

161. A. Reychler: Ueber Camphenbromid.

(Eingegangen am 21. März.)

Durch die Veröffentlichung der Herren E. Jünger und A. Klages über Bromderivate des Camphens und Hydrocamphens¹⁾ sehe ich mich genöthigt, mit der Mittheilung meiner Beobachtungen über dasselbe Thema nicht länger zurückzuhalten.

Wenn man das Camphen nach Wallach's Methode²⁾ in äther-alkoholischer Lösung bromirt, das Reactionsproduct mit Wasser ausfällt und im Dampfstrom destillirt, so erhält man ein langsam übergehendes öliges Destillat, welches vielleicht eine einheitliche Substanz darstellt und jedenfalls nahezu den für die Formel $C_{10}H_{15}Br$ berechneten Bromgehalt aufweist (39.5 pCt. statt 37.2). Ich habe dieses rohe Hauptproduct nicht weiter gereinigt oder untersucht, sondern meine Aufmerksamkeit einem in nicht unbedeutender Menge in dem Destillirkolben zurückgebliebenen Nebenproduct zugewendet. Dieses bestand aus einer bräunlich gefärbten Masse, welche in der Kälte krystallinisch erstarrte und sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in eine farblose, bei 90° schmelzende (bei 88.5° erstarrende) Substanz umwandeln liess. Unter dem Mikroskop betrachtet erschienen die ziemlich grossen Krystalle als abgeplattete Prismen, sehr deutlich doppelbrechend. Durch Glühen mit Kalk wurde der Bromgehalt zu 53.93 pCt. gefunden, während für Camphenbromid theoretisch 54.05 pCt. zu erwarten sind. — Durch directes Erhitzen der Substanz mit einer alkoholischen Silbernitratlösung wurde der Bromgehalt viel zu niedrig gefunden.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Camphen in Petrolätherlösung bei einer Temperatur von -10° mit einem Mol. Brom versetzt. Das Gemenge wurde darauf mit verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirte in nicht unbedeutender Menge (8 g aus 27.7 g Camphen) das schon oben beschriebene Bromid $C_{10}H_{15}Br_2$. Der durch Filtration getrennte Körper konnte durch Umkrystallisiren auf den Schmelzpunkt $88-89^{\circ}$ gebracht werden und enthielt 53.5 pCt. Brom. Das abfiltrirte ölige Hauptproduct wurde wie gewöhnlich im Dampfstrom destillirt und lieferte ein Destillat von Monobromcamphen und einen krystallisirbaren Rückstand. Aus letzterem wurde zum dritten Male das bei 90° schmelzbare Camphenbromid gewonnen.

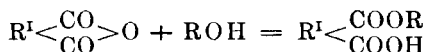
Das Monobromcamphen habe ich nicht eingehend untersucht. In der Hoffnung, daraus durch Bromwasserstoffentziehung einen Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte 29, 544.²⁾ Ann. d. Chem. 230, 233.

wasserstoff $C_{10}H_{14}$ zu gewinnen, erhitze ich die ungereinigte Substanz auf 170° mit einer Auflösung von Phenolkalium in Phenol. Das erwartete Resultat wurde jedoch nicht erzielt. Der Versuch könnte bei höherer Temperatur wiederholt werden.

162. Ferd. Tiemann und Paul Krüger:
Ueber ein Verfahren zur Reinigung von Alkoholen.
 (Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die fortschreitende Erschliessung der Terpengruppe hat während der letzten Jahre Anlass zur Ausbildung von Verfahren gegeben, welche gestatten, Alkohole von beigemengten indifferenten Verbindungen und namentlich von Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auf viele dieser Verfahren sind Patente nachgesucht worden. Die meisten gründen sich auf die längst bekannte Thatsache, dass die Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. der Bernsteinsäure, Phtalsäure, Camphersäure, bei dem Erhitzen mit Alkoholen nach der Gleichung:



in Estersäuren übergehen, welche schwer flüchtig und in Alkalilauge bzw. Sodalösung löslich sind und daher entweder durch Abdestilliren oder durch Waschen ihrer alkalischen Lösung mit Aether etc. von leichter flüchtigen bzw. indifferenten Beimengungen getrennt werden können.

Andere Verfahren wandeln die betreffenden Alkohole in zusammengesetzte Ester einbasischer Säuren um, welche höher als die Alkohole siedend, und trennen die beigemengten flüchtigen neutralen Körper durch directe Destillation oder durch Destillation im Dampfstrom ab. Auch dabei handelt es sich um genau studirte Reactionen, welche nichts Neues bieten.

Es ist bekannt, dass die meisten Terpenverbindungen äusserst leicht zersetzlich sind, und dass viele derselben — und dazu gehören auch die Alkohole dieser Gruppe — längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, schon für sich allein und namentlich in Anwesenheit starker Säuren, nicht ertragen, sondern dabei vielfach verändert werden, Umlagerungen erleiden oder unter Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe übergehen etc.

So kann man z. B. die Alkohole Geraniol, Citronellol etc. durch Erhitzen mit den Anhydriden der Phtalsäure, Bernsteinsäure oder Camphersäure in die entsprechenden Estersäuren umwandeln, während der Alkohol Linalool unter gleichen Bedingungen zersetzt wird.