

Benzol vom Schmp. 150—151°, löslich in kaltem Benzol und Aceton, dagegen in Äthyl- und Methylalkohol erst beim Kochen, schwer in Äther. Es zeigt tief orangerote Halochromie, verd. Mineralsäuren lösen es farblos.

0.1315 g Sbst.: 0.3354 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{19}H_{18}ONCl$ . Ber. C 73.10, H 5.7.  
 Gef. » 73.40, » 5.7.

$\alpha$ -[*p*-Dimethylamino-benzal]- $\alpha'$ -piperonal- $\alpha$ -chlor-aceton,  
 $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:CCl.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2$ ,

entsteht in gleicher Weise aus 1 g [*p*-Dimethylamino-benzal]-chlor-aceton, 0.5 g Piperonal, 20 ccm Alkohol und 5 ccm 30-proz. Natronlauge als orangeroter Niederschlag, der, aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, ebenso gefärbte Blättchen vom Schmp. 186.5° liefert. Leicht löslich in siedendem Aceton und Benzol, schwer in siedendem Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer in heißem Äther. Mit konz. Schwefelsäure zeigt es eine tief dunkelviolette Halochromie, verdünnte Mineralsäuren lösen es farblos.

0.1645 g Sbst.: 0.4028 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{20}H_{18}O_3NCl$ . Ber. C 67.5, H 5.1.  
 Gef. » 67.2, » 5.2.

Stuttgart, Juni 1922, Laboratorium für organ. u. pharm. Chemie, Techn. Hochschule.

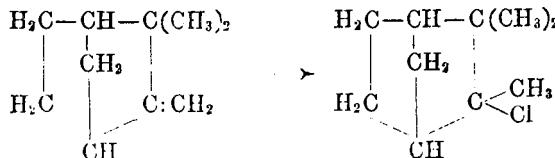
**277. Hans Meerwein und Konrad van Emster: Über die Gleichgewichts-Isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat.**

(Mitbearbeitet von Jacob Joussen.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. Juni 1922.)

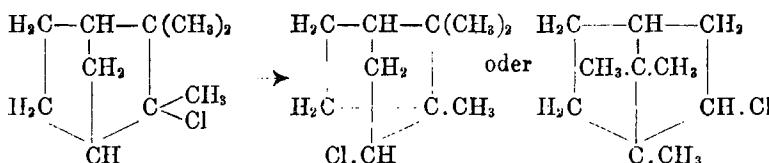
Vor einiger Zeit konnten wir zeigen<sup>1)</sup>, daß bei der vorsichtigen Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Camphen zunächst das wahre HCl-Anlagerungsprodukt, das tertiäre, bisher unbekannte Camphen-chlorhydrat entsteht:



<sup>1)</sup> B. 53, 1815 [1920].

Dasselbe ist vor seinen Isomeren, dem Bornylchlorid<sup>1)</sup> und Isobornylchlorid, ausgezeichnet durch die außerordentliche Beweglichkeit des Chloratoms, das bei der Behandlung mit Wasser oder Alkohol schon in der Kälte in kurzer Zeit quantitativ eliminiert wird.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Camphen-chlorhydrats ist die, daß es unter verschiedenen Bedingungen, langsam schon beim Aufbewahren<sup>2)</sup>, rasch beim Erhitzen für sich oder in Berührung mit Säuren in das sekundäre Isobornylchlorid vom Schmp. 161.5° umgelagert wird:



Gewisse Beobachtungen deuteten darauf hin, daß die Umlagerung beim Erhitzen nie ganz vollständig verläuft, daß sich vielmehr zwischen den beiden isomeren Chloriden im Schmelzfluß oder in Lösung ein Gleichgewichtszustand, ähnlich wie zwischen Keto-Enol-Tautomeren, einstellt; wir haben hierauf die auffallenden, bei dem wechselseitigen Übergang zwischen Isoborneol und Camphen sich abspielenden Umlagerungen zurückgeführt.

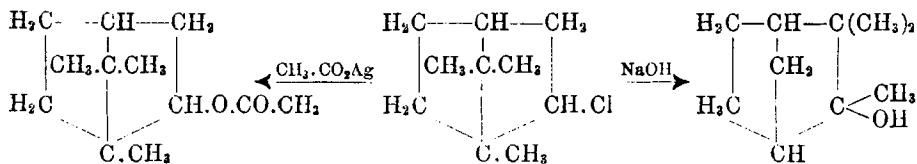
In der Tat verhalten sich Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat wie typische tautomere Substanzen. So liefert Isobornylchlorid bei der Behandlung mit Silberacetat das Acetat des sekundären Isoborneols<sup>3</sup>), beim Digerieren mit Natronlauge oder Kalkmilch dagegen das tertiäre Camphen-hydrat<sup>4</sup>:

<sup>1)</sup> Nachdem jetzt das primäre Salzsäure-Anlagerungsprodukt an Pinen, das wahre Pinen-chlorhydrat bekannt geworden ist (s. unten), möchte ich zur Vermeidung von Mißverständnissen vorschlagen, diesen Namen in Zukunft nur für diese Verbindung zu gebrauchen. Die bisher Pinen-chlorhydrat benannte Verbindung vom Schmp. 127—128° ist das dem Borneol entsprechende Chlorid. Ich bezeichne es in Folgendem daher stets als Bornylchlorid. Dessen stereoisomere Form vom Schmp. 161.5° ist das Isobornylchlorid, das primäre Anlagerungsprodukt von Salzsäure an Camphen vom Schmp. ca. 125—127°, ausgezeichnet durch die Beweglichkeit seines Chloratoms, das Camphen-chlorhydrat.

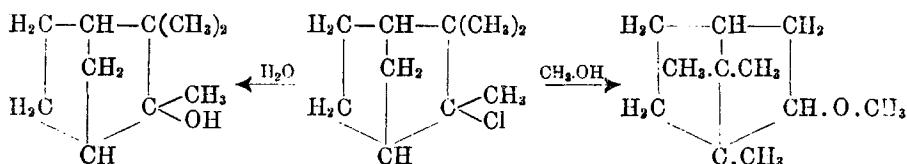
2) Ganz reine Präparate halten sich, im Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt, lange Zeit nahezu unverändert.

<sup>3)</sup> Kachler und Spitzer, A. 200, 351 [1879].

<sup>4)</sup> Aschan, A. 383, 17 (1911).

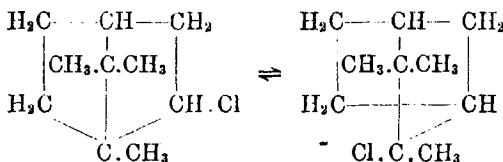


Camphen-chlorhydrat geht bei der Berührung mit Wasser in das *tertiäre* Camphen-hydrat über<sup>1)</sup>, bei längerer Einwirkung von Methylalkohol entsteht dagegen Isobornyl-methyl-äther<sup>2)</sup>:



Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat liefern also zwei durchaus voneinander abweichende Reihen von Derivaten, welche zwei verschiedenen Stammkörpern entsprechen.

Um das Bestehen einer Gleichgewichts-Isomerie zwischen Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat



mit Sicherheit zu beweisen, haben wir die Umlagerung beider Verbindungen ineinander einer eingehenden kinetischen Untersuchung unterzogen.

### 1. Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid.

Wie bei der Untersuchung der Erscheinungen der Keto-Enol-Tautomerie war auch in diesem Falle die Auffindung einer genauen analytischen Bestimmungsmethode für die beiden isomeren Chloride die Voraussetzung. Dieselbe gründet sich, wie wir bereits in unserer ersten Abhandlung mitteilten, darauf, daß das Camphen-chlorhydrat durch verd. alkoholische Lauge bei Zimmertemperatur innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. quantitativ entchlort wird, während das Isobornylchlorid unter diesen Bedingungen praktisch unverändert bleibt. Durch einige Abänderungen, über die im experimentellen Teil eingehend berichtet

<sup>1)</sup> Meerwein und van Emster, B. 53, 1822 [1920].

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Beobachtung.

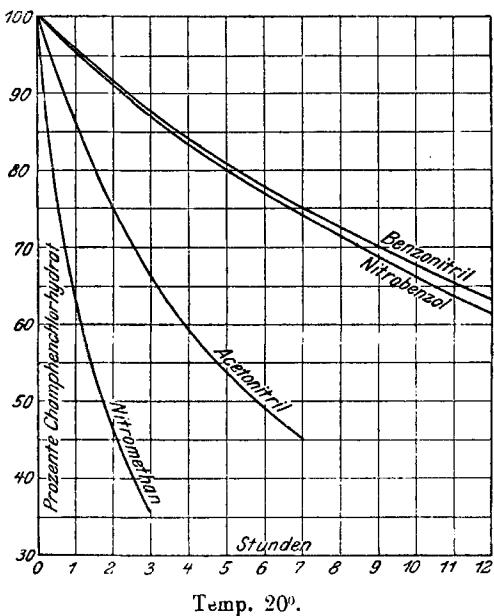
wird, haben wir diese Bestimmungsmethode noch zu verbessern vermocht, so daß sie allen Anforderungen gerecht wird. Nur auf eine wichtige Erscheinung sei hier schon hingewiesen. Das Camphen-chlorhydrat dissoziiert, wie wir fanden, in Lösung schon bei Zimmertemperatur mehr oder weniger weitgehend bis zu einem Gleichgewichtszustand in Camphen und Salzsäure. Das Gleichgewicht ist abhängig vom Lösungsmittel, von der Konzentration und der Temperatur, die Geschwindigkeit, mit der es sich einstellt, außerdem von katalytischen Einflüssen. Da nun die Umlagerung der Chloride ineinander, wie weiter unten gezeigt wird, durch Salzsäure katalytisch beschleunigt wird, war es, um diesem Einfluß Rechnung tragen zu können, erforderlich, eine exakte Methode zu finden, die freie Salzsäure neben dem leicht zersetzbaren Camphen-chlorhydrat zu bestimmen. Diese auf den ersten Blick recht schwierige Aufgabe hat sich in einfachster Weise lösen lassen auf Grund der Beobachtung, daß die Zersetzung des Camphen-chlorhydrats durch Natriumäthylat-Lösung in Gegenwart von viel Äther außerordentlich langsam verläuft, so daß man unter diesen Bedingungen die freie Säure unter Verwendung des äther-löslichen Jod-eosins als Indicator mit größter Genauigkeit bestimmen kann.

Da eine wechselseitige Umlagerung der beiden isomeren Chloride ineinander, d. h. die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes nur im Schmelzfluß oder in Lösung zu erwarten ist, hohe Temperaturen aber bei der Zersetzung der Chloride vermieden werden müssen, so konnte eine genaue kinetische Untersuchung des Umlagerungsvorganges nur erfolgen auf Grund der Beobachtung, daß die Umwandlung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid in Lösung schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit erheblicher, teilweise geradezu verblüffender Geschwindigkeit erfolgt.

Die beiden folgenden Kurventafeln enthalten die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen der Umlagerung von Camphen-chlorhydrat in Isobornylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° bzw. 40°. Die Konzentrationen sind in allen Fällen die gleichen (10%); nur beim Nitro-methan mußte wegen der geringen Löslichkeit des Camphen-chlorhydrats eine niedrigere Konzentration (5%) gewählt werden<sup>1)</sup>.

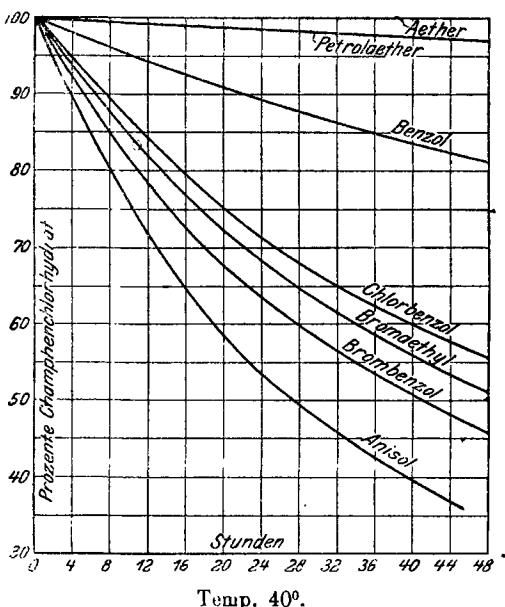
<sup>1)</sup> Da die Umlagerung eine monomolekulare Reaktion darstellt, spielt die Anfangskonzentration für die Geschwindigkeit der Umlagerung keine Rolle. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Konzentrationen nicht so hoch sind, daß das Lösungsmittel seinen spezifischen Charakter verändert.

Tafel I.



Temp. 20°.

Tafel II.



Temp. 40°.

Wie man erkennt, sind die Geschwindigkeitsunterschiede der Umlagerung in den verschiedenen Lösungsmitteln ganz enorm. Während in Nitro-methan bei 20° innerhalb 1 1/2 Std. 50% des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid umgewandelt sind, ist in ätherischer Lösung selbst nach Wochen keine Änderung in der Zusammensetzung des Präparats bemerkbar. Äther wirkt also geradezu als Konservierungsmittel für das Camphen-chlorhydrat; damit findet die beobachtete günstige Wirkung des Äthers bei der Darstellung des Camphen-chlorhydrats ihre theoretische Begründung.

Nicht aufgenommen sind in obige Tabelle zwei Lösungsmittel, in denen die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid so rasch vor sich geht, daß eine exakte Messung nicht möglich war: das flüssige Schwefeldioxyd und das Kresol. In Schwefeldioxyd ist die Umlagerung bei -15° schon nach 10 Min. vollständig, in Kresol ist sie überhaupt nicht mehr bestimmbar. Sobald das Camphen-chlorhydrat im Kresol gelöst ist, was etwa 2-3 Min. dauert, ist es vollständig in Isobornylchlorid umgewandelt.

Die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid ist eine monomolekulare Reaktion. Für sie gilt die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

worin a die Anfangs-Konzentration des Camphen-chlorhydrats, x die in der Zeit t umgelagerte Menge Camphen-chlorhydrat bezeichnet. Als Beispiele seien die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen in Chlor-benzol, Anisol und Bromäthyl bei 40° mitgeteilt, in denen die Geschwindigkeitskonstante k nach obiger Gleichung berechnet wurde. Alle weiteren Messungen finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

*Lösungsmittel Chlor-benzol  
(Temperatur 40°).*

t in Std.	Proz. Camphen- chlorhydrat	k
0	100	—
5 1/2	93.62	0.0120
15 1/2	80.70	138
20	75.24	136
29	68.36	131
45 1/2	56.99	124
68 1/2	46.12	113
94 1/2	37.53	104
Mittel		0.0123

*Lösungsmittel Anisol  
(Temperatur 40°).*

t in Std.	Proz. Camphen- chlorhydrat	k
0	100	—
4	92.30	0.0200
7	82.82	270
15	66.63	271
22	55.51	267
28	49.48	252
45.5	35.89	225
Mittel		0.0247

*Lösungsmittel Bromäthyl*  
(Temperatur 40°).

t in Stdn.	Proz. Camphen- chlorhydrat	k
0	100	—
7	89.78	0.0154
15	77.43	170
22	70.40	159
31	62.34	153
55	46.99	137
70.5	42.46	121
Mittel		0.0149

Die Konstanz der K-Werte ist also eine befriedigende. Die Ergebnisse sind bei sorgfältiger Reinigung der Lösungsmittel und peinlicher Fernhaltung aller katalytischen Verunreinigungen innerhalb zulässiger Grenzen reproduzierbar.

Es folgt aus diesem Ergebnis, daß die Umlagerung von Camphen-chlorhydrat in Isobornylchlorid eine wahre intramolekulare Atomverschiebung darstellt und nicht auf eine aufeinanderfolgende Abspaltung und Wiederanlagerung von Salzsäure zurückgeführt werden kann. Diese Schlußfolgerung findet durch die weiteren, im Laufe dieser Arbeit mitgeteilten Beobachtungen ihre volle Bestätigung.

Die oben wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten zeigen durchweg eine sinkende Tendenz. Dieselbe ist in anderen Lösungsmitteln, namentlich bei stark abnehmender Camphen-chlorhydrat-Konzentration noch augenfälliger. Der Grund für diese Erscheinung liegt zum Teil darin, daß das Camphen-chlorhydrat in Lösung, wie schon oben erwähnt, teilweise in Camphen und Salzsäure dissoziiert, welch letztere die Umlagerung katalytisch beschleunigt. Mit abnehmender Camphen-chlorhydrat-Konzentration nimmt der Prozentgehalt an freier Salzsäure ab, die Katalysator-Konzentration wird daher geringer und damit die Umlagerungsgeschwindigkeit kleiner<sup>1)</sup>). Daß trotzdem kein direkter Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Umla-

<sup>1)</sup> Eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieser Erscheinung ist die, daß das Camphen-chlorhydrat gewisse Mengen des stereoisomeren, bisher unbekannten Methyl-camphenilylchlorids enthält, das in Analogie mit den stereoisomeren sekundären Chloriden, dem Isobornylchlorid und Bornylchlorid, voraussichtlich eine geringere Ionisationsfähigkeit und demzufolge kleinere Umlagerungsgeschwindigkeit besitzen wird (s. weiter unten). Ähnlichen Erscheinungen sind wir auch beim tertiären Pinen-chlorhydrat (s. unten) begegnet. Eine Prüfung dieser Annahme wird sich vielleicht durch einen Vergleich des aus Triacylen und Camphen entstehenden Camphen-chlorhydrats ermöglichen lassen.

gerungsgeschwindigkeit besteht, erkennt man ohne weiteres daran, daß gerade in Äther, wo die Dissoziation am größten ist — in 10-proz. Lösung bei 50° ca. 40% — die Umlagerungsgeschwindigkeit am kleinsten ist.

Sucht man nach einem Zusammenhang zwischen der Natur des Lösungsmittels und ihrem Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit, so fällt bei der Betrachtung der auf Tafel I und II wiedergegebenen Kurvenbilder sofort auf, daß die Umlagerungsgeschwindigkeiten am größten sind in den stark ionisierenden Lösungsmitteln (Nitro-methan, Acetonitril), am kleinsten dagegen in den nicht ionisierenden (Benzol, Äther, Petroläther). Um diese Parallelen noch deutlicher hervortreten zu lassen, sind in folgender Tabelle die Umlagerungsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln mit deren Dielektrizitätskonstanten zusammengestellt.

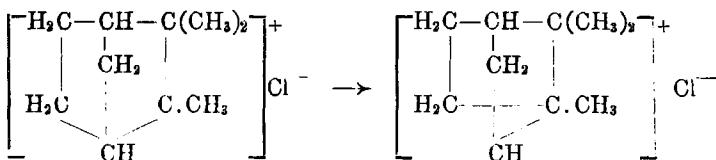
Lösungsmittel	Temp.	k	$D_E^1)$ $20^\circ \lambda = \infty$
Kresol . . . . .	—	sehr groß	9.70 (?)
Schwefeldioxyd . .	—	» »	14.0 (?)
Nitro-methan . . .	20°	0.378	40.4
Acetonitril . . .	»	0.124	36.4
Nitro-benzol . . .	»	0.0397	34.0
Benzonitril . . .	»	0.0396	26.0
Anisol . . . . .	40°	0.0247	4.35 (?)
Brom-benzol . . .	»	0.0184	9.82
Bromäthyl . . .	»	0.0149	9.70
Chlor-benzol . . .	»	0.0123	5.57
Benzol . . . . .	»	0.00396	2.25
Petroläther . . .	»	0.000617	1.80
Äther . . . . .	»	sehr klein	4.63 (?)

Hinzugefügt sei noch, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats in den verschiedenen Alkoholen mit wachsendem Molekulargewicht derselben, d. h. in gleichem Sinne wie die Dielektrizitätskonstanten abnimmt. Da aber das Camphen-chlorhydrat durch Alkohole weitgehend bis zu einem Gleichgewichtszustand zersetzt wird, sind die erhaltenen Resultate mit den obigen nicht ohne weiteres vergleichbar. Über diese Ergebnisse wird in einer demnächst erscheinenden Abhandlung im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Anlagerung von Alkoholen an Camphen berichtet werden.

Es besteht also offenbar ein inniger Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel und ihrem Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-

<sup>1)</sup> Nach Walden, Ph. Ch. 70, 569 [1910].

chlorhydrats in Isobornylchlorid. Dieser Zusammenhang kann nicht anders gedeutet werden, als daß die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats abhängig ist von dem Grade seiner elektrolytischen Dissoziation, daß also die Umlagerung nur nach vorauftretender Ionisation erfolgt. Der Übergang des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid besteht also in Wirklichkeit nicht in einer Wanderung des Chloratoms, sondern in einer Umgruppierung des Kations, wie es durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht wird:



Hierbei geht das stärker ionisierte Camphen-chlorhydrat in das weniger stark ionisierte Isobornylchlorid über. Leider ist es einstweilen nicht möglich, die Ionisierungsfähigkeit des Camphen-chlorhydrats durch Leitfähigkeitsmessungen direkt zu beweisen, da in den stark ionisierenden Lösungsmitteln, welche hierfür allein in Frage kommen, die Umlagerungsgeschwindigkeit in Isobornylchlorid zu groß ist.

Aus der oben wiedergegebenen Gegenüberstellung der Umlagerungsgeschwindigkeiten und der Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Lösungsmittel ist jedoch ersichtlich, daß eine vollkommene Parallelie zwischen beiden Konstanten nicht besteht. Ganz abweichend verhalten sich Kresol, Schwefeldioxyd und Anisol, in denen die Umlagerungsgeschwindigkeit weit größer ist, als sich auf Grund ihrer Dielektrizitätskonstanten erwarten ließ, sowie der Äther, in dem umgekehrt, obwohl er eine nahezu ebenso große Dielektrizitätskonstante besitzt wie das Chlor-benzol, die Umlagerungsgeschwindigkeit außerordentlich klein ist.

Von diesen Lösungsmitteln sind Kresol und Schwefeldioxyd durch die Untersuchungen über das Triphenyl-chlor-methan bekannt wegen ihrer Fähigkeit zur Bildung von in diesem Falle intensiv farbigen Komplexen, während Äther auch hier den entgegengesetzten Effekt bewirkt, indem es die farbigen Lösungen des Triphenyl-chlor-methans entfärbt<sup>1)</sup>. Von den Phenol-äthern endlich ist durch die Untersuchungen von Schlenk<sup>2)</sup> und Pfeiffer<sup>3)</sup> über die Chinhydrond-Bildung bekannt geworden, daß sie sich hinsichtlich ihrer Fähigkeit

<sup>1)</sup> Hantzsch, B. 54, 2578 [1921].

<sup>2)</sup> A. 368, 278 [1909]. <sup>3)</sup> A. 404, 3 [1914].

zur Bildung von Komplexverbindungen den Phenolen qualitativ anschließen, wenn auch bei ihnen diese Fähigkeit viel weniger stark ausgeprägt ist.

Man wird daher annehmen dürfen, daß, ebenso wie das Triphenyl-chlor-methan, auch das Camphen-chlorhydrat mit Phenol und Schwefeldioxyd, und in geringem Grade auch mit Anisol, Komplexe bildet, und daß durch diese Komplexbildung die Beweglichkeit des Chloratoms gesteigert bzw. die Ionisation des Camphen-chlorhydrats vergrößert wird<sup>1)</sup>.

Der Einfluß der Komplexbildung auf die Ionisation und damit auf die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats läßt sich vortrefflich an den katalytischen Einflüssen verfolgen, denen diese Reaktion unterworfen ist. Als Katalysatoren wirken alle diejenigen Verbindungen, die mit Triphenyl-chlor-methan Doppelverbindungen bilden<sup>2)</sup>. Es sind dies die Halogenwasserstoffsäuren, sowie mit abnehmender Wirksamkeit die wasserfreien Chloride:  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $HgCl_2$  und  $SbCl_3$ ; dagegen sind  $PCl_5$  und  $SiCl_4$ , die keine Neigung zur Komplexbildung zeigen, wirkungslos.

Über die teilweise geradezu frappante Wirkung dieser Katalysatoren auf die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats geben die Kurventafeln auf S. 2510 ein Bild.

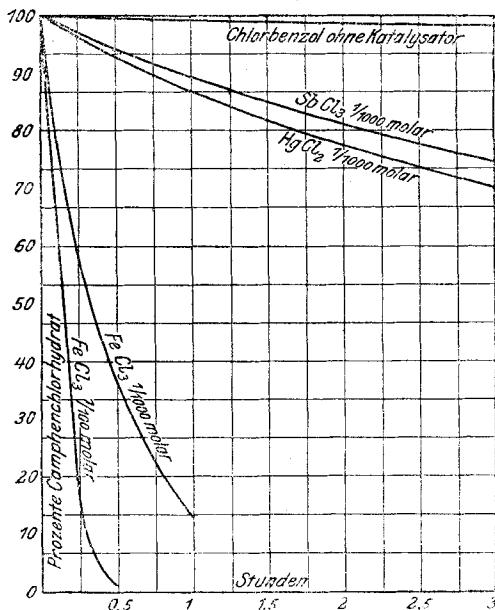
In Gegenwart von  $1/1000$  Mol.  $SbCl_5$  oder  $SnCl_4$  im Liter war die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats bereits nach 5 Min. vollständig. Genaue Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit konnten daher nicht ausgeführt werden. Die Reaktion verläuft auch in Gegenwart von Katalysatoren monomolekular. Die Konstanz der  $k$ -Werte ist sogar im allgemeinen besser, als bei den ohne Katalysatoren ausgeführten Versuchen, da die störende Nebenwirkung der abdissoziierenden Salzsäure durch die zugesetzten Katalysatoren gewissermaßen überdeckt wird. Die Katalysatorwirkung ist abhängig vom umgebenden Medium. Eingehende Untersuchungen über diesen Einfluß stehen noch aus, doch haben wir festgestellt, daß beispielsweise in ätherischer Lösung die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid durch  $1/5$ -n. Salzsäure nicht merklich beschleunigt wird.

Der im Vorhergehenden nachgewiesene Einfluß des Lösungsmittels auf den Ionisationsgrad des Camphen-chlorhydrats mußte sich auch

<sup>1)</sup> Über die Leitfähigkeit von Schwefeldioxyd-Lösungen des Triphenyl-chlor-methans und analoger Verbindungen s. Straus, J. pr. [2] 103, 1 [1921].

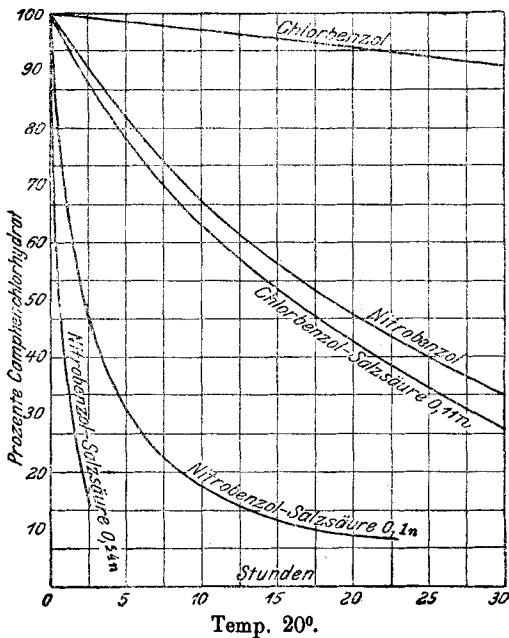
<sup>2)</sup> Literatur s. Schmidlin, Das Triphenyl-methyl, S. 111 ff.

Tafel III.

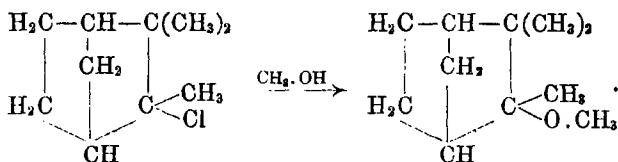


Lösungsmittel Chlor-benzol. Temp. 20°.  
Katalysator-Konzentration:  $1/1000$  Mol. im Liter.

Tafel IV.



bei anderen Reaktionen des Camphen-chlorhydrats wiederfinden, die man als Ionen-Reaktionen auffassen kann. Zu diesen gehört die Einwirkung von Methylalkohol auf Camphen-chlorhydrat, wobei, wie in einer demnächst erscheinenden Abhandlung gezeigt wird, primär der Methyläther des Camphen-hydrats entsteht:



Es handelt sich bei dieser Reaktion also um eine Alkoholyse des Camphen-chlorhydrats, ein direktes Seitenstück zur Umwandlung des Triphenyl-chlor-methans in die Äther des Triphenylcarbinols.

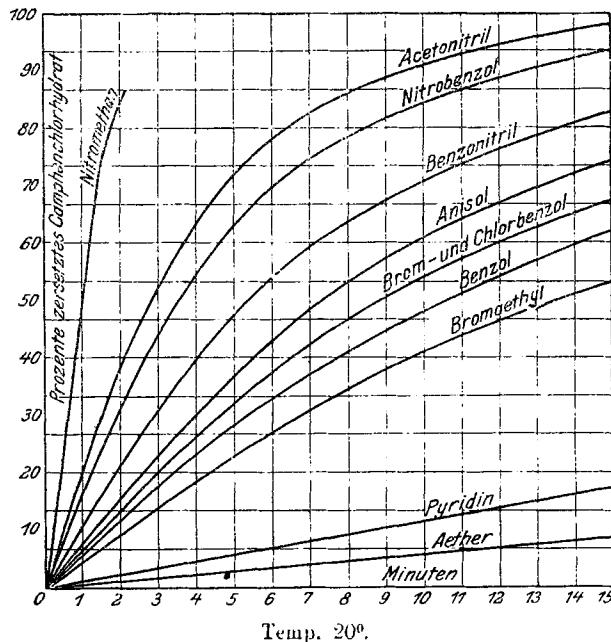
In der Tat ist der Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Alkoholyse des Camphen-chlorhydrats ein ganz ähnlicher, wie wir ihn bei der Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid festgestellt haben. Auch hier verläuft die Alkoholyse rasch in Gegenwart stark ionisierender Lösungsmittel, langsam dagegen in Gegenwart der nicht-ionisierenden. Die Tafel V auf S. 2512 gibt die Ergebnisse dieser Untersuchungen wieder. Zur Ausführung der Versuche lösten wir 0.5 g Camphen-chlorhydrat in 25 ccm des betreffenden Lösungsmittels, fügten 5 ccm Methylalkohol hinzu und bestimmten die Geschwindigkeit der Alkoholyse durch Titration der abgespaltenen Salzsäure.

Die Lösungsmittel ordnen sich demnach nahezu in der gleichen Reihenfolge, wie bei der Umlagerung des Camphen-chlorhydrats. Geringe Abweichungen sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß bei der Einwirkung von Alkohol auf das Camphen-chlorhydrat neben der normalen Alkoholyse, die zur Bildung von Camphen-hydrat-äthern führt, ein Zerfall des Chlorhydrats in Camphen und Salzsäure einherläuft, der wahrscheinlich anderen, bisher unbekannten Einflüssen unterliegt.

Auch bei dieser Reaktion fällt die enorm verzögernde Wirkung des Äthers auf, eine Beobachtung, der wir die oben mitgeteilte Bestimmung der freien Salzsäure neben Camphen-chlorhydrat verdanken. Es lag nahe, diese auffällige Zurückdrängung der Ionisation durch Äther auf die Bildung eines Oxoniumsalzes zurückzuführen. Aus diesem Grunde haben wir zum Vergleich den Einfluß des Pyridins ( $D_E = 12$ ) auf die Geschwindigkeit der Alkoholyse des Camphen-chlorhydrats festgestellt. Das Ergebnis entsprach nicht

ganz unseren Erwartungen, insofern als das Pyridin, wie aus Tafel V ersichtlich, zwar einen stark verzögernden, aber doch geringeren Einfluß ausübt, als der Äther. Die Ursache der spezifischen Wirkung des Äthers bleibt also noch aufzuklären.

Tafel V.

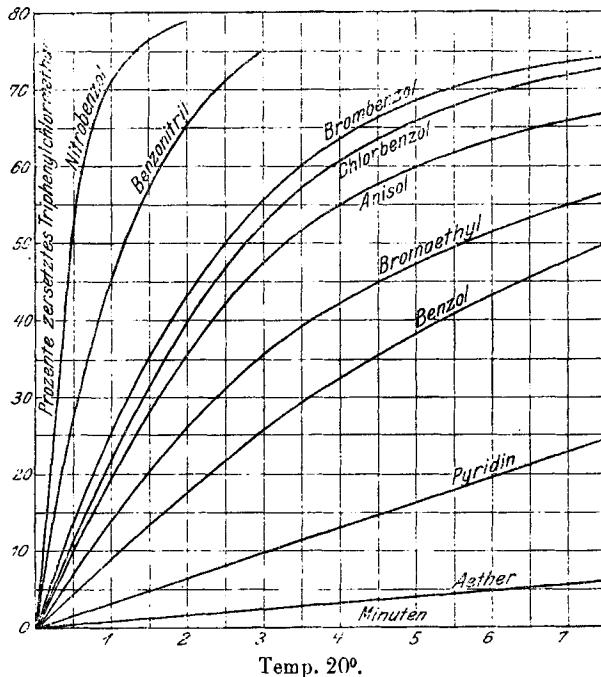


Um die bereits mehrfach betonte, weitgehende Analogie des Camphen-chlorhydrats mit dem Triphenyl-chlor-methan noch fester zu begründen, haben wir auch den Einfluß indifferenter Verdünnungsmittel auf die Geschwindigkeit der Alkoholyse des Triphenyl-chlor-methans untersucht. Um die in diesem Falle sehr große Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern, verwandten wir an Stelle des Methylalkohols den sehr viel langsamer wirkenden Amylalkohol. Zur Verwendung gelangten 6-proz. Lösungen von Triphenyl-chlor-methan. 4 ccm der Lösung wurden bei 20° rasch mit 1 ccm Amylalkohol versetzt, nach bestimmten Zeiten die Alkoholyse durch Zusatz von 20 ccm Äther unterbrochen und die abgespaltene Salzsäure mit Äthylat-Lösung und Jod-eosin<sup>1)</sup> titriert. Die Reaktion ist umkehrbar; sie führt also nur bis zu einem Gleich-

<sup>1)</sup> Bei dem Versuch in Pyridin-Lösung muß *p*-Nitro-phenol als Indicator gewählt werden.

gewicht. Die teilweise geringe Löslichkeit des Triphenyl-chlor-methans gestattete nicht die Untersuchung sämtlicher, beim Camphen-chlorhydrat verwandter Lösungsmittel.

Tafel VI.



Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist gemäß obiger Tafel VI im großen und ganzen der gleiche wie bei der Alkoholyse des Camphen-chlorhydrats. Hier wie dort verläuft die Reaktion rasch in den stark ionisierenden, langsam in den nicht-ionisierenden Lösungsmitteln. Der Äther nimmt mit seiner stark verzögernden Wirkung wiederum eine Sonderstellung ein<sup>1)</sup>.

Die damit festgestellte weitgehende Parallele zwischen dem Camphen-chlorhydrat und Triphenyl-chlor-methan berechtigt uns, die bei den Triaryl-halogen-methanen durch Leitfähigkeits-

<sup>1)</sup> vergl. hierzu die Untersuchungen von Hantzsch, B. 54, 2573 [1921]. Ich beabsichtige die Alkoholyse der Trialkyl- und Triaryl-halogen-methane nach der oben skizzierten Methode eingehender zu untersuchen, um einerseits den Einfluß der Radikale auf die Reaktionsfähigkeit bzw. Ionisierbarkeit des Halogenatoms festzustellen, andererseits womöglich einen Zusammenhang zwischen dem Einfluß der Lösungsmittel auf den Ionisierungsgrad und der Farbe der Triaryl-halogen-methan-Lösungen aufzufinden.

messungen direkt nachgewiesene Ionisierbarkeit auch beim Camphen-chlorhydrat anzunehmen, wo dieser direkte Nachweis aus weiter oben angegebenen Gründen nicht möglich ist.

2. Über die Gleichgewichts-Isomerie zwischen Camphen-chlorhydrat und Isobornylchlorid.

Die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid verläuft in Lösung und, wie wir bereits bei unseren früheren Untersuchungen beobachteten, auch im Schmelzfluß nie ganz vollständig; sie führt vielmehr zu einem Gleichgewicht, das in erster Linie abhängig ist von der Temperatur, in geringem Grade auch vom Lösungsmittel. Das Gleichgewicht wird von beiden Seiten aus, d. h. gleichgültig, ob man vom Camphen-chlorhydrat oder Isobornylchlorid ausgeht, erreicht. Zwischen Camphen-chlorhydrat und Isobornylchlorid besteht also in Lösung und im Schmelzfluß Gleichgewichts-Isomerie, ähnlich wie zwischen den Keto- und Enol-Formen desmotroper Verbindungen.

Die folgende Tabelle gibt über die hier obwaltenden Verhältnisse Auskunft. Die Werte sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen. Die Konzentration der Lösung betrug in allen Fällen 10 %.

Lösungs-mittel	Temp.	Proz. Camphen-chlorhydrat	Proz. Isobornylchlorid
		im Gleichgewicht	Proz. Camphen-chlorhydrat
Nitro-benzol {	50°	1.62	60.80
	70°	3.92	24.51
	125°	13.10	6.63
Chlor-benzol {	50°	0.58	170.1
	70°	1.31	75.35
	125°	10.00	9.00
Brom-benzol .	125°	8.37	10.95
Anisol . . .	125°	10.83	8.23
Cymol . . .	125°	4.37	21.88

Wie man sieht, liegt das Gleichgewicht bei niederen Temperaturen weitgehend auf der Seite des Isobornylchlorids; mit steigender Temperatur verschiebt sich dasselbe zugunsten des Camphen-chlorhydrats. Letzteres ist also nach dem Le Chatelierschen Gesetz die energiereichere Verbindung, d. h. die Umlagerung von Camphen-chlorhydrat in Isobornylchlorid verläuft exotherm<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die fast momentan verlaufende Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid beim Auflösen in Kresol gestattet die direkte Bestimmung der Umlagerungswärme, die nach einem orientierenden Versuch nur gering ist (ca. 1.5 Kal. für 1 Mol.). Die genaue Bestimmung steht noch aus.

Das Lösungsmittel übt, wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, auf die Lage des Gleichgewichts keinen großen Einfluß aus, ganz im Gegensatz zu den Keto-Enol-Tautomeren, wo das Gleichgewicht durch die verschiedenen Solvenzien weitgehend nach der einen oder der andern Seite hin verschoben wird<sup>1)</sup>. Dieser Unterschied erklärt sich leicht auf Grund der Untersuchungen von Dimroth<sup>2)</sup> über die Abhängigkeit des Gleichgewichts wechselseitig sich ineinander umlagernder Verbindungen von ihrer Löslichkeit. Danach gilt für den Gleichgewichtszustand in beliebigen Lösungsmitteln folgende einfache Beziehung:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} G,$$

worin  $C_A$  und  $C_B$  die Konzentrationen der beiden Isomeren,  $L_A$  und  $L_B$  ihre Löslichkeiten in dem betreffenden Solvens und  $G$  eine Konstante bedeutet, die unabhängig ist von der Natur des Lösungsmittels.

Bei Keto-Enol-Tautomeren, wo die beiden Isomeren zwei chemisch ganz verschiedenen Stammkörpern entsprechen, muß naturgemäß die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden und damit der Einfluß der Lösungsmittel auf das Gleichgewicht ein großer sein. Beim Camphen-chlorhydrat und Isobornylchlorid dagegen, bei denen eine derartige chemische Verschiedenheit nicht besteht, kann sich die Löslichkeit in den verschiedenen Solvenzien nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Ein nennenswerter Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht war daher von vornherein nicht zu erwarten.

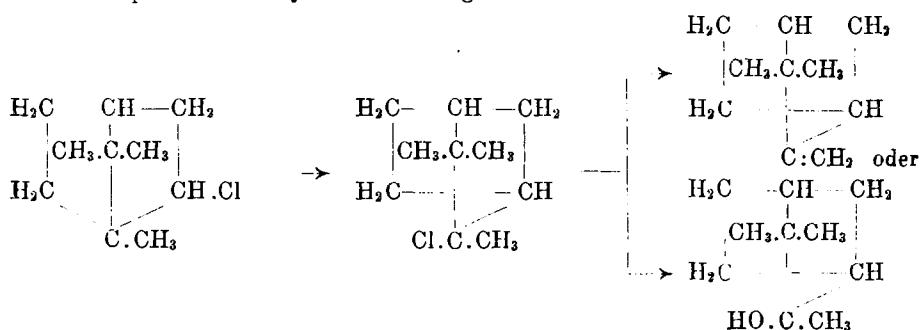
Aus der Gleichgewichtskonstante und der Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-chlorhydrats läßt sich in bekannter einfacher Weise die Geschwindigkeit der Umlagerung des Isobornylchlorids in Camphen-chlorhydrat errechnen. Diese Zahlen haben aber solange keine Bedeutung, als sie nicht experimentell nachgeprüft werden können. Dies ist in vorliegendem Falle nicht möglich, da der Prozentgehalt an Isobornylchlorid im Gleichgewicht so gering ist, daß die analytischen Fehler die zulässige Grenze weit überschreiten. Wir sind daher bemüht, ähnliche Fälle von Gleichgewichts-Isomerie aufzufinden<sup>3)</sup>, in denen die Lage des Gleichgewichts für diese Untersuchungen günstiger ist.

<sup>1)</sup> B. 45, 2846 [1912]; 47, 826 [1914].

<sup>2)</sup> A. 377, 131 [1910].

<sup>3)</sup> Aus diesem Grunde habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Joussen das Camphen-bromhydrat dargestellt, das noch weit leichter als das Chlorhydrat in das isomere Isobornylbromid übergeht. Bemerkt sei schon hier, daß das Semmlersche »Camphen-bromhydrat« (B. 33, 3428 [1900]) in Wirklichkeit Isobornylbromid ist.

Wenn es somit auch nicht möglich ist, die Geschwindigkeit der Umlagerung des Isobornylchlorids in Camphen-chlorhydrat messend zu verfolgen, so läßt sich doch leicht zeigen, daß diese Umlagerung, wie es den Grundgesetzen der Katalyse entspricht, den gleichen katalytischen Einflüssen unterliegt, wie der umgekehrte Vorgang. Man hat dafür nur nötig, die Zersetzungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids in Camphen bzw. Camphen-hydrat und Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen, da dieser Zersetzung eine Umlagerung des Isobornylchlorids in Camphen-chlorhydrat vorausgeht:

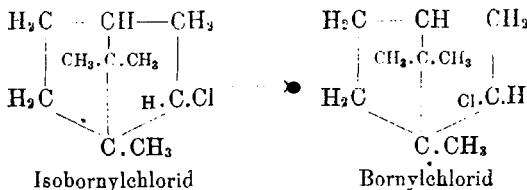


Die Tafel VII auf S. 2517 gibt die Zersetzungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids beim Behandeln mit Wasser, Phenol-Wasser und alkoholischer Kalilauge unter gleichen äußeren Bedingungen wieder.

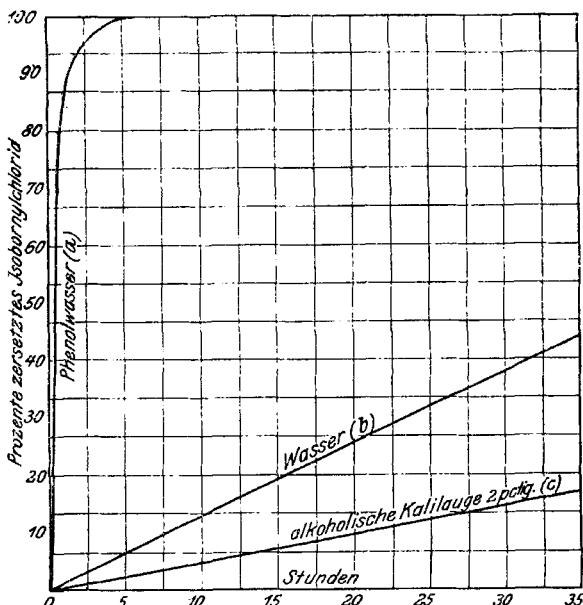
Besonders auffällig ist auch hier wiederum die überraschende Beschleunigung, die die Zersetzung bzw. Umlagerung des Isobornylchlorids durch Zusatz von Phenol erfährt. Ein Vergleich mit der einige 100-mal so langsam verlaufenden Zersetzung des Isobornylchlorids durch alkoholische Kalilauge zeigt aufs deutlichste, daß es sich bei dieser Reaktion nicht um eine einfache Salzsäure-Entziehung handelt, sondern daß der Zersetzung eine Isomerisierung des Isobornylchlorids in Camphen-chlorhydrat vorangeht. Ein Vergleich der Kurven b und c beweist den starken katalytischen Einfluß der Säure auf die Umlagerungsgeschwindigkeit.

### 3. Über die wechselseitige Umlagerung von Bornylchlorid in Isobornylchlorid.

Dieselben Verhältnisse, wie wir sie im Vorhergehenden für die wechselseitige Umwandlung von Camphen-chlorhydrat in Isobornylchlorid festgestellt haben, finden wir wieder bei der Umlagerung des Isobornylchlorids in das stereoisomere Bornylchlorid:



### Tafel VIII.



Im Gegensatz zu dem Übergang Isobornylchlorid  $\rightleftharpoons$  Camphen-chlorhydrat vollzieht sich diese Umlagerung ohne Änderung des Kohlenstoffgerüstes. Man hätte daher vielleicht erwarten können, daß diese Umlagerung wesentlich leichter erfolgt. In Wirklichkeit vollzieht sie sich aber sehr viel schwieriger. Eine Erklärung für diese, auf den ersten Blick vielleicht überraschende Tatsache ergibt sich auf Grund des von uns im Vorhergehenden nachgewiesenen Zusammenhangs zwischen der Umlagerungsgeschwindigkeit und dem Ionisierungsgrad. Camphen-chlorhydrat ist bei weitem am stärksten ionisiert, Isobornylchlorid sehr viel weniger, Bornylchlorid fast garnicht. Man erkennt dies am Verhalten der drei isomeren Chloride gegenüber Methylalkohol. Hierbei gibt Camphen-chlorhydrat schon in der Kälte fast momentan Camphenhydrat-methyläther, Isobornylchlorid innerhalb 14 Tagen bei 30° den Isobornyl-methyläther, während Bornylchlorid nicht merklich mit siedendem Methylalkohol reagiert. Eine

einigermaßen rasche Umlagerung des Isobornylchlorids in Bornylchlorid und umgekehrt ist daher nur zu erwarten, wenn man, sei es durch Temperaturerhöhung, sei es durch Solvat- oder Komplex-Bildung mit Lösungsmitteln oder einem der im Vorhergehenden aufgeführten Katalysatoren die Ionisation der genannten Chloride vergroßert.

Diese Schlussfolgerungen werden durch das Experiment bestätigt. Bei Abwesenheit von Katalysatoren und in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln verläuft die Umlagerung des Isobornylchlorids in Bornylchlorid noch bei 130° nur äußerst langsam. In Kresol, flüssigem Schwefeldioxyd und in Chlor-benzol in Gegenwart von  $\text{SnCl}_4$ , d. h. unter Bedingungen, die für die Umwandlung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid als die günstigsten erkannt worden sind, erreicht auch die Umlagerung des Isobornylchlorids in Bornylchlorid, wie die folgenden Versuche zeigen, schon bei 70° eine erhebliche Geschwindigkeit.

*Lösungsmittel Schwefeldioxyd*  
(25-proz. Lösung, Temp. 70°).

Zeit in Stdn.	Proz. Iso- bornyl- chlorid	Proz. Camphen- chlor- hydrat	Proz. Bornyl- chlorid
0	100	—	—
70	65.86	1.87	—
384	34.33	—	62.12
	(einschl. Camphen- chlor- hydrat)		

*Lösungsmittel Chlorbenzol- $\text{SnCl}_4$*   
( $1/100 \text{ mol.}$ )(10-proz. Lösung, Temp. 100°)

Zeit in Stdn.	Proz. Iso- bornyl- chlorid	Proz. Camphen- chlor- hydrat	Proz. <sup>1)</sup> Bornyl- chlorid
0	100	—	—
1	55.24	5.31	39.25
5	31.10	4.14	62.69
7	27.93	3.65	65.66
24	15.10	3.80	74.20

*Lösungsmittel Kresol<sup>2)</sup>*  
(10-proz. Lösung, Temp. 70°).

Zeit in Stdn.	Proz. Iso- bornylchlorid	Proz. Bornyl- chlorid
0	100	—
2	59.2	25.8
5 $\frac{1}{2}$	33.7	36.2
8	24.8	39.1

<sup>1)</sup> Der an 100 % fehlende Betrag der Gesamtchloride entspricht dem Gehalt an dissoziiertem Camphen-chlorhydrat.

<sup>2)</sup> Die Umlagerung des Isobornylchlorids in Bornylchlorid in Kresol-Lösung erfährt dadurch eine Komplikation, daß sich das Isobornylchlorid und vielleicht auch das Bornylchlorid mit dem Kresol unter Ätherbildung umsetzt. Daher nimmt die Summe von Bornylchlorid + Isobornylchlorid im Laufe der Zeit immer mehr ab. Der Gehalt an Camphen-chlorhydrat bei 70° konnte in Kresol nicht bestimmt werden, da sich das Camphen-chlorhydrat beim Abkühlen der Proben sofort bis zu einem minimalen Betrage in Isobornylchlorid umlagert.

Für genaue kinetische Untersuchungen sind die erforderlichen hohen Temperaturen und starken Katalysator-Konzentrationen nicht günstig. Wir haben uns daher mit diesen wenigen, mehr qualitativen Charakter tragenden Versuchen begnügt und beabsichtigen, genaue Messungen beim Bornyl- und Isobornylbromid auszuführen, bei denen die Umlagerung schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen vor sich geht. Jedenfalls zeigen diese Versuche bereits die weitgehende Analogie der Umlagerung: Isobornylchlorid  $\rightarrow$  Bornylchlorid mit der Umwandlung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid. Da bei ersterer Umlagerung eine aufeinanderfolgende Abspaltung und Wiederanlagerung von Salzsäure nicht gut denkbar ist, so führt auch diese Analogie zu der Schlußfolgerung, daß es sich bei allen diesen Umlagerungen um wahre intramolekulare Atomverschiebungen handelt.

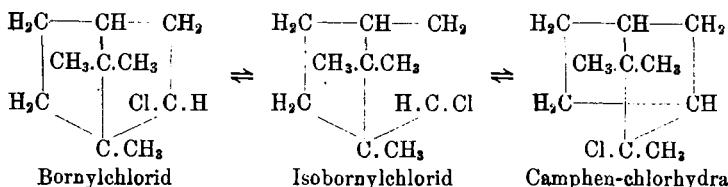
Bei den oben wiedergegebenen Umlagerungsversuchen wurde das Gleichgewicht zwischen Bornylchlorid und Isobornylchlorid nicht erreicht. Dasselbe liegt bei 100° noch fast vollkommen auf der Bornylchlorid-Seite. Vom Bornylchlorid ausgehend, fanden wir bei 130° in Chlorbenzol das Gleichgewicht bei einem Gehalt von ca. 3%, Isobornylchlorid. Obgleich das Erhitzen bis zu 32 Tagen fortgesetzt wurde, ist es nicht ganz sicher, ob das Gleichgewicht wirklich erreicht wurde. Jedenfalls zeigen diese Versuche aber die Umkehrbarkeit der Umlagerung. Zwischen Bornylchlorid und Isobornylchlorid besteht also, ebenso wie zwischen Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat, Gleichgewichts-Isomerie.

#### 4. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorstehenden Arbeit lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

1. Zwischen den isomeren Chloriden: Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat besteht in Lösung und im Schmelzfluß ein Gleichgewicht<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Wir vermeiden es, schon jetzt auf die zahlreichen analogen Fälle von Gleichgewichts-Isomerie bei Mono- und Dihalogenverbindungen, z. B. bei den Halogenwasserstoffsäure-estern des Pinakolinalkohols und *tert*.Butylcarbinols, sowie den ungesättigten Halogenverbindungen vom allgemeinen Typus  $R.CH:CH.CH_2.Hlg$  bzw.  $R_2C:CH.CH_2.Hlg$  (vergl. Mokiewski, C. 1900, II 331; Dupont und Labaune, C. 1910, II 734; 1914, II 932; Moureu und Gallagher, C. 1922, I 741; Straus, A. 393, 248 [1912]; 401, 121 [1913]) näher einzugehen, bevor unsere diesbezüglichen Untersuchungen nicht zum Abschluß gekommen sind.



das abhängig ist von der Temperatur und in geringem Grade vom Lösungsmittel. Das Gleichgewicht liegt bei gewöhnlicher Temperatur weitgehend auf der Seite des Bornylchlorids. Die Umlagerung verläuft von rechts nach links exotherm, Bornylchlorid ist also das stabilste, Camphen-chlorhydrat das labilste Isomere. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht mehr und mehr zugunsten des Isobornylchlorids und Camphen-chlorhydrats.

2. Der wechselseitige Übergang von Camphen-chlorhydrat in Isobornylchlorid erfolgt leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur, derjenige von Bornylchlorid in Isobornylchlorid erheblich schwieriger und erst bei höheren Temperaturen.

3. Die Umlagerungen verlaufen monomolekular; sie stellen wahre intramolekulare Atomverschiebungen dar und können nicht auf eine aufeinanderfolgende Abspaltung und Wiederanlagerung von Salzsäure zurückgeführt werden<sup>1)</sup>.

4. Die Umlagerung der isomeren Chloride ineinander erfolgt nur nach voraufgehender Ionisation<sup>2)</sup>; sie besteht also lediglich in einer Umgruppierung des Kations.

<sup>1)</sup> Man könnte geneigt sein, in den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit einen Beweis dafür zu erblicken, daß es sich bei den bekannten, eingehend untersuchten Übergängen von *n*-Propylbromid in *i*-Propylbromid, von *i*-Butylbromid und *i*-Amylbromid in *tert*.-Butylbromid und *tert*.-Amylbromid ebenfalls um wahre intramolekulare Atomverschiebungen handelt. Wir halten diese Schlußfolgerung nicht ohne weiteres für berechtigt. Die Umlagerungen sind fast ausschließlich bei hohen Temperaturen, d. h. im Gaszustand, ausgeführt worden, mithin unter Bedingungen, die nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit für das Zustandekommen einer intramolekularen Atomverschiebung denkbar ungünstig sind, da in gasförmigem Zustand die Ionisation bekanntlich eine sehr geringe ist. Wir sind daher der Ansicht, daß diese Umlagerungen zur Hauptsache auf eine aufeinanderfolgende Abspaltung und Wiederanlagerung von Halogenwasserstoff zurückzuführen sind, ohne die Möglichkeit, daß neben dieser Reaktionsfolge auch eine wahre intramolekulare Atomverschiebung einherläuft, vollkommen auszuschließen.

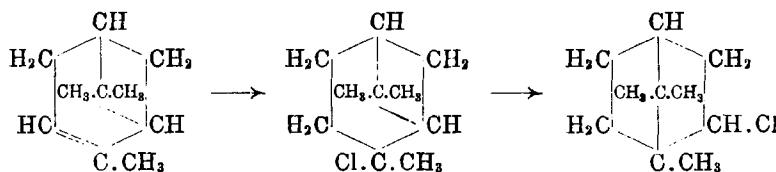
<sup>2)</sup> Nach der Auffassung von Hantzsch (B. 54, 2573 [1921]) geht der Ionisation der Chloride, z. B. des Triphenyl-chlor-methans, eine Umlagerung der nicht ionisierbaren Form in die ionisierbare sog. Salzform voran. In Lösungen besteht zwischen beiden Formen ein Gleichgewicht, das abhängig ist von der Natur des Lösungsmittels. Komplexbildung begünstigt die Salzform, Äther bewirkt in allen Fällen eine fast vollständige Umwandlung in

5. Der Grad der Ionisation und damit die Umlagerungsgeschwindigkeit ist in hohem Grade abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Sie ist groß in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante, klein in solchen mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Die Lösungsmittel wirken jedoch nicht ausschließlich als einfache Dielektrika, sondern vergrößern den Grad der elektrolytischen Dissoziation und damit die Umlagerungsgeschwindigkeit teilweise sehr stark durch Bildung komplexer Ionen, z. B. Phenol (Phenol-äther) und Schwefeldioxyd.

6. Die Umlagerung wird außer durch Lösungsmittel noch durch andere Stoffe stark katalytisch beschleunigt. Als solche wirken alle Substanzen, die mit den Chloriden Komplexverbindungen bilden:  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  und Säuren.

• Anhang: Über das wahre Pinen-chlorhydrat.

Schon in unserer ersten Abhandlung wiesen wir darauf hin, daß die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid wahrscheinlich ein vollkommenes Analogon besitzt in dem Übergang des Pinens in Bornylchlorid, wobei das damals unbekannte *tert.*-Pinen-chlorhydrat als Zwischenprodukt anzusehen ist:



Kurz darauf gelang es uns, die Richtigkeit dieser Annahme durch die Darstellung des wahren *tert.*-Pinen-chlorhydrats zu beweisen, das sich schon bei  $-10^\circ$  mit großer Leichtigkeit und intensiver Wärmeentwicklung in Bornylchlorid umlagert<sup>1)</sup>. Wir hatten damals keine Kenntnis von einer schon im Dezember 1914 in finnischer Sprache erschienenen Abhandlung von O. Aschan, über deren Inhalt erst vor kurzem im Zentralblatt referiert wurde<sup>2)</sup>. In dieser Arbeit wird von Aschan bereits das wahre Pinen-chlorhydrat als leicht veränderliches, farbloses Öl beschrieben und seine Konstitution aus der Rückverwandlung in Pinen beim Erhitzen mit Anilin erschlossen.

die nicht ionisierbare Form. Wir haben in vorliegender Arbeit, um die Verhältnisse nicht unnötig zu komplizieren, eine direkte Ionisation der Chloride angenommen, ohne damit gegen die in vieler Hinsicht bestechende Annahme von Hantzsch Stellung zu nehmen.

<sup>1)</sup> Auch beim Pinen-chlorhydrat verläuft die Umlagerung wie beim Camphen-chlorhydrat um so langsamer, je sorgfältiger alle katalytisch wirkenden Verunreinigungen ausgeschlossen werden.

<sup>2)</sup> C. 1921, III 629.

Unsere eigenen Beobachtungen weichen in manchen Punkten von den Aschanschen ab. So gelang es dem einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. J. Vorster, das Pinen-chlorhydrat durch Einleiten von Salzsäure in mit Petroläther verdünntes, reines Pinen bei  $-60^{\circ}$  in krystallinischer Form, wenn auch nicht völlig frei von Bornylchlorid, zu erhalten. Das Pinen-chlorhydrat wird durch Wasser und Alkohol momentan zersetzt<sup>1)</sup>; es titriert sich in alkoholischer Lösung wie freie Salzsäure, ohne daß irgendwelche zeitlichen Neutralisationsphänomene zu beobachten sind. Wie das Camphen-chlorhydrat läßt sich auch das Pinen-chlorhydrat durch Zusatz von Äther derart stabilisieren, daß es möglich ist, die freie Salzsäure neben Pinen-chlorhydrat zu bestimmen. Dabei stellte es sich heraus, daß der Äther, wie wir das bereits beim Camphen-chlorhydrat beobachteten, nicht nur nicht, wie Aschan annimmt<sup>2)</sup>, als Salzsäure-Anlagerungskatalysator wirkt, sondern im Gegenteil die Vereinigung von Pinen mit Salzsäure verhindert und auf fertig gebildetes Pinen-chlorhydrat dissoziierend einwirkt. So bleiben nach Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Gew.-Tl. Äther auch nach 24-stündiger Einwirkung ca. 50% der eingeleiteten Salzsäure unangelaugt, bei Zusatz von 7 Gew.-Proz. Äther ca. 16%, während bei Abwesenheit von Äther oder in Gegenwart von Petroläther die Salzsäure-Anlagerung praktisch vollständig ist. Da Aschan in Gegenwart von Äther gearbeitet hat, so erscheint die von ihm beim Erhitzen mit Anilin beobachtete Rückbildung von Pinen, dessen maximale Menge 24% betrug, nicht sicher begründet. Wir beabsichtigen daher, diese Versuche mit dem von uns gewonnenen kry stallisierten Pinen-chlorhydrat zu wiederholen, ebenso wie wir die Umlagerungerscheinungen des Pinen-chlorhydrats nach den in der vorstehenden Arbeit ermittelten Gesichtspunkten einer genauen Untersuchung unterziehen werden, um die Parallele mit der Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid experimentell sicher zu stellen. Schon jetzt sei als interessante Beobachtung mitgeteilt, daß das sonst so veränderliche Pinen-chlorhydrat in ätherischer Lösung selbst bei Zimmertemperatur nur eine sehr geringe Neigung zur Umlagerung besitzt und in diesem Lösungsmittel tagelang fast unverändert aufbewahrt werden kann.

<sup>1)</sup> Auf dieser momentanen Salzsäure-Abspaltung beruht der von Aschan hervorgehobene erstickende, die Schleimhäute stark angreifende Geruch des Pinen-chlorhydrats.

<sup>2)</sup> C. 1919, I 935.

## Beschreibung der Versuche.

### 1. Analytische Methoden.

#### a) Bestimmung von Camphen-chlorhydrat neben Isobornylchlorid.

Wie wir in unserer ersten Abhandlung mitteilten, ist das Chloratom im Camphen-chlorhydrat so locker gebunden, daß es sich in alkoholischer Lösung mit  $\frac{1}{5}$ -alkoholischer Kalilauge direkt titrieren läßt. Die Abspaltung des Chlors ist praktisch nach  $\frac{1}{2}$  Stde. vollständig. Isobornylchlorid wird unter diesen Bedingungen kaum angegriffen.

Durch besondere Versuche stellten wir fest, daß Isobornylchlorid durch wäßrigen Alkohol in saurer Lösung rasch zersetzt wird, daß ferner Anwesenheit von Wasser die Zersetzung des Isobornylchlorids durch Alkali-alkoholate stark beschleunigt (vergl. die folgende Abhandlung). Es wurde daher für genaue Bestimmungen die ursprüngliche Methode der direkten Titration dahin abgeändert, daß jetzt das zu analysierende Gemisch von Camphen-chlorhydrat und Isobornylchlorid (ca. 0.5 g) mit 20 ccm  $\frac{1}{5}$ -absolut-alkoholischer Natriumäthylat-Lösung und 20 ccm wasserfreiem Methylalkohol versetzt und nach 1-stündiger Einwirkung bei 20° der unverbrauchte Anteil der Äthylat-Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -alkoholischer Salzsäure unter Verwendung von Phenol-phthalein zurücktitriert wird. Der Zusatz von Methylalkohol ist erforderlich, um eine vollständige Zersetzung des Camphen-chlorhydrats in der angegebenen Zeit zu gewährleisten, ebenso die Einhaltung der angegebenen Temperatur (20°). Die Rücktitration muß mit alkoholischer Salzsäure erfolgen, da bei Verwendung wäßriger Säure infolge der beim Vermischen mit dem Alkohol auftretenden Temperatursteigerung (bis 35°) eine erhebliche Zersetzung des Isobornylchlorids eintritt und damit zu hohe Camphen-chlorhydrat-Werte gefunden werden.

Die folgenden analytischen Belege zeigen, daß unter den angegebenen Bedingungen die Zersetzung des Camphen-chlorhydrats nach 1 Stde. vollständig ist, während Isobornylchlorid hierbei kaum angegriffen wird.

#### Einwirkung von $\frac{1}{5}$ -Natriumäthylat-Lösung auf Camphen-chlorhydrat.

g Sbst.	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -Äthylat-Lsg.	nach Stdn.	Proz. Camphen-chlorhydrat
0.545	28.40 ccm	1	89.9
0.514	27.19 >	3	91.28
0.505	26.66 >	5	91.15

Einwirkung von  $\eta_5$ -Natriumäthylat-Lösung auf Isobornylchlorid.

g Sbst.	Verbrauch an $\eta_{10}$ -Äthylat-Lsg.	nach Stdn.	Proz. zersetzes Isobornylchlorid	Proz. pro Stde.
0.523	0.22 ccm	1	0.74	0.74
0.522	0.60 "	3	1.98	0.66
0.500	1.07 "	5	3.69	0.74

Es werden demnach unter der Einwirkung der  $\eta_5$ -Natriumäthylat-Lösung bei 20° bei einem 100-proz. Präparat ca. 0.7% Isobornylchlorid in 1 Stde. zersetzt. Bei Isobornylchlorid-armen Gemischen ist der hierdurch entstehende Fehler so gering, daß er unberücksichtigt bleiben kann. Bei den vorliegenden Versuchen sind daher nur die Ergebnisse der Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat in diesem Sinne korrigiert. Hierbei wurden die Korrekturen in den verschiedenen Lösungsmitteln einzeln ermittelt, da sich herausgestellt hat, daß die Werte in den einzelnen Lösungsmitteln verschieden hoch ausfallen.

Wie die folgenden Analysen desselben Camphen-chlorhydrat-Präparates zeigen, liefert die frühere direkte Titrationsmethode um etwa 2% zu hohe Werte.

*Direkte Titrationsmethode:* 0.5086 g Substanz verbrauchten 12.27 ccm  $\eta_5$ -Natriumäthylat-Lösung = 85.55% Camphen-chlorhydrat.

*Indirekte Titrationsmethode:* 0.5037 g Substanz verbrauchten 24.47 ccm  $\eta_{10}$ -Natriumäthylat-Lösung = 83.84% Camphen-chlorhydrat.

Wie im theoretischen Teil eingehend erörtert, wird die Alkoholyse des Camphen-chlorhydrats durch Lösungsmittel mehr oder weniger stark verzögert. Um diesen Einfluß auszuschalten, genügt es, das Vierfache des Lösungsmittelvolumens an Methylalkohol hinzuzufügen. Als Beleg diene die Analyse des Camphen-chlorhydrats in Äther, der den stärksten verzögernden Einfluß von allen untersuchten Lösungsmitteln ausübt.

0.4792 g Sbst., in 5 ccm Äther gelöst, mit 20 ccm Methylalkohol und 20 ccm  $\eta_5$ -Äthylat-Lösung versetzt und nach 1 Stde. mit  $\eta_{10}$ -alkoholischer Salzsäure zurücktitriert. Verbraucht 23.84 ccm  $\eta_{10}$ -Natriumäthylat-Lösung = 84.6% Camphen-chlorhydrat.

0.5058 g Sbst. verbrauchten ohne Äther-Zusatz 24.74 ccm  $\eta_{10}$ -Natriumäthylat-Lösung = 84.4% Camphen-chlorhydrat.

## b) Bestimmung von Isobornylchlorid.

Dieselbe erfolgt wie bisher durch 1-stündiges Kochen mit überschüssiger  $\eta_5$ -alkoholischer Lauge. Verwendet man aus Bequemlichkeitsgründen die zur Titration des Camphen-chlorhydrats gebrauchte

$\text{"/}_5$ -Äthylat-Lösung, so sind 5% Wasser hinzuzufügen. Andernfalls verläuft die Zersetzung des Isobornylchlorids leicht unvollständig.

c) *Bestimmung der freien Salzsäure.*

0.5 g Camphen-chlorhydrat bzw. eine entsprechende Menge einer Camphen-chlorhydrat-Lösung werden mit 20 ccm Äther versetzt und nach Zusatz von 2 Tropfen einer alkoholischen Jod-eosin-Lösung die freie Säure mit  $\text{"/}_5$ -Äthylat-Lösung titriert. Der Umschlag von gelb nach rot erfolgt auf 1 Tropfen. Die Färbung bleibt auch in Gegenwart von viel Camphen-chlorhydrat etwa  $\text{1/4}$  Stde. bestehen.

An dem vorstehend beschriebenen Analysenverfahren sind in einzelnen Spezialfällen kleine Abänderungen erforderlich. So lassen sich Lösungen von Camphen-chlorhydrat in Acetonitril, Benzonitril und Bromäthyl nur direkt titrieren, da überschüssiges Natriumäthylat auf die Lösungsmittel einwirkt. Bei der Analyse von Camphen-chlorhydrat-Nitro-methan-Lösungen muß Methylrot als Indicator verwendet werden. Eine Bestimmung von Isobornylchlorid in diesem Lösungsmittel ist selbstverständlich unmöglich.

Etwas komplizierter gestaltet sich die Bestimmung in Gegenwart von Phenolen. Die Bestimmung der freien Salzsäure erfordert keine Abänderung. Die Ausführung der Camphen-chlorhydrat-Bestimmung ergibt sich aus folgendem Beispiel:

0.5025 g Sbst. (79.9% Camphen-chlorhydrat) werden mit 20 ccm  $\text{"/}_5$ -Natriumäthylat und hierauf mit 5 ccm Kresol und 20 ccm Methylalkohol versetzt. Nach 1-stündigem Stehen bei 20° wird nach Zusatz von Jod-eosin mit  $\text{"/}_{10}$ -alkoholischer Salzsäure auf gelb, dann nach Zusatz von 40 ccm Äther mit  $\text{"/}_5$ -Äthylat-Lösung auf rot titriert. Verbraucht: 23.15 ccm  $\text{"/}_{10}$ -Äthylat-Lösung = 79.5% Camphen-chlorhydrat.

Die Bestimmung von Isobornylchlorid erfolgt analog nach vorhergehendem 1-stündigem Kochen.

Die Äthylat-Lösung muß in Gegenwart von Phenol durch einen blinden Versuch, genau in der oben angegebenen Weise, auf die alkoholische Salzsäure eingestellt werden.

2. *Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Isobornylchlorid.*

a) *Darstellung von Camphen-chlorhydrat:* Als Ausgangsmaterial diente reines, aus mehrfach umkristallisiertem Isoborneol durch Erhitzen mit 25-proz. Schwefelsäure gewonnenes Camphen. Die Erstarrungspunkte der verschiedenen Präparate lagen zwischen 48.5° und 50.5°. Bei der Darstellung des für die folgenden Versuche verwendeten Camphen-chlorhydrats müssen alle katalytisch wirkenden Verunreinigungen sorgfältigst fern gehalten werden. Das Einleiten

von Salzsäure in die Camphen-Äther-Lösung geschieht zweckmäßig in einem nur mit Glasschliffen versehenen Apparat. Das Absaugen des Camphen-chlorhydrats erfolgt auf einer Porzellansiebplatte, ohne Verwendung von Filtrierpapier oder Filtrierleinen unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit. Trocknen auf einem Tonteller ist selbstverständlich zu vermeiden. Die so gewonnenen Präparate von Camphen-chlorhydrat sind, im Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt, sehr lange nahezu unverändert haltbar. Auch bei sorgfältigster Darstellung enthalten die Präparate ca. 9—10% Isobornylchlorid<sup>1</sup>). Arbeitet man bei der Darstellung des Camphen-chlorhydrats bei sehr niedriger Temperatur ( $-70^{\circ}$ ), so erfolgt die Salzsäure-Anlagerung sehr langsam, die Präparate werden dann stark camphen-haltig.

Ein Ersatz des Äthers durch andere Verdünnungsmittel bietet keine Vorteile. Die in Bromäthyl hergestellten Präparate sind schwer von den letzten Resten des Lösungsmittels zu befreien. In Petroläther erfolgt die Salzsäure-Anlagerung sehr langsam. Immerhin erhält man in diesem Lösungsmittel die bisher reinsten Camphen-chlorhydrat-Präparate. Der höchste erreichte Camphen-chlorhydrat-Gehalt betrug 93.3%.

*b) Darstellung von Isobornylchlorid:* Die bisherige Darstellung des Isobornylchlorids durch Sättigen einer konzentrierten ätherischen oder alkoholischen Camphen-Lösung mit Salzsäure und Umkristallisieren des erhaltenen Produktes aus methylalkoholischer Salzsäure liefert ein Präparat, das meist einige Prozent Bornylchlorid und eventl. auch Camphen-chlorhydrat enthält. Zu einem reinen Isobornylchlorid führt die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in Bromäthyl.

Eine Lösung von 300 g Camphen in 150 g Bromäthyl wird bei 10—20° mit Salzsäure gesättigt und dann 6 Tage ununterbrochen am Rückflußkühler auf 55° erwärmt. Das Bromäthyl wird durch Durchsaugen eines trocknen Luftstromes größtenteils entfernt, das Isobornylchlorid abgesogen und im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Erhalten 271 g vom Schmp. 145°. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus 220 g Amylalkohol umkristallisiert, wobei längeres Erhitzen zu vermeiden ist und nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank abgesogen. Zur Entfernung des Amylalkohols werden die Krystalle zweimal mit Methylalkohol zu einem dicken Brei verrieben, abgenutscht und im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Ausbeute: 138 g; Schmp. 161.5°; Gehalt an Isobornylchlorid: 99.6%. Camphen-chlorhydrat war in dem Präparat nicht nachzuweisen.

<sup>1</sup>) Berücksichtigt man, daß die Umlagerung des Camphen-chlorhydrats in ätherischer Lösung auch in Gegenwart von Salzsäure sehr langsam erfolgt, so spricht diese Erscheinung dafür, daß bei der Anlagerung von Salzsäure an Camphen zunächst eine leicht sich umlagernde Vorverbindung entsteht.

c) Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit von Camphen-chlorhydrat in Isobornylchlorid.

Von einer 10-proz. Lösung von Camphen-chlorhydrat in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden je 5 ccm in sorgfältig gereinigte Glasrörchen eingeschmolzen und im Thermostaten auf die angegebenen Temperaturen erwärmt. Bei den rasch verlaufenden Umlagerungen wurde die Lösung im verschlossenen Meßkölbchen erwärmt und nach den angegebenen Zeiten die Proben mit der Pipette entnommen. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Da der Camphen-chlorhydrat-Gehalt der Präparate etwas schwankt, wurde der Übersichtlichkeit halber der jeweils bestimmte Anfangswert = 100 gesetzt.

Lösungsmittel Nitro-methan  
(5-proz. Lösung, Temp. 20°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm $\eta_5$ -Athylyat	Proz. Camphen-chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	11.70	100	—	—
$\frac{1}{2}$	9.85	84.1	10.04	0.317
1	7.57	64.67	9.54	0.436
$\frac{1}{2}$	6.15	52.58	8.67	0.429
$\frac{2}{2}$	4.72	40.33	7.28	0.364
3	4.15	35.50	7.11	0.345
Mittel				0.378

Lösungsmittel Acetonitril  
(Temp. 20°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm $\eta_5$ -Athylyat	Proz. Camphen-chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	10.96	100	—	—
1	9.58	87.40	10.05	0.1847
4	6.44	58.75	8.74	0.1330
7	4.99	45.52	7.92	0.1124
Mittel				0.1260

Lösungsmittel Nitro-benzol  
(Temp. 20°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm $\eta_5$ -Athylyat	Proz. Camphen-chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	11.46	100	—	—
$\frac{2}{2}$	10.40	90.36	4.45	0.0405
$\frac{5}{2}$	9.06	79.02	4.02	428
9	7.83	68.30	4.02	424
14	6.59	57.49	3.84	396
$\frac{16}{2}$	6.14	53.59	3.32	368
21	5.32	46.41	3.40	366
Mittel				0.0397

Lösungsmittel Benzonitril  
(Temp. 20°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm $\eta_5$ -Athylyat	Proz. Camphen-chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	12.73	100	—	—
1	12.27	96.33	8.09	0.0878
$\frac{2}{2}$	11.45	89.95	7.78	424
$\frac{5}{2}$	9.94	78.07	7.46	450
$\frac{7}{2}$	9.28	72.50	7.15	429
$\frac{9}{2}$	8.70	68.35	6.91	401
14	7.56	59.42	4.95	372
$\frac{23}{2}$	5.95	46.73	5.34	324
Mittel				0.0396

*Lösungsmittel Anisol*  
(Temp. 40°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm n <sub>5</sub> -Äthylat	Proz. Camphen- chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	12.59	100	—	—
4	11.62	92.30	7.94	0.0200
7	10.43	82.82	8.74	270
15	8.39	66.63	7.46	271
22	6.99	55.51	7.94	267
28	6.23	49.48	7.15	252
45.5	4.52	35.89	5.72	225
Mittel				0.0247

*Lösungsmittel Brom-benzol*  
(Temp. 40°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm n <sub>5</sub> -Äthylat	Proz. Camphen- chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	12.53	100	—	—
5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11.39	90.92	—	5.43
16	9.12	72.82	4.00	198
21	8.33	66.53	4.47	194
29	7.49	59.81	3.83	177
47 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	5.59	45.36	3.35	166
Mittel				0.0184

*Lösungsmittel Bromäthyl*  
(Temp. 40°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm n <sub>5</sub> -Äthylat	Proz. Camphen- chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	12.53	100	—	—
7	11.25	89.78	8.94	0.0154
15	9.70	77.43	7.18	170
22	8.82	70.40	7.82	159
31	7.81	62.34	7.98	153
55	5.89	46.99	6.55	137
70.5	5.32	42.46	6.39	121
Mittel				0.0149

*Lösungsmittel Chlor-benzol*  
(Temp. 40°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm n <sub>5</sub> -Äthylat	Proz. Camphen- chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	12.23	100	—	—
5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11.45	93.62	4.50	0.0120
15 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9.87	80.70	4.25	138
20	9.20	75.24	3.92	136
29	8.36	68.36	3.92	131
45 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6.97	56.99	3.52	124
68 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	5.64	46.12	3.11	113
94 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4.59	37.53	2.78	104
Mittel				0.0123

*Lösungsmittel Benzol*  
(Temp. 40°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm n <sub>5</sub> -Äthylat	Proz. Camphen- chlorhydrat	Proz. dissoziertes Chlorhydrat	k
0	12.11	100	—	—
17	11.85	98.76	8.22	0.00379
42	10.04	82.94	7.41	445
66	9.25	76.30	7.08	408
95	8.06	66.58	5.10	428
143	7.13	58.94	5.10	370
192	6.24	51.53	4.61	345
Mittel				0.00396

*Lösungsmittel Petroläther*  
(Temp. 42°).

Zeit in Stdn.	5 ccm Lösung verbr. ccm n <sub>5</sub> -Äthylat	Proz. Camphen- chlorhydrat	k
0	4.40	100	—
13	4.36	99.23	0.000595
20.5	4.34	98.74	619
25.5	4.32	98.32	665
31.5	4.30	97.92	668
46	4.27	97.10	639
67	4.23	96.14	588
74	4.22	96.03	548
Mittel			0.000617