

farben lösten und bei 208—209° schmolzen. Nach diesen Eigenschaften und nach seinem Absorptionsspektrum handelte es sich um *2-Phenyl-anthracen* (X)⁸⁾.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.46 H 5.73 Mol.-Gew. 248 (in Campher)

Die weiteren Eluate des Chromatogramms gaben rote Kristalle, die nach dem Absorptionsspektrum etwa 1% *1,2;11,12-Dibenz-perylen* (XI) enthielten. In den letzten Fraktionen wurden wieder die drei isomeren *Benzo-naphtho-fluoranthene* isoliert.

Die Mutterlauge des zweiten und dritten Eluates, das die roten Kristalle lieferte, wurde ganz eingedampft, dann mit Benzin aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus dem ersten Eluat wurden 0.24 g goldgelbe Nadeln erhalten, die sich als *2,3-Benzo-fluoranthen* (XII)⁶⁾ erwiesen. Sie lösten sich in konz. Schwefelsäure gelb, schmolzen bei 143—144° und zeigten das Absorptionsspektrum von XII⁵⁾ (Abbild. 3). Es wurden noch drei weitere Chromatogramme mit frischen Extrakten und unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen, die jedoch keinen neuen Kohlenwasserstoff lieferten.

⁸⁾ J. W. COOK, J. chem. Soc. [London] 1930, 1087.

MICHAEL HANACK

Organische Fluorverbindungen, III¹⁾

Umsetzung von reaktiven Verbindungen der Camphanreihe mit Fluorwasserstoff und Kaliumfluorid

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 4. November 1960)

Die Umsetzung von reaktiven Verbindungen der Camphanreihe (Alkoholen, Estern) mit Fluorwasserstoff verläuft unter Bildung von Camphen und anschließender Hydrofluorierung. Mit Kaliumfluorid wird nur Camphen gebildet.

Bei der Addition von Fluorwasserstoff an Camphen waren in der Hauptsache zwei Fluoride entstanden, die als Camphen-hydrofluorid und Isobornylfluorid angesprochen wurden¹⁾. Während das tertiäre Camphen-hydrofluorid in reiner Form faßbar war, erwies sich das Isobornylfluorid stets als mit Camphen-hydrofluorid verunreinigt¹⁾; in geringen Mengen konnte es bis jetzt nur durch präparative Gas-chromatographie gewonnen werden.

Außer durch Addition von Fluorwasserstoff an Doppelbindungen von bicyclischen Terpenkohlenwasserstoffen²⁾ boten sich verschiedene andere Möglichkeiten an,

¹⁾ II. Mitteil.: M. HANACK und W. KEBERLE, Chem. Ber. 94, 62 [1961].

²⁾ Über die Addition von Fluorwasserstoff an Bornylen wird demnächst berichtet werden.

Fluor in das bicyclische System einzuführen und die dabei auftretenden Umlagerungen zu studieren: 1. Umsetzungen reaktiver, gesättigter bicyclischer Verbindungen (Alkohole, Ester) mit Fluorwasserstoff, 2. Umsetzung solcher reaktiver Verbindungen mit Metallfluoriden, 3. Austausch von Halogen in bicyclischen Verbindungen gegen Fluor mit Metallfluoriden¹⁾.

Über die Umsetzung aliphatischer Alkohole mit Fluorwasserstoff liegen nur wenige Untersuchungen vor³⁾. Die Darstellung von Alkylfluoriden durch Veresterung von aliphatischen Alkoholen mit Fluorwasserstoff ist nur in wenigen Fällen gelungen; entweder wurden dabei die Ausgangsprodukte unverändert wieder zurückgewonnen, oder es trat Polymerisation, manchmal auch Ätherbildung ein. Weiterhin kann als Vorstufe der Polymerisation eine Dehydratisierung des Alkohols zum Olefin eintreten⁴⁾, jedoch liegen hierüber noch keine eingehenden Untersuchungen vor.

Die Umsetzung der beiden stereoisomeren Camphanalkohole Borneol und Isoborneol mit Fluorwasserstoff verläuft in klarer Reaktion zuerst unter Dehydratisierung zum Camphen und anschließender Hydrofluorierung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu Camphen-hydrofluorid und Isobornylfluorid. Nicht hydrofluoriertes Camphen wurde in wechselnden Mengen gefunden. Die Dehydratisierung des Borneols verlief langsamer als die des Isoborneols; bei zu geringen Fluorwasserstoffkonzentrationen trat keine Reaktion ein. Verwendete man Fluorwasserstoff in starkem Überschuß und arbeitete nicht bei tiefen Temperaturen, so wurden nur polymere, fluorfreie Produkte isoliert. Während bei der Verwendung von optisch aktivem Isoborneol die isolierten Fluorverbindungen vollständig racemisiert waren¹⁾, blieb bei den Reaktionsprodukten des *d*-Borneols die optische Aktivität teilweise erhalten. Da außerdem im Gaschromatogramm noch zwei nicht identifizierte Fluorverbindungen beobachtet wurden, ist es nicht ausgeschlossen, daß entweder ein geringer Teil des Borneols direkt verestert wurde oder zum Bornylen dehydratisiert und anschließend hydrofluoriert worden ist. Die Ergebnisse der Umsetzung von Borneol und Isoborneol mit Fluorwasserstoff entsprechen in bezug auf die Reaktionsprodukte derjenigen von Camphen mit Fluorwasserstoff¹⁾ (je 30–50% Camphen-hydrofluorid und Isobornylfluorid).

Neben den Alkoholen selbst wurden ihre reaktiven Ester, zunächst des Cyclohexanols und dann der Borneole, auf ihr Verhalten gegenüber dem Fluorwasserstoff untersucht. Von den Estern des Cyclohexanols (Carbonsäureester, Schwefelsäureester, Toluolsulfonsäureester, Kohlensäureester, Schwefigsäureester) ergaben nur das Carbonat sowie das Sulfit bei der Umsetzung mit Fluorwasserstoff Cyclohexylfluorid⁵⁾. Die Reaktion von Dialkylcarbonaten mit Fluorwasserstoff verläuft in manchen Fällen sehr leicht unter Bildung von Alkylfluorid, Alkohol und Kohlendioxyd, entsprechend reagieren Dialkylsulfite unter Abspaltung von Schwefeldioxyd^{5,6)}. Bei

³⁾ J. H. SIMONS, Fluorine Chemistry, Bd. I, S. 533, Academic Press, New York 1950; K. WIECHERT und R. HOFFMEISTER, J. prakt. Chem. [4] 10, 290 [1960], dort weitere Literatur.

⁴⁾ K. WIECHERT und R. HOFFMEISTER, l.c.³⁾; J. H. SIMONS, l.c.³⁾ S. 239; K. WIECHERT, Wissenschaftl. Zeitschrift der Ernst Moritz Arndt-Universität Greifswald III, 173 [1953/54]; VI, 239 [1956/57].

⁵⁾ Vgl. K. WIECHERT und R. HOFFMEISTER, l.c.³⁾; K. WIECHERT, l.c.⁴⁾. Die Ergebnisse von K. WIECHERT l.c.⁴⁾ waren uns zu Beginn der Untersuchungen nicht bekannt.

⁶⁾ K. WIECHERT, l.c.⁴⁾.

dem untersuchten Dicyclohexylcarbonat konnte bei den beschriebenen Versuchsbedingungen Kohlenwasserstoffbildung nicht beobachtet werden, das gewonnene Cyclohexylfluorid war gaschromatographisch einheitlich.

Bei Anwendung dieser Methode auf die Dibornylcarbonate bzw. Dibornylsulfite verläuft die Reaktion anders. Wie im Falle des Borneols und Isoborneols wurden Camphen-hydrofluorid und Isobornylfluorid neben Camphen sowie der bei der Spaltung entstehende Alkohol gefunden. Die Spaltung der Ester erfolgte nicht unter Bildung des Fluorids, sondern es bildete sich wiederum unter Umlagerung das Camphen, was dann seinerseits hydrofluoriert wurde. Dibornylcarbonat reagierte mit Fluorwasserstoff nur sehr langsam. Die zur Spaltung erforderliche Fluorwasserstoffkonzentration war so groß, daß das gebildete Borneol ebenfalls zum Camphen dehydratisiert wurde. Wurde die Fluorwasserstoffkonzentration zu hoch gewählt, so wurden wie bei Borneol nur fluorfreie Polymerisate gewonnen. Das Diisobornylcarbonat war etwas reaktionsfähiger als die Bornylverbindung, trotzdem war die benötigte Fluorwasserstoffmenge noch so groß, daß dadurch das gebildete Isoborneol weitgehend dehydratisiert wurde. Das Dibornylsulfit bzw. das Diisobornylsulfit waren gegen Fluorwasserstoff wesentlich reaktionsfähiger. Der bei der Spaltung entstehende Alkohol (Borneol bzw. Isoborneol) konnte isoliert werden. Die Zusammensetzung der bei der Reaktion der Carbonate und Sulfite mit Fluorwasserstoff entstandenen Fluoride entsprach wiederum den Reaktionsprodukten von Camphen mit Fluorwasserstoff¹⁾.

Als weitere reaktionsfähige Verbindung wurde der aus Borneol und Triäthylchlor-silan dargestellte Borneol-triäthylsilanäther mit Fluorwasserstoff umgesetzt.

Die Silanäther können zur Darstellung vom Neopentylchlorid verwendet werden⁷⁾, wobei das Chlorid über den Silanäther durch Umsetzung mit Thionylchlorid ohne Umlagerung erhalten werden kann. Eigene Untersuchungen der Reaktionsfähigkeit von Silanäthern mit Thionylfluorid sind im Gange.

Die Spaltung des Borneol-triäthylsilanäthers erfolgte außerordentlich leicht, und es wurde in fast quantitativer Ausbeute Borneol zurückgewonnen.

Die Umsetzung von reaktiven Borneol- bzw. Isoborneolestern mit Kaliumfluorid in Äthylenglykol führt, falls eine Reaktion eintritt, stets zu Camphen.

Die von B. HELFERICH⁸⁾ eingeführte Methode zur Gewinnung von fluorierten Zuckern, bei der Methansulfonsäureester mit Kaliumfluorid umgesetzt werden, ist schon von M. LIPP⁹⁾ beim Borneolmethansulfonsäureester angewendet worden. Auch dabei wurde Camphen erhalten.

Die Reaktion von *p*-Toluolsulfonsäureestern aliphatischer Alkohole mit Kaliumfluorid führte in vielen Fällen in guten Ausbeuten zu den Fluorverbindungen¹⁰⁾.

⁷⁾ L. H. SOMMER, H. D. BLANKMAN und P. C. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 803 [1954].

⁸⁾ B. HELFERICH und A. GNÜCHTEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1035 [1941]; vgl. F. L. M. PATTISON und J. E. MILLING, Canad. J. Chem. **34**, 757 [1956].

⁹⁾ M. LIPP und G. FRIELINGSDORF, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 401 [1957].

¹⁰⁾ A. M. LOVELACE, W. POSTLENEK und D. A. RAUSCH, Aliphatic Fluorine Compounds, Reinhold Publishing Corporation, New York 1958; E. D. BERGMANN und I. SHAHAK, Chem. and Ind. **1958**, 157.

Mit Kaliumfluorid zur Reaktion gebracht wurden Borneol- und Fencholtoluolsulfonat, Dibornylcarbonat, Dibornyl- und Diisobornylsulfit. Borneoltoluolsulfonat ergab praktisch quantitativ Camphen, das Fencholtoluolsulfonat reagierte auf Grund seiner größeren Stabilität langsamer, aber auch zu Kohlenwasserstoff. Es wurde überwiegend α -Fenchol neben etwas Cyclofenchol gefunden. Dibornylcarbonat reagierte unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht, Dibornylsulfit langsam, Diisobornylsulfit schnell zu Camphen und Isoborneol. Die Reaktion von Bornylchlorid¹¹⁾ mit Kaliumfluorid in Diäthylenglykol verläuft nur sehr träge unter Camphenbildung, während sich das Isobornylchlorid schneller zum Camphen umsetzt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für die Gewährung einer Sachbeihilfe gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Umsetzung mit Fluorwasserstoff

Die fluorierten Produkte wurden gaschromatographisch analysiert. Verwendet wurde das Perkin-Elmer-Fraktometer 116. 4 m K-Säule, mit Helium als Trägergas.

1. d,l-Borneol

a) Zu 30 g (0.195 Mol) d,l-Borneol (Schmp. 207–209°) in 200 ccm absol. Petroläther (Sdp. 30–50°) wurden bei 0° 4 g (0.2 Mol) wasserfreier Fluorwasserstoff tropfenweise zugefügt. Nach 8 Std. wurde eine Probe entnommen, mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser neutral gewaschen und der Petroläther abgedunstet. Es wurde unverändertes Borneol, Schmp. 205–207°, zurückgewonnen. Erneut ließ man 20 g (1 Mol) Fluorwasserstoff zutropfen und rührte 8 Std. bei 0°. Nach Aufarbeitung blieb ein fast farbloses, nur schwach fluorhaltiges viskoses Öl zurück.

b) 20 g (0.13 Mol) d,l-Borneol in 150 ccm Petroläther wurden wie unter a) mit 12 g (0.6 Mol) Fluorwasserstoff bei –15 bis –10° umgesetzt. Nach 2½ Std. wurde eine Probe entnommen und aufgearbeitet. Das kristalline Reaktionsprodukt wurde i. Vak. bei 40–45° sublimiert und schmolz dann teilweise bei 124–126°. Nach weiteren 3½ Std. wurde der ganze Ansatz aufgearbeitet und i. Vak. sublimiert. Gewonnen wurden 3.9 g (19%, bezogen auf Camphenhydrofluorid) eines fluorhaltigen Produkts vom Schmp. 112–113°. Zurück blieben 14 g unverändertes Borneol und etwas Polymerisat. Im Gaschromatogramm des fluorierten Produktes wurden gefunden: 4% Camphen, 49% Isobornylfluorid, 47% Camphen-hydrofluorid.

2. d-Borneol: 7.7 g (0.05 Mol) d-Borneol, Schmp. 199–200°, $[\alpha]_D^{20}$: +36.8° (aus d-Campher durch Reduktion mit Natrium in Äthanol dargestellt und von Isoborneol durch Behandeln mit Zinkchlorid in Benzol weitgehend befreit¹²⁾), wurden mit 4 g Fluorwasserstoff 7 Std. bei –5° umgesetzt. Gewonnen wurden nach Vak.-Sublimation 1.3 g (entspr. 17% umgesetztem Produkt). Zurück blieb unverändertes Borneol neben etwas Polymerisat.

Reaktionsprodukt: 10% Camphen, 34% Camphen-hydrofluorid, 38% Isobornylfluorid, außerdem zwei noch nicht identifizierte Fluorverbindungen (18%), $[\alpha]_D^{20}$: +7.9° (c = 2.27, in Äthanol).

3. d,l-Isoborneol: 20 g (0.13 Mol) d,l-Isoborneol, Schmp. 212–213°, in 150 ccm Methylenchlorid wurden mit 8 g (0.4 Mol) Fluorwasserstoff bei 0° 5 Std. umgesetzt. Erhalten wurden nach Vak.-Sublimation 6.4 g fluoriertes Produkt (entspr. 29% Umsatz), zurück blieb unver-

¹¹⁾ Vgl. I. L. KNUNJANZ, O. W. KILDISCHEW und E. G. BYCHOWSKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] 57, 49 [1947]; C. 1948 II, 1281.

¹²⁾ R. H. PICKARD und W. O. LITTLEBURY, J. chem. Soc. [London] 91, 1973 [1907].

ändertes Isoborneol neben Polymerisat. Durch erneute Sublimation wurde das fluorhaltige Produkt in sechs Fraktionen getrennt, die sich aber nicht im Schmelzpunkt unterschieden. Schmp. 124–133°. Alle Fraktionen waren im Gaschromatogramm identisch. Gefunden wurden: 8% *Camphen*, 48% *Camphen-hydrofluorid* und 44% *Isobornylfluorid*.

4. *l-Isoborneol*: 10.7 g (0.07 Mol) *Isoborneol*, $[\alpha]_D^{20}$: –20.01°, Schmp. 204–206° (aus optisch aktivem Campher durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt¹³⁾), wurden in 80 ccm Methylenechlorid mit 1.6 g (0.08 Mol) *Fluorwasserstoff* 4 Stdn. bei 0° umgesetzt. Durch Vak.-Sublimation wurden 2.1 g (entspr. 20% Umsatz) optisch inaktives Produkt vom Schmp. 116–123° isoliert. Gaschromatographie: 14% *Camphen*, 54% *Camphen-hydrofluorid*, 32% *Isobornylfluorid*.

5. *Dicyclohexylcarbonat*: 40 g (0.175 Mol) *Dicyclohexylcarbonat*, Schmp. 43–44° (aus Cyclohexanol und Phosgen dargestellt¹⁴⁾), wurden, in 80 ccm Methylenechlorid gelöst, langsam zu 10 g (0.5 Mol) *Fluorwasserstoff* in 180 ccm Methylenechlorid gegeben und 4 Stdn. im Sieden gehalten, wobei der Fluorwasserstoff abdampfte. Erhalten wurden: 8.7 g (54% d. Th.) *Cyclohexylfluorid* vom Sdp. 99–100°, n_D^{20} 1.4153 (das Gaschromatogramm zeigte kein Cyclohexen), und 5.2 g *Cyclohexanol* (29% d. Th.), Sdp. 159–161°, n_D^{20} 1.4642. Der Rückstand waren teils polymeres Produkt, teils höher siedende Anteile, die nicht weiter identifiziert wurden. Das IR-Spektrum deutete auf Äther (Dicyclohexyläther).

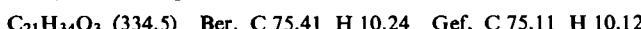
6. *Dibornylcarbonat*: Dibornylcarbonat wurde aus *d,l-Borneolnatrium* und Phosgen in Toluol hergestellt¹⁵⁾.

a) 20 g (0.06 Mol) *Dibornylcarbonat*, Schmp. 214–215°, in 150 ccm absol. Petroläther (Sdp. 30–50°) wurden bei –5° mit 1.2 g (0.06 Mol) *Fluorwasserstoff* tropfenweise versetzt. Nach 5 Stdn. war noch keine Reaktion eingetreten. Erneut ließ man 5 g (0.25 Mol) Fluorwasserstoff zutropfen und rührte 5 Stdn. bei +5°. Nach der Vak.-Sublimation wurden 6.2 g fluoriertes Produkt vom Schmp. 81–110° isoliert. Nach dem Gaschromatogramm lagen 10% *Camphen*, 17% zweier noch nicht identifizierter Fluorverbindungen, 39% *Isobornylfluorid* und 34% *Camphen-hydrofluorid* vor. Der nicht sublimierte Rückstand (8 g) ergab, über eine 40 cm lange Säule aus Aluminiumoxyd (Merck, standard. nach BROCKMANN) chromatographiert, nur nicht umgesetztes Dibornylcarbonat. Borneol konnte nicht gefunden werden.

b) 7.5 g (0.022 Mol) *Dibornylcarbonat* in 70 ccm Methylenechlorid ließ man langsam zu 4 g (0.2 Mol) *Fluorwasserstoff* in 50 ccm Methylenechlorid bei –20° zutropfen.

Gewonnen wurden 2.6 g einer viskosen, fluorfreien Flüssigkeit. Durch Chromatographie wurden 0.73 g Dibornylcarbonat wieder gewonnen sowie 1.62 g polymeres, fluorfreies Produkt.

7. *Diisobornylcarbonat*: In 150 ccm Toluol wurden 35 g *Isoborneol* und 5.2 g Natrium durch mehrstündigtes Kochen in Lösung gebracht und diese Lösung einer Lösung von 11.5 g *Phosgen* in 100 ccm Toluol schnell tropfenweise zugefügt. Nach der Entfernung des Toluols mit Wasserdampf wurde der Rückstand mehrere Male aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 12 g (31.5% d. Th.) vom Schmp. 178–181°.



Nach dem IR-Spektrum war das Diisobornylcarbonat mit Dibornylcarbonat verunreinigt. Beim Erhitzen des Isoborneols mit Na in Toluol hat offenbar teilweise Umlagerung zum Borneol stattgefunden.

10 g (0.03 Mol) *Diisobornylcarbonat* in 70 ccm absol. Petroläther (Sdp. 30–50°) wurden bei –5° 5 Stdn. mit 1.2 g (0.06 Mol) *Fluorwasserstoff* umgesetzt. Gewonnen wurden nach ein-

¹³⁾ D. S. NOYCE und D. B. DENNEY, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2579 [1956].

¹⁴⁾ E. MERCK, Dtsch. Reichs-Pat. 412 336; C. 1925 II, 432.

¹⁵⁾ F. v. HEYDEN, Dtsch. Reichs-Pat. 58 129; Friedländer **3**, 850 [1890/94].

maliger Vak.-Sublimation 2.5 g, bestehend aus 10% *Camphen*, 57% *Camphen-hydrofluorid* und 33% *Isobornylfluorid*. Der Rückstand (1.5 g) wurde über eine 40 cm lange Säule aus Aluminiumoxyd (Merck, standard. nach BROCKMANN) chromatographiert. Erhalten wurden 0.16 g einer halbkristallinen Substanz, die aus Camphen und Diisobornylcarbonat bestand, 0.5 g nicht umgesetztes Diisobornylcarbonat und 0.1 g Isoborneol und Borneol (Schmp. 199–201°) (identifiziert durch IR-Spektrum).

8. *Dibornylsulfit*: 20 g (0.13 Mol) *Borneol* wurden in 50 g (0.71 Mol) Pyridin gelöst und unter Eiskühlung und Rühren mit 8.0 g (0.067 Mol) *Thionylchlorid* tropfenweise versetzt; es fiel sogleich Pyridin-hydrochlorid aus. Nach 24 Stdn. wurde das überschüss. Pyridin durch Ausfällen mittels verd. Salzsäure entfernt und ausgeäthert. Das rohe *Dibornylsulfit* wurde aus Chloroform mehrmals umkristallisiert. Ausb. 15.5 g (67% d. Th.) vom Schmp. 155 bis 157°.



Das Dibornylsulfit war frei von Borneol, konnte aber etwas Diisobornylsulfit enthalten.

10 g (0.028 Mol) *Dibornylsulfit* in 40 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) wurden bei –10° 4 Stdn. mit 1.1 g (0.055 Mol) *Fluorwasserstoff* umgesetzt. Gewonnen wurden nach einmaliger Vak.-Sublimation 2.1 g, bestehend aus 11% *Camphen*, 41% *Camphen-hydrofluorid* und 48% *Isobornylfluorid*. Der Rückstand (4.8 g) wurde über eine 40 cm lange Säule aus Aluminiumoxyd (Merck, standard. nach BROCKMANN) chromatographiert. Die Elution mit Petroläther (Sdp. 30–40°), Petroläther/Äther (1:1) und reinem Äther ergab 0.87 g eines mit Camphen verunreinigten Borneols und 2.71 g *Borneol*, Schmp. 196–203° (beide Fraktionen durch IR-Spektrum identifiziert).

9. *Diisobornylsulfit*: Dieses wurde analog dem Dibornylsulfit aus Isoborneol und Thionylchlorid dargestellt. In keinem Ansatz gelang es, das Sulfit frei von Isoborneol zu bekommen. Diisobornylsulfit ist instabil und zersetzt sich leicht bei Raumtemperatur.

Die Umsetzung mit *Fluorwasserstoff* unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei 8. ergab *Camphen*, *Camphen-hydrofluorid* und *Isobornylfluorid*. Im Rückstand wurden durch Säulenchromatographie Camphen und Isoborneol gefunden.

10. 6.7 g (0.025 Mol) *Borneol-triäthylsilanäther*, aus Borneol und Triäthylchlorsilan dargestellt^{16,17)}, wurden in 40 ccm absol. Petroläther bei –10° 3 Stdn. mit 0.9 g (0.045 Mol) *Fluorwasserstoff* umgesetzt. Ausb. 3.7 g reines *Borneol* (95% d. Th.), Schmp. 204–206°.

II. Umsetzungen mit Kaliumfluorid

1. 18.5 g (0.06 Mol) *Borneoltoluolsulfonat*, Schmp. 80–81°¹⁸⁾, wurden in 200 ccm Diäthylen-glykol mit 6 g (0.1 Mol) *Kaliumfluorid* unter Röhren 72 Stdn. im Ölbad auf 100° erhitzt. Mit Äther wurde ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Ausb. 6.9 g (85% d. Th.) reines, gaschromatographisch einheitliches *Camphen* vom Schmp. 44–46°.

2. 10 g (0.03 Mol) *Dibornylcarbonat*, Schmp. 214–215°, wurden in 200 ccm Diäthylen-glykol 72 Stdn. mit 5.5 g (0.095 Mol) *Kaliumfluorid* auf 100° erhitzt. Das Ausgangsprodukt wurde praktisch unverändert, neben Spuren von Camphen, zurückgewonnen.

3. 10.6 g (0.03 Mol) *Dibornylsulfit* wurden wie unter II, 2. mit 8.1 g (0.14 Mol) *Kaliumfluorid* behandelt. Nach 72 Stdn. wurden 0.2 g (5% d. Th.) *Camphen* neben unverändertem Ausgangsprodukt isoliert.

¹⁶⁾ D. VOLKMANN, Univ. Tübingen, unveröffentl. Versuche.

¹⁷⁾ Vgl. P. A. DIGIORGIO, W. A. STRONG, L. A. SOMMER und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1380 [1946].

¹⁸⁾ W. HÜCKEL und H. PIETRZOK, Liebigs Ann. Chem. **543**, 230 [1940].

4. 10 g (0.028 Mol) *Diisobornylsulfit* (vgl. I, 9.) in 170 ccm Diäthylenglykol wurden wie unter II, 2. mit 8 g (0.14 Mol) *Kaliumfluorid* behandelt. Gewonnen wurden 2.8 g (74% d. Th.) reines *Camphen* vom Schmp. 44–48°, gaschromatographisch einheitlich, und 2.9 g *Iso-borneol*, das etwas Borneol enthielt.

5. 3.7 g (0.012 Mol) *α-Fencholtoluolsulfonat*, Schmp. 96–97°, wurden in 80 ccm Diät-hylen glykol mit 2.8 g (0.048 Mol) *Kaliumfluorid* 72 Stdn. auf 70° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit wenig Petroläther ausgeschüttet und weitgehend abgedampft. Beim Kühlen auf –30° kristallisierte die Hauptmenge des Toluolsulfonates unverändert wieder aus und wurde abgesaugt. Die Gaschromatographie des Filtrates ergab 93% *α-Fenchlen* neben 7% *Cyclofenchlen* (Vergleich mit authent. Proben).

6. 10 g (0.058 Mol) *Bornylchlorid*, Schmp. 125–127°, wurden mit 6.8 g (2.0 Mol) *Kaliumfluorid* in 150 ccm Äthylenglykol 96 Stdn. auf 80° erhitzt. Das Bornylchlorid wurde neben Spuren Camphen unverändert wieder isoliert.

7. 10 g *Isobornylchlorid*, Schmp. 162–163°, wurden wie unter II, 6. mit *Kaliumfluorid* in Äthylenglykol behandelt. Es bildete sich nur *Camphen*.

RICHARD KUHN und IRMENTRAUT LÖW

Zur Konstitution der Leptine¹⁾

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie
(Eingegangen am 4. November 1960)

Die aus Blättern von *Solanum chacoense* isolierten Leptine sind Glykoside eines x-Acetoxy-solanidins. Unter Abspaltung des Acetylrestes gehen sie in die Leptinine über, die sich als Glykoside eines x-Hydroxy-solanidins (Leptinidins) erweisen. Die hohe Wirksamkeit der Leptine als Resistenzfaktoren gegenüber dem Kartoffelkäfer und dessen Larven geht bei Abspaltung der Acetylreste verloren. Leptinin I gibt bei der Hydrolyse 1 Mol. Glucose + 2 Moll. Rhamnose, während aus Leptinin II 1 Mol. Glucose + 1 Mol. Rhamnose + 1 Mol. Galaktose erhalten werden.

Neben Solanin und Chaconin, die sich vom Solanidin C₂₇H₄₃NO ableiten, haben wir in den Blättern von *S. chacoense* weitere Alkaloidglykoside aufgefunden, deren Aglykon C₂₇H₄₃NO₂ (Leptinidin) um 1 O-Atom reicher ist als Solanidin²⁾.

Die bisher kristallisiert erhaltenen Verbindungen der Leptin-Gruppe sind in Tab. 1 verzeichnet. Bei den Bausteinen, die mit + und – angegeben sind, bedeuten Ac Acetyl, Gl Glucose, Rh Rhamnose und Gal Galaktose. R_{αS} bedeutet den R_F-Wert, bezogen auf α-Solanin = 1.0 in Essigester/Pyridin/Wasser = 5:2:1. Die [α]_D-Werte wurden in Pyridin bestimmt.

¹⁾ Vorgetragen auf dem „Symposium über Chemie und Biochemie der Solanum-Alkaloide“ der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften in Berlin am 2. Juni 1959.
Referat: Angew. Chem. 71, 529 [1959].

²⁾ R. KUHN und I. LÖW, Angew. Chem. 69, 236 [1957].