

Krystalle ab vom Schmp. 156—158°. Zur Analyse wurde nochmals aus Wasser und Alkohol umkristallisiert: Schmp. 156—157°

$$[\alpha]_D^{18} = +1.88^{\circ} \times 100 / 1.335 \times 1 = +140.82^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

0.2669, 0.4096 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.065^{\circ}$, 0.11°.

Mol.-Gew. Gef. 376.25, 348.16.

2) Prüfung auf Galaktose: 1.288 g des krystallinischen Zuckers wurden in 18 ccm Salpetersäure ($d\ 1.15$) gelöst und bei 69—70° auf dem Wasserbade oxydiert. Die bis auf ein Drittel des anfänglichen Volumens verdunstete Lösung wurde abgekühlt, die ausgeschiedene Schleimsäure mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Gef. 0.4030 g \approx 0.5450 g Galaktose (n. d. Tab. von van der Haar¹⁾), was etwa 50% des untersuchten Zuckers entspricht. Die gewonnene Schleimsäure war optisch inaktiv; Schmp. nach langsamem Erhitzen: 206°.

3) Prüfung auf Ketose nach Seliwanoff: Die wäßrige Lösung des Zuckers wurde mit dem gleichen Raumteil 25-proz. Salzsäure und einigen Resorcin-Kryställchen auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einigen Minuten erschien eine rote Färbung, sodann ein Niederschlag. Der Niederschlag löste sich in 96-proz. Alkohol unter Rotfärbung.

4) Prüfung auf Gärung: Der Versuch wurde im Einhorn-Rohr mit Hilfe von Preßhefe bei 18—19° durchgeführt. Nach 3 Tagen war noch keine Kohlensäure-Entwicklung zu beobachten.

210. Hans Bode: Untersuchungen an Brücken-Ringsystemen. Dichte, Brechung und Verseifung von Estern.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. April 1937.)

Nachdem durch die Dien-Synthesen Verbindungen mit Ringsystemen, die eingebaute Brücken enthalten, leicht zugänglich¹⁾ und insbesondere bei dem Ringsystem des Bicyclo-[1.2.2]-heptans durch die Arbeiten von Alder und Stein¹⁾ die Konstitution und Konfiguration zahlreicher Derivate festgelegt worden waren, erschien eine Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften lohnend, einerseits um einen Vergleich mit den Gesetzmäßigkeiten der monocyclischen Reihe durchzuführen, andererseits um durch irgendwelche festen Regeln Möglichkeiten zu erhalten, die chemischen Konfigurationsbeweise zu stützen und zu ergänzen. Als Ansätze in dieser Richtung liegen vor Untersuchungen über die energetischen Verhältnisse aus Verbrennungswärmern²⁾ und über die Dissoziationsverhältnisse von Dicarbonsäuren³⁾.

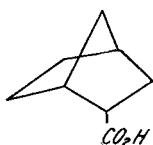
Im folgenden soll über Dichte, Brechung und Verseifungsgeschwindigkeit von Estern berichtet werden. Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit den Ergebnissen an Derivaten des Norcamphans, und zwar werden

¹⁾ Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, Berlin 1920.

¹⁾ O. Diels u. K. Alder, A. **460**, 98 [1928] ff. Von den zahlreichen Arbeiten werden im folgenden zitiert: K. Alder u. G. Stein, A. **514**, 211 (III); **525**, 183 (VI), 221 (VII), 247 (VIII) [1936]. ²⁾ K. Alder u. G. Stein, B. **67**, 613 [1934].

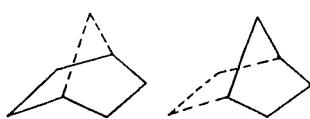
³⁾ H. Bode, Ztschr. physik. Chem. [A] **170**, 231 [1934].

zunächst die Dichten und Refraktionen der Methylester der beiden isomeren 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzoësäuren (Norcamphan-carbonsäuren) (Fig. I und II), der Ester der drei isomeren 3.6-Endomethylen-hexahydro-o-phthalsäuren (Norcamphan-o-dicarbonsäuren) (III—V) und der analogen 3.6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydro-o-phthalsäuren (Norbornylen-(2)-dicarbonsäuren-(5.6)) (VI—VIII) mitgeteilt. Für die sterischen Verhältnisse bei dem Norcamphan-Skelett sollen dieselben Überlegungen gelten wie für das Camphan⁴⁾. Die durch den Einbau der Brücke in das Molekül hereingebrachte Spannung hat, wie von Hückel⁵⁾ abgeleitet wurde, den Betrag von ungefähr 77°. Die Isomerie an den vier „peripheren“ CH_2 -Gruppen wird durch die Bezeichnung „endo“- und „exo“-Stellung charakterisiert, und demgemäß werden die beiden Isomeren der Monocarbonsäuren als *endo*(I)- und *exo*(II)-Formen unterschieden.

I. *endo*-II. *exo*-

Norcamphan-carbonsäure.

Es wird statt dieser Bezeichnung vielfach auch die von monocyclischen Systemen entlehnte Ausdrucksweise „*cis*“ oder „*trans*“-Stellung zur Festlegung der Lage eines Substituenten benutzt, wobei der eingebauten Brücke, auch Mesomethylenbrücke⁶⁾ bezeichnet, die Rolle des einen Substituenten zukommen soll⁷⁾. Von vornherein ist aber auch die Möglichkeit gegeben, das Norcamphan nicht als einen Hexamethylenring mit einer Methylenbrücke, sondern als Pentamethylenring mit einer Äthylenbrücke aufzufassen⁸⁾, wie in der nebenstehenden Skizze angedeutet ist. An dieser Stelle sei nur auf diese Schwierigkeiten hingewiesen; es wird später noch einmal ausführlicher darauf eingegangen.



Die Isomerie der beiden Monocarbonsäuren beruht, wie schon gesagt, auf der *endo*- bzw. *exo*-Stellung der Carboxylgruppe. Von den je drei isomeren Dicarbonsäuren sind einerseits zwei Isomere möglich, deren Carboxyle in *cis*-Stellung zueinander stehen, die sich aber jeweils in der *endo*- oder *exo*-Stellung befinden, während andererseits bei einem Isomeren die beiden Carboxyle zueinander in *trans*-Stellung stehen.

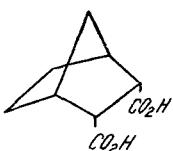
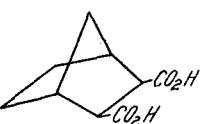
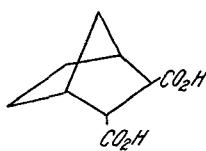
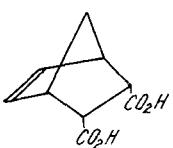
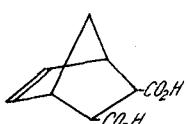
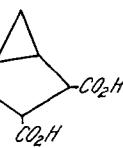
⁴⁾ J. Bredt, Wüllner-Festschrift, Leipzig 1905; Journ. prakt. Chem. **121**, 153 [1929]; P. Lipp, A. **480**, 298 [1930]. ⁵⁾ Spannungstheorie, Berlin 1927, S. 33 Anm.

⁶⁾ J. Bredt, A. **292**, 123 [1896] u. a. a. O.

⁷⁾ Hierzu auch P. Lipp, a. a. O.

⁸⁾ K. Alder u. G. Stein, VI, S. 205.

Die Ergebnisse der an den Estern dieser Säuren durchgeföhrten Messungen sind in Tab. 1 (Nr. Ia bis VIIIa) zusammengestellt in der Reihenfolge: Schmelzpunkt, Siedepunkt, Temperatur, bei der die Dichte und die Brechungsindices gemessen wurden, Dichten, daraus berechnete Molvolumina, Brechungsindices

III. *endo-cis-**Endomethylen-hexahydro-o-phthalsäuren.*IV. *exo-cis-*V. *trans-*VI. *endo-cis-**Endomethylen- Δ_4 -tetrahydro-o-phthalsäuren.*VII. *exo-cis-*VIII. *trans-*

für die rote und blaue Wasserstofflinie ($n_{H\alpha}$ und $n_{H\beta}$) sowie für die D-Linie (n_D) bei t^0 , Molrefraktion der D-Linie und Moldispersion von $MR_{H\beta} - MR_{H\alpha}$. Zum Vergleich sind die aus den Roth-Eisenlohr-Tabellen sich ergebenden Werte für Molrefraktion und Moldispersion hinzugefügt. Die Dichten und Brechungsindices wurden, soweit die Substanzen bei den Untersuchungstemperaturen nicht flüssig sind, in unterkühltem Zustande gemessen.

Vergleicht man die Dichten oder was anschaulicher ist, die Molvolumina der Ester untereinander, so erweisen sich die *endo*- und *endo-cis*-Formen (Ia, IIa, VIa) als die kompaktesten, was mit der modellmäßigen Vorstellung in Übereinstimmung ist. Die *exo*- und *exo-cis*-Isomeren (IIa, IVa, VIIa) haben ein etwas größeres Molvolumen, während die *trans*-Isomeren (Va, VIIIa) als die sperrigsten Formen die größten Volumina besitzen⁹⁾.

Diese Betrachtung führt das verschiedene Molvolumen auf die Größe der Einzelmoleküle zurück. An sich besteht auch die Möglichkeit, den verschiedenen Molvolumina Unterschiede in den zwischenmolekularen Kräften zugrunde zu legen; jedoch erweisen sich die Kohäsionskräfte durch die fast gleichen Siedepunkte als nahezu übereinstimmend. Auch die normalen Dispersionen und die für vergleichbare Ester fast übereinstimmenden Molrefraktionen sprechen für gleichen Londonischen Dispersions- und Debyeschen Polarisationseffekt.

Zwischen den Tetrahydro- und Hexahydro-Derivaten findet man bei den analogen Isomeren für die Molvolumina die Differenz von 5.4 ± 0.1 . Gibt man nach W. Biltz¹⁰⁾

⁹⁾ Der Einwand, daß die Zahlen sich auf 22° bzw. 20° beziehen und sich demnach nicht in „übereinstimmenden Zuständen“ befinden, läßt sich entkräften durch den Hinweis auf die nahezu gleichen Siedepunkte und die im gleichen Sinne verlaufenden Molvolumina der partiell und total hydrierten Verbindungen.

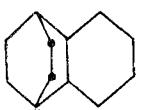
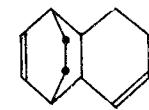
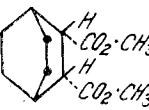
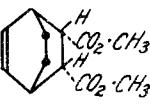
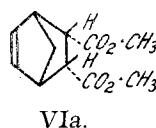
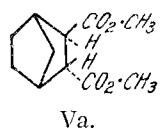
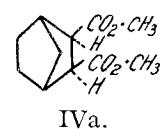
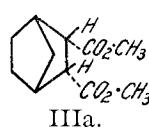
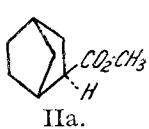
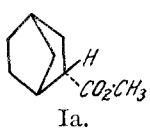
¹⁰⁾ Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 303ff.

dem Wasserstoff in den organischen Verbindungen das Volumeninkrement 6.45, so erhält man für die Doppelbindung das Inkrement von 7.5, für welches Biltz den Wert von 8.6 angibt.

Die Molrefraktion der isomeren Ester ist praktisch konstant. Die größten Fehler liegen allerdings außerhalb der Fehlergrenzen, betragen jedoch kaum mehr als 0.1. Die Konstanz der Molrefraktion ist vor allem bedingt durch die starre, räumliche Struktur des den Stoffen zugrunde liegenden Norcamphan-Skeletts. Hierdurch werden die Hauptträgheitsachsen und die Achsen der Polarisierbarkeit nach allen Richtungen hin ungefähr gleich groß.

Tabelle I:

Schimp.	Sdp.	t	d_4^t	MV.	$n_{H\alpha}$	n_D	$n_{H\beta}$	$M R_D$	$M R_{H\beta-H\alpha}$
Ia	—	82°/15 mm	20°	1.0521	146.48	1.4626	1.4649	40.49	0.60
							(Ber.)	41.02	0.61
IIa	—	84°/15 mm	20°	1.0493	146.87	1.4621	1.4643	40.54	0.60
							(Ber.)	41.02	0.60
IIIa	55°	152°/14 mm	22°	1.1545	183.71	1.4735	1.4759	1.4818	51.81
							(Ber.)	51.90	0.78
IVa	—	176°/59 mm	22°	1.1484	184.70	1.4697	1.4721	1.4780	51.73
							(Ber.)	51.90	0.77
Va	21°	165°/50 mm	22°	1.1396	186.12	1.4668	1.4691	1.4749	51.84
							(Ber.)	51.90	0.77
VIIa	38°	139°/13 mm	22°	1.1780	178.35	1.4820	1.4847	1.4914	51.09
							(Ber.)	51.44	0.84
VIIa	52°	137.5°/15 mm	22°	1.1723	179.22	1.4783	1.4810	1.4877	51.00
							(Ber.)	51.44	0.86
VIIIa	33°	126°/13 mm	22°	1.1619	180.83	1.4751	1.4777	1.4842	51.16
							(Ber.)	51.44	0.83
IXa	66°	—	22°	1.1719	191.23	1.4885	1.4912	1.4978	55.40
							(Ber.)	56.05	0.89
X	—	176°/30 mm	22°	1.1484	196.89	1.4785	1.4808	1.4867	55.95
							(Ber.)	56.52	0.81
XI*)	—	229—230°	22°	0.9944	161.00	1.5231	1.5265	1.5348	49.46
							(Ber.)	50.08	0.92
XII	—	—	22°	0.9675	169.71	1.5015	1.5042	1.5109	50.27
							(Ber.)	51.01	0.79
									0.76



*) F. Hofmann u. P. Damm, Mitteil. Kohleforsch.-Inst. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 2, 97 [1920]: d_4^{14} 0.9951; n_D 1.5288.

Die Substitution der Carboxymethylgruppen können den Gesamtcharakter des Moleküls nicht derartig beeinflussen, daß die Absorptionsstellen bzw. ihre Übergangswahrscheinlichkeiten stark verändert werden. Das bedeutet, daß die Refraktion und Dispersion im Sichtbaren sich gleich verhalten müssen; bei den monocyclischen, hydroaromatischen Verbindungen mit *o*-substituierten *cis-trans*-ständigen Gruppen wird dagegen die Hauptwirkung der inner- und zwischenmolekularen Kräfte durch die Gruppen bedingt, die auch die *cis*- bzw. *trans*-Stellung ausmachen. Hier wird demgemäß die durch *cis*-Substitution bedingte größere Polarisation, verbunden mit der größeren Dichte, die Polarisierbarkeit herabsetzen.

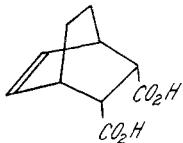
Die Brechungsindices dürfen dagegen nach dem bisher Ausgeführten nicht übereinstimmen; denn, wie bei gleicher Molrefraktion zu erwarten ist, müssen sich die Brechungsindices in demselben Sinne ändern wie die Dichten, so daß die *endo*-Formen der Mono- und Dicarbonsäure-ester den größten, die *exo*-Formen einen etwas kleineren, die *trans*-Verbindungen der Ester der Dicarbonsäuren dagegen den kleinsten Brechungsindex haben.

Faßt man die Beobachtungen in bezug auf *endo-exo*-Isomerie zusammen, so kann man feststellen, daß die beiden Isomeren (beinahe) die gleiche Molrefraktion haben, daß aber den Verbindungen mit *endo*-ständigen Gruppen größere Dichten und größere Brechungsindices zukommen.

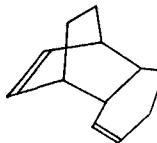
Beim Vergleich der beobachteten Absolutwerte der Molrefraktion zeigt sich insbesondere bei den gesättigten Estern gute Übereinstimmung mit den nach Roth-Eisenlohr berechneten Werten. Dies wird durch zwei sich kompensierende Einflüsse bedingt: nämlich die durch die kompakte, räumliche Struktur der Moleküle verursachte Herabsetzung der Polarisierbarkeit¹¹⁾ wird aufgehoben durch die im Molekül vorhandene Spannung.

Wenn man in das Cyclohexan nicht wie beim Norcamphan eine Methylengruppe als Brücke einbaut und somit zu dem gespannten Bicyclo-heptan-[1.2.2]-System kommt, sondern eine Äthylenbrücke einführt, so erhält man das spannungsfreie, räumliche Molekül des Bicyclo-octans-[2.2.2]. Nun wurden im weiteren an Derivaten dieses Kohlenwasserstoffes Dichte- und Brechungsindex-Messungen ausgeführt, die in Tab. 1 (Nr. IXa bis XII) zusammengestellt sind. Es handelt sich um den Methylester der *endo-cis*-3,6-Endoäthylen- Δ^4 -tetrahydro-*o*-phthalsäure (IX) und den der

IX.



XI.



entsprechenden Hexahydro-Verbindung (X) sowie um das Di-cyclohexadien-(1,3) (XI) und das Tetrahydro-di-cyclohexadien (XII). Diese vier Verbindungen zeigen eine Depression der Molrefraktionen von ungefähr 0.6—0.7. Diese Erscheinung hängt mit der kompakten Struktur der Moleküle und der damit verbundenen größeren Polarisation zusammen. Sie ist durchaus nicht auf die cyclischen Verbindungen beschränkt, sondern findet sich in der-

¹¹⁾ W. Hückel, Theoretische Grundlagen, Leipzig 1931, II, S. 103.

selben Größenordnung auch bei den stark verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen¹²⁾. Eine ähnliche Depression müßte man auch bei den Bicycloheptan-Derivaten erwarten. Dieser Effekt wird dadurch aufgehoben, daß im Molekül eine Spannung von 77° herrscht, die aber zufällig mit der Spannung im Cyclobutanring übereinstimmt. Die Derivate des Cyclobutans weisen alle eine Exaltation von 0.4¹³⁾ auf, so daß sich für die hydrierten Ester (III a—Va) durch Zusammenwirken beider Effekte nur eine schwache Depression ergibt, wie sie auch tatsächlich gefunden wurde.

Die Molrefraktionen der drei ungesättigten Ester (VIa—VIIIa) vom Bicycloheptan-Typus besitzen gegen die nach Roth-Eisenlohr berechneten Werte eine Depression von ungefähr 0.3—0.4. Aus den besprochenen Effekten der kompakten Struktur und der Spannung kann man diese Differenz nicht erklären, vielmehr wird man die Ursache in der Doppelbindung zu erblicken haben. Durch Vergleich¹⁴⁾ der gesättigten mit den ungesättigten Estern erhält man aus den Werten der Molrefraktion für das Inkrement der Doppelbindung im Bicyclo-heptan-System $\bar{v} = 1.49$, wenn man die Depression der Doppelbindung zuschreibt und nicht dem Gesamt molekül. Aus den entsprechenden Werten der beiden Bicyclo-octan-ester läßt sich das Inkrement der Doppelbindung zu $\bar{v} = 1.65$ berechnen, ein Wert, welcher fast dem Inkrement von $\bar{v} = 1.73$ nach Roth-Eisenlohr entspricht.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeiten geschah nur an den Estern der Monocarbonsäuren. Die Verseifung wurde bei 30° in 70-proz. Alkohol mit der äquivalenten Menge Natronlauge durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten finden sich in Tab. 2, und zwar sind die Konzentrationen in Mol/l und die Zeit in Stunden gegeben. Außerdem enthält die Tabelle die Dissoziationskonstanten der Säuren¹⁵⁾. Wegen der Kleinheit und der Größenordnungsmäßigen Übereinstimmung der beiden Dissoziationskonstanten kann der Unterschied in den Verseifungsgeschwindigkeiten nicht hierdurch bedingt sein.

Tabelle 2.

	Verseif.-Konst. der Ester	Dissoziat.-Konst.
endo-Norcamphancarbonsäure	3.5	9.5×10^{-6}
exo-,	5.9	8.5×10^{-6}

Bei dem Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der monocyclischen Reihe seien die hier bekannten Ergebnisse kurz zusammengestellt. Für die Dichte und Brechung von *cis-trans*-Isomeren in der hydroaromatischen Reihe gilt — zum mindesten — für 1.2-substituierte Verbindungen, die Auwers-Skitasche Regel¹⁶⁾. Hiernach kommt den *cis*-Isomeren die größere Dichte, der größere Brechungsindex, aber die kleinere Molrefraktion zu. Sie entstehen im

¹²⁾ C. P. Smyth u. W. N. Stoops, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1883 [1926].

¹³⁾ G. J. Östling, Journ. chem. Soc. London **101**, 465 [1912].

¹⁴⁾ Hierzu auch v. Auwers, A. **410**, 299 [15]; **415**, 98 [18]; H. Völmy, Ztschr. physik. Chem. **127**, 305 [1927].

¹⁵⁾ Durch diese Werte sind die nur geschätzten Dissoziationskonstanten (Ztschr. physik. Chem. [A] **170**, 242 [1934]) zu berichtigten.

¹⁶⁾ K. v. Auwers, A. **420**, 91 [1920]; Journ. prakt. Chem. **124**, 209 [1929]; A. Skita, B. **53**, 1792 [1920].

allgemeinen in größerer Ausbeute bei der Reduktion im sauren Medium, während die *trans*-Verbindungen sich bei Hydrierung im neutralen oder alkalischen Medium bilden. Diese können sich in geeigneten Fällen auch durch Umlagerung aus den *cis*-Formen bilden¹⁷⁾ und sind gegenüber den *cis*-Verbindungen als die energieärmeren anzusehen. Ist einer der Substituenten einer Veresterung oder Verseifung zugänglich, so wird das Isomere mit *cis*-ständigen Gruppen stets schwerer verestert und verseift¹⁸⁾, was durch größere sterische Hinderung erklärt wird. Man hat alle diese Erkenntnisse zur Konfigurationsbestimmung benutzt. Aber bei der Übertragung auf bicyclische Systeme mit Brückenbindungen ist das Gebiet des fest fundierten experimentellen Befundes verlassen. Vavon¹⁸⁾ hat auf Grund seiner Untersuchungen an den isomeren Alkoholen des Camphans, dem Borneol und dem Isoborneol, sowohl auf kinetischen als auch auf optischen Messungen basierend, die Konfiguration dieser Alkohole festgelegt unter der Voraussetzung, daß man die Brücke als den einen Substituenten ansehen kann und hat dementsprechend von einer „*cis*-Stellung“ der Hydroxylgruppe im Isoborneol, was der Bezeichnung „*exo*-Stellung“ analog sein soll, gesprochen. Die weitere Diskussion dieser Frage soll im zweiten Teile der Arbeit erfolgen.

Hier seien die Ergebnisse in der Norcamphanreihe noch einmal präzisiert. Das Postulat von der Gleichstellung der *cis*- mit der *exo*-Stellung ist, wie in der Einleitung gezeigt, widerspruchsvoll und, wie die experimentellen Untersuchungen gezeigt haben, in dem von Vavon festgelegten Sinne falsch. Für das Bicyclo-[1.2.2]-heptan gilt vielmehr unter Heranziehung der Ergebnisse von Alder und Stein¹⁹⁾: Bei der katalytischen Reduktion — im sauren Medium — entstehen die *endo*-Formen, denen im Gegensatz zu den *exo*-Formen die größere Dichte und der größere Brechungsindex zukommt. Die Refraktion der beiden Isomeren ist fast gleich. Bei der Umlagerung von *endo*- in *exo*-Formen führt diese Reaktion zu einem Gleichgewicht, das stark zugunsten der *exo*-Verbindung liegt, falls andere dirigierende Einflüsse fehlen²⁰⁾.

Wenn man einen Zusammenhang von alicyclischen Verbindungen mit und ohne Brücken feststellen will, so läßt sich aus dem bisher bekannten Material eine innere Verwandtschaft von *endo*- und *cis*-Verbindungen einerseits und von *exo*- und *trans*-Verbindungen andererseits feststellen, und zwar in bezug auf Darstellungsweise durch Hydrierung, Verseifung, Dichte und Refraktion von Estern sowie auf Umlagerungsfähigkeit und mit gewisser Vorsicht auch in bezug auf Energieverhältnisse.

Die Verbrennungswärme von *endo*-Isomeren^{20a)} ist ein wenig größer als die der *exo*-Isomeren. Ob die Verbrennungswärmen aber mit den Energieverhältnissen der freien Moleküle im Gaszustand übereinstimmen, läßt sich nur nach Kenntnis der Schmelz- und Verdampfungswärmen entscheiden. Nach einer Abschätzung von Alder und Stein^{20a)} scheint kein Unterschied im Energieinhalt zu sein. Man könnte versucht sein, mit gewisser Vorsicht die Stohmannsche Regel²¹⁾ über den Zusammenhang von Dissoziationskonstanten und Verbrennungswärme anzuwenden. Die Allgemeingültigkeit dieser Regel ist abzulehnen; aber bei verwandten Stoffen und in homologen Reihen

¹⁷⁾ W. Hückel u. E. Goth, B. **58**, 447 [1925]; A. v. Baeyer, A. **245**, 173 [1888].

¹⁸⁾ G. Vavon u. P. Peignier, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 925 [1926].

¹⁹⁾ VI und VIII. ²⁰⁾ K. Alder u. G. Stein, III, VIII.

^{20a)} Für *endo-exo*-isomere Kohlenwasserstoffe vergl. K. Alder u. G. Stein, Fußnote 2.

²¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **40**, 357 [1889]; **49**, 112 [1894].

ist eine Parallelität zwischen diesen beiden Eigenschaften vorhanden, so daß man in diesem Falle von der größeren Dissoziationskonstante der *endo*-Säure auf einen größeren Energieinhalt dieser Säure schließen könnte, was den beobachteten Unterschieden der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe entspricht.

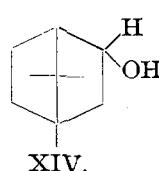
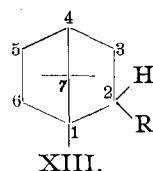
Im zweiten Teile der Arbeit sollen die Verhältnisse bei Derivaten des Camphans diskutiert werden, und zwar an den Monosubstitutionsprodukten der peripheren Methylengruppen, von denen es jeweils zwei Diastereomere, die *endo*- und *exo*-Isomeren, gibt, deren jedes noch in einer *d*- und *l*- sowie *d,l*-Form vorkommt. Die Untersuchung soll sich nur auf Dichte, Refraktion und Verseifung der Ester einiger diastereomerer Isomerenpaare beschränken; andere Eigenschaften werden nur in geringem Maße bei der Diskussion der Ergebnisse herangezogen.

Aus der Literatur sind in der Tab. 3 einige Daten zusammengestellt. Die zweite Spalte enthält die Beobachtungstemperatur, die folgenden die Dichten, Brechungsindices für die D-Linie, die gefundenen und nach Roth-Eisenlohr berechneten Molrefraktionen.

Tabelle 3

	t°	d_4^t	n_D^t	MR _D gef.	MR _{ber.}
Borneol-formiat ²²⁾	20	1.0100	1.4689	50.24	50.25
Isoborneol- „ ²²⁾	20	1.0136	1.4707	50.15	50.25
Borneol-acetat ²²⁾	20	0.9920	1.4634	54.52	54.87
Isoborneol- „ ²²⁾	20	0.9905	1.4633	54.59	54.87
Borneol-propionat ²²⁾	20	0.9768	1.4612	59.07	59.49
Isoborneol- „ ²²⁾	20	0.9798	1.4619	58.96	59.49
Borneol- <i>n</i> -butyrat ²²⁾	20	0.9674	1.4613	63.63	64.10
Isoborneol- „ ²²⁾	20	0.9690	1.4623	63.64	64.10
Borneol- <i>n</i> -valerat ²²⁾	20	0.9574	1.4615	68.34	68.71
Isoborneol- <i>n</i> - „ ²²⁾	20	0.9592	1.4625	68.33	68.71
Borneol- <i>i</i> - „ ²³⁾	18	0.9486	1.4605	68.75	68.71
Isoborneol- <i>i</i> - „ ²³⁾	18	0.9523	1.462	68.71	68.71
Borneol-benzoat ²³⁾	14	1.0543	1.526	75.2	75.46
Isoborneol- „ ²³⁾	14	1.057	1.529	75.3	75.46
Epi-borneol-acetat ²⁴⁾	14.4	0.9872	1.4651	54.94	54.87
Epi-isoborneol-acetat ²⁴⁾	14.4	0.9871	1.4649	54.92	54.87

Außer den Estern des Borneols und Isoborneols (Fig. XIII, R = OH) sind solche der entsprechenden Epi-Verbindungen (XIV) aufgeführt. Die



Acetate dieser Alkohole erweisen sich als übereinstimmend in bezug auf die Brechungsindizes, die der Epi-Formen auch in bezug auf die Dichten; in allen

²²⁾ J. Kenyon u. H. Priston, Journ. chem. Soc. London **127**, 1472 [25].

²³⁾ Vavon u. Peignier, a. a. O. ²⁴⁾ M. Lipp u. E. Bund, B. **68**, 249 [1935].

anderen Fällen sind die Differenzen außerhalb der Fehlergrenzen. Für einige Ester²⁵⁾ liegen noch eine Reihe weiterer Messungen vor; doch kommt den angeführten Daten besonderes Gewicht zu, da diese für die beiden analogen Ester stets von denselben Autoren bei der gleichen Temperatur gemessen wurden. Die Iso-Alkohole wie auch ihre Ester lassen sich sowohl mit Alkalimetallen als mit den Alkalialkoholaten in die entsprechenden Isomeren umlagern²⁶⁾), die somit die stabileren Formen sind.

In Tab. 4 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung von Acetaten des Borneols und Isoborneols sowie die der entsprechenden Epi-Verbindungen wiedergegeben. Das umfangreiche Material von Vavon und Mitarbeitern ergibt dasselbe Bild wie die hier mitgeteilten Daten von Lipp und B. und. Diese Autoren berechnen nicht die Konstanten selbst, sondern charakterisieren die Verseifungsverhältnisse nur durch ein Diagramm. Um die anschließende Diskussion zu erleichtern, sind die Versuche durch Berechnung der Konstanten ausgewertet worden. Die Werte gelten für 22°; als Lösungsmittel dient 77-proz. Alkohol; die Konzentrationen sind in Mol/l, die Zeit ist in Stunden angegeben.

Tabelle 4.

Verseifungsgeschwindigkeit der Acetate.

Isoborneol: 0.29, Epi-isoborneol: 2.4, Borneol: 3.6, Epi-borneol: 4.8.

Zur weiteren Prüfung wurden noch die Ester der Camphan-2-carbonsäuren (Fig. XIII, R = COOH) dargestellt. Bisher sind eine Reihe von Camphan-2-carbonsäuren von verschiedenen Autoren beschrieben; aber die sterische Zuordnung der Produkte ist bisher nicht eindeutig erfolgt.

Bei der folgenden Untersuchung wurde die eine der diastereomeren Säuren nach Rupe und Hirschmann²⁷⁾ aus optisch aktivem (—)-Bornylchlorid über die Grignard-Verbindung dargestellt. Nach vielfachem Umkristallieren wurde eine rechtsdrehende Säure (Schmp. 77°) erhalten, deren Schmelzpunkt und Drehung bei weiterem Umkristallisieren konstant blieben. Diese Säure — zunächst als α-Säure bezeichnet — wurde über den ebenfalls rechtsdrehenden Ester mit Natriumalkoholat nach Hückel und Goth²⁸⁾ in einen linksdrehenden Ester umgelagert, der beim Verseifen eine linksdrehende Säure, die β-Säure, vom Schmp. 86-87° ergab²⁹⁾. Die Mischschmelzpunkte zeigten keine Depression, sondern weisen auf isomorphe Mischbarkeit hin. In Tab. 5 sind die Daten der Säuren und ihrer Methylester zusammengestellt.

²⁵⁾ H. Schmidt u. L. Schulz, C. 1936, I, 350, finden für

d, l-α-Fenchol	40	0.9420	1.4701	45.65	45.50
d, l-β-,,	40	0.9424	1.4703	45.66	45.50;

β-Fenchol entspricht chemisch dem Isoborneol. Diese Werte wurden nicht weiter berücksichtigt, da die Differenzen wohl innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

²⁶⁾ Schmitz & Co., C. 1909 II, 1392; Dtsch. Reichs-Pat. 212908; M. Lipp u. E. B. und, a. a. O. ²⁷⁾ Helv. chim. Acta 11, 447 [1925].²⁸⁾ a. a. O.²⁹⁾ J. Houben u. E. Willfroth, B. 46, 2283 [1913], haben dieselbe Umlagerung als Nebenreaktion erzielt.

Tabelle 5.

	$[\alpha]_D$	bei der Temp. t°				
Bornylchlorid	-19.2 ^o	(c = 10; Benzol) 23.6				
α -Säure Schmp. 77 ^o	+ 2.32 ^o	(c = 4.77; Benzol) 25.6				
β -Säure Schmp. 86—87 ^o	- 6.2 ^o	(c = 5.0; Benzol) 21.9				
α -Ester Sdp. ₁₁ 102 ^o	+ 2.09 ^o (in Substanz)	24.2				
β -Ester Sdp. ₁₂ 103 ^o	-10.27 ^o (in Substanz)	22.9				
	d_4^{20}	$n_{H\alpha}$	n_D	$n_{H\beta}$	$M R_D$	$M R_{H\alpha-H\beta}$
α -Ester	0.9984	1.4671	1.4697	1.4756	54.80	0.84
β -Ester	0.9977	1.4667	1.4693	1.4752	54.79	0.84
		(er. nach Roth-Eisenlohr)			54.87	0.82
	Verseifung der Methylester	Dissoziations- konstante				
α -Säure ...	0.14	3.2×10^{-6}				
β -Säure ...	0.20	2.3×10^{-6}				

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit geschah unter denselben Bedingungen wie bei den Norcamphan-estern.

Es wird noch gezeigt, daß das Ringsystem bei der Umlagerung der Ester erhalten geblieben ist. Die Umlagerung mit Natriumalkoholat, verbunden mit der Änderung des Drehungssinnes, läßt die Säuren und die zugehörigen Ester als diastereomer im Sinne von Borneol-Isoborneol erscheinen.

Überblickt man das Material aus der Camphan-Reihe, so ist festzustellen, daß bei jedem zusammengehörigen Stoffpaar eine Form, und zwar die Isoalkohole bzw. α -Säure-ester, größere Dichte, größeren Brechungsindex und kleinere Verseifungsgeschwindigkeit besitzt und sich in das andere Isomere umlagern läßt. Die Molrefraktionen der beiden Isomeren sind gleich. Die Isomeren entsprechen somit in den aufgeführten Eigenschaften vollständig den *endo-exo*-Verbindungen der Norcamphan-Reihe, und man kann unter Benutzung der im ersten Teil der Arbeit entwickelten Regeln, die Isoborneol-Epi-isoborneol- und α -Säure-Derivate als Isomere mit *endo*-ständigen Gruppen ansehen. Die einzige Ausnahme bilden — wie schon hervorgehoben — die Dichten und Refraktionen der Acetate; in ihrem kinetischen Verhalten zeigen diese aber keine Anomalie³⁰⁾.

Natürlich muß man prüfen, ob eine solche Gleichheit der Eigenschaften der Norcamphan- und der Camphan-Reihe mit den sonst bekannten Gesetzmäßigkeiten und den modellmäßigen Betrachtungen in Übereinstimmung ist. Es ist somit die Rolle der drei Methylgruppen, der *gem.* Dimethylgruppe (π -Methyle am C₇-Atom) und des ω -Brückenkopf-Methyls (am C₁-Atom), zu untersuchen. Irgendwelche brauchbaren Ergebnisse von Volumen- und Brechungsmessungen an weniger methylierten Verbindungen liegen nicht vor.

Bezüglich der Dichte ist festzustellen, daß die Stellung von *endo*-ständigen Gruppen zwischen den beiden Fünfringen³¹⁾ des Camphans und das dadurch bedingte und bei den Derivaten des Norcamphans auch beobachtete kleinere Molvolumen bzw. größere Dichte in keiner Weise durch die Einführung von Methylgruppen beeinflußt werden kann. Es könnten die Methyle eine gewisse Abschirmung ausüben, und hierdurch die Unterschiede

³⁰⁾ Vavon u. Peignier, a. a. O.

³¹⁾ P. Lipp, a. a. O.

in der Dichte weniger ausgeprägt erscheinen lassen, aber eine vollständige Umkehr in das Gegenteil ist modellmäßig nicht zu verstehen.

Die Einführung von *gem.-*Dimethylgruppen ist in bezug auf die Molrefraktion ohne Belang³²⁾. Es ist auch nicht zu erwarten, daß die beim Norcamphan durch das starre, räumliche und stark gespannte Ringsystem bedingte erhöhte Polarisation des Moleküls durch Einführung dieser beiden Methyle wesentlich geändert wird. Über den Einfluß des ω -Methyls lassen sich keine bestimmten Aussagen machen; denn seine räumliche Lage zu den Substituenten am benachbarten C₂-Atom ist modellmäßig nicht einwandfrei festzulegen.

Dagegen läßt sich die Rolle der drei Methylgruppen bei den Verseifungsversuchen übersehen. Bei den isomeren Bornyl- und Isobornyl-acetaten beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten: $K_{\text{Born.}} : K_{\text{Isob.}} = 12 : 1$. Bei den Epi-Verbindungen beträgt dieses Verhältnis nur 2:1. Dieser Unterschied kann nur durch das Brückenkopf-Methyl bedingt sein und läßt sich in dem Sinne deuten, daß diese Methylgruppe eine größere sterische Hinderung auf die Verseifung der Isobornyl-ester hat. Man könnte versucht sein, dieses als „*cis*-Stellung“ des Methyls zur Hydroxylgruppe zu deuten in Analogie zu den Beobachtungen von Vavon an den monocyclischen 1,2-substituierten Alkoholen. Doch lassen sich Beobachtungen an dem monocyclischen Cyclohexan nicht ohne weiteres auf das Camphanmodell übertragen. Beim Cyclohexan selbst ist auch mit der Aussage, daß eine Hydroxylgruppe in *cis*- oder *trans*-Stellung zu einem Substituenten steht, noch nicht ohne weiteres etwas über seine abschirmende Wirkung gegeben. Rein modellmäßig kann sogar die abschirmende Wirkung bei *trans*-ständigen Gruppen infolge ihrer Nähe größer sein als bei dem entsprechenden *cis*-Isomeren („*meso-trans*-Stellung“, Bredt³³⁾). Bei einem starren Moleküllmodell erscheint es von vornherein leichter, etwas über die gegenseitige Lage und Entfernung von irgendwelchen Atomen und Atomgruppen auszusagen. Liegt jedoch im Molekül eine Spannung bedingendes Moment vor, so kann man nicht — etwa in Anlehnung an ein mechanisches Modell — bestimmte Aussagen über die gegenseitige Lage einzelner Gruppen machen. Diese Bemerkungen wurden gemacht, um zu zeigen, daß die für die Isoborneol-ester beobachtete geringere Verseifungsgeschwindigkeit keinen Schluß auf eine etwaige „*cis*-Stellung“ und damit auf die gegenseitige Lage der Hydroxyl- und Methyl-Gruppe zuläßt.

Für den Einfluß der π -Methyle ist das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeitskonstanten von Camphan- zu Norcamphan-Reihe charakteristisch, wie sie bei den Methylestern der Carbonsäuren beobachtet wurden. Durch Einführung der Methyle wird die Reaktionsfähigkeit stark herabgesetzt. Daß sich bei diesem Übergang nicht die differenzierende Wirkung des ω -Methyls bemerkbar macht, erscheint zunächst befremdend. Die Stelle aber, an der die Verseifung stattfindet, liegt bei den Estern der Camphancarbonsäuren dem Einfluß des ω -Methyls ebensoweit entfernt wie bei den Estern der Epi-Alkohole.

Die Verhältnisse lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß das bicyclische Ringsystem des Norcamphans — das Bicyclo-[1.2.2]-heptan —

³²⁾ K. v. Auwers u. E. Lange, A. **401**, 303 [1913].

³³⁾ J. Bredt, A. **487**, 1 [1924]; vergl. R. Kuhn u. A. Wassermann, Helv. chim. Acta **11**, 50 [1928].

die Verseifung in dem Sinne verschiedenartig beeinflußt, daß der Ester mit der Carboxymethylgruppe in der *endo*-Stellung langsamer verseift wird. Ob es sich hierbei um eine Eigentümlichkeit des Ringsystems oder eine Einwirkung des C₆-Atoms handelt³⁴⁾, sei nicht entschieden. Dasselbe Verhältnis, allerdings mit anderen Absolutwerten wie bei den Estern der Nor-Reihe, findet sich sowohl bei den Camphancarbonsäuren als auch bei den Alkoholen des Epicamphers wieder. Bei den Alkoholen des gewöhnlichen Camphers tritt noch die Wirkung des benachbarten, in *o*-Stellung befindlichen Brückenkopf-Methyls hinzu.

Der Einfluß der drei Methylgruppen auf die Dissoziationskonstanten der Säuren läßt sich auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse nicht abschätzen.

Diese Diskussionen haben gezeigt, daß die vermutete Identität von *endo*-Verbindungen der Nor-Reihe mit den Isobornyl- und α -Säure-estern zu Recht besteht.

Die sterische Zuordnung der Alkohole des Camphers ist bis in die neueste Zeit umstritten. Bredt³⁵⁾ hat dem Isoborneol die *endo*-Konfiguration erteilt. Vavon³⁶⁾, dem sich Hückel³⁷⁾ auf Grund ähnlicher Überlegungen anschloß, kehrte diese Zuordnung um; auf die Irrtümer in seiner Beweisführung ist im vorangehenden hingewiesen, und seine Ergebnisse in bezug auf Festlegung der Konfiguration der Campher-Alkohole sind zu berichtigen. In neuerer Zeit haben Asahina³⁸⁾ und Mitarbeiter rein chemische Beweise für die Vavon-Hückelschen Anschaulungen beigebracht. Zu einem Teil dieser Beweisführung hat schon Lipp³⁹⁾, der für die alte Bredtsche Formulierung eintritt, Stellung genommen; zu den letzten Arbeiten von Asahina ist von chemischer Seite aus noch nicht gesprochen worden. Inzwischen haben sich Komppa und Beckmann⁴⁰⁾ auf Grund physikalisch-chemischer Messungen gegen die Bredtsche Zuordnung gewandt.

Sie befassen sich mit dem Assoziationsvermögen einer Reihe von *endo-exo*-isomeren Alkoholen. Es zeigt sich hierbei ein bemerkenswerter Unterschied der beiden Alkohole der Nor-Reihe gegenüber denen der Camphan-Reihe. Das Nor-borneol und das Nor-isoborneol haben bei der gleichen Konzentration denselben Assoziationsgrad, während bei dem Isomerienpaar Borneol-Isoborneol das erstere sehr viel stärker assoziiert ist, aber trotzdem unter den gleichen Bedingungen noch nicht das Assoziationsvermögen der Nor-Alkohole erreicht. Die Größe des Assoziationsgrades wird aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen abgeleitet, und zwar ist hierbei die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes stillschweigend vorausgesetzt. In der letzten Zeit ist von mehreren Seiten darauf hingewiesen worden, daß bei Lösungen ein Abweichen des gemessenen von dem theoretischen Molekulargewicht gefunden werden kann, ohne daß Assoziation bzw. Dissoziation vorliegt. Sowohl E. Hückel⁴¹⁾ als auch Fredenhagen⁴²⁾, deren Anschaulungen nur insofern übereinstimmen, als sie die Einseitigkeit ablehnen, mit der aus reinen osmotischen Messungen Schlüsse auf die Molekulgröße des

³⁴⁾ P. Lipp, a. a. O.

³⁵⁾ a. a. O.

³⁶⁾ a. a. O.

³⁷⁾ A. 477, 157 [1930].

³⁸⁾ Y. Asahina u. M. Ishidate, B. 68, 555 [1935]; 69, 343 [1936].

³⁹⁾ B. 68, 1029 [1935]. ⁴⁰⁾ A. 522, 137 [1936].

⁴¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 42, 753 [1936].

⁴²⁾ Ztschr. ges. Naturwiss. 1, 279 [1935].

Gelösten gezogen werden, kommen von ihren verschiedenen Standpunkten aus zu der Notwendigkeit, daß man nur durch weitergehende Untersuchungen tieferen Einblick in den Zustand des Gelösten, insbesondere seines Molekulargewichtes, erhalten kann. Vor allem müssen bei der Auswertung von osmotischen Messungen die Volumenverhältnisse des Lösungsmittels und des Gelösten untersucht werden. W. Hückel und Mitarbeiter⁴³⁾ haben rein experimentell gezeigt, daß man aus Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen nur mit Vorsicht Schlüsse auf die Molekülgröße und damit auch auf die Konstitution oder Konfiguration ziehen darf. In einer kleinen Tabelle fassen die Autoren einen Teil ihrer Ergebnisse zusammen und schreiben dazu: „Aus dieser Übersicht geht hervor, daß die klassische Deutung der Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes durch Assoziation der gelösten Stoffe nicht zutreffend sein kann.“ Bei den untersuchten Stoffen handelt es sich allerdings nur um Kohlenwasserstoffe, Ketone und Halogenide, nicht dagegen um Alkohole. Trotzdem sei noch eine Folgerung aus der Arbeit von Hückel mitgeteilt, die in bezug auf die Messungen von Komppa und Beckmann für das Verhalten von Isomeren wichtig ist. Es handelt sich hierbei um das in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Verhalten von Campher und *trans*- α -Dekalon. „Mit dieser Tatsache ist allen Erklärungsversuchen, das verschiedene Verhalten der einzelnen Ketone durch Assoziation, welche durch einen verschiedenen Grad der Abschirmung des Carbonyls bedingt sei, zu deuten, der Boden entzogen.“ Im Hinblick hierauf bedürfen die Folgerungen, die Komppa und Beckmann aus ihren Daten ziehen, noch einer Ergänzung durch Messungen in der von Fredenhagen und von Hückel angedeuteten Richtung. Sie benutzen nämlich für die Diskussion ihrer Ergebnisse die mehr oder minder starke abschirmende Wirkung der Methyle auf das Assoziationsvermögen der Hydroxylgruppe, und somit ruht ihr Schluß, daß das Borneol das *endo*-Isomere ist, auf einer unsicheren Basis.

Um die Ergebnisse an den Camphan-2-carbonsäuren auf Reproduzierbarkeit zu prüfen und zu erweitern, wurden die Versuche wiederholt. Das hierzu verwendete Bornylchlorid hatte einen anderen Drehwert, und dementsprechend besaßen die daraus dargestellten Verbindungen die nachstehenden Werte.

	Drehung	t°
Bornylchlorid	—26.8° (c = 5.033; Benzol)	22.2
<i>endo</i> -Säure Schmp. 69—70°	+ 5.4° (c = 5.022; Benzol)	21.7
<i>exo</i> -Säure Schmp. 82—83°	— 8.6° (c = 5.012; Benzol)	21.2

Da im vorliegenden Falle ein anderes Verhältnis der Enantio-Stereoisomeren vorliegt, ergeben sich für die Dichten ein wenig andere Werte, und zwar d_4^{22} 0.9993 für den *endo*- und d_4^{22} 0.9985 für den *exo*-Ester; die Brechungsindices stimmen dagegen mit den in Tab. 5 angegebenen überein.

Im Hinblick auf die eigentümlichen Verhältnisse des Borneols und Isoborneols in bezug auf die Abhängigkeit der Drehung vom Lösungsmittel wurde eine gleiche Untersuchung bei beiden Säuren durchgeführt. Tab. 6 gibt die Ergebnisse für die Säuren sowie die entsprechenden Werte der Alkohole⁴⁴⁾.

⁴³⁾ W. Hückel, K. Kumeitat u. H. Severin, A. 518, 184 [1935].

⁴⁴⁾ M. Haller, Ann. Chim. [6] 27, 424 [1892].

Tabelle 6.

Abhängigkeit der Drehung vom Lösungsmittel⁴⁵⁾.

Lösungsmittel	<i>exo</i> -Säure	<i>endo</i> -Säure	<i>exo</i> -Alkohol	<i>endo</i> -Alkohol
Äthanol	—10.8°	+ 2.6°	—37.33°	—32.90°
Aceton	—15.8°	+ 0.0°	—37.87°	—22.94°
Ligroin	— 3.6°	+ 8.8°	—37.12°	—22.72°
Benzol	— 8.6°	+ 5.1°	—37.66°	—19.18°

Wie man sieht, ist der Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehwerte der beiden Isomerenpaare ganz verschieden: der *exo*-Alkohol, das Borneol, zeigt im Gegensatz zu seinem Isomeren eine vom Lösungsmittel fast unabhängige Drehung⁴⁶⁾; von den Säuren zeigt keine eine derartige Konstanz der Drehung; auch ist der Gang des Einflusses der Lösungsmittel im Vergleich mit dem beim Isoborneol gänzlich verschieden. Bei den Säuren scheint das Dipolmoment der Lösungsmittel die Drehung dahingehend zu beeinflussen, daß vom fast unpolaren Ligroin zum stark polaren Aceton eine Verschiebung der Drehung beider Isomeren nach links stattfindet. Für weitergehende Schlüsse müßte sowohl die Rotationsdispersion als wohl auch die Konzentrationsabhängigkeit der Molekularrefraktion untersucht werden.

Aus den beiden Säuren wurden weiterhin über die Säure-chloride die Säureamide dargestellt. Sie zeigten den gleichen Drehungssinn wie die dazugehörigen Säuren; im Gegensatz zu den Säuren geben die Amide aber im Mischschmelzpunkt eine Depression. Der Versuch, mit Hilfe des Curtius-schen Abbaus von den Säuren zu den entsprechenden Aminen zu kommen, war insofern ergebnislos, als die erhaltenen Basen sich identisch erwiesen. Dieses erscheint um so eigenartiger, als erfahrungsgemäß bei diesem Abbau die sterische Konfiguration nicht geändert wird⁴⁷⁾. In diesem Falle muß bei der Darstellung der Basen, die über die Säurechloride mit aktiviertem Natriumazid⁴⁸⁾ in siedendem Toluol erfolgte, bei einem der beiden Isomeren eine Waldensche Umkehrung stattgefunden haben. Zur Vermeidung der Umlagerung wurde versucht, die Umsetzung bei niedrigerer Temperatur (in siedendem Benzol) zu erzielen. Hierbei waren die Ausbeuten so gering, daß eine Charakterisierung der Produkte nicht gelang. Tab. 8 enthält die Daten der beiden Amide und des aus den beiden Säuren erhaltenen Amins.

Tabelle 8.

	Schmelzpunkt	Drehung (b. d. Temperatur)	t
<i>endo</i> -Amid	139—140°	— 4.1° (c = 1.700; Benzol)	21.4°
<i>exo</i> -Amid	140—141°	— 1.6° (c = 1.865; Benzol)	20.8°
Amin aus <i>endo</i> -Säure	165°	—16.1° (c = 4.035; Chlorid i. Alkohol)	
Amin aus <i>exo</i> -Säure	165°	—16.8° (c = 5.009; Chlorid i. Alkohol)	

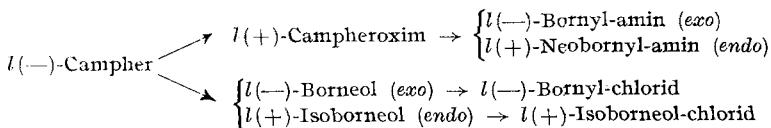
Das Amin erweist sich durch seinen Schmelzpunkt als Bornylamin. Durch die Festlegung des genetischen Zusammenhangs von Borneol und Bornylamin⁴⁹⁾ muß der Konfigurationswechsel beim Übergang von dem

⁴⁵⁾ Konzentration der Säuren c = 5 g/100 ccm oder 0.36 Mol/l.; Konzentration der Alkohole c = 7.7 g/100 ccm oder 0.5 Mol/l.

⁴⁶⁾ Neuere Untersuchungen ergeben nicht so gute Konstanz: P. Peignier, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1235 [1926]. ⁴⁷⁾ K. Alder u. G. Stein, III.

⁴⁸⁾ J. Nelles, B. **65**, 1345 [1932]. ⁴⁹⁾ Alder u. Stein, VII.

endo-Säureamid zum Bornylamin erfolgt sein. Auf Grund seines Drehungssinnes und der Größe der Drehung zeigt das Bornylamin seine Zugehörigkeit zu dem — teilweise racemisierten — *l*(—)-Campher, wie auch das angewandte Bornylchlorid sterisch sich dem *l*(—)-Campher zuordnen läßt:



Es gehören demnach die in dem zweiten Teil der Arbeit untersuchten Verbindungen sterisch zu dem *l*(—)-Campher. Ein direkter Nachweis hierfür erfolgte durch Oxydation des bei der Grignardierung als Nebenprodukt erhaltenen Alkohols mit Permanganat. Hierbei entstand *l*-Campher, der durch sein rechtsdrehendes Oxim charakterisiert wurde.

Die Tatsache, daß aus den beiden Säuren das gleiche Amin und zwar das Bornylamin entsteht, beweist, daß weder bei der Enolat-Umlagerung noch bei dem Curtiusschen Abbau eine Veränderung des Camphanskeletts eingetreten ist.

Beschreibung der Versuche.

Die Dichten wurden in einem Ostwaldschen Pyknometer von ungefähr 3 ccm Inhalt bestimmt. Der Wasserwert wurde nach jeder Messung — insbesondere, wenn die Substanz bei höherer Temperatur eingefüllt und auf die Thermostaten temperatur unterkühlt wurde — geprüft. Jede Messung wurde durch einen Kontrollwert bestätigt; im allgemeinen wurde die Substanz inzwischen einer erneuten Destillation unterworfen. Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Dichte wurden einige Bestimmungen bei höherer Temperatur gemacht, und zwar:

III a) α -cis-3,6-Endomethylen-hexahydro- α -phthalsäure-methylester d_4^{20} 1.1442 und
VIII a) α -trans-3,6-Endomethylen-tetrahydro- α -phthalsäure-methylester d_4^{20} 1.1450.

Hieraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient zu $\Delta d = 9.4 \times 10^{-4}$.

Zur Bestimmung der Brechungsindices wurde ein Refraktometer nach Pulfrich (Neukonstruktion) benutzt. Die bei Zimmertemperatur festen Ester wurden auf ungefähr 22° unterkühlt und eine Reihe von Messungen in der Nähe dieser Bezugstemperatur gemacht und auf 22° interpoliert. Die flüssigen Ester wurden unter Benutzung der Temperierzvorrichtung bei 22° bzw. 20° gemessen. Der Temperaturkoeffizient der Brechungsindices der Ester ist für alle drei Linien (H_α , D und H_β) $\Delta n = 3.9$ bis 4.0×10^{-4} , für die Kohlenwasserstoffe XI und XII $\Delta n = 6.2 \times 10^{-4}$.

Die Drehungsmessungen konnten nicht bei derselben Temperatur durchgeführt werden. Im allgemeinen wurde ein 1-dm-Rohr benutzt (nur für die Amide ein 2-dm-Rohr) und nur bei Natriumlicht beobachtet.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurden die Wassersstoff-Aktivitäten (a_n) von Lösungen, die die gleiche Konzentration an Säure und deren Natriumsalz besaßen, potentiometrisch gemessen; überdies waren

sie $\frac{1}{10}$ -normal an Kaliumchlorid⁵⁰⁾. Von den Ergebnissen ist nur jeweils eine Versuchsreihe angegeben.

Die Messungen der Säuren des Norcamphans ließen sich gut durchführen, und die Fehlergrenze der p_K -Werte beträgt nur 0.01, während bei den Camphan-carbonsäuren die Potentiale sich wegen der sehr geringen Konzentration — bedingt durch die geringe Löslichkeit der Verbindungen — schlechter einstellten und ebenfalls wegen der kleineren Konzentration größere Umrechnungen nötig sind, so daß die Genauigkeit 0.03—0.04 bei den p_K -Werten beträgt.

Wird die Konzentration der Säure, die gleich der des Natriumsalzes ist, mit c und die Wasserstoffionenkonzentration mit h bezeichnet, so ist

$$K = \frac{a_h (c + h) f'}{c - h} \quad \text{oder} \quad -\log K = p_K = p_h - \log \frac{c + h}{c - h} - \log f'.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration berechnet sich aus der Aktivität nach $h = a_h/f_h$; a_h wird aus dem gemessenen Potential e und $f_h = f'$ nach der Debye-Hückelschen Gleichung berechnet.

c	e	p_h	$-\log f'$	$\log \frac{c + h}{c - h}$	p_K
-----	-----	-------	------------	----------------------------	-------

endo-Norcamphan-carbonsäure

$p_K = 5.02$

4.79	168.5	4.909	0.115	0.002	5.022
2.40	168.0	4.917	0.114	0.004	5.027
1.60	168.0	4.917	0.113	0.006	5.024

exo-Norcamphan-carbonsäure.

$p_K = 5.08$

6.57	165.5	4.969	0.116	0.002	5.083
3.28	165.5	4.969	0.114	0.004	5.079
2.19	165.0	4.977	0.113	0.005	5.085

Nicht umgelagerte α -Camphan-carbonsäure

$p_K = 5.50$

0.414	142.0	5.365	0.113	0.011	5.467
0.207	139.5	5.407	0.112	0.019	5.500
0.138	136.0	5.468	0.112	0.040	5.540

Umgelagerte β -Camphan-carbonsäure

$p_K = 5.64$

0.406	136.0	5.469	0.113	0.008	5.574
0.203	130.0	5.572	0.112	0.016	5.668
0.135	129.0	5.589	0.112	0.020	5.671

⁵⁰⁾ Meßmethodik und Berechnung s. H. Bode, B. 67, 332 [1934].

Es wurde zur Messung der Verseifungsgeschwindigkeiten, die in Anlehnung an die Vavon⁵¹⁾sche Methodik durchgeführt wurde, ungefähr je 1 g (= 1/200 Mol.) eingewogen, mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd in 70-proz. Alkohol versetzt und mit 70-proz. Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt. Alle Lösungen wurden vor dem Zusammengießen in einem Thermostaten auf 30° gebracht, bei welcher Temperatur auch die Verseifungen durchgeführt wurden. Die Zeit des Vermischens wird mit t_0^h bezeichnet. In gewissen Zeiträumen wurden jeweils 5 ccm entnommen und der Gehalt an unverbrauchtem Alkali durch Titration mit $n/20$ -Schwefelsäure bestimmt. Während der Versuche befanden sich die Untersuchungslösungen in verschlossenen Glastöpfchenflaschen.

Die Konstanten wurden nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{t - t_0} \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a - x_0} \right)$$

berechnet⁵²⁾. Hierbei bedeuten a die Anfangskonzentration, x die bei der Zeit t umgesetzte Menge, x_0 und t_0 das bei der ersten Titration ermittelte Wertepaar. Diese Art der Berechnung wurde gewählt, da die Verseifung der Norcamphan-ester außerordentlich rasch verläuft, so daß die Anfangskonzentration an Alkali nicht bestimmt werden konnte. Bei den Estern des Camphans war die Verseifungsgeschwindigkeit sehr viel geringer, und die nach einigen Minuten ermittelten Alkalikonzentrationen hätte man als Anfangswert benutzen können. Der Einheitlichkeit wegen wurde aber in der angedeuteten Weise verfahren. In der folgenden Tabelle sind in den einzelnen Spalten angegeben: t = Zeit in Std., ccm = Anzahl der zur Rücktitration des unverbrauchten Alkalis verwandten ccm $n/20$ -Schwefelsäure ($f = 0.0507$), $(1/a-x) - (1/a-x_0)$ die entsprechenden Werte, wobei der jeweils erste der Tabelle als x_0 gewählt wurde, und in der letzten Spalte der berechnete Wert der Konstanten, deren Mittelwerte im Kopf der jeweiligen Versuche angegeben sind. Die nicht zur Mittelwertbildung benutzten Zahlen sind eingeklammert.

Bei den Camphan-carbonsäuren, die aus optisch aktivem Bornylchlorid bereitet waren, wurde festgestellt, daß die Säuren nach der Verseifung denselben Drehungssinn wie vor der Veresterung besaßen, so daß eine Umlagerung ausgeschlossen werden konnte.

⁵¹⁾ a. a. O.

⁵²⁾ Nach dieser Gleichung können auch die Versuche von Lipp und B und berechnet werden. Es wird die von ihnen als $t = 0$ bezeichnete Zeit als t_0 gesetzt und die bei dieser Zeit zur Rücktitration verbrauchte Menge Salzsäure als $a - x_0$.

Für das Epi-isoborneol-acetat erhält man folgendes:

$t - t_0$	0	1.25	4	6.75	9	23
ccm	8.7	7.1	4.75	3.6	3.0	1.4
$1:(a-x)$. .	0.115	0.141	0.211	0.278	0.333	0.715
	—	0.026	0.106	0.163	0.218	0.600
$K \times 10^2$. . .		2.1	2.4	2.4	2.4	2.7

Die Umrechnung der Konzentration auf Mol/l ergibt $K = 2.4$.

t	ccm	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a-x_0}$	K	t	ccm	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a-x_0}$	K
<i>endo</i> -Norcamphan-carbonsäure-methylester				<i>exo</i> -Norcamphan-carbonsäure-methylester			
K = 3.5				K = 5.9			
0.08	11.77	—	—	0.16	9.95	—	—
0.83	9.14	2.4	3.2	1.00	5.78	7.2	[8.5]
1.33	7.15	5.4	4.3	1.42	6.14	6.2	4.9
1.83	6.20	7.5	4.3	1.66	5.05	9.6	6.4
2.92	5.97	8.1	2.9	2.08	4.56	11.7	6.1
4.75	4.50	13.5	2.9	2.83	4.00	14.7	5.5
9.68	3.48	19.9	[2.1]	4.67	3.22	29.6	6.5
				9.78	2.09	37.3	[3.9]
α -Camphan-carbonsäure-methylester				β -Camphan-carbonsäure-methylester			
K = 0.14				K = 0.20			
0.33	10.28	—	—	0.25	11.75	—	—
3.25	9.84	0.44	0.15	1.75	11.39	0.32	0.21
5.67	9.49	0.80	0.15	3.00	10.89	0.70	0.25
12.08	8.69	1.77	0.15	5.42	10.44	1.09	0.21
26.5	7.50	3.52	0.13	12.16	9.31	2.22	0.19
52.17	5.88	7.20	0.14	26.42	7.50	4.77	0.18
72.5	5.38	8.72	[0.12]	52.08	6.17	7.63	0.15
				72.4	5.78	8.71	[0.12]

Die im ersten Teil der Arbeit untersuchten Ester der Dicarbonsäuren und Kohlenwasserstoffe wurden mir in liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. Alder und Hrn. Dr. Stein zur Verfügung gestellt, wofür ich ihnen an dieser Stelle noch einmal meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte. Die Darstellung wurde, soweit die Präparate nicht bekannt waren, auf Veranlassung von Hrn. Prof. Alder durch Hrn. Dr. Schneider in der bekannten Weise durch Veresterung der Säuren bzw. durch Umlagerung der Ester durchgeführt.

Die Methylester der Monocarbonsäuren der Norcamphan-Reihe wurden aus den Säuren, die mir von Hrn. Prof. Alder in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurden, mit Diazomethan hergestellt. Zur Untersuchung kamen konstant siedende Mittelfraktionen.

Die Darstellung der Säuren im zweiten Teile der Arbeit erfolgte nach der Vorschrift von Rupe und Hirschmann. Die Ausbeute betrug für 100 g Bornylchlorid ungefähr 60 g Rohsäure; sie zeigte schwache Linksdrehung⁵³⁾. Sie wurde zur weiteren Reinigung aus viel 40-proz. Alkohol umkristallisiert, wobei die Säure in langen weißen Nadeln erhalten wurde. Das Umlagerungssorten wurde bis zur Konstanz von Schmelzpunkt und Drehung wiederholt. Es wurden ungefähr 10 g gereinigte Säure erhalten. Die Daten sind im theoretischen Teile angegeben. Aus dem Rest wurden noch weitere Anteile einer Säure erhalten, die aber nur noch schwache Rechtsdrehung besaß, aber

⁵³⁾ Rupe u. Hirschmann, a. a. O.: erste Säure: Schmp. 73°, $[\alpha] = -3.16^\circ$ (Benzol), eine zweite Säure: Schmp. 83°, $[\alpha] = -12.99^\circ$ (Benzol); J. Houben u. E. Willfroth, a. a. O.

nach Umlagerung über den Ester dieselbe Säure ergab, wie aus der ganz reinen Säure nach Verseifung des umgelagerten Esters erhalten wurde. Außerdem blieb ein erheblicher, schwer zur Krystallisation zu bringender Rest. Es waren aus dem Bornylchlorid beide stereoisomeren Säuren entstanden, in Analogie bei der Darstellung der Alkohole über die Grignard-Verbindung⁵⁴⁾.

Der Ester⁵⁵⁾ wurde aus der Säure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure gewonnen. Durch Verseifen mit stark verdünnter Natronlauge konnte die Ausgangssäure zurückgewonnen werden. Zur Umlagerung wurde der Ester mit $\frac{1}{10}$ der äquivalenten Menge Natriummethylat 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Säure, die durch Verseifen des umgelagerten Esters gewonnen wurde, zeigte schon nach 2-maligem Umkrystallisieren konstanten Schmelzpunkt und konstante Drehung.

Die Säurechloride⁵⁶⁾ erhält man durch Übergießen der Säuren mit dem doppelten Gewicht an Thionylchlorid. Bei schwachem Erwärmen geht die Reaktion schnell vor sich. Die Säurechloride wurden im Vak. destilliert:

endo-Säurechlorid Sdp.₁₈ 118°; *exo*-Säurechlorid Sdp.₂₀ 124°.

Die Säureamide⁵⁷⁾ wurden erhalten durch Umsetzen der Säurechloride in eisgekühltem Äther mit trocknem Ammoniak. Nach Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die Amide in dicken Blättchen.



endo-Amid. 3.036 mg Sbst.: 0.206 ccm N (22°, 752 mm). Gef. N 7.76.

exo-Amid. 3.163 mg Sbst.: 0.216 ccm N (22.5°, 752 mm). Gef. N 7.80.

Zur Darstellung der Amine wurden die Säurechloride in Toluol mit aktiviertem Natriumazid versetzt. Beim Erwärmen trat sofort eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein; zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch 1 Stde. erwärmt, dann zur Verseifung der Isocyanate einige Std. mit konz. Salzsäure gekocht. Aus der wäßr. Schicht wurde das Amin durch Lauge freigemacht und ausgeäthert. Zur Reinigung wurde das Amin sublimiert, ein Teil in Salzsäure gelöst. Aus der verdunstenden Lösung schied sich das Chlorid in langen weißen Nadeln ab. Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurden die ersten und letzten Anteile des auskrystallisierenden Chlorids auf ihren Drehwert untersucht; die Drehung war innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend. Etwa vorhandenes Neobornylchlorid wäre in der letzten Fraktion durch kleineren oder entgegengesetzten Drehwert aufgefunden worden.

3.311 mg Sbst.: 0.211 ccm N (22.5°, 747 mm).

$C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl$. Ber. N 7.39. Gef. N 7.23.

Von den bei der Grignardierung außer den Säuren entstandenen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen wurden diese neben unverändertem Bornyl-

⁵⁴⁾ J. Houben u. E. Pfankuch, B. **59**, 956 [1926].

⁵⁵⁾ Houben u. Willfroth, a. a. O. Methylester: Sdp.₁₈ 119°; Rupe u. Hirschmann, erster Methylester: Sdp.₁₁ 104—105°, $[\alpha] = -14.6^\circ$; zweiter Methylester: Sdp.₁₀ 102°, $[\alpha] = -28.0^\circ$.

⁵⁶⁾ Houben u. Willfroth, Säurechlorid: Sdp.₁₁ 112°.

⁵⁷⁾ J. Houben u. H. Doescher, B. **43**, 3438 [1910], Amid: Schmp. 138°; Rupe u. Hirschmann, Amid: Schmp. 98°.

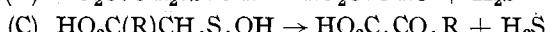
chlorid im Wasserdampfstrom übergetrieben, in Aceton gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumpermanganat durch zehntägiges Stehenlassen in der Kälte oxydiert⁵⁸⁾. Um den gebildeten Campher nachzuweisen, wurde vom Mangandioxyd abfiltriert, das Aceton verdampft und der anfallende Rest mit Hydroxylamin⁵⁹⁾ zur Reaktion gebracht. Das gebildete Campheroxim schmolz bei 115°, $[\alpha] +13.0^\circ$ (1.886 g in 100 ccm Alkohol); für das dem *t*-Campher entsprechende Oxim wurde $[\alpha] +41.7^\circ$ (2.32 g in 100 ccm Alkohol) gefunden.

211. Alfons Schöberl: Über die Reaktionsweise tertärer Mercaptane und ihrer Disulfide¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. April 1937.)

Die hydrolytische Aufspaltung der Disulfid-Bindung nach der Gleichung: R.S.S.R + H.OH → R.SH + HO.S.R (A) kann auf Grund früher mitgeteilter Ergebnisse als eine für Disulfide bestimmter Konstitution charakteristische Umsetzung angesehen werden. Die primär entstehende, instabile Sulfensäure R.S.OH wandelt sich bei den bisher untersuchten Disulfid-Carbonsäuren $[(HO_2C)(R_1)(R_2)C.S.]_2$ unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff nach Gleichung B entweder in eine Aldehydsäure oder nach Gleichung C in eine α -Ketosäure um:



So brechen Alkalien aus diesen Disulfid-Carbonsäuren, in denen die Disulfid(S,S)-Gruppe durch eine benachbarte Carboxyl-Gruppe aufgelockert ist, eine Sulfhydryl-Verbindung R.SH, eine Keto-Verbindung und Schwefelwasserstoff heraus, an denen der Verlauf der Spaltung quantitativ verfolgt werden kann. Für die Stabilisierung der Sulfensäuren gibt es aber, wie früher ausgeführt wurde²⁾, noch die Möglichkeit einer Disproportionierung zu SH-Verbindung und Sulfinsäure nach Gleichung D: 2R.S.OH → R.SH + R.SO₂H (D). Bei aliphatischen Disulfiden ließ sich aber bisher dafür noch kein Beweis erbringen. Es ist ohne weiteres klar, daß die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus einer Sulfensäure nur dann erfolgen kann, wenn die S.OH-Gruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Nur in diesen Fällen sind ja die dazu nötigen Wasserstoff-Atome noch verfügbar. Es war daher wünschenswert, Systeme zu untersuchen, in denen diese Möglichkeit für die Sulfensäuren nicht bestand. Zugleich wurde damit eine Verbreiterung der experimentellen Grundlage für die Ansichten über die hydrolytische Aufspaltung der S,S-Bindung angestrebt. Die Verfolgung dieses Ziels hat eigenartige Ergebnisse gefördert.

⁵⁸⁾ J. Bredt, Wüllner-Festschrift, S. 119.

⁵⁹⁾ K. v. Auwers, B. 22, 605 [1889].

¹⁾ IV. Mitteil. zu: Zur Kenntnis der alkalischen Spaltung von Disulfiden; III. Mitteil. vergl. B. 69, 1955 [1936]. ²⁾ A. Schöberl u. H. Eck, A. 522, 97 [1936].