.8	115.6
13.0	111.4
20.0	107.1
25.0	104.3
31.0	99.7
35.0	99.9
37.5	99.9
40.0	99.9
40.0	99.9
45.0	100.1
50.0	105.2
55.0	108.0
60.0	111.9
67.0	117.3
75.0	122.6
83.0	126.7
90.9	130.2
100.0	133.5

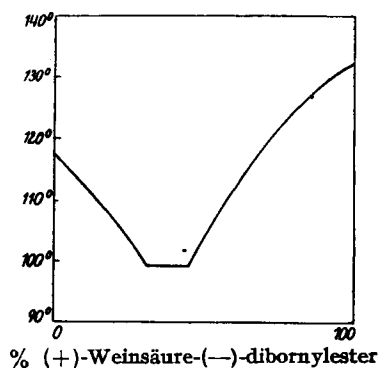


Fig. 2.

Die erhaltene Kurve war im allgemeinen vom einfachen Mischungs- oder Konglomerat-Typ. Aber Gemische mit 30—45% Gehalt an (—)-Ester schmolzen nicht unbestimmt wie Konglomerate, sondern scharf bei 100°. Der geradlinige Teil der Kurve bewies, daß die Komponenten innerhalb dieses Gebietes Mischkrystalle bildeten.

Damit die experimentelle Kurve mit der aus den beiden Gleichungen

$$dT/dx = RT^2/Lx \quad (1) \quad \text{und} \quad dT/dx = K/M \quad (2)$$

sich ergebenden verglichen werden konnte, wurde die Molekulardepression der beiden Ester ermittelt durch Hinzufügen geringer Mengen von Urethan zu jedem Ester und Bestimmen des Schmelzpunktes des Gemisches.

(+)-Weinsäure-(+)-dibornylester.

$$K = 21500, M = 422, R = 1.99, T = 391.4, \text{ daraus } L = 5984.$$

(+)-Weinsäure-(—)-dibornylester.

$$K = 17500, M = 422, R = 1.99, T = 406.5 \text{ daraus } L = 7929.$$

Wenn man die Veränderung des Erstarrungspunktes gemäß den Gleichungen (1) und (2) berechnet, so gelangt man zu folgenden Ergebnissen.



Tabelle 3a.

$$dT/dx = RT^2/Lx$$

(+)-Weinsäure-(+)-dibornylester	
Ester	Temp.
100	118.4
90	113.1
80	107.4
70	101.0
60	93.9

Tabelle 3b.

$$dT/dx = RT^2/Lx$$

(+)-Weinsäure(-)-dibornylester	
Ester	Temp.
100	133.5
90	129.2
80	124.5
70	119.2
60	113.4
50	106.6
40	98.9

Tabelle 3c.

$$dT/dx = K/M = 50.9$$

(+)-Weinsäure-(+)-dibornylester	
Ester	Temp.
100	118.4
75	105.6
50	92.9

Tabelle 3d.

$$dT/dx = K/M = 41.5$$

(+)-Weinsäure(-)-dibornylester	
Ester	Temp.
100	133.5
75	123.1
50	112.8

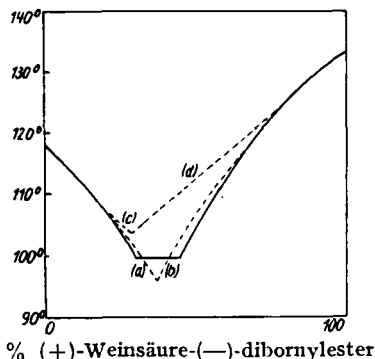


Fig. 3.

Die entsprechenden Kurven a, b, c und d zeigt zusammen mit der experimentellen Kurve Fig. 3.

Die experimentelle Kurve folgt sehr eng den theoretischen Kurven a und b; es ist augenscheinlich, daß wir es bei dem größeren Teil des Verlaufs mit einer einfachen Mischung der beiden Komponenten zu tun haben. Es ist nicht möglich, zu zeigen, wie eng die durch die theoretische Kurve gegebene eutektische Temperatur mit der durch die experimentelle Kurve gegebenen übereinstimmt; aber aus der Neigung der Kurven ist klar ersichtlich, daß die eutektische Mischung nahe der theoretischen eutektischen Temperatur schmelzen muß.

(+)-Weinsäure-(+)-monobornylester wurde dargestellt durch Verseifen von 30 g I mit soviel wäßr. alkoholischer Kalilauge, wie zur Verseifung des halben Esters notwendig ist. Nach dem Entfernen des Borneols und unveränderten Esters wurde die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure angesäuert und der saure Ester mit Äther extrahiert. Der feste Äther-Rückstand (11 g) wurde aus Benzol umkrystallisiert.

(+)-Weinsäure-(+)-monobornylester (IV) scheidet sich in glänzenden rechteckigen Blättchen vom Schmp. 130.5—131.5° aus.

3.758 mg Subst.: 8.105 mg CO<sub>2</sub>, 2.545 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 58.7, H 7.7. Gef. C 58.8, H 7.6.

Drehung in Äthylalkohol:

$l = 2, c = 6.0155$ .  $\alpha_D^{20}$ : +51.8°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +6.31°,  $[\alpha]_{570}^{20}$ : +52.4°,  $\alpha_{540}^{20}$ : +7.09°,  $[\alpha]_{540}^{20}$ : +58.9°.

Der antimere (-)-Weinsäure(-)-monobornylester schmilzt bei 130.5—131°,  $[\alpha]_D^{20}$ : -51.7° ( $c = 2.985$  in Äthylalkohol).

(+)-Weinsäure-(—)-monobornylester (V), durch Halbverseifung von II dargestellt, bildet, aus Chloroform umkrystallisiert, hexagonale Blättchen vom Schmp. 157.5—158.5°.

Drehung in Äthylalkohol:

$l = 2$ ,  $c = 6.1155$ .  $[\alpha]_D^{15}$ :  $-0.80^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{16}$ :  $-6.5^\circ$ ,  $\alpha_{370}^{30}$ :  $-0.83^\circ$ ,  $[\alpha]_{370}^{30}$ :  $-6.8^\circ$ ,  $\alpha_{546}^{30}$ :  $-1.01^\circ$ ,  
 $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $-8.3^\circ$ .

Wren, Williams u. Myddleton<sup>11)</sup> geben an:

Schmp. 158—158.5°,  $[\alpha]_D^{15}$ :  $-6.5^\circ$  ( $c = 7.575$  in Äthylalkohol).

Gleiche Mengen von IV und V wurden vermischt, in Aceton gelöst und dann das Lösungsmittel verdampft. Der entstandene (+)-Weinsäure-*d,l*-monobornylester (VI) schmilzt bei 140—145°.

Drehung in Äthylalkohol:

$l = 2$ ,  $c = 6.005$ .  $\alpha_{546}^{30}$ :  $+3.04^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+25.3^\circ$ .

Dieser Wert ist mit dem berechneten identisch.

Das umkrystallisierte Produkt enthielt eine größere Menge von V als von IV. So ergaben 6 g nach dem Umkrystallisieren aus 30 ccm Chloroform 3.1 g Krystalle vom Schmp. 145—147°,  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+19.5^\circ$  ( $c = 6.024$  in Äthylalkohol). Wurden 3 g aus 480 ccm Benzol umkrystallisiert, so hatten die Krystalle (2.65 g) den Schmp. 143—146°,  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+23.3^\circ$  ( $c = 6.0305$  in Äthylalkohol). Nach viermaligem Umkrystallisieren von 5 g des Esters aus einer Mischung von 30 ccm Chloroform und 15 ccm Benzol hatte das Krystallisat (1.25 g) den Schmp. 149—157°,  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+10.4^\circ$  ( $c = 6.0235$  in Äthylalkohol).

Einwirkung von (+)-Borneol auf (+)-Weinsäure-(—)-monobornylester.

12 g Mono-ester wurden nach der gewöhnlichen Methode mit 20 g (+)-Borneol verestert. Der normale Ester (17 g) wurde aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkrystallisiert und gab nach 2-maligem Umkrystallisieren den konst. Drehwert  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+46.2^\circ$  ( $c = 6.0315$  in Chloroform). Nadeln vom Schmp. 90—100°. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus wäßr. Alkohol

0.0348 g Sbst.: 0.0868 g CO<sub>2</sub>, 0.0280 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68.2, H 9.1. Gef. C 68.0, H 9.0.

hatten die Nadeln (5.3 g) denselben Schmelzpunkt und Drehung wie vorher.

Nach dem Verseifen mit alkohol. Natronlauge gab das Produkt (4 g) ein rechtsdrehendes Borneol,  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+7.9^\circ$  ( $c = 12.837$  in Chloroform).

10 g einer Mischung von 60.9% von I und 39.1% von II ergaben in Chloroform  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+46.1^\circ$  ( $c = 6.007$ ), während die Krystalle (2 g) nach 3-maligem Umkrystallisieren aus wäßr. Alkohol  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+27.7^\circ$  gaben. Der Körper aus der Mutterlauge zeigte unter ähnlichen Bedingungen  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+51.1^\circ$ .

Einwirkung von (—)-Borneol auf (+)-Weinsäure-(+)-monobornylester.

8.3 g Mono-ester wurden wie oben mit 14 g (—)-Borneol verestert. Der rohe normale Ester (11.3 g) gab in Chloroform  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+22.7^\circ$  ( $c = 6.028$ ). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 40—60° zeigten die Krystalle (A), 2 g,  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+13.4^\circ$ . Der Rest aus der Mutterlauge wurde 2-mal aus Petroläther umkrystallisiert und gab 3.35 g (B),  $[\alpha]_{546}^{30}$ :  $+16.3^\circ$ .

(A) und (B) wurden dann vereinigt und 9-mal aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert; es wurden 0.4 g erhalten. Dieses Produkt war im Schmelzpunkt und in der Drehung mit II identisch.

Die Schmelzpunktskurve mit den Komponenten (+)-Weinsäure-(+)-monobornylester und (+)-Weinsäure-(—)-monobornylester wurde nach der gewöhnlichen Methode aufgestellt. Folgende Punkte sind beachtenswert. 1) Die Ergebnisse unter a) in Tab. 4 wurden erhalten durch allmähliches Hinzufügen kleiner gewogener Mengen des (—)-Esters zu einer gewogenen Menge des (+)-Esters. 2) Gleichartige Ergebnisse unter b) wurden erreicht durch Addition des (+)-Esters zu seinem Diastereoisomeren. 3) Man sieht, daß der besondere Wert für den Schmelzpunkt der 50-proz. Mischung beträchtliche Abweichung zeigt, was eine Folge der Zersetzung des Esters beim Schmelzen ist. Überdies ist die Mischung von dieser Zusammensetzung unter b) höheren Temperaturen unterworfen worden als die entsprechende Mischung unter a); die stärkere Zersetzung zeigte sich in dem niedrigeren Schmelzpunkt. Das Ergebnis c) wurde erhalten durch Schmelzen einer 50-proz. Mischung zur vollkommenen Homogenität und Bestimmen des Schmelzpunktes. Der erhaltene Wert ist höher als jeder der vorhergehenden Werte, aber immer noch niedrig infolge der durch das innige Schmelzen hervorgerufenen Zersetzung. 5) Diese Schwierigkeit wurde überwunden beim Lösen der erforderlichen Menge der Ester in Aceton und anschließenden Verdampfen der Lösung. Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sind unter d) angegeben. Die entspr. Kurve zur Tab. 4 ist in Fig. 4 dargestellt. Die Form der Kurve

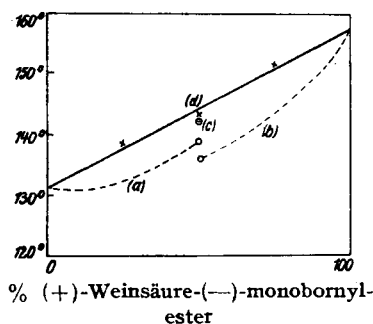


Fig. 4.

Tabelle 4.

(+) - Weinsäure- (—) - monobornylester in %		Schmp. in °
a)	0.0	131.2
	4.8	130.5
	13.0	130.9
	20.0	131.8
	31.0	134.1
	39.4	135.7
b)	50.0	138.6
	100.0	157.7
	90.9	152.4
	80.0	145.9
	70.0	141.0
c)	60.0	138.0
	50.0	135.7
	50.0	143.0
d)	50.0	143.7
	75.0	151.4
	25.0	137.7

entspricht der Bildung der Mischkristalle aus den beiden Komponenten. Es ist augenscheinlich, daß die Abweichungen von der geraden Linie, welche die Erstarrungspunkte der beiden Ester verbindet, der Zersetzung der bezüglichen Ester zuzuschreiben ist. Die Zersetzung ist am auffallendsten bei Mischungen mit höheren Schmelzpunkten.

(+)-Diacetylweinsäure-(—)-monobornylester.

Eine fein gepulverte Mischung von 15 g (+)-Diacetylweinsäureanhydrid und 10.7 g (—)-Borneol wurde 24 Std. auf 100° erhitzt und die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mit Kaliumbicarbonat geschüttelt. 21 g Ester wurden aus dem Kaliumsalz erhalten und im Vak. getrocknet. (+)-Diacetylweinsäure-(—)-monobornylester ist eine glasige Masse, die aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht krystallin erhalten werden konnte.

0.0444 g Stbst.: 0.0947 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 58.3, H 7.1. Gef. C 58.2, H 7.5.

Drehung in Äthylalkohol:

$l = 2$ ,  $c = 7.209$ .  $\alpha_D^{18}$ :  $-1.77^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-12.3^\circ$ ,  $\alpha_D^{20}$ :  $-1.85^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-12.8^\circ$ ,  $\alpha_D^{25}$ :  $-2.17^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-15.1^\circ$ .

Versuche, das Säurechlorid mittels Thionylchlorids und Phosphorpentachlorids zu erhalten, waren erfolglos.

Wir danken dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten für die einem von uns (E. B. A.) erwiesene Unterstützung.

#### 4. Heinz Ohle und Maria Andrée: Synthesen mit 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose, V. Mitteil.: 6-Diphenylamino-*d*-chinovose (*d*-Glucosyl-(6)-diphenylamin).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. November 1937.)

Die in der IV. Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> beschriebene Anomalie bei der Umsetzung von 1.2.3.4-Tetraacetyl-*N-p*-tosyl-6-phenylamino-*d*-chinopyranose mit Bromwasserstoff-Eisessig hatte uns veranlaßt, ein anderes aromatisch substituiertes, aber tosylfreies Derivat der 6-Amino-chinovose zu untersuchen. Während die Additionsprodukte von Monomethyl- und Monoäthyl-anilin an 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose bisher nur als Harze zu erhalten waren, reagierte Diphenylamin sehr glatt zu der gut krystallisierten Monoaceton-6-diphenylamino-*d*-chinofuranose (I)<sup>2)</sup>.

Daß in dieser Verbindung die Diphenylamino-Gruppe nicht am C-Atom 5 steht, folgern wir erstens aus Analogiegründen, ferner daraus, daß I mit Aceton weiter reagiert unter Bildung eines sirupösen Produktes, anscheinend einer Diaceton-Verbindung. Drittens gibt das Diacetat von I bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff-Eisessig **keine** definierte 1-Brom-Verbindung, während die über den freien Zucker bereitete Tetraacetyl-6-diphenylamino- $\beta$ -*d*-chinovose in sehr guter Ausbeute das leicht krystallisierende Triacetyl-6-diphenylamino- $\alpha$ -*d*-chinovosyl-1-bromid lie-

<sup>1)</sup> B. 69, 2311 [1936].

<sup>2)</sup> Kondensationsprodukte des Diphenylamins mit Äthlenoxyden scheinen in der Literatur bisher nicht beschrieben worden zu sein. Lediglich die Umsetzung von Diphenylamin mit Epichlorhydrin war Gegenstand des Dtsch. Reichs-Pat. 284291 der Höchster Farbwerke, doch ist das Additionsprodukt nicht gefaßt worden, sondern nur ein weiteres Cl-freies Reaktionsprodukt.