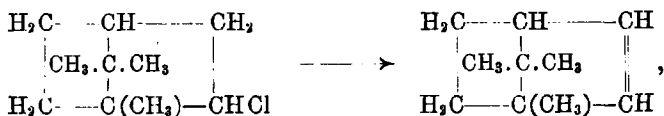


278. Hans Meerwein und Jacob Joussen:
Zur Darstellung des Bornylens.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. Juni 1922.)

Bekanntlich entsteht bei der Abspaltung von Salzsäure aus Bornylchlorid nach den bisherigen Methoden nicht, wie man erwarten sollte, das Bornylen



sondern unter Umlagerung das Camphen¹⁾. Dies rührt daher, daß die normale Salzsäure-Abspaltung aus Bornylchlorid, die zum Bornylen führt, sehr hoher Temperaturen (ca. 230°) bedarf, so daß schon vorher die in der voranstehenden Abhandlung eingehend besprochene Umlagerung des Bornylchlorids in Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat eintritt. Um also zu einer Darstellung von Bornylen aus Bornylchlorid zu gelangen, galt es, die Bedingungen festzustellen, unter denen diese Umlagerung nicht oder doch wenigstens außerordentlich langsam verläuft.

Da die Umlagerung von Bornylchlorid in Isobornylchlorid derjenigen von Isobornylchlorid in Camphen-chlorhydrat wesensgleich ist und beide Reaktionen den gleichen katalytischen Einflüssen unterworfen sind, ist es möglich, diese Bedingungen, was experimentell einfacher ist, zunächst für die letztgenannte Umlagerung zu ermitteln. Die Ergebnisse gelten dann ohne weiteres auch für die Umlagerung des Bornylchlorids in Isobornylchlorid.

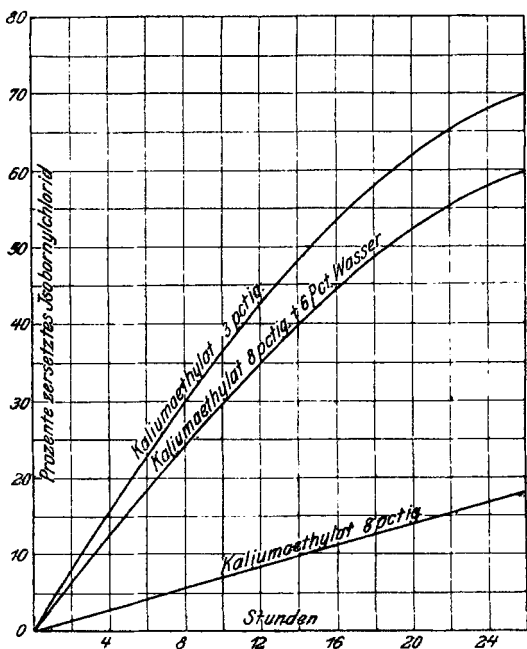
Wir haben daher die Zersetzungsgeschwindigkeit oder, was nach den Ausführungen der voranstehenden Abhandlung dasselbe ist, die Umlagerungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids bei der Behandlung mit Alkalialkoholaten unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die Versuche erstreckten sich: 1. auf den Ein-

¹⁾ Die Angabe von Kondakow (D. R. P. 215336), daß man aus stark rechtsdrehendem Bornylchlorid, $[\alpha]_D = +30^\circ$, beim Erhitzen mit methyl- oder äthylalkoholischer Kalilauge nahezu reines Bornylen erhält, während Bornylchloride mit geringerem spezif. Drehungsvermögen Gemenge von Camphen und Bornylen liefern, erscheint recht auffallend. Wir haben einen Zusammenhang zwischen dem spezif. Drehungsvermögen und der Umlagerungsgeschwindigkeit, worauf ja letzten Endes diese Beobachtung hinausläuft bisher nicht feststellen können.

fluß der Alkali-Konzentration, 2. auf den Einfluß des Wassergehaltes, 3. auf den Einfluß der Natur des Alkohols.

Die folgenden beiden Kurventafeln geben über diese Fragen Auskunft.

Tafel I.



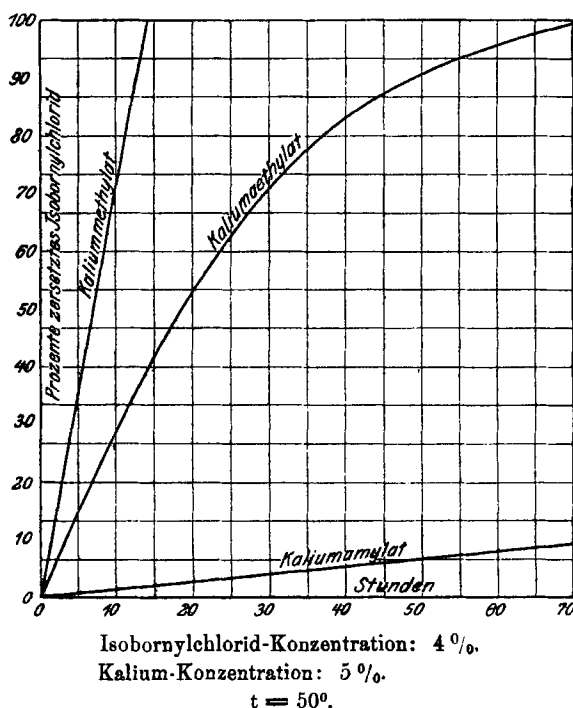
Isobornylchlorid-Konzentration: 10 0/0. $t = 47^\circ$.

Man erkennt aus diesen Bestimmungen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit bzw. Umlagerungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids abnimmt: 1. mit steigender Alkali-Konzentration, 2. mit der Abnahme des Wassergehaltes, 3. mit wachsendem Molekulargewicht des Alkohols.

Sucht man diese Verhältnisse theoretisch zu begründen, so gelangt man zu einer einheitlichen Auffassung bei der Annahme, daß die Umlagerung des Isobornylchlorids in Camphen-chlorhydrat, in allerdings bisher nicht durchsichtiger Weise, durch OH-Ionen begünstigt wird. Mit steigender Alkali-Konzentration nimmt nach dem Massenwirkungsgesetz die OH-Ionen-Konzentration ab, Zusatz von Wasser vergrößert dieselbe. Daß sich ferner das Ionisationsvermögen der Alkohole mit wachsendem Molekulargewicht sehr rasch

vermindert, ist durch die Untersuchungen von Tijmstra¹⁾ und Brühl²⁾ nachgewiesen.

Tafel II.



Die beim Isobornylchlorid gewonnenen Erfahrungen fanden bei ihrer Übertragung auf das Bornylchlorid ihre volle Bestätigung. Auch hier zeigte es sich, daß mit steigender Alkali-Konzentration, sinkendem Wassergehalt und wachsendem Molekulargewicht des verwendeten Alkohols die Umlagerungsgeschwindigkeit des Bornylchlorids abnimmt und damit der Bornylgehalt des erhaltenen Kohlenwasserstoffes wächst. Bei Verwendung von 10-proz. Alkaliämylat gelangten wir so zu einem fast reinen Bornylen vom Erstarr.-Pkt. 108—107°, der dem von Bredt³⁾ angegebenen Erstarr.-Pkt. 113° für ganz reines Bornylen schon recht nahe kommt. Irgendwelche Reinigungsversuche, die auf Grund der Arbeiten von Wagner und Brykner⁴⁾, sowie Henderson und

¹⁾ Ph. Ch. 49, 345 [1904].

²⁾ Ph. Ch. 50, 1 [1905]; Literatur-Zusammenstellung s. Walden, Ph. Ch. 46, 108 [1903]; vergl. auch Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. 54, 2991 [1921]. ³⁾ J. pr. [2] 84, 783 [1911]. ⁴⁾ B. 33, 2122 [1900].

Caw¹⁾ zweifellos Erfolg haben werden, haben wir mit unseren Präparaten noch nicht vorgenommen.

Bemerkenswert ist die hohe Temperatur von 230—240°, die zur Erzielung einer vollständigen Salzsäure-Abspaltung erforderlich ist. Sie macht das Arbeiten in Druckgefäßen notwendig. Erheblich leichter vollzieht sich die Bromwasserstoff-Abspaltung aus Bornylbromid, die schon beim Sdp. der Amylat-Lösung, ca. 190°, fast momentan eintritt. In diesem Falle kann daher in offenen Gefäßen gearbeitet werden. Die Reinheit des erhaltenen Bornylens bleibt dabei die gleiche. Daß die Abspaltung von Jodwasserstoffsäure aus Bornyljodid noch leichter erfolgt, ist schon durch die Versuche von G. Wagner und Brykner²⁾ erwiesen. Dieselben zeigen, daß in diesem Falle auch unter ungünstigen Reaktionsbedingungen Bornylen allerdings neben viel Camphen entsteht. Jetzt wird auch die seinerzeit völlig unverständliche Beobachtung erklärlich, warum beim Ersatz der alkoholischen Kalilauge durch Kaliumphenolat keine Spur Bornylen, sondern ausschließlich Camphen gebildet wird.

In folgender Tabelle stellen wir die Eigenschaften der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Bornylenpräparate übersichtlich zusammen.

Angewandtes Reagens	Prozentgehalt der Lösung an K bzw. Na	Erhitzungstemperatur	Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs		
			Sdp.	Erstarr.-Pkt.	Prozentgehalt an Bornylen
Kaliumäthylat . . amyalkoholische Kalilauge . . .	16.6 % 8.92 »	220—230° 230°	152—155° 148—150°	73—74° 94—95°	36.5 % 70 »
Natriumamylat . .	10.0 »	230—240°	146—147°	103°	84 »
Kaliumamylat . .	10.0 »	230°	146—148°	107—108°	93 »
Kaliumamylat und Bornylbromid .	13.33 »	ca. 190°	146—147°	107°	93 »

Der in der letzten Spalte angegebene Prozentgehalt des Kohlenwasserstoffes an Bornylen wurde auf Grund eines aufgenommenen Erstarrungspunkts-Diagramms von Camphen-Bornylen-Gemischen ermittelt. Die Zahlen sind nur als angenäherte zu betrachten.

Durch diese Versuche ist nun auch das Bornylen zu einem leicht zugänglichen Kohlenwasserstoff geworden, dessen eingehende Untersuchung wir uns für kurze Zeit vorbehalten möchten³⁾.

¹⁾ Soc. 101, 1416 [1912].

²⁾ B. 33, 2122 [1900].

³⁾ Die beschriebene Methode der HCl-Abspaltung soll auf andere, leicht isomerisierbare Mono- und Dihalogenverbindungen der Terpenreihe wie Fenchylchlorid, Campherdichlorid, Pinen-dibromid usw. ausgedehnt werden.

Beschreibung der Versuche.

1. *Einwirkung von Kaliumäthylat auf Bornylchlorid.*

70 g Bornylchlorid werden mit einer Auflösung von 50 g Kalium in 125 g absolutem Äthylalkohol im Rohr-Autoklaven 5 Stdn. auf 220–230° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasserdampf destilliert, der übergegangene Kohlenwasserstoff abgesogen, geschmolzen, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Fraktion I, Sdp. 151–160°: 43 g; Erstarr.-Pkt. 74–73°; Fraktion II, Sdp. 160–170°: 6 g.

2. *Einwirkung von Kaliumamylat auf Bornylchlorid.*

30 g Bornylchlorid werden mit einer Auflösung von 10 g Kalium in 100 ccm trockenem Amylalkohol 6 Stdn. im Rohr-Autoklaven auf 230° erhitzt. Die Menge des abgespaltenen Chlors betrug 88.3 %. Der Rohrinhalt wird mit Wasserdampf destilliert, bis ca. 180 ccm übergegangen sind, das Destillat mit viel Wasser geschüttelt und das sich abscheidende Bornylen abgesogen und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Man verflüssigt das Bornylen mit möglichst wenig Äther, trocknet über Ätzkali, erhitzt einige Zeit über Natrium und destilliert vom Natrium ab. Sdp. 146–148°; Erstarr.-Pkt. 108–107°; Ausbeute 19 g. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird der Erstarrungspunkt nicht geändert.

3. *Einwirkung von Natriumamylat auf Bornylchlorid.*

40 g Bornylchlorid werden mit einer Auflösung von 13 g Natrium in 130 g Amylalkohol 8 Stdn. auf 230–240° erhitzt. Die Menge des abgespaltenen Chlors betrug 94.6 %. Der Rohrinhalt wird mit Methylalkohol-Dampf destilliert, mit dem das Bornylen leicht flüchtig ist, während nur geringe Mengen Amylalkohol übergehen. Man destilliert 350 ccm über, fällt das Bornylen mit Wasser aus und verfährt wie bei dem vorhergehenden Versuch. Sdp. 146–147°; Erstarr.-Pkt. 103°; Ausbeute 23 g.

279. Hugo Weil und Paul Wassermann¹⁾: Über die Einwirkung von Bisulfit auf Nitro-aniline.

[Ans d. Chem. Laborat. Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 5. Juli 1922.)

Nach den Beobachtungen von Weil und Moser²⁾ geben die Nitroderivate der Benzolreihe und deren Halogen-Substitutionsprodukte, sowie Nitro-phenoläther, ferner die *p*-Nitro-benzoesäure bei der Reduktion mit Bisulfit Sulfaminsäuren, während aus Nitro-phenolen leicht lösliche Körper gebildet werden, die die für Sulfaminsäuren charakteristische Reaktion zeigen, beim Kochen mit Mineralsäuren Schwefelsäure abzuspalten, wobei sie in Amino-phenol-sulfonsäuren übergehen.

¹⁾ Die Arbeit ist im Jahre 1910 entstanden. ²⁾ B. 55, 732 [1922].