

## Über zwei isomere Bibromcampher aus Monobromcampher.

Von J. Kachler und F. V. Spitzer.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1882.)

Im Verlaufe unserer Arbeiten über den Campher und seine Derivate, hielten wir es vom theoretischen Standpunkte für nöthig, die Bromsubstitutionsprodukte in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

### Monobromcampher.

Diese bereits seit längerer Zeit bekannte Verbindung  $C_{10}H_{15}BrO$  wurde von Perkin,<sup>1</sup> Swarts,<sup>2</sup> Montgolfier<sup>3</sup> und R. Schiff<sup>4</sup> untersucht. Nach den Resultaten dieser Arbeiten bildet derselbe farblose, monokline Krystalle, die bei  $76^{\circ}C$ . schmelzen und bei  $274^{\circ}C$ . unzersetzt sieden. Mit alkoholischem Kali behandelt oder in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erwärmt, wird  $C_{10}H_{16}O$  Campher zurückgebildet. Beim Erhitzen mit Salpetersäure hat R. Schiff eine krystallinische Substanz  $C_{10}H_{14}BrNO_3$  erhalten, die er als Bromnitrocampher bezeichnet. Wir haben diese Reactionen des Monobromcamphers wiederholt und dabei die angegebenen Resultate bestätigt gefunden.

Weiterhin suchten wir die Wirkung des Phosphorpentachlorides auf den Monobromcampher festzustellen. Vermischt man denselben in feinverriebenem Zustande mit Phosphorpentachlorid, so ist keine Einwirkung bemerkbar. Beim vorsichtigen

<sup>1</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Supl. 4, S. 124.

<sup>2</sup> Jahresb. 1866, S. 622; Zeitschrift f. Chem. 1866, S. 628. Bul. soc. chim. [2] VII, S. 498.

<sup>3</sup> Bul. soc. chim. 23, 1875, S. 253.

<sup>4</sup> Gaz. chim. 11, 178; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1406.

Erhitzen verflüssigt sich das Gemenge, ohne viel Salzsäure zu entwickeln und erstarrt wieder beim Erkalten. Hierauf mit Wasser behandelt, fiel eine weisse Substanz aus, die gepresst und getrocknet den Schmelzpunkt von  $74^{\circ}\text{C}$ . zeigte, somit unveränderter Monobromcampher war. Lässt man ein Gemenge von Phosphorchlorid und Monobromcampher etwa zwei Wochen in der Kälte stehen, so erhält man eine rauchende Flüssigkeit, die eine Lösung von unverändertem Monobromcampher in Phosphoroxychlorid ist, da die mit Wasser gefällte Verbindung wieder den Schmelzpunkt von  $74^{\circ}\text{C}$ . ergab. Es ist daraus zu ersehen, dass der Monobromcampher von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen wird.

Der Monobromcampher liefert bei weiterer Einwirkung von Brom, Bibromcampher  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$ . Über die Eigenschaften dieser Verbindung finden wir in der Literatur widersprechende Angaben.

Wird nach Perkin Monobromcampher mit Brom gemischt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die analog der Verbindung von Campher mit Brom  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}\cdot\text{Br}_2$  wahrscheinlich  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}\cdot\text{Br}_2$  sind. Beim Erhitzen wird Bromwasserstoff abgespalten und dadurch Bibromcampher  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$  gebildet.

Swarts gibt an, dass durch Erhitzen von Monobromcampher mit zwei Atomen Brom auf  $120^{\circ}\text{C}$ . in geschlossenen Gefässen Bibromcampher entsteht, der farblose Prismen bildet, bei  $114\cdot5^{\circ}\text{C}$ ., jedoch auch unter siedendem Wasser schmilzt und gegen  $285^{\circ}$  unter erheblicher Zersetzung destillirt. Lässt man die zur Bildung des Bibromcamphers nöthige Menge Brom direct auf Campher einwirken, so entsteht ein schwarzes, schwierig zu reinigendes Produkt.

Montgolfier hat Bibromcampher direct aus Campher und auch aus Monobromcampher dargestellt. Er gibt keinen Schmelzpunkt an und hat gefunden, dass die alkoholische Lösung seines Produktes mit Natriumamalgam behandelt, leicht Campher liefert.

R. Schiff fand für den Bibromcampher den Schmelzpunkt von  $57^{\circ}\text{C}$ . und hat daraus bei der Einwirkung von Ätzkali auf eine alkoholische Lösung Monobromcampher (Schmelzpunkt  $76^{\circ}\text{C}$ .) erhalten. Er führt auch an, dass Armstrong und Matthews <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Journ. chem. soc. 1877.

den Schmelzpunkt des Bibromcamphers bei 57° C. gefunden haben und vermuthet, dass die in der Literatur wiederholte Angabe, der Schmelzpunkt des von Swarts dargestellten Bibromcamphers liege bei 114·5° C., in Folge eines Druckfehlers auf einem Irrthume beruhe.

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Brom auf Monobromcampher je nach den Bedingungen, unter welchen die Versuche ausgeführt werden, zwei wesentlich verschiedene Bibromderivate  $C_{10}H_{14}Br_2O$  gebildet werden.

Es wurden die folgenden Versuche ausgeführt, um die Bedingungen zu ermitteln, wie diese Verbindungen entstehen. Nach der Theorie sollte die Bildung von Bibromcampher nach folgender Gleichung vor sich gehen:



I. Versuch. Wenn man nach der angeführten Gleichung entsprechende Mengen Brom mit Monobromcampher in zugeschmolzenen Röhren durch 6—8 Stunden auf 120° C. erhitzt, so enthält das Reactionsprodukt kein freies Brom mehr; es hat sich Bromwasserstoff in reichlichen Mengen und ein brauner Syrup gebildet, aus dem sich allmählig eine krystallinische Substanz ausscheidet. Die nach längerem Stehen davon abgesaugte Mutterlauge krystallisirt weiterhin nur sehr schwierig. Die feste Verbindung ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in prismatischen Nadeln, die bei 61° C. schmelzen.

Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0·3068 Grm. Substanz lieferten 0·4320 Grm.  $CO_2$  und 0·1338 Grm.  $H_2O$ .

II. 0·2860 Grm. Substanz lieferten 0·3455 Grm.  $AgBr$ .<sup>1</sup>

III. 0·2626 " " " 0·3162 " "

---

<sup>1</sup> Wir haben bei dieser und allen folgenden Bestimmungen des Broms in den Bromderivaten des Camphers die Substanz mit Ätzkalk geglüht, da wir die Erfahrung gemacht hatten, dass nach der Methode von Carius die Zersetzung bei diesen Körpern oft unvollständig war.

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2O$
	I	II	III	
C . . . . .	38·40%	—	—	C . . . . . 38·71%
H . . . . .	4·84 „	—	—	H . . . . . 4·52 „
Br . . . . .	—	51·41	51·24%	Br . . . . . 51·61 „

Die Substanz ist somit reiner Dibromcampher  $C_{10}H_{14}Br_2O$ .

II. Versuch. Werden die Gewichtsmengen von Monobromcampher und Brom in dem Verhältnisse von  $C_{10}H_{15}BrO$  zu  $3Br$  angewendet und wie früher durch 6—8 Stunden im zugschmolzenen Rohre auf  $120—125^{\circ}C$ . erhitzt, so tritt auch dann die Gesamtmenge des Broms in Reaction. Es entsteht wieder viel Bromwasserstoff und ein brauner Syrup, welcher ebenfalls bei längerem Stehen Krystalle absetzt, jedoch mit absolutem Alkohol vermischt, sogleich eine pulverförmige krystallinische Ausscheidung liefert. Diese unterscheidet sich von der bei dem früheren Versuche erhaltenen dadurch, dass sie selbst in kochendem Alkohol nur schwer löslich ist und beim Abkühlen der Lösung sofort in Form von derben rechtwinkligen Tafeln erhalten wird, die abgepresst bei  $114—115^{\circ}C$ . schmelzen und, wie die Analyse zeigt, auch nach der Formel  $C_{10}H_{14}Br_2O$  zusammengesetzt sind.

- I. 0·2954 Grm. Substanz ergaben 0·1247 Grm.  $H_2O$  und 0·4200 Grm.  $CO_2$ .
- II. 0·3435 Grm. Substanz ergaben 0·1378 Grm.  $H_2O$  und 0·4892 Grm.  $CO_2$ .
- III. 0·3532 Grm. Substanz ergaben 0·1418 Grm.  $H_2O$  und 0·4972 Grm.  $CO_2$ .
- IV. 0·2382 Grm. Substanz ergaben 0·2895 Grm.  $AgBr$ .
- V. 0·3650 Grm. Substanz ergaben 0·4385 Grm.  $AgBr$ .

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C . . . . .	38·77	38·84	38·39%	—	—
H . . . . .	4·69	4·45	4·46 „	—	—
Br . . . . .	—	—	—	51·71, 51·45%	

	Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2O$
C . . . . .	38·71%
H . . . . .	4·52 „
Br . . . . .	51·61 „

Die von der krystallinischen Substanz abgesaugte Lösung bildete nach längerem Stehen in offenen Gefässen zwei Schichten und an den Wänden begannen sich röthliche Krystalle abzuschneiden, die auch aus der Lauge durch Destillation mit Wasserdampf in grösserer Menge erhalten werden konnten. Zwischen Papier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz diese Substanz bei 76° C. und erwies sich bei der Analyse als Monobromcampher. 0·2908 Grm. Substanz lieferten 0·2394 Grm. AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{15}BrO$
Br . . . . .	35·03%	34·63%

Nach der Destillation mit Wasserdampf blieben noch bedeutende Mengen eines nicht flüchtigen zähen Öles zurück, das sich in Alkohol leicht auflöst und mit alkoholischem Kali schon in der Kälte viel Bromkalium ausscheidet. Nachdem man einige Zeit erwärmt hatte, wurde das Bromkalium abfiltrirt, im Filtrat der Alkohol abdestillirt, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung gab nach dem Abdunsten des Äthers eine braune, ölige Masse, die nicht unverändert destillirbar ist, sondern die erhitzt, sich von selbst unter Abspaltung von Bromwasserstoff weiter zersetzt.

Diese Versuche zeigen, dass sowohl die bei 61° C., als auch die bei 115° C. schmelzende Verbindung die Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}Br_2O$  besitzen und dass somit bei der Einwirkung von Brom auf Monobromcampher zwei isomere Dibromcampher gebildet werden können. Der kürzeren Ausdrucksweise wegen, wollen wir die bei 61° C. schmelzende Verbindung  $\alpha$  Dibromcampher und die bei 115° C. schmelzende als  $\beta$  Dibromcampher bezeichnen.

Aus dem Vorhergehenden ist zu ersehen, dass die Bildung des  $\beta$  Dibromcampfers durch die Einwirkung eines Überschusses an Brom bedingt ist. Demnach erschien es uns nicht unwahr-

scheinlich, dass der  $\alpha$  Bibromcampher durch weitere Einwirkung von Brom in  $\beta$  Bibromcampher umgewandelt werden könne.

III. Versuch. Es wurde  $\alpha$  Bibromcampher mit Brom in dem Verhältnisse von  $C_{10}H_{14}Br_2O$  zu  $1Br$ , im zugeschmolzenen Rohre durch 6 bis 8 Stunden auf  $120-125^\circ C.$  erhitzt. Das Reactionsprodukt enthielt kein freies Brom, dagegen viel Bromwasserstoff und bildete einen braunen, zähen Syrup. Aus dem Letzteren wurden durch Behandlung mit Alkohol Krystalle erhalten, die sich nach entsprechender Reinigung als unveränderter  $\alpha$  Bibromcampher erwiesen. Die Mutterlauge bestand aus einem dickflüssigen Öle, aus welchem selbst nach längerem Stehen keine Krystalle erhalten werden konnten. Bei der Destillation trat unter Abspaltung von Bromwasserstoff theilweise Zersetzung ein und es ging nur wenig unveränderter  $\alpha$  Bibromcampher in das Destillat über.

IV. Versuch. Andersverhält es sich, wenn man die dem obigen Verhältnisse entsprechende Menge Brom verdoppelt und durch 24 Stunden auf  $120-125^\circ C.$  erhitzt. Auch bei diesem Versuche war die Gesamtmenge des angewandten Broms in Reaction getreten und am oberen Theile der Röhren ein rothes blättriges Sublimat entstanden, welches allmählig unter Abgabe von Brom, bei  $61^\circ C.$  schmelzenden  $\alpha$  Bibromcampher lieferte; es dürfte dies eine wenig beständige Verbindung von  $C_{10}H_{14}Br_2O$  mit Brom gewesen sein. Der Röhreninhalt war dickflüssig, braunroth gefärbt und begann nach längerem Stehen Krystalle auszuscheiden. Durch Vermischen mit Alkohol konnte jedoch gleich ein krystallinisches Pulver erhalten werden, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol den charakteristischen Schmelzpunkt des  $\beta$  Bibromcamphers ( $115^\circ C.$ ) zeigte.

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.2816 Grm. Substanz lieferten 0.3963 Grm.  $CO_2$  und 0.1180 Grm.  $H_2O$ .  
 II. 0.2880 Grm Substanz lieferten 0.3500 Grm.  $AgBr$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2O$
	I	II	
C . . . . .	38.38%	—	C . . . . . 38.71%
H . . . . .	4.65 „	—	H . . . . . 4.52 „
Br . . . . .	—	51.71%	Br . . . . . 51.61 „

Es lässt sich demnach durch die längere Einwirkung eines Überschusses an Brom, der  $\alpha$  Bibromcampher in  $\beta$  Bibromcampher überführen.

Wir wollen nun die beiden isomeren Verbindungen und einige damit ausgeführte Reactionen beschreiben.

### $\alpha$ Bibromcampher.

Die Darstellung dieses Körpers aus Monobromcampher bietet bei Einhaltung der bereits angegebenen Verhältnisse keine besonderen Schwierigkeiten. Wir haben eine Ausbeute von ungefähr 30% erzielt.

Der  $\alpha$  Bibromcampher ist in Wasser so gut wie unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol, Äther, Essigäther, Petroleumäther leicht löslich und kann besonders aus letzteren in grossen, durchsichtigen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden, die nach den Untersuchungen des Herrn Professor v. Zepharovich<sup>1</sup> folgende krystallographische Verhältnisse zeigen:

Krystallform rhombisch.

$$a : b : c = 0.7925 : 1 : 0.5143$$

$$b(010).q(011).r(101).p(110)$$

$$\infty P\infty \quad P\infty \quad P\infty \quad \infty P.$$

Die Krystalle schmelzen bei 61° C., über diese Temperatur erhitzt, fangen sie an etwas zu sublimiren; beim Destilliren tritt jedoch unter Bromwasserstoffentwicklung Zersetzung ein.

Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 12 Stunden auf 120° C., werden bloß sehr geringe Mengen von Bromwasserstoff abgespalten. Der  $\alpha$  Bibromcampher bleibt unverändert; obwohl er bei dieser Behandlung längere Zeit flüssig ist, erstarrt er dann wieder plötzlich und zeigt alle früheren Eigenschaften.

Einwirkung von alkoholischem Kali. Wird  $\alpha$  Bibromcampher mit etwa der fünffachen Menge alkoholischem Kali im

<sup>1</sup> Sitzb. d. k. Akad. LXXXIII. Bd.

geschlossenen Rohre auf  $90^{\circ}\text{C}$ . durch 6 Stunden oder längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich eine ziemliche Menge von Bromkalium aus. Die davon abfiltrirte Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser und riecht deutlich nach Campher. Beim Ausschütteln mit Äther und Abdunsten der ätherischen Lösung erhält man Krystalle, welche nach dem Reinigen den Schmelzpunkt von  $76^{\circ}\text{C}$ . zeigten. Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit durch Schwefelsäure angesäuert, dann wieder mit Äther extrahirt, gibt an diesen eine braune harzartige Masse ab, welche sich beim Destilliren zersetzt. Es wird also bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf  $\alpha$  Bibromcampher hauptsächlich Monobromcampher erzeugt, welcher dann zum Theile weiter in Campher übergeführt wird. Dasselbe Resultat hat R. Schiff mit seinem (bei  $57^{\circ}\text{C}$ . schmelzenden) Bibromcampher erhalten.

Einwirkung von Natriumamalgam. Wenn eine Lösung von  $\alpha$  Bibromcampher in verdünntem Alkohol und Äther mit einem Überschusse von zweipercntigem Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt wird, so entsteht Campher und Monobromcampher. Letzterer kann aus der alkoholischen Lösung isolirt und schliesslich vollständig in Campher übergeführt werden.

$\alpha$  Bibromcampher in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam und mit Salzsäure gesättigtem Äther behandelt, bildet Campher neben etwas Oel.

Phosphorpentachlorid verändert den Körper in der Kälte nicht, auch beim Erhitzen tritt blos Lösung ein und durch Fällen mit Wasser kann man die unveränderte Substanz wieder erhalten.

Einwirkung von Natrium und Kohlensäure. 10 Gr.  $\alpha$  Bibromcampher wurden in Toluol gelöst, mit 6 Grm. Natrium ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O} + 4\text{Na}$  entsprechen 2.9 Grm. Na) unter gleichzeitigem Einleiten von trockener Kohlensäure durch etwa 6 Stunden auf  $120^{\circ}\text{C}$ . erhitzt und hierauf im Kohlensäurestrom erkalten lassen. Das Toluol wurde von der ausgeschiedenen Salzmasse, welche noch viel metallisches Natrium enthielt, abgegossen. Diese wurde vorsichtig, nach und nach, mit Wasser in Lösung gebracht und auch das Toluol mit Wasser ausgeschüttelt. Die

wässrigen Lösungen wurden dann vereinigt; in denselben konnte selbst nach 24stündigem Stehen keine Borneolausscheidung bemerkt werden. Beim Versetzen der stark alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure trat keine Entwicklung von Kohlensäure auf, die Flüssigkeit trübte sich und wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten eine schwach gelblich gefärbte, halb feste, theilweise krystallinische Masse. Mit heissem Wasser behandelt, konnte die Substanz nahezu vollständig in Lösung gebracht werden; die filtrirte Lösung schied beim Abkühlen farblose Krystallnadeln ab, die bei 123 bis 124° C. schmolzen und sich als reine Campherkohlen säure erwiesen. Auch der von Wasser nicht gelöste, geringe Theil, konnte durch Behandeln mit Ätzkali, Ausfällen mit Schwefelsäure und neuerliches Auflösen in Wasser, weiter vollständig in krystallinische Campherkohlen säure übergeführt werden.

Es zeigt sich somit, dass der  $\alpha$  Bibromcampher durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure in Campherkohlen säure umgewandelt werden kann, eine Reaction, welche offenbar für die Constitution dieser beiden Verbindungen von grosser Wichtigkeit ist. Wir werden hierauf bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Einwirkung von Salpetersäure. Wenn man  $\alpha$  Bibromcampher mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure im Probiröhrchen erhitzt, so schmilzt derselbe zunächst und wird schliesslich gelöst, ohne dass selbst beim Kochen rothe Dämpfe entwickelt werden. Beim Erkalten der Lösung oder beim Fällen mit Wasser wird die Substanz wieder unverändert erhalten. Wendet man jedoch ein Gemenge von gleichen Theilen concentrirter und rauchender Salpetersäure an, so tritt bei längerem Stehen Lösung ein; wird dann destillirt, so geht mit Salpetersäure ein schweres, rothbraunes Öl über. Unterbricht man nach einiger Zeit die Destillation, so ist auch im Rückstande eine derartige ölige Ausscheidung vorhanden. Das Öl in der Vorlage und im Rückstande verhielt sich vollständig gleich und wurde durch wiederholtes Destilliren mit Salpetersäure nicht weiter verändert.

Das ölige Produkt löst sich nicht beim Behandeln mit Wasser und wurde bei öfterem Ausschütteln heller; die wässrige Lösung zeigte keine Bromreaction. Das Öl ist mit Wasserdämpfen flüchtig

und wird selbst beim Schütteln mit kohlelsaurem Kali oder Ätzkali nicht fest. Das in ätherischer Lösung sorgfältig mit Wasser gewaschene Öl erwies sich stickstoff- und bromhaltig. Es wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

### β **Bibromcampher.**

Wie aus den bereits angeführten Versuchen hervorgeht, entsteht diese Verbindung, wenn auf Monobromcampher ein Überschuss von Brom durch längere Zeit bei höherer Temperatur in geschlossenen Gefässen einwirkt. Das bei Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers befolgte Verfahren soll hier etwas näher beschrieben werden. Auf 11 Grm. Monobromcampher gibt man 15 Grm. Brom in jede Röhre und erhitzt selbe in etwas geneigter Lage durch 10—12 Stunden auf 125—130° C. Bei der grossen Menge des dabei gebildeten Bromwasserstoffgases und des hiedurch bedingten bedeutenden Druckes empfiehlt es sich, möglichst geräumige, respective lange Glasröhren zu verwenden.<sup>1</sup> Nach dem Öffnen der Röhren findet sich in denselben eine dicke, braune aber durchsichtige Flüssigkeit vor, die beim Ausleeren durch den entweichenden Bromwasserstoff zu einem gelblichen Schlamm aufgetrieben wird. Nach dem Zusammensinken desselben und Abrauchen des Bromwasserstoffes ist das Produkt meist zu einer bräunlichen, deutlich krystallinischen Masse erstarrt. Wird dieselbe mit absolutem Alkohol, dem man etwas Äther zufügt, vermenget, so bleibt der gebildete β-Bibromcampher als ein feines krystallinisches, wenig gefärbtes Pulver ungelöst, während aus der braunen alkoholischen Lauge nach einigem Stehen sich noch geringe Mengen der Verbindung ausscheiden. Durch Absaugen wird die Substanz nahezu weiss, und es genügt, ein zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem, absolutem Alkohol, um sie vollständig rein zu erhalten. Die Ausbeute beträgt 38—40% der berechneten Menge an Bibromcampher.

---

<sup>1</sup> Die angewandten Röhren waren 75—80 Ctm. lang und hatten 15—17 Mm. inneren Durchmesser. Es zeigte sich, dass die Röhren, sobald selbe durch den wiederholten Gebrauch nur etwa 65 Ctm. Länge hatten, selten mehr eine weitere Operation aushielten, sondern oft während des Erhitzens explodirten. Von 44 Röhren hatten wir auf diese Weise 4 Röhren verloren.

Der  $\beta$  Bibromcampher ist in kochendem Wasser nur wenig löslich, auch in kaltem Alkohol, sowie in Essigäther und Petroleumäther löst er sich zum Unterschiede von  $\alpha$  Bibromcampher nur schwer.

In Äther und in kochendem Alkohol ist er leichter löslich, aus einer Lösung von letzterem scheidet er sich bereits nach geringer Abkühlung in Form von derben, tafelförmigen Krystallen aus, welche nach den Untersuchungen des Herrn Prof. v. Zepharovich folgende krystallographische Verhältnisse zeigen:

Krystallsystem rhombisch:

$$a : b : c = 0.9501 : 1 : 1.05206.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P, P\infty, \infty P\infty.$$

Letztere Flächen bestimmen die Tafelform. Die krystallographische Ähnlichkeit der beiden isomeren Bibromcampher ergibt sich aus Folgendem:

	$qq' = P\infty$	$qb = P\infty : \infty P\infty$	$pp = \infty P$	$pb = \infty P : \infty P\infty$
$\alpha$ Bibromcampher	54°26'	62°47'	76°47.5'	51°36'
$\beta$ Bibromcampher	55 0	62 30	87 4	46 28.

Die Krystalle zeigen im Capillarröhrchen erhitzt den Schmelzpunkt von 115° C. und sublimiren nur schwer. Mit Wasser gekocht, schmilzt die Verbindung nicht, mit Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig; beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 20 Stunden auf 130° C. tritt keine Veränderung ein.

Phosphorpentachlorid wirkt selbst beim Erhitzen auf  $\beta$  Bibromcampher nicht ein.

Während aus  $\alpha$  Bibromcampher durch Behandeln mit Natrium und Kohlensäure ziemlich glatt Campherkohlendäure  $C_{20}H_{32}O_6$  erhalten werden konnte, liefert der  $\beta$  Bibromcampher auf gleiche Weise nur harzige Produkte.

Einwirkung von alkoholischem Kali. Löst man  $\beta$  Bibromcampher in absolutem Alkohol auf und setzt etwa das gleiche Gewicht von festem Ätzkali zu, so tritt nur geringe Erwärmung ein; erhitzt man dann am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine reichliche Menge von Bromkalium aus. Nach etwa 3stündigem Kochen zeigt eine heraus-

genommene Probe mit Wasser verdünnt keine Trübung, und beim Kochen der verdünnten Lösung konnte kein Camphergeruch wahrgenommen werden. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eingedampft und nachher mit Wasser behandelt, wobei vollständige Lösung eintrat. Beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein schwach bräunlich gefärbtes, auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Öl erhalten, welches durch 2maliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen wurde. Der nach dem Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wurde destillirt, wobei ohne Bromwasserstoffentwicklung eine zwischen 160–230° C. siedende Flüssigkeit von terpeninölartigem Geruche überging. Dieselbe ist offenbar ein Gemenge und wurde daher einstweilen nicht näher untersucht.

Demnach liefert der  $\beta$  Bibromcampher zum Unterschiede von  $\alpha$  Bibromcampher mit alkoholischem Kali behandelt, keinen Campher.

Einwirkung von Natriumamalgam. Wenn die vorhergehende Reaction bereits einen Unterschied in dem chemischen Verhalten des  $\alpha$  und  $\beta$  Bibromcamphers erkennen liess, so ist das Produkt der Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\beta$  Bibromcampher für diesen letzteren besonders charakteristisch.

Bei einem Vorversuche hatte sich herausgestellt, dass der Bibromcampher mit einem Überschusse von Natriumamalgam behandelt, neben ganz geringen Mengen Campher ein in Alkalien lösliches, bromfreies hochsiedendes Öl in reichlicher Menge liefert. Der constante Siedepunkt desselben liess schliessen dass diese Reaction ein einheitliches Produkt gibt und wir haben dieselbe deshalb in grösserem Massstabe (mit 45 Grm.  $\beta$  Bibromcampher) ausgeführt.

Je 15 Grm.  $\beta$  Bibromcampher wurden mit verdünntem Alkohol (gleiche Theile Alkohol und Wasser) und etwas Äther übergossen, dann 120 Grm. 2<sup>o</sup>/<sub>0</sub>tiges Natriumamalgam zugesetzt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange gekocht, bis das Amalgam zersetzt war; dann nach weiterem Zusatze von 120 Grm. Amalgam noch durch 6 Stunden erwärmt. Die so behandelte Lösung gab beim Versetzen mit Wasser eine sehr geringe Trübung; beim Kochen der verdünnten Lösung im Proberöhrchen zeigte sich im oberen Theile desselben ein geringer Anflug von

sublimirtem Campher. Die alkoholische Flüssigkeit, auf dem Wasserbade eingedampft, hinterliess eine weisse krystallinische Salzmasse ohne Camphergeruch. Der Rückstand lieferte mit Wasser behandelt eine klare Lösung, welche mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ein leichtes, farbloses Öl ausschied, welches letztere durch Schütteln mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherischen Lösungen von allen drei Operationen wurden durch Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und hierauf der Äther auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei ein gelblich gefärbtes, dickes Öl hinterblieb. Bei der Destillation desselben gingen, nachdem der Äther vollständig entfernt war, bis 250° C. nur wenige Tropfen und die Hauptmasse aber zwischen 258—260° C. über. Von 260—265° C. konnte nur eine geringe Fraction erhalten werden, und schliesslich hinterblieb eine kleine Menge eines zähen Rückstandes.

Das bei 258—260° C. (uncorr.) siedende Reactionsprodukt bildet ein schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl von terpeninölartigem Geruche und brennendem Geschmacke, welches mit Alkalien und auch mit Ätzbaryt salzartige Verbindungen eingeht.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

- I. 0.2640 Grm. lieferten 0.6897 Grm. CO<sub>2</sub> und 0.2277 Grm. H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1920 Grm. gaben 0.5007 Grm. CO<sub>2</sub> und 0.1647 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
	I	II	
C . . . . .	71.25	71.12	71.42
H . . . . .	9.58	9.53	9.52

Aus diesem Ergebnisse ist zu schliessen, dass dieser neuen Verbindung die Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> zukommt und demnach Natriumamalgam auf β Bibromcampher in alkoholischer Lösung in der Weise einwirkt, dass ausser dem nascirenden Wasserstoffe noch das dabei gebildete Ätznatron zur Wirkung gelangt.

Während nun im α Bibromcampher durch nascirenden Wasserstoff sowohl, als auch durch alkoholisches Kali beide Bromatome durch Wasserstoff ersetzt werden, wird bei dem

$\beta$  Bibromcampher ein Bromatom gegen Wasserstoff, das andere jedoch gegen eine Hydroxylgruppe ausgewechselt.

Es ist wahrscheinlich, dass das bromfreie Öl, welches aus  $\beta$  Bibromcampher mit alkoholischem Ätzkali entsteht, denselben Körper in weniger reinem Zustande enthält.

Diese Substanz, welche in sehr glatter Weise aus einem Derivate des Camphers entsteht, ist mit keiner der bisher nur in kleinen Mengen erhaltenen und als Oxycampher beschriebenen Verbindungen  $C_{10}H_{16}O_2$  identisch. Wir sind damit beschäftigt, diesen interessanten Körper näher zu untersuchen.

In der Absicht, den  $\beta$  Bibromcampher ebenso wie den  $\alpha$  Bibromcampher in gewöhnlichen Campher überzuführen und dadurch als ein directes Campherderivat zu charakterisiren, haben wir weiterhin folgenden Versuch ausgeführt. Eine ätherische Lösung von  $\beta$  Bibromcampher wurde mit einem grossen Überschusse von zweipercentigem Natriumamalgam (etwa die hundertfache Gewichtsmenge) zusammengebracht und unter Abkühlung mit Salzsäure gesättigter Äther tropfenweise zugesetzt, um die Entstehung von Ätznatron zu vermeiden. Nachdem das Natriumamalgam aufgebraucht war, wurde die salzsaure ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser von dem gebildeten Chlornatrium und der Salzsäure befreit und die getrocknete, filtrirte, ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Der Rückstand war farblos, durchscheinend, undeutlich krystallinisch und besass einen starken Geruch nach Campher. Beim Erhitzen sublimirte derselbe bis auf eine sehr geringe Menge farbloser Krystalle, die mit einem Öle durchzogen waren. Das Sublimat zeigte den Schmelzpunkt von  $170-172^\circ C.$  und sonst alle übrigen Eigenschaften des Camphers.

Somit lässt sich auch der  $\beta$  Bibromcampher durch Wasserstoff ziemlich glatt wieder in Campher überführen.

Einwirkung von Salpetersäure. Wird  $\beta$  Bibromcampher mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure in einer Proberöhre zusammengebracht, so tritt erst beim Kochen Lösung ein; beim Verdünnen mit Wasser wird unveränderter  $\beta$  Bibromcampher als schneeweisses, krystallinisches Pulver ausgefällt. Rauchende Salpetersäure bewirkt bereits in der Kälte Lösung; eine weitere Einwirkung erfolgt jedoch erst bei andauerndem Erhitzen. Führt

man die Operation in der Weise aus, dass mit rauchender Salpetersäure längere Zeit destillirt wird, so findet sich im Destillate Brom und Bromwasserstoff, während der Rückstand besonders nach dem Abkühlen zwei Schichten bildet, von welchen die untere röthlich gefärbt ist und nach längerem Stehen mit Wasser nahezu fest wird. Beim Umkrystallisiren dieser letzteren Substanz aus Alkohol erhält man büschelförmig gruppirte farblose Nadeln, die bei 124—126° C. (uncorr.) schmelzen.

Aus der saueren, wässrigen Schichte des Destillationsrückstandes konnte nach Entfernung der Salpetersäure eine andere krystallisirte Substanz in geringer Menge erhalten werden, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt über 200° C. schmilzt und stark bromhältig ist.

Das bei 124—126° C. schmelzende Hauptprodukt ist ein bromhältiges Nitroderivat des Camphers und ergab Folgendes bei der Analyse:

- I. 0.2725 Grm. Substanz lieferten 0.3404 Grm. CO<sub>2</sub> und 0.0984 Grm. H<sub>2</sub>O.
- II. 0.3103 Grm. Substanz gaben 0.3241 Grm. AgBr.
- III. 0.6644 Grm. Substanz gaben 25.4 CC. Stickstoff bei 739.0 Mm. Barometerstand und 19° C.

	I	II	III	$\frac{C_{10}H_{13}Br_2NO_3}{}$
C. . . .	34.06	—	—	33.80%
H. . . .	4.01	—	—	3.67
Br . . .	—	44.45	—	45.07
N . . .	—	—	4.25	3.94

Dieser Körper muss also als Bibrommonitrocampher C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)O bezeichnet werden.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf β Dibromcampher verläuft somit analog derjenigen auf Monobromcampher, welcher dabei Monobrommonitrocampher C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Br(NO<sub>2</sub>)O neben Camphersäure liefert.

Aus den angeführten Reactionen geht unzweifelhaft hervor, dass die beiden beschriebenen Bibromcampher eine verschiedene Constitution besitzen und dürfte dieselbe bei dem Umstande, dass beide Verbindungen sich leicht in Campher überführen

lassen, nur in der verschiedenen Stellung der Bromatome zu suchen sein.

Offenbar hat Swarts den  $\beta$  Bibromcampher, R. Schiff sowie Armstrong und Matthews dagegen den  $\alpha$  Bibromcampher, wenn auch nicht in reinem Zustande erhalten. Montgolfier gibt keinen Schmelzpunkt für Bibromcampher an, und dürfte beide Isomere unter Händen gehabt haben; da die angeführten Reactionen dem  $\alpha$  Bibromcampher entsprechen, während nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. v. Zepharovich die Angaben Montgolfier's über das krystallographische Verhalten, mit dem des  $\beta$  Bibromcamphers übereinstimmen.

Der leichten Übersicht wegen stellen wir zum Schlusse die Reactionen der beiden isomeren Bibromcampher in einer Tabelle zusammen.

	$\alpha$ Bibromcampher	$\beta$ Bibromcampher
Schmelzpunkt	61° C.	115° C.
Löslichkeitsverhältnisse.	In Alkohol, Äther, Essigäther und Petroleumäther sehr leicht löslich.	In Alkohol, Äther, Essigäther und Petroleumäther schwer löslich.
Alkoholisches Kali.	Monobromcampher schliesslich Campher.	Terpentinölartig riechendes Öl, das zwischen 160—230° C. destillirt.
Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam mit verdünntem Alkohol.	Monobromcampher schliesslich Campher.	Oxycampher, $C_{10}H_{16}O_2$ , siedet bei 258 bis 260° C.
Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam und durch Salzsäure gesättigtem Äther in ätherischer Lösung.	Campher	Campher.

	$\alpha$ Bibromcampher	$\beta$ Bibromcampher
Natrium und Kohlen- säure.	Campherkohlen- säure $C_{20}H_{32}O_6$ ; schmilzt bei 123—124° C.	Harzige Massen.
Phosphorpentachlorid.	keine Einwirkung.	keine Einwirkung.
Rauchende Salpeter- säure.	Stickstoff- und bromhal- tiges Öl.	Bibrommonitrocam- pher $C_{10}H_{13}Br_2NO_3$ ; Schmelzpunkt 126°C. (uncorr.)