

Bildungsweise der isomeren Bibromcampher.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1883.)

In unserer Abhandlung „Über zwei isomere Bibromcampher aus Monobromcampher“¹ haben wir gezeigt, dass man durch Einwirkung von Brom auf Monobromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_{14}Br_2O$ darstellen kann und dieselben mit α - und β -Bibromcampher bezeichnet. Wir konnten damals folgende Bedingungen für die Entstehung dieser Körper aufstellen:

- a) α -Bibromcampher (Schmelzpunkt $61^\circ C.$) entsteht, wenn man Monobromcampher mit der der Gleichung



entsprechenden Brommenge in zugeschmolzenen Röhren auf $120^\circ C.$ erhitzt. (30% Ausbeute.)

- b) Wendet man jedoch einen Überschuss an Brom (die $1\frac{1}{2}$ - oder 2fache Menge des obigen Verhältnisses) an, so bildet sich β -Bibromcampher vom Schmelzpunkt $115^\circ C.$ (Ausbeute 20—40%.)
- c) Wenn α -Bibromcampher mit Brom in geschlossenen Röhren auf 120 — $125^\circ C.$ erhitzt wird, so erhält man ebenfalls β -Bibromcampher.

Nachdem unsere Abhandlung erschienen war, hat Swarts² über diesen Gegenstand ebenfalls Mittheilungen gemacht. Er bestätigt das Ergebniss unserer Untersuchung, wonach sich

¹ Sitzb. d. k. Akad. d. W. Bd. 85, II. Abth. 596. Monatshefte f. Ch. 1882, 205.

² Ber. d. d. chem. Ges. XV. 1623 u. 2135.

α -Bibromcampher in β -Bibromcampher überführen lässt, dadurch, dass er erstere Substanz durch Erhitzen mit einem Bromwasserstoff bildenden Gemische vom Bromphosphor und Phosphorsäure in die zweite umgewandelt hat.

Bezüglich der Entstehungsweise der beiden isomeren Bibromcampher weichen jedoch seine Angaben von den unserigen theilweise ab. Er behauptet, niemals α -Bibromcampher erhalten zu haben, wenn Monobromcampher mit der zur Bildung der Bibromverbindung nöthigen Menge Brom auf 100—120° C. erhitzt wird, das Product sei bei 114° C. schmelzender Bibromcampher. Auch die Temperatur soll unwesentlich sein, denn er bekam den gleichen Körper, wenn er Monobromcampher in geschlossenen Röhren mit der entsprechenden theoretischen Menge Brom, durch einige Tage auf 80° C. erhitzt oder zwei bis drei Monate dem Sonnenlichte ausgesetzt hat. Er erhielt dagegen α -Bibromcampher, wenn Campher oder Monobromcampher in offenen Gefässen mit Brom erhitzt wurde und meint, dass die Fortschaffung des bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffes die Bildung von α -Bibromcampher wesentlich befördert.

Zur Aufklärung der Widersprüche in den von Swarts und von uns gemachten Angaben erschien es desshalb nothwendig, neue Versuche über die Einwirkung von Brom auf Monobromcampher, sowohl in offenen Gefässen als auch unter Druck anzustellen, um zunächst die Bedingungen der Entstehung der beiden Bibromcampher genauer zu ermitteln und andererseits rationelle Methoden zur Darstellung derselben vorschlagen zu können.

Zur Bereitung von α -Bibromcampher empfiehlt Swarts das in der Fabrik von Schuchardt¹ angewandte Verfahren: „1200 Grm. Campher werden mit 640 Grm. Brom und etwas Chloroform am Rückflusskühler erhitzt und nach Abgabe der Bromwasserstoffsäure nochmals 640 Grm. Brom zugegeben. Nach dem Abdestilliren der Bromwasserstoffsäure wird das erstarrende Product aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.“

¹ Swarts erwähnt in seiner Abhandlung, dass er seinerzeit von Schuchardt den bei 115° C. schmelzenden, in jüngster Zeit aber bei 57° C. schmelzenden Bibromcampher bezogen habe. In Folge einer Anfrage bezüglich der höher schmelzenden Verbindung, erhielten wir aber von derselben Firma immer nur niedrig schmelzenden α -Bibromcampher.

Wir haben nach diesen Angaben α -Bibromcampher darzustellen versucht, erhielten dabei aber Monobromcampher; thätlich genügt auch die im Ganzen angewandte Menge Brom nur, um Campher unter Abspaltung von HBr in Monobromcampher umzuwandeln.¹ Der so erhaltene Monobromcampher auf gleiche Weise nochmals mit den angegebenen Mengen Brom erhitzt, liefert dann allerdings eine gute Ausbeute an leicht zu reinigendem α -Bibromcampher. Dagegen bekamen wir dunkel gefärbte, schwer oder gar nicht krystallisationsfähige Producte, wenn Campher auf dieselbe Art mit der zur Bildung von $C_{10}H_{14}Br_2O$ nöthigen Menge Brom behandelt wurde.

Wenn Monobromcampher direct mit Brom in geschlossenen Röhren erhitzt wird, so kommen, wie mit den folgenden Versuchen gezeigt wird, die Mengen der beiden zu dieser Reaction angewandten Substanzen, im Verhältnisse zum Volumen der sie einschliessenden Röhren, wesentlich in Betracht. Zur vollständigen Übersicht der Resultate, haben wir in dieser Beziehung eine genauere Beschreibung des in unserer erwähnten Abhandlung angeführten ersten Versuches nachzutragen: 11 Grm. Monobromcampher wurden mit 8 Grm. Brom durch 6—8 Stunden auf $120^\circ C.$ in ziemlich geräumigen Röhren erhitzt, wobei ein braun gefärbtes, syrupartiges Reactionsproduct entstand. Wenn dasselbe mit Alkohol versetzt wurde, so trat selbst nach langem Stehen keine Krystallisation ein; unterblieb der Zusatz von Alkohol, so schied sich allmählig eine krystallinische Substanz ab, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt von $61^\circ C.$ zeigte. Aus dem Inhalte von sechs Röhren konnten auf diese Weise 27 Grm. (30% Ausbeute) solcher Substanz erhalten werden, die durch die Analyse, die zusammen $C_{10}H_{14}Br_2O$ ergab, und sich mithin als α -Bibromcampher erwies.

Wir haben weiterhin nachstehende Versuche ausgeführt, bei welchen die Bedingungen folgendermassen abgeändert wurden:

$$^1 \frac{C_{10}H_{16}O + Br_2}{152 : 160 = 1200 : x; x = 1263 \text{ Grm. Br.}}$$

I. Je 21·6 Grm. Monobromcampher und 15 Grm. Brom (2Br auf $C_{10}H_{15}BrO$) während 2 bis 3 Stunden in zwei Röhren (80 Ctm. lang)¹ erhitzt, lieferten ein dünnflüssiges Product, das mit Alkohol vermischt nur sehr langsam Krystalle absetzte, aus welchen 2·5 Grm. β -Bibromcampher gewonnen wurden. Den Rest bildete eine nicht krystallisirbare, zähe Masse.

II. Wird das Erhitzen während 9 Stunden fortgesetzt, so erhält man aus Monobromcampher unter den eben angeführten Bedingungen einen dicken Syrup, der mit Alkohol gemischt nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver abschied, das 16 Grm. reinen β -Bibromcampher gab. Die von dem krystallinischen Product abgegossene alkoholische Lösung begann bei längerem Stehen an den Wänden des Gefässes weiche Krystallkrusten abzusecheiden, von denen mehrere Fractionen gesammelt und gereinigt wurden. Die erste derselben bildete glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 75 bis 76° C. und erwies sich als Monobromcampher. Die zweite Fraction war mehr körnig, Schmelzpunkt 66—67° C., davon gaben 0·1846 Grm. 0·1662 Grm. $AgBr=38\cdot31\%$ Br. (für $C_{10}H_{15}BrO$ berechnet 34·63% Br). Die dritte Fraction war dunkel und von einem Öl durchzogen.

III. Werden je 21·6 Grm. Monobromcampher und 15 Grm. Brom in zwei kürzeren Röhren (50 Ctm.) durch 3 Stunden auf 110—120° erhitzt² und der Röhreninhalt dann wie früher mit Alkohol gemischt, so entsteht ziemlich rasch eine krystallinische Ausscheidung, aus welcher 12 Grm. reiner β -Bibromcampher gewonnen wurden. Die alkoholische Lösung lieferte noch weiterhin Krystalle, die nach dem Abpressen, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, flache Nadeln vom Schmelzpunkte 72 bis 73° C. bildeten; 0·2539 Grm. gaben 0·2011 Grm. $AgBr=33\cdot70\%$ Br. Auch bei diesem Versuche blieb demnach ein Theil des angewandten Monobromcamphers unverändert.

IV. Zwei Röhren (80 Ctm. lang) mit der doppelten Beschickung (43 Grm. Monobromcampher und 30 Grm. Brom für

¹ Selbstverständlich beziehen sich die angegebenen Längen auf Röhren von gleichem Durchmesser (15—17 Mm.).

² Dabei empfiehlt es sich, nicht schon öfters zu solchem Zwecke gebrauchte, sondern neue Röhren anzuwenden, da die ersteren den grösseren Druck nicht immer aushalten.

eine Röhre) bloß durch 3 Stunden auf 110 bis 120° C. erhitzt, lieferten 21 Grm. β -Bibromcampher.

V. Der vorhergehende Versuch wurde noch insofern abgeändert, dass auf 43 Grm. Monobromcampher ein Überschuss von Brom, 39 Grm. statt 30 Grm. angewandt und das Gemenge 6 Stunden erhitzt wurde. Der Inhalt von zwei Röhren lieferte unter diesen Umständen 40 Grm. β -Bibromcampher.

Nachdem die grösste Ausbeute von diesem Körper bei Einhaltung der eben erwähnten Versuchsbedingungen erzielt werden konnte, so haben wir danach 688 Grm. Monobromcampher mit 624 Grm. Brom (in 16 Röhren) behandelt und 320 Grm. reinen β -Bibromcampher erhalten. Die alkoholischen Laugen krystallisiren nur sehr langsam; erst nach längerer Zeit konnten daraus 75 Grm. Monobromcampher gewonnen werden. Es hinterblieben nun circa 500 Grm. einer rothgelben, dickflüssigen Masse, welche mithin eigentlich das Hauptproduct bildet. Ein Theil davon wurde zur Analyse in der Weise gereinigt, dass die ätherische Lösung mit wässrigem kohlensauren Natron geschüttelt, hierauf mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann filtrirt wurde. Der Äther ist zunächst durch Destillation und schliesslich durch längeres Stehen über Schwefelsäure im Vacuum vollständig entfernt worden. Es blieb ein gelbliches, dickes Öl zurück, das beim Erhitzen, ohne zu destilliren, unter Entwicklung von Bromwasserstoff verkohlte. 0.2536 Grm. gaben 0.2855 AgBr = 47.90% Br. $C_{10}H_{15}BrO$ verlangt 34.63%, $C_{10}H_{14}Br_2O$ 51.61% Br.

Aus dem gefundenen Bromgehalt ist zu schliessen, dass in diesem Producte ein Gemenge von Monobrom- und Bibromcampher vorliegt, welches durch eine Beimengung am Krystallisiren verhindert wird. Monobromcampher konnte durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf abgeschieden werden. β -Bibromcampher dürfte kaum noch darin enthalten sein, da sich dieser Körper in kaltem Alkohol sehr schwer löst. α -Bibromcampher konnten wir zwar nicht isoliren, beim Destilliren des Syrupes mit Salpetersäure wurde jedoch ein Brom und Stickstoff enthaltendes Öl (Methanderivat) gebildet, welches, wie wir in der Folge zeigen werden, nur aus dem α -Bibromcampher erhalten werden kann. Wir schliessen daraus, dass neben β -Bibromcampher auch α -Bibromcampher entsteht.

Nachdem bei diesen letzten Versuche trotz Anwendung eines Überschusses an Brom noch Monobromcampher unverändert blieb, alles Brom aber zur Wirkung kam, so ist wohl anzunehmen, dass dasselbe auf einen Theil des Bromcamphers unter Abspaltung von Bromwasserstoff tiefergehend eingewirkt hat und der dadurch bewirkte höhere Druck die Entstehung von β -Bibromcampher begünstigte. Bezüglich der Ausbeute an dieser Substanz lassen sich die Resultate der angeführten fünf Versuche in folgender Tabelle zusammenfassen:

	Länge d. Röhre b. 15 bis 17 Mm. Durchmesser	Beschiekung für eine Röhre		Erhitzt auf 110 bis 120° C. durch	Ausbeute	Procente der theo- retischen Aus- beute
		Monobrom- campher	Brom			
I	80 Ctm.	21.6 Grm.	15 Grm.	2 $\frac{1}{2}$ h.	1.3 Grm.	4
II	" "	21.6 "	15 "	9 "	8.0 "	28.9
III	50 "	21.6 "	15 "	3 "	6.0 "	21.2
IV	80 "	43 "	30 "	3 "	10.5 "	19.1
V	" "	43 "	39 "	6 "	20.0 "	36.1

Hieraus ist zu ersehen, dass β -Bibromcampher in grösserer Menge entsteht, wenn Monobromcampher und Brom durch längere Zeit und unter höherem Druck auf einander einwirken. Die Anwendung eines Überschusses an Brom bewirkt eine höhere Ausbeute und ist, abgesehen von dem dadurch bedingten höheren Druck schon desshalb empfehlenswerth, da sonst, wie aus den angeführten Versuchen zu ersehen ist, grosse Mengen von Monobromcampher unverändert bleiben.

Der höhere Druck kann bei der Reaction hervorgebracht werden, indem man sie in kürzeren, resp. engeren Röhren vor sich gehen lässt oder dieselben verhältnissmässig stärker beschickt.

Bei weniger lang fortgesetztem Erhitzen von Monobromcampher mit den theoretisch berechnenden Mengen Brom erhält man zwar ebenfalls β -Bibromcampher, die Ausbeute ist jedoch sehr ungünstig.

Wie dies in unserer ersten Abhandlung der Hauptsache nach angegeben wurde, ist es daher zweckmässig, den β -Bibromcampher folgendermassen darzustellen.

Man erhitzt Monobromcampher mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichte der theoretisch berechneten Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren durch längere Zeit (6—10 Stunden) auf 110 — 120° C.; das Reactionsproduct wird mit Alkohol vermengt, wobei sich der β -Bibromcampher als schweres Pulver nahezu vollständig abscheidet. Nachdem derselbe von der Mutterlauge durch Absaugen befreit ist, kann er durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol leicht rein erhalten werden. Wir haben auf diese Weise mit günstigem Erfolge gegen 2 Kilo von diesem Körper dargestellt.

Der α -Bibromcampher dagegen bildet sich aus Monobromcampher mit den theoretisch berechneten Mengen Brom nur dann beim Erhitzen in geschlossenen Röhren, wenn das Volumen derselben im Verhältnisse zu dem bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffe so gross ist, dass der dabei entstehende Druck zur Bildung von β -Bibromcampher nicht hinreicht.

Zur Darstellung von grösseren Mengen α -Bibromcampher empfiehlt sich das bereits angeführte Verfahren, den Monobromcampher in einer Chloroformlösung mit den theoretisch berechneten Mengen Brom unter Rückflusskühlung zu erhitzen.
