

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Eine Reindarstellung der α -Brom-d-campher- π -sulfonsäure

Von Helmut Regler und Franz Hein

(Eingegangen am 11. Dezember 1936)

Es wurden mehrere der bekannt gewordenen Verfahren zur Darstellung der Bromcamphersulfonsäure auf das sorgfältigste nachgeprüft.

Die Ergebnisse waren kurz folgende: Die Sulfurierung des in Chloroform gelösten Bromcamphers mit Chlorsulfonsäure¹⁾ ergab schlechte Ausbeuten. Man erhält das Ammoniumsalz als fast schwarzes Rohprodukt, dessen Reinigung sehr verlustreich ist. Die Darstellung der freien Säure aus dem Ammoniumsalz über das Bariumsalz²⁾ verläuft zwar glatt, führt aber nie zu völlig farblosen Produkten. — Die Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure^{3), 4)} ist weitaus am günstigsten. Die anschließende Gewinnung des Ammoniumsalzes über das Calciumsalz ist fast verlustfrei und führt zu einem reinen Ammoniumsalz; die unbedingte Voraussetzung für eine saubere Säure. Die Darstellung des Silbersalzes⁵⁾ aus dem Ammoniumsalz ist einfach und sauber. Das gut kristallisierende Silbersalz wird in wäßriger Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert, im Vakuum eingedampft und die wasserklare, dickflüssige Lösung der freien Säure im Exsiccator zur Kristallisation gebracht. Das Produkt ist rein weiß. — Eine Dar-

¹⁾ Kipping u. Pope, Journ. chem. Soc., London **67**, 356 (1895).

²⁾ Pope u. Peachey, Journ. chem. Soc., London **73**, 895 (1898).

³⁾ Kipping u. Pope, Journ. chem. Soc., London **63**, 577 (1893).

⁴⁾ Pope u. Read, Journ. chem. Soc., London **97**, 2200 (1910).

⁵⁾ Nur andeutungsweise bei: Meisenheimer, Ber. **41**, 3973, Anm. (1908); weitere Literatur dazu nicht feststellbar.

stellung über das Bleisalz und dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff führte zu keinem Ergebnis.

Die vorstehenden Darstellungsverfahren wurden nach entsprechenden Abänderungen zu folgender Vorschrift vereinigt:

In einen Weithals-Rundkolben (Jenaer Glas, 500 ccm) werden im Verlaufe von 20 Minuten 95 g α -Bromcampher in 265 ccm rauchende Schwefelsäure von der Dichte $d = 1,865^1$) und der Temperatur 15°C unter dauerndem Umschwenken eingetragen. Man kühlt mit Eiswasser, so daß der Kolbeninhalt nicht wärmer als 18°C wird. Nachdem sich der Bromcampher vollständig gelöst hat, nach etwa 30 Minuten, wird die bernsteingelbe Lösung im Verlaufe von 20—25 Minuten im Wasserbad auf $50\text{—}55^\circ\text{C}$ (nicht höher!) erhitzt. Sobald die nunmehr tief dunkelrot gewordene Lösung diese Temperatur erreicht hat, wird der Kolben in Eiswasser einige Minuten gekühlt und dann die kirschrote Lösung auf einen reichlich mit Eisstückchen besetzten Trichter gegossen, unter dem sich ein fehlerfreier Emailletopf befindet. Man erhält eine dunkelrote Lösung, die anfangs trübe erscheint, nach einigen Minuten sich aber klärt und nur noch Spuren von Bromcampher enthält. Nunmehr wird zu dieser Lösung eine Aufschwemmung von etwa 600 g Calciumcarbonat (Kahlbaum, gefällt, fein, leicht) in 2 Liter destilliertem H_2O unter dauerndem Umrühren bis zur Neutralisation zugesetzt. Der entstandene Gipsbrei wird abgepreßt, was am besten mit einer kleinen Fruchtpresse mit Koliertuch geschieht. Der Gipskuchen enthält noch erhebliche Mengen Calciumbromcamphersulfonat und wird daher mindestens 4-mal mit heißem, destilliertem Wasser digeriert und erneut ausgepreßt. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf etwa 300 ccm eingeengt und die entstandene dickflüssige Lösung mit 100 g trockenem Ammoniumcarbonat, das chloridfrei sein muß, versetzt. Man erhitzt den entstandenen Brei bis kaum noch Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen ist, filtriert und engt im Vakuum von 20 mm ein, bis die

¹) Die geforderte Dichte muß genau eingehalten werden! Sie entspricht ziemlich genau einer rauchenden Schwefelsäure mit 7% Schwefeltrioxyd.

Krystallisation des Ammoniumsalzes beginnt. Der Krystallbrei wird auf Eis gestellt, abfiltriert und mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen. Das Filtrat wird wieder im Vakuum eingeeengt bis erneut Krystallisation erfolgt, die wie die erste weiter behandelt wird. Da die Löslichkeit des Ammoniumsalzes selbst in eiskaltem Wasser sehr beträchtlich ist, hebt man alle Mutterlaugen auf und verarbeitet sie stets mit weiter. Nur so lassen sich günstige Ausbeuten erzielen, bis zu 95 % d. Th., hier also 130 g. Das Rohprodukt wird 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält seidenglänzende Nadeln, die an der Luft auf Tonteller getrocknet werden.

Zur Darstellung des Silbersalzes löst man das Ammoniumsalz in Wasser bei 50° C so konzentriert wie möglich auf und gießt dazu eine wäßrige, fast gesättigte Lösung von Silbernitrat in der berechneten äquimolaren Menge. Alsbald beginnt die Krystallisation, die durch Eiswasserkühlung erhöht wird. Man filtriert und engt das Filtrat wiederum im Vakuum ein, bis erneut Krystallisation eintritt. Nach Abkühlung wird filtriert und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Die Fraktionen des Silbersalzes werden vereinigt nochmals aus Wasser umkrystallisiert: wasserklare Krystallnadeln, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther usw.

Bei den letzterhaltenen Fraktionen ist zu beachten, daß sie als Verunreinigung Ammoniumnitrat enthalten können. Daher ist jede der Fraktionen vor der Vereinigung mit den anderen auf Nitrat bzw. Ammoniak zu prüfen.

Die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Ammoniumbromcamphersulfonat ist fast vollständig, über 95 %. Das Silberbromcamphersulfonat scheidet sich als Monohydrat $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus.

In völlig trockenem Zustand, also nach Waschung mit reinstem Alkohol und Trocknen auf Tonteller, ist es sehr unempfindlich gegen Licht. Aber schon geringe Spuren von Feuchtigkeit führen innerhalb kurzer Zeit zu blaugrauen Verfärbungen.

Lösungen des Silberbromcamphersulfonates werden am Tageslicht ziemlich schnell grau und trübe.

0,0452, 0,0452 g Subst.: 20,90, 21,00 ccm NH_4SCN n/200.

Ber. Ag 24,8 Gef. Ag 25,0, 25,1

Zur Darstellung der freien Bromcamphersulfonsäure wird das genau abgewogene Silbersalz in destilliertem Wasser von 40—50°C gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Die letzten Kubikzentimeter davon gibt man am besten aus einer Bürette dazu. Niederschlag samt Lösung erhitzt man bis fast zum Sieden, läßt erkalten, filtriert das ausgefallene Silberchlorid auf einer Porzellanfritte und engt das wasserklare Filtrat im Vakuum bei 20 mm und 30—40°C bis zur Zähflüssigkeit ein.

Die wasserhelle, sirupdicke Masse gießt man in eine Krystallisierschale, spült den Rest nach und stellt in einen Vakuumexsiccator über festes Natriumhydroxyd. Während des Trocknens wird die erstarrende Krystallmasse mehrmals zerrieben. Man erhält ein weißes, krystallines Pulver, frei von Salzsäure und völlig klar löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton. Die Ausbeute beträgt etwa 70%, berechnet auf Bromcampher. Voraussetzung ist die sorgfältige Aufarbeitung der Mutterlaugen.

0,3700, 0,3700 g Subst.: 11,90, 11,86 ccm NaOH n/10: 100,0, 99,6.

Man kann die freie Bromcamphersulfonsäure auch in wasserhaltigen tetragonalen Krystallen erhalten. Zu diesem Zwecke löst man in wenig Wasser und überläßt die Lösung im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd einige Wochen sich selber.