

CAMPHENHYDROCHLORID, METHYLCAMPHENILYL-CHLORID,
ISOBORNYLCHLORID UND IHRE METHANOLYSE

Vorläufige Mitteilung

WALTER HÜCKEL und M. HEINZEL

Pharmazeutisch-chemisches Institut Universität TÜBINGEN

(Received 15 June 1964)

Das bisher unbekannte Methylcamphenilylchlorid, Schmp. 128° (optisch inaktiv), entsteht aus Camphenhydrochlorid, Schmp. 125°, in Petroläther mit einer Spur reinen Phosphor-pentachlorids bei 0° während 14 Tagen; es hält sich unverändert über Ätzkali bei -15°. Es ist durch seine Reaktionsgeschwindigkeit mit ⁿ/5-Natriummethylat charakterisiert. Diese ist bei 0° etwas niedriger als diejenige des Camphenhydrochlorids bei -10° und ein wenig höher als die des Isobornylchlorids (Schmp. 156°) bei +50°:

Camphenhydrochlorid	$k_{-10^{\circ}} = 2,09 \pm 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ Mol sec}^{-1}$
Methylcamphenilylchlorid	$k_{0^{\circ}} = 1,82 \pm 0,20 \cdot 10^{-4} \text{ Mol sec}^{-1}$
Isobornylchlorid	$k_{50^{\circ}} = 1,51 \pm 0,13 \cdot 10^{-4} \text{ Mol sec}^{-1}$

Die Reaktion führt bei diesen Temperaturen während der 10fachen Halbwertszeiten zwar zu denselben Reaktionsprodukten, aber in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen. Das gleiche gilt für die Methanolyse bei Gegenwart von Calciumcarbonat oder Pyridin. Es sind dies: Camphenhydrat-methyläther (I), Methylcamphenilylmethyläther (II), Isobornylmethyläther (III), Camphen (IV), Tricyclen (V) und

Bornylen (VI). VI wird jedoch nur bei der Reaktion mit ⁿ/5-Methylat spurenweise aus Methylcamphenilylchlorid und Isobornylchlorid gebildet, V entsteht nicht aus Camphenhydrochlorid. Bornylmethyläther tritt in keinem Falle auf. Die durch Planimetrieren der Gaschromatogramme (also ohne Rücksicht auf Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit) mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ ermittelten Mengenverhältnisse sind nach den Ergebnissen von je 2 übereinstimmenden Parallelversuchen folgende:

Reaktion mit ⁿ /5-Methylat (500 ccn auf 17,3 g Chlorid)	(I+II +III)	(IV+V +VI)	I	II	III	IV	V	VI
Camphenhydrochlorid	60	40	6	54	Spur	40	-	-
Methylcamphenilylchlorid	10	90	Spur	10	Spur	85	5	Spur
Isobornylchlorid	25	75	1	24	Spur	71	5	Spur
Reaktion mit CH ₃ OH + CaCO ₃								
Camphenhydrochlorid	30	70	21	9	Spur	70	Spur	-
Methylcamphenilylchlorid	41	59	15	25	1	59	Spur	-
Isobornylchlorid	55	45	3	50	2	45	-	-
Reaktion mit CH ₃ OH + Pyridin (2 Mol auf 1 Mol Chlorid)								
Camphenhydrochlorid	50	50	20	30	Spur	50	-	-
Methylcamphenilylchlorid	30	70	12	17	1	65	5	-
Isobornylchlorid	20	80	3	15	2	75	10	-

Die Verhältnisse der Äther (I+II+III) zueinander wurden bei 130^o und 4,2 Atm. H₂, die der Kohlenwasserstoffe bei 100^o und 1,4 Atm. H₂ an einer 4 m - Carbowax-Säule im BECKMAN GC2

ermittelt. Retentionszeiten (Min.) I 4 II 9,5 III 6
Bornyl 7,5 IV 10,5 V 12 VI 16,5.

Die charakteristischen I.R.-Banden sind (in cm^{-1}):

Methyläther	C	O	I 1088	II 1098	III 1117	Bornyl 1094
entspr.Chlorid	C	Cl	775	772	798	793

Bemerkenswert ist vor allem der hohe Gehalt der mit Methylat erhaltenen Ätherfraktionen an Methylcamphenilyl-äther. Dieser Äther wird auch überwiegend aus Isobornylchlorid durch Methanolyse bei Anwesenheit von Calciumcarbonat gebildet. Bei letzterer Reaktion überwiegt der Camphenhydratmethyläther nur im Falle des Camphenhydrochlorids; dieses reagiert dabei vorzugsweise unter Erhaltung der Konfiguration wie das Methylcamphenilylchlorid. Dagegen bleibt bei der Umsetzung mit Methylat nur für letzteres die Konfiguration, und zwar quantitativ, erhalten, während sie für das Camphenhydrochlorid dort unter ganz überwiegender Konfigurationsumkehrung vor sich geht. Die Menge des Isobornylmethyläthers bleibt in allen Fällen sehr gering.

Beim Kohlenwasserstoff fällt dessen große Menge bei der Methanolyse des Isobornylchlorids in Gegenwart von Pyridin mit einem 12% betragenden Gehalt an Tricyclen auf.

Im einzelnen harren die Versuchsergebnisse, die durch Versuche mit optisch aktiven Verbindungen auch auf eine eventuelle Beziehung zu einer Racemisierung ergänzt werden sollen, noch der Deutung. Ein wichtiges Ergebnis steht schon jetzt fest: Ein gemeinsames Kation kann nicht Zwischenstufe der Umsetzungen sein.