

**351. E. Biilmann, K. A. Jensen und B. Bak: Über 2-Deutero-camphan.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Kopenhagen.]

(Eingegangen am 17. Juli 1936.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> teilen E. Biilmann, K. A. Jensen und E. Knuth mit, daß bei der Einwirkung von leichtem und schwerem Wasser auf die aus *l*-Bornylchlorid dargestellte Magnesium-Verbindung 2 Camphanpräparate erhalten wurden, die denselben Schmelzpunkt hatten, von denen aber das mit leichtem Wasser erhaltene Camphan die optische Drehung Null hatte, während das mit schwerem Wasser erhaltene Präparat eine schwache, aber deutliche Rechtsdrehung zeigte. Wiederholte Darstellungen hatten diesen Unterschied bestätigt.

Bei der Fortsetzung der Untersuchung um die aktive Verbindung in größeren Mengen zu erhalten, haben wir nun gefunden, daß auch mit leichtem Wasser Camphanpräparate erhalten werden können, die rechtsdrehend sind und selbst durch wiederholte Krystallisationen ihre Rechtsdrehung nicht einbüßen. Bemerkt sei, daß die hier erwähnten Untersuchungen mit neuen Lieferungen von Bornylchlorid ausgeführt wurden. Die Versuche mit leichtem Wasser stimmten mit den früheren Versuchen schon darin nicht überein, daß das durch Destillation erhaltene, noch nicht umkrystallisierte Rohcamphan jetzt rechtsdrehend war, während es in der ersten Versuchsreihe immer linksdrehend gewesen ist. Auch nach wiederholten Umkrystallisationen des Bornylchlorids aus Alkohol war das daraus erhaltene Rohcamphan rechtsdrehend. Wir glauben deshalb annehmen zu müssen, daß bei der Darstellung des Camphans verschiedene links- und rechtsdrehende Körper entstehen, die weder durch Destillation noch durch die Krystallisationen vollständig abgetrennt werden können und deren Mengenverhältnis natürlich mit der Reinheit des benutzten Bornylchlorids wechseln kann. Bei Verwendung einer elektrisch geheizten Kolonne fanden wir, daß außer dem früher beobachteten höhersiedenden, linksdrehenden Körper auch ein niedrigsiedender, rechtsdrehender Körper entsteht; durch eine einzelne Destillation können diese nicht vollständig vom Camphan abgetrennt werden. Diese Beobachtung macht natürlich die Ergebnisse der früheren Untersuchung sehr unsicher. Wir haben deshalb zahlreiche Darstellungen vom Camphan durchgeführt, ohne jedoch dadurch die Unsicherheit beseitigen zu können. Da der Grignard-Prozeß ziemlich launisch ist, haben wir schließlich, um diese Quelle der Unsicherheit unschädlich zu machen, einen Versuch so ausgeführt, daß wir eine Lösung von Bornyl-magnesiumchlorid bereiteten und dann die eine Hälfte mit leichtem und die andere Hälfte mit schwerem Wasser zersetzten. Der Verlauf beider Darstellungen ließ keinen Unterschied zwischen den mit leichtem und den mit schwerem Wasser dargestellten Camphanen erkennen. Beide waren nach mehreren Krystallisationen noch rechtsdrehend und also nicht rein. Ihre Schmelzpunkte stimmten jedoch miteinander und mit den höchsten in der Literatur für Camphan angegebenen überein. Beide Präparate wurden — wie in der früheren Untersuchung das aktive Deutero-camphan — durch platinisierte Kohle inaktiviert. Über die Natur der rechtsdrehenden Verunreinigung können wir nichts aussagen. 2-Äthyl-camphan scheint nicht in Betracht zu kommen, da Menge und Drehung der unter 156° siedenden

<sup>1)</sup> B. 69, 1031 [1936].

Fraktion dieselben sind, ob 1 oder 0.1 g Äthylbromid zur Aktivierung benutzt wird.

Eigentümlicherweise war die Ausbeute an Camphan (Fraktion 156—159°) bei Anwendung von schwerem Wasser erheblich niedriger als bei Anwendung von leichtem Wasser, ein Verhalten, das schon in den in der ersten Mitteilung beschriebenen Versuchen 3 und 4 zum Vorschein kam. Außer der praktisch momentan verlaufenden Zersetzung von Bornyl-magnesiumchlorid durch Wasser scheinen also Prozesse aufzutreten, die bei Anwendung von leichtem und schwerem Wasser verschieden verlaufen. Die Verhältnisse liegen wohl erheblich komplizierter, als früher angenommen wurde. Wir beschreiben unten 2 Versuche, in denen die Bornyl-magnesiumchlorid-Lösungen getrennt dargestellt und dann mit leichtem bzw. schwerem Wasser zersetzt wurden, und weiter den oben erwähnten Versuch, in dem die eine Hälfte einer Bornyl-magnesiumchlorid-Lösung mit leichtem, die andere mit schwerem Wasser zersetzt wurde. In beiden Fällen macht sich der oben erwähnte quantitative Unterschied geltend. Hinsichtlich der Drehungen tritt dagegen kein einseitiger Unterschied auf, weder beim Vergleich der durch Destillation noch beim Vergleich der durch Krystallisation erhaltenen Fraktionen.

Unsere Versuche zeigen, daß bei den Umkrystallisationen die linksdrehende Verunreinigung zuerst entfernt wird, so daß die Drehungen linksdrehender Präparate sich von links über Null nach rechts ändern. Daß in der früheren Untersuchung Präparate mit der Drehung Null erhalten wurden, ist deshalb möglicherweise durch eine Kompensation zu erklären, und die Rechtsdrehung der Deutero-camphan-Präparate braucht nur zu bedeuten, daß bei deren Darstellung eine größere Menge der rechtsdrehenden Verunreinigung entstanden war. Daß die Drehungswerte bei einigen Umkrystallisationen innerhalb der Versuchsfehler ( $\pm 0.01^\circ$ ) konstant bleiben können, ohne daß die Präparate rein sind, ist nach unseren heutigen Erfahrungen sehr wohl möglich.

Im Gegensatz zu der in der ersten Abhandlung geäußerten Anschauung, meinen wir deshalb jetzt, daß bei 2-Deutero-camphan eine optische Aktivität noch nicht experimentell nachgewiesen worden ist.

### Beschreibung der Versuche.

Für die Darstellung der Camphane haben wir verwendet: Schweres Wasser von Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfaktieselskab, 99.6%,  $d_4^{20} = 1.10495$  und 3-mal aus Alkohol umkrystallisiertes *l*-Bornylchlorid mit dem Schmp. 128—129° und  $[\alpha]_D^{20} = +30.2$  (0.5 g in 5 ccm ätherischer Lösung).

Die Darstellung der Camphane, die Umkrystallisation und die Drehungsmessungen wurden ganz nach den Angaben der ersten Mitteilung ausgeführt. Die unten angeführten  $\alpha$ -Werte sind die Drehungen von Lösungen von 0.5 g Substanz in 5 ccm ätherischer Lösung, gemessen im 2-dm-Rohr. Wenn weniger als 0.5 g zur Verfügung stand, sind die gemessenen Drehungen auf diese Konzentration umgerechnet.

Von den vielen Versuchen sollen nur die beiden folgenden beschrieben werden:

1) Getrennte Darstellung von 2 Lösungen von *l*-Bornyl-magnesiumchlorid aus je 50 g *l*-Bornylchlorid. Zersetzung mit 10 ccm  $H_2O$ , bzw.  $D_2O$ . Die Fraktionen 156—159° wurden wieder fraktioniert, und die dabei erhaltenen mittleren Fraktionen wurden nochmals fraktioniert. Die bei der letzten Destillation erhaltenen mittleren Fraktionen wurden umkrystallisiert.

2) Darstellung einer Lösung von *l*-Bornyl-magnesiumchlorid aus 100 g *l*-Bornylchlorid. Diese Lösung wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre in 2 gleich

große Hälften geteilt, von denen die eine mit 10 ccm H<sub>2</sub>O, die andere mit 10 ccm D<sub>2</sub>O zersetzt wurde. Die Fraktionen 156—159° wurden umkrystallisiert, dann nochmals destilliert und die mittleren Fraktionen wiederum umkrystallisiert.

Die Ergebnisse sind unten tabellarisch mitgeteilt.

Tabelle 1.

	Versuch mit H <sub>2</sub> O				Versuch mit D <sub>2</sub> O			
	Aus- beute g	Sdp. °	Schmp. °	$\alpha$ °	Aus- beute g	Sdp. °	Schmp. °	$\alpha$ °
1. Dest. ...	1.0	<156		+0.57	0.5	156		+0.53
	19.2	156—159		+0.12	10.0	156—159		+0.18
	1.7	159—161		—0.08	4.1	159—161		—0.18
2. Dest. ...	0.35	<156		+0.61	0.40	<156		+0.60
	15.0	156—159		+0.15	7.0	156—159		+0.21
	2.1	>159		—0.09	1.8	>159		—0.15
3. Dest. ...	2.8	<157		+0.42	1.60	<157		+0.47
	9.1	157—158.5		+0.12	2.40	157—158.5		+0.18
	2.1	>158.5		—0.09	1.70	>158.5		—0.13
1. Umkryst.	4.9		153—154	+0.08	1.90		151—152	+0.13
2. „	3.9		153—154	+0.08	1.11		153—154	+0.11
3. „	2.9		154—155	+0.05	0.33		154.5—155.5	+0.10
4. „	2.1		156—156.5	+0.04				
5. „	1.3		156—157	+0.04				
6. „	0.80		156—157	+0.02				
7. „	0.18		156—157	+0.00				

Tabelle 2.

	Versuch mit H <sub>2</sub> O				Versuch mit D <sub>2</sub> O			
	Aus- beute g	Sdp. °	Schmp. °	$\alpha$ °	Aus- beute g	Sdp. °	Schmp. °	$\alpha$ °
1. Dest. ...	0.32	<156		+ 0.40	0.70	<156		+ 0.25
	16.50 <sup>a)</sup>	156—159		+ 0.02	10.90	156—159		— 0.10
	2.00	159—160		— 0.15	1.40	159—160		— 0.58
1. Umkryst.	8.4		149—151	+ 0.01	8.5		148.5—150	— 0.04
2. Dest. ...	0.35	<157		+ 0.33	0.57	<157		+ 0.20
	5.45	157—159		+ 0.04	5.47	157—159		— 0.04
	1.60	>159		— 0.12	1.55	>159		— 0.21
2. Umkryst.	3.5		152—153	+ 0.03	4.10		152—153	+ 0.02
3. „	2.50		154—154.5	+ 0.06	3.00		153.5—155	+ 0.03
4. „	1.60		155—156	+ 0.07	1.90		154.5—155.5	+ 0.05
5. „	0.95		155.5—156.5	+ 0.05	0.95		155.5—156.5	+ 0.07
6. „	0.55		155.5—156.5	+ 0.05	0.49		155.5—156.5	+ 0.03

<sup>a)</sup> Um mit vergleichbaren Mengen zu arbeiten, wurden nur 11 g dieser 16.5 g umkrystallisiert.