

323. Th. Swarts: Zur Geschichte der Isomerie der Bibromcampher.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

R. Schiff hat vor einiger Zeit¹⁾ angegeben, dass der von mir beschriebene Bibromcampher bei 57° schmelze, und dass wahrscheinlich in Folge eines Druckfehlers der Schmelzpunkt 114° C. in die Lehrbücher übergegangen sei. Er giebt an, der Bibromcampher des Handels schmelze auch bei 57°.

Ich hatte diesen Gegenstand einem neuen Studium unterworfen, und am 3. Juni die Resultate meiner Untersuchung der Belgischen Akademie der Wissenschaften mitgetheilt, als mir neulich ein Referat²⁾ über eine mir unbekannt gebliebene Arbeit von Kachler und Spitzer zur Ansicht kam. Diese Forscher haben denselben Gegenstand wie ich bearbeitet; manche ihrer Resultate stimmen mit den meinen überein; in anderen Punkten weichen sie davon ab. Es sei mir demnach gestattet, die Bildung des Bibromcamphers hier etwas näher zu erörtern.

Im Jahre 1880 hatte ich von der Schuchardt'schen Fabrik in Görlitz eine Probe Bibromcampher bezogen. Das Präparat war analytisch rein, schmolz bei 114° C. und war vollkommen identisch mit dem Körper, den ich 1866 beschrieben hatte. Als nun R. Schiff angab, der Bibromcampher des Handels schmelze bei 57°, liess ich von Dr. Schuchardt, der allein, meines Wissens, Bibromcampher in den Handel bringt, eine neue Probe dieser Substanz kommen. Das Produkt schmolz diesmal bei 56° und zeigte, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, die Zusammensetzung des Bibromcamphers. Von einem Druckfehler konnte keine Rede mehr sein und ein wahrer Isomeriefall, Schiff's Meinung gegenüber, war also vorhanden. Ich bemühte mich nunmehr, die Bedingungen dieser Isomerenbildung festzustellen.

Schiff giebt nicht an, wie er seinen Bibromcampher dargestellt hat. Es kam mir sehr auffallend vor, dass er, beim Wiederholen meiner Versuche, auf ein bei 57° schmelzendes Produkt gestossen sei. Es giebt nur zwei Methoden, Bibromcampher darzustellen, entweder aus Campher oder aus Monobromcampher. Ich habe der letzteren den Vorzug gegeben, hatte aber schon 1866 gezeigt, dass die Darstellung aus Campher, wenn auch schwieriger, ebenfalls gelingt. Montgolfier³⁾ lässt 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Campher ein-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1377.

²⁾ Diese Berichte XV, 1343.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Phys. [5] XIV, 5.

wirken. Er giebt ganz richtig an, dass Bibromcampher mit Bromwasserstoff eine lose Verbindung eingeht, die den Druck vermindert und das Zerspringen der Röhren verhütet. Nichtsdestoweniger muss ich der Anwendung des Monobromcamphers den Vorzug geben. Diese Substanz findet man billig und rein im Handel; das erhaltene Produkt ist viel weniger gefärbt, die Ausbeute ist ergiebiger und der vorhandene Druck ist auf die Hälfte reducirt. Meinen Erfahrungen nach zerspringen die Röhren nicht während des Erhitzens: es ist mir aber vorgekommen, dass sie gewaltig zerplatzten, nachdem die Spitze schon aufgeblasen war und als der entstehende Schaum bis in die Spitze aufgetrieben wurde. Es entsteht alsdann manchmal eine ganz stürmische Bromwasserstoffentwicklung, die zur grössten Vorsicht einladet.

Mochte ich Campher oder Monobromcampher mit der berechneten Menge Brom auf 100—120° zwei bis drei Stunden erhitzt haben, immer habe ich ein bei 114° schmelzendes Produkt erhalten. Das von mir eingeschlagene Reinigungsverfahren stimmt mit dem von Kachler und Spitzer angegebenen im Wesentlichen überein. Es ist mir aber niemals gelungen, auf diese Weise den bei 57° resp. 61° schmelzenden Bibromcampher zu erhalten, obwohl ich den Versuch mehr als vierzig Mal unter den verschiedensten Bedingungen wiederholt habe.

Meine Röhren wurden gewöhnlich 2 bis 3 Stunden, in horizontaler Lage, auf 110—120° erhitzt. Ein 8, 10 oder sogar 24 stündiges Erhitzen, wie in Kachler und Spitzer's Experimenten, hat mir immer ein schwarzrothes, schwer zu reinigendes Produkt geliefert.¹⁾

Meinen Erfahrungen nach wird die Bildung des β -Bibromcamphers nicht durch einen Ueberschuss an Brom hervorgerufen, sonst hätte ich diese Substanz im Jahre 1866 nicht erhalten bei Anwendung gleicher Moleküle Brom und Monobromcampher. Die Anwendung von Campher anstatt Monobromcampher ist ebenfalls ohne Einfluss.

Ich glaubte, dass vielleicht die Unreinlichkeiten, wie Chlorbrom, Bromcyan u. s. w., die man häufig im käuflichen Brom findet, die Isomerie bedingen könnten. Ich habe deshalb, anstatt reines Brom, das käufliche Produkt angewandt, aber ohne besseren Erfolg. Ein Zusatz von Jod, Bromoform, Schwefelkohlenstoff hat sich auch als unwirksam erwiesen unter Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen. Die Temperatur kommt auch nicht in Betracht. Ich habe Campher und Monobromcampher mit den entsprechenden theoretischen Mengen Brom einige Tage auf 80° erhitzt; das Produkt schmolz immer bei 114.5° C.

Die Einwirkung findet sogar bei gewöhnlicher Temperatur am Sonnenlichte statt. Das Gemisch wird allmählich flüssig, und nach

¹⁾ Montgolfier hat schon auf die Nachteile eines zu langen Erhitzens bei der Darstellung des Monobromcamphers hingewiesen.

zwei bis drei Monaten ist die Reaktion beendet, bei Anwendung von 23 g Monobromcampher und 16 g Brom. Oeffnet man von Zeit zu Zeit die Röhren, um die gebildete Bromwasserstoffsäure entweichen zu lassen, so erhält man merkwürdiger Weise α -Bibromcampher. Die Röhren, die nicht geöffnet wurden, lieferten ein bei 114.5⁰ schmelzendes Produkt.

Aus dieser Thatsache, wie auch aus der Bildung des α -Bibromcamphers aus Monobromcampher durch die Einwirkung von PBr_5 in offenen Gefässen (siehe vorstehenden Aufsatz) scheint hervorzugehen, dass die Fortschaffung der Bromwasserstoffsäure die Bildung des α -Bibromcamphers wesentlich befördert. Im Einklang hiermit steht die in der Schuchardt'schen Fabrik angewandte Methode der Darstellung dieses Präparates. Herr Dr. Schuchardt theilt mir gütig darüber folgendes mit: »1200 g Campher werden mit 640 g Brom und etwas Chloroform am Rückflusskühler erhitzt und nach Abgabe der Bromwasserstoffsäure werden nochmals 640 g Brom langsam zugegeben. Nachdem wird die absorbirte Bromwasserstoffsäure wieder abdestillirt, das Oel ausgezogen und erstarren gelassen. Durch Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Bibromcamphers in absolutem Alkohol wird es gereinigt.« Die Methode ist ausgezeichnet.

Es ist nicht leicht, Brom oder flüchtige Säuren am Rückflusskühler zu erhitzen, da die Stopfen dadurch stark angegriffen werden. Ich habe deshalb von der Leybold'schen Firma in Köln Kolben anfertigen lassen mit eingeschlifftem Kühlrohr, die sich ganz zweckprechend erwiesen haben.

In der Hoffnung, α -Bibromcampher in β -Bibromcampher umzuwandeln, habe ich denselben mehrere Stunden mit rauchendem Bromwasserstoff auf 120⁰ erhitzt, er hat sich indessen dabei nicht modificirt.

Im Campher sind drei Wasserstoffatome dem Brom zugänglich.

Bezeichnet man mit 1 die Stelle des Broms im Monobromcampher, so ist α -Bibromcampher 1.2 und β -Bibromcampher 1.3. Vielleicht könnte man durch weiteres Bromiren die beiden Isomeren in ein und dasselbe Tribromid 1, 2, 3 umwandeln. Dies veranlasste mich, Brom auf diese Körper einwirken zu lassen. Beim Erhitzen mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 120⁰ wird β -Bibromcampher kaum angegriffen. Es entwickelt sich etwas Bromwasserstoff, es bilden sich tiefrothe, harzige Produkte, aber der meiste β -Bibromcampher kann wieder gewonnen werden. α -Bibromcampher giebt auch braunrothe Nebenprodukte, wird aber, wie dies Kachler und Spitzer auch gefunden haben, wesentlich in β -Bibromcampher transformirt.

Es liegt durchaus nicht in meinen Gedanken, die Resultate von Schiff, Kachler und Spitzer im Geringsten zu bezweifeln, aber die Constanz, mit der ich β -Bibromcampher beim Arbeiten in zuge-

schmolzenen Röhren bekommen habe, zeigt, dass die Bedingungen für die Bildung dieser Isomeren noch nicht sicher ermittelt sind.

Dass ein Bromüberschuss für die Bildung des β -Bibromcamphers nicht unbedingt nothwendig ist, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Wird α -Bibromcampher 24 Stunden am Rückflusskühler mit Brom erhitzt, so wird er nicht im Mindesten modificirt und kann, nach Abrauchen des Broms wiedergewonnen werden. Wird dagegen β -Bibromcampher in derselben Weise behandelt, so bildet sich Tribromcampher unter Bromwasserstoffentwicklung. Berechnet für $C_{10}H_{13}Br_3O$ 61.7 pCt. Br, gefunden 61.0 pCt. Diese Substanz schmilzt bei 64° , und scheint identisch zu sein mit derjenigen, die Hr. de la Royère mittelst PBr_5 dargestellt hat (siehe vorstehenden Aufsatz).

Viele Reaktionen sind von mir mit den beiden Bibromcampher angestellt worden; die erhaltenen Resultate waren aber noch so weit nicht bearbeitet, wie dies von Kachler und Spitzer gethan worden ist, als mir ihre Abhandlung zur Ansicht kam. Folgendes kann ich noch hinzufügen. 100 Theile absoluter Alkohol lösen bei 20° 22 Theile α - und 3.75 Theile β -Bibromcampher. α -Bibromcampher wird durch 24stündiges Erhitzen auf 140° nicht modificirt. Die Substanz fängt gewöhnlich bei 57° an zu schmelzen, ist aber erst bei 61° vollkommen geschmolzen. β -Bibromcampher lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren. Aus alkoholischen Lösungen giebt α -Bibromcampher beim Erkaltenlassen Krystalle vom Aussehen des Kalisalpeters, β -Bibromcampher Tafeln wie salpetersaures Silber.

Das Studium der Einwirkung des Broms in offenen Gefäßen auf Campherderivate wie auch der Phosphorbromide möchte ich mir vorbehalten.

Gent, 3. Juli 1882.

324. L. Rügheimer: Ueber die Diphenylfumar- und Diphenylmaleinsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit hat C. L. Reimer¹⁾ nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei etwa 170° Dicyanstilben entsteht. Das letztere geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali in das Kalisalz einer zweibasischen Säure über, welche durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, beim Freiwerden aus ihren Salzen sofort

¹⁾ Diese Berichte XIII, 742; XIV, 1797.