

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$
C	79.68	80.00 pCt.
H	9.64	9.33

Der Dehydrocampher ist kein Phenol, er ist unlöslich in Wasser, löslich in den anderen gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln. Unter den verschiedensten Bedingungen mit nascirendem Wasserstoff behandelt, bleibt er unverändert. Mit Phosphorpentachlorid reagirt er erst beim Erwärmen ohne Salzsäureentwicklung. Das Chlorid ist wachsartig, leicht schmelzbar und mit Wasserdämpfen destillirbar. Ich habe es bis jetzt noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten.

Modena, Juni 1881.

261. Robert Schiff: Ueber die Eigenschaften der Bromatome im Mono- und Bibromcampher.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ zeigte ich folgende Regelmässigkeiten in Bezug auf das Verhalten des Broms im Bromcampher gegen alkoholische Kalilauge und nascirenden Wasserstoff:

- 1) Bromcampher mit nascirendem Wasserstoff giebt Campher;
- 2) Bromcampher mit alkoholischem Kali giebt Campher;
- 3) Bromnitrocampher mit nascirendem Wasserstoff giebt Nitrocampher;
- 4) Bromnitrocampher mit alkoholischem Kali giebt Nitrocampher.
Diesen Resultaten füge ich noch hinzu:
- 5) Bibromcampher mit nascirendem Wasserstoff giebt erst Bromcampher, dann Campher;
- 6) Bibromcampher mit alkoholischem Kali giebt erst Bromcampher, dann Campher.

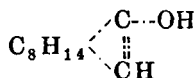
Die Reaktion No. 5 stammt von Montgolfier. Die unter No. 6 lässt sich leicht in ihre beiden Phasen zerlegen. Erwärmt man Bibromcampher (Schmelzpunkt $57^{\circ} C.$) ganz gelinde mit alkoholischem Kali, so erfolgt eine heftige Reaktion unter Abscheidung von Bromkalium (und wahrscheinlich auch Kaliumbromat). Auf Zusatz von Wasser scheidet sich reiner gewöhnlicher Bromcampher ab. Schmelzpunkt $76^{\circ} C.$ Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}BrO$
C	51.67	51.94 pCt.
H	6.63	6.50 -

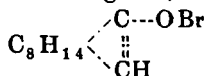
¹⁾ Diese Berichte XIII, 1406.

Erhitzt man diesen Bromcampher mit concentrirtem alkoholischen Kali auf dem Sandbade, so erhält man Campher. Zur Erklärung der Eigenschaften des Monobromcamphers, welche unter No. 1, 2, 3, 4 oben angeführt sind, reicht die Annahme der Gruppe ---O---Br völlig aus, dieselbe lässt uns jedoch bei dem Bibromcampher im Stiche; denn beide Bromatome zeigen genau die gleichen Reaktionen, während nur ein Sauerstoffatom vorhanden ist.

Nichtsdestoweniger glaube ich im Bromcampher nach allen bisher festgestellten Reaktionen desselben, die Gruppe ---OBr aufrecht erhalten zu sollen. Derselben wird dann im Campher eine Hydroxylgruppe entsprechen, wie ich diess schon in meiner oben citirten Abhandlung annahm. Das Fehlen der Phenoleigenschaften im Campher kann nicht befremden, da derselbe keinen intakten Benzolkern enthält, sondern sich mehr den Typen der gesättigten Körper nähert. Auch die Bildung des Bichlorürs bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid ist verständlich, wenn man bedenkt, dass sowohl der Campher als auch die Terpene leicht Salzsäure absorbiren. Ein Körper von der Formel

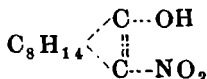


wird bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid zuerst das Hydroxyl durch Chlor ersetzt; aber die freiwerdende Salzsäure kann sogleich zu dem Molekül hinzuaddirt werden, wodurch ein Körper von der Formel des Bichlorürs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ entsteht. Da in dem Molekül des Camphers nach obiger Formel zwei doppelte Bindungen vorhanden wären, so könnten je nach der Stelle, wo das Salzsäuremolekül angelagert wird, zwei isomere Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ entstehen, was ja nach den Untersuchungen V. Spitzer's nicht unwahrscheinlich erscheint. Diesen Betrachtungen füge ich noch hinzu, dass Bromcampher und Phosphorpentachlorid auch bei einer Temperatur von 100° und auch höher durchaus keine Reaktion geben, was die Formel



wohl erwarten liess.

Auf Nitrocampher



hingegen wirkt Phosphorpentachlorid augenblicklich unter heftiger Salzsäureentwicklung ein.

Noch füge ich eine kurze Bemerkung über die auf Bibromcampher bezügliche Literatur hinzu. In allen Lehrbüchern findet man die Angabe, der Bibromcampher von Swarts schmelze bei 114.5°C .

Montgolfier ¹⁾ (1874), Armstrong und Matthews ²⁾ (1877), haben diese Substanz wieder dargestellt und fanden den Schmelzpunkt 57° C. und auch der Bibromcampher des Handels zeigt diesen Schmelzpunkt.

Um mich zu überzeugen, ob es etwa zwei isomere Bibromcampher gebe, habe ich genau nach dem Verfahren von Swarts Bibromcampher dargestellt, jedoch zeigte mein Produkt nicht den Schmelzpunkt 114.5° C. sondern schmolz vielmehr genau bei 57° C. Analyse:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ Br ₂ O
C	38.57	38.71 pCt.
H	4.72	4.51 -

Es handelt sich vielleicht hier um einen einfachen Druckfehler in der Abhandlung von Swarts, welcher nun schon seit etwa 15 Jahren von einem Lehrbuche auf das andere übergeht.

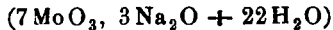
Modena, Juni 1881.

262. F. Mauro: Ueber Natrium-Ammonium-Trimolybdat.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer vorläufigen Mittheilung, veröffentlicht im „Bulletin de la Société chimique de Paris t. XXXIII, p. 564“ über die complexen Säuren, welche Borsäure enthalten, führte ich an, dass sich die Molybdänsäure in einer Lösung von Borax löst, ohne dass Borsäure in Freiheit gesetzt wird. Nach dieser Thatsache glaubte ich ausser der Bildung von Polyboraten und Molybdaten auch an die Möglichkeit ein Salz einer zusammengesetzten Säure erhalten zu können, welche sowohl Bor als Molybdän enthält.

Wie viele Versuche ich bisher auch angestellt habe, so ist es mir doch noch nicht gelungen ein Brommolybdat zu erhalten; es bilden sich vielmehr Polyborate, die ich gemeinsam mit H. Danesi untersuchen werde. So erhält man das Natriummolybdat



und ferner eine weisse Substanz von käsigem Ansehen, die ich zuerst für ein neues Natriummolybdat hielt, dann aber bemerkte, dass sie ausser Natrium auch Ammoniak enthalte, welches von einer Spur Ammoniummolybdat stammt, welches die angewendete Molybdänsäure enthielt.

Ich bereite dieses neue Salz, indem ich eine Lösung von Borax mit dem gleichen Gewicht Ammoniummolybdat



¹⁾ Bulletin Soc. Chimique XXIII, 253.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 20. Dezember 1877.