

MICHAEL HANACK und REINHARD HÄHNLE

Organische Fluorverbindungen, V¹⁾

Umsetzung von Bornylen mit Fluorwasserstoff

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 29. Juni 1961)

Bei der Addition von wasserfreiem Fluorwasserstoff an Bornylen bilden sich neben Camphen-hydrofluorid und Isobornylfluorid zwei weitere Fluorverbindungen, die als Epibornylfluoride angesprochen werden. Im Vergleich zum Camphen erfolgt die Addition von Fluorwasserstoff an Bornylen langsamer. Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Bornylen wird beschrieben.

Nachdem die Addition von wasserfreiem Fluorwasserstoff an Camphen (V) in glatter Reaktion zu Camphen-hydrofluorid (II) und Isobornylfluorid (III) geführt hatte^{2,3)}, wurde die Addition von Fluorwasserstoff an Bornylen (I) untersucht.

Die Addition von Halogenwasserstoffsäuren an Bornylen ist nur wenig bearbeitet worden, und die Literaturangaben sind widersprechend. G. WAGNER und W. BRYKNER⁴⁾ erhielten bei der Addition von Chlorwasserstoff an Bornylen ein Bornylen-hydrochlorid vom Schmp. 138°, das als 3-Chlor-camphan angesprochen wurde, da es bei der Chlorwasserstoffabspaltung Isotricyclen ergab. O. ACHMATOWICZ⁵⁾ fand dagegen bei der Addition von Halogenwasserstoff 2-Halogen-camphan-Derivate.

Bornylen wurde zuerst aus Bornylchlorid durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit Natriumamylat im Bombenrohr nach H. MEERWEIN und J. JOUSSEN⁶⁾ dargestellt. Das so erhaltene Bornylen aus verschiedenen Ansätzen enthielt, wie das Gaschromatogramm zeigte, noch zwischen 10 und 20% Camphen. Dessen Abtrennung durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd⁷⁾ erwies sich als sehr verlustreich. Die Umsetzung größerer Mengen Bornylchlorid mit Natriumamylat im Autoklaven ergab kein einheitliches Reaktionsprodukt. Neben 50% Bornylen entsteht 10% Camphen sowie 40% Camphan, wie durch Gaschromatographie und Hydrierzahl gezeigt werden konnte. Bei der Suche nach einem einfachen Darstellungsverfahren für das Bornylen, das die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem leicht zugänglichen Bornylchlorid

1) IV. Mitteil.: M. HANACK und H. EGGENSBERGER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) M. HANACK und W. KEBERLE, Chem. Ber. 94, 62 [1961].

3) Die Konfigurationen der beiden Fluoride stehen nicht fest. Beim „Camphen-hydrofluorid“ kann es sich um das stereoisomere Methylcamphenilylfluorid, beim „Isobornylfluorid“ um das stereoisomere Bornylfluorid handeln. Beide Bezeichnungen wurden in Analogie zur Chlorwasserstoffaddition an Camphen gewählt, bei der sich Camphen-hydrochlorid und Isobornylchlorid bilden, vgl. H. MEERWEIN und K. VAN EMSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1815 [1920]; ebenda 55, 2500 [1922].

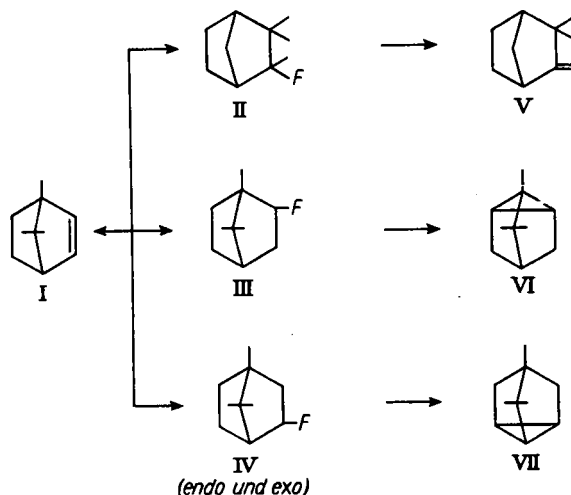
4) J. russ. physik.-chem. Ges. 35, 535 [1903].

5) Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 8, 55 [1928]; C. 1928 II, 443.

6) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2529 [1922].

7) Vgl. G. G. HENDERSON und W. CAW, J. chem. Soc. [London] 101, 1416 [1912].

ohne Verwendung eines Autoklaven möglich machen sollte, wurden verschiedene Alkoholate höher siedender Alkohole verwendet. Als besonders geeignet erwies sich das Natriumalkoholat des 1-Butyl-cyclohexanols-(2). Das Bornylchlorid wurde in dem auf 140° erhitzten Alkoholat gelöst und das Bornylen aus der Reaktionsmischung direkt abdestilliert. Das erhaltene Bornylen enthielt nur noch 1–3% Camphen (V) und 0.5–1% Tricyclen (VI).



Die Addition von Fluorwasserstoff an Bornylen (I) erfolgte weniger leicht als die Addition von Fluorwasserstoff an Camphen (V)²⁾. Eine vollständige Umsetzung war nur bei einem Überschuß von Fluorwasserstoff und bei Temperaturen um 0° zu erzielen. Bei –70° setzte sich nur wenig um, die Hauptmenge Bornylen blieb unverändert. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen trat nur in geringem Maße Polymerisation ein. Gewonnen wurden vier Fluoride, und zwar das bei der Addition von Fluorwasserstoff an Camphen schon erhaltene Camphen-hydrofluorid und das Isobornylfluorid^{2,3)}, sowie die stereoisomeren Epibornylfluoride (IV). Auf eine Reindarstellung der Epifluoride wurde wegen der Schwierigkeit der Trennung sowie ihrer Zersetzlichkeit zunächst verzichtet; sie wurden nur gaschromatographisch nachgewiesen. Bei Verwendung von Helium als Trägergas und Arbeiten unter 100° trat dabei keine Zersetzung ein. Die vier Fluoride ließen sich im Gaschromatographen gut trennen. Zwei der erhaltenen Banden waren mit denen von Camphen-hydrofluorid und Isobornylfluorid²⁾ identisch. Die beiden anderen mit einer geringeren Retentionszeit wurden den Epibornylfluoriden zugeordnet. Das Gemisch der Fluoride ist racemisiert, wie ein Versuch mit optisch aktivem Bornylen zeigte.

Die Zuordnung geschah auf Grund folgender Ergebnisse: Die alkalische Abspaltung von Fluorwasserstoff aus dem Gemisch der vier Fluoride ergab neben Camphen und Bornylen auch das Isotricyclen (VII), das sich nur aus den Epibornylfluoriden bilden kann⁴⁾. Andererseits konnten bei der Öffnung des Dreiringes im Isotricyclen mit Fluorwasserstoff zwei Fluoride erhalten werden¹⁾, die mit den hier gewonnenen

identisch waren. Bei der Abspaltung von Fluorwasserstoff wurde dabei nur Isotriacyclen zurückgewonnen¹⁾.

Die Addition von Fluorwasserstoff erfolgte in Petroläther als Lösungsmittel. Die beiden Epibornylfluoride entstanden in etwa gleichen Mengen. Isobornylfluorid bildete sich etwas mehr als Camphen-hydrofluorid. Bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel wurde etwas mehr Camphen-hydrofluorid als Isobornylfluorid gefunden.

Es wurde stets mit einem Überschuß von Fluorwasserstoff gearbeitet, um möglichst weitgehende Umsetzung zu erzielen. Neben den Fluoriden wurden dabei eine Reihe von Kohlenwasserstoffen gefunden, die aus den Fluoriden durch Abspaltung von Fluorwasserstoff infolge des Säureüberschusses entstanden waren. Es waren dies neben Bornylen und Camphen besonders das aus den Epifluoriden gebildete Isotriacyclen sowie in geringer Menge zwei unbekannte Kohlenwasserstoffe (in der Tabelle (s. S. 194) mit A und B bezeichnet).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für eine Sachbeihilfe gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von Bornylen (I)

a) *Bornylchlorid*: Technisches α -Pinen wurde 4 Stdn. über Natrium unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. 1000 g so gereinigtes α -Pinen wurden mit 300 ccm trockenem n-Heptan versetzt. Unter guter Kühlung (Eis-Kochsalzmischung) wurde ein starker *Chlorwasserstoff*-Strom eingeleitet. Die Temperatur soll dabei 0° nicht übersteigen. Nach 3 bis 4 Stdn. war ein hellgelber Brei von Bornylchlorid entstanden, der scharf abgesaugt und zweimal mit wenig auf -60° gekühltem n-Heptan gewaschen wurde. Ausb. 1026 g (81% d. Th.), Schmp. 120–121°. Wie die gaschromatographische Analyse zeigte, enthielt das Bornylchlorid noch etwa 3% Isobornylchlorid.

b) *Bornylen*: In 400 g *1-Butyl-cyclohexanol*-(2) wurden unter Rückfluß 24 g Natrium gelöst, wobei eine trübe Lösung entstand. Man ließ auf etwa 130–140° abkühlen, dann wurden 172 g *Bornylchlorid* dazugegeben und umgeschüttelt. Der Rückflußkühler des Kolbens wurde durch eine 40 cm lange Vigreux-Kolonnen ersetzt und die Temperatur so weit gesteigert, bis das Bornylen über die Kolonne in einen Schwertkolben abdestillierte. Nach einem kleinen Vorlauf von n-Heptan ging die Hauptmenge bei 150–151° über. Ein geringer Nachlauf von Camphen (Sdp. 165–170°) wurde verworfen. Ausb. 132 g (97% d. Th.), Schmp. 112–112.5°. Im Gaschromatogramm wurden außer Bornylen bei verschiedenen Ansätzen nur 1–3% Camphen und 0.5–1% Tricyclen gefunden. Die letzten Reste Camphen lassen sich durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd entfernen.

2. Addition von Fluorwasserstoff an Bornylen (s. die tabellarische Übersicht auf S. 194)

Bei allen Ansätzen wurden 13.6 g (0.1 Mol) Bornylen in 120 ccm des Lösungsmittels gelöst und die angegebene Menge wasserfreien Fluorwasserstoffs bei der betreffenden Temperatur unter Rühren tropfenweise zugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eiswasser gegeben, mit Wasser und zweimal mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat, dem etwas Natriumhydrogencarbonat zugesetzt worden war, scharf getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde eine halbkristalline Substanz erhalten. Die Ausbeuten lagen zwischen 70 und 80%. Die immer zu etwa 10% gebildeten Polymerisate waren in Petroläther und Chloroform nicht löslich und konnten leicht abgetrennt werden.

Die Reaktionsprodukte wurden, mit Ausnahme von Ansatz Nr. 6, in wenig Petroläther wieder gelöst und gaschromatographisch analysiert. Ansatz Nr. 6 wurde in Chloroformlösung direkt analysiert. Verwendet wurde der Gaschromatograph Perkin-Elmer 116, 4m K + K-Kolonne, Temperatur 100°, mit Helium als Trägergas. Die Identifizierung der Banden erfolgte, von den Epibornylfluoriden abgesehen, durch Vergleich mit authentischen Proben. Alle angegebenen Verbindungen ließen sich glatt trennen.

Übersicht der Umsetzungen von Bornylen mit Fluorwasserstoff, prozentuale Aufteilung der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionstemperatur betrug -5°, bei Versuch Nr. 5 -70°, als Lösungsmittel diente Petroläther (Sdp. 30-50°), bei Versuch Nr. 6 Chloroform

Nr.	1	2	3	4	5*)	6**)	7***)
Molverhältnis							
Bornylen: Fluorwasserstoff	1:1.5	1:1.5	1:1.5	1:1.5	1:4	1:3	1:2
Reaktionsdauer in Min.	35	90	165	225	120	360	120
Kohlenwasserstoff A	2.7	2.5	2.9	2.6	—	—	8.5
Bornylen	16.6	4.6	1.7	0.5	sehr viel	—	2.7
Isotricyclen	9.3	9.0	8.6	9.0	wenig	—	1.5
Kohlenwasserstoff B	—	1.1	1.4	1.5	—	—	—
Camphen	—	1.3	1.5	2.1	—	—	1.5
Epibornylfluoride 1 und 2	16.8	19.9	19.1	21.4	16.7	20.0	26.0
	15.0	17.2	17.1	18.6	18.1	16.3	22.3
Isobornylfluorid	21.7	23.0	27.6	23.8	27.7	30.6	21.8
Camphen-hydrofluorid	18.8	19.4	19.1	20.7	52.3	33.1	15.8

*) Die Hauptmenge Bornylen wurde neben wenig Isotricyclen unverändert wieder gewonnen. Die angegebenen Prozentzahlen für die Fluoride sind auf 100% bezogen.

***) Die gebildeten Kohlenwasserstoffe wurden im Gaschromatogramm durch Chloroform verdeckt. Die angegebenen Prozentzahlen für die Fluoride sind auf 100% bezogen.

****) Verwendet wurde ein Bornylen mit $[\alpha]_D^{20}$: +9.7° (in Benzol). Das erhaltene Reaktionsgemisch war optisch inaktiv.

3. Abspaltung von Fluorwasserstoff

In das aus 2 g Natrium und 40 g 1-Butyl-cyclohexanol-(2) bereitete und auf 120° erhitzte Alkoholat wurden 9 g des Reaktionsproduktes aus Ansatz Nr. 4 eingetragen. 30 Min. wurde unter Rückfluß erhitzt und die Kohlenwasserstoffe über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Gewonnen wurden 5.6 g (71% d. Th.). Die Zusammensetzung wurde gaschromatographisch bestimmt. Entstanden waren: Kohlenwasserstoff A: 14.6%, Bornylen und Tricyclen: 37.7%⁸⁾, Isotricyclen: 11.7%, Kohlenwasserstoff B: 6.3%, Camphen: 27.6% sowie 2.4% unverändertes Epibornylfluorid.

⁸⁾ Die Trennung von Bornylen und Tricyclen war nicht vollständig. Sie wurden deshalb zusammen bestimmt.