

$C_{10}H_{16}Cl_2$, nahezu in der theoretisch berechneten Menge, dessen Darstellung und Eigenschaften in der erwähnten Abhandlung beschrieben wurden. Gegenstand der folgenden Arbeit war es, festzustellen, ob das nach Pfaundler aus 1 Molekül Campher und 2 Molekülen Phosphorpentachlorid dargestellte, niedrig schmelzende Produkt ein isomeres Campherchlorid enthält. Andererseits wurde versucht, das Camphermonochlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, welches nach Pfaundler durch Erwärmen von gleichen Molekülen Campher und Phosphorpentachlorid entstehen soll, zu gewinnen. Die Resultate dieser und der vorhergehenden Arbeit, in welchen die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter mannigfach geänderten Umständen untersucht wurde, haben ergeben, dass die von Pfaundler als bei $70^{\circ} C.$ schmelzendes Campherdichlorid und als bei $60^{\circ} C.$ schmelzendes Camphermonochlorid beschriebenen Körper blosse Gemenge sein dürften und dass das Hauptprodukt wohl unter allen Umständen das von mir beschriebene bei $155-155.5^{\circ} C.$ schmelzende Campherdichlorid ist. Bringt man gleiche Moleküle Campher und Phosphorchlorid zur Einwirkung, so erhält man es gemengt mit unverändertem Campher. Wendet man einen grösseren Ueberschuss von Phosphorpentachlorid an und erwärmt, so mischen sich Chlorsubstitutionsprodukte bei. Wenn die Reaktion unter Erwärmen ausgeführt wird, tritt zudem theilweise Abspaltung von Salzsäure ein, unter Bildung einer chlorärmeren Verbindung als $C_{10}H_{16}Cl_2$. Aus derartigen Gemengen konnte durch fraktionirtes Umkrystallisiren die Isolirung der einzelnen Bestandtheile nicht erzielt werden. Camphermonochlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, konnte weder aus den Produkten, welche direkt mittelst Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter Erwärmung entstehen, noch aus denen, welche aus reinem Campherdichlorid unter Abspaltung von Salzsäure durch Erhitzen mit Wasser oder Anilin erhalten werden, isolirt werden.

Wien, Laboratorium d. Prof. Lieben, im Mai 1880.

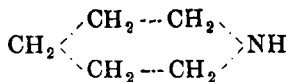
268. August Bernthsen: Ueber das Verhalten des Succinimids gegen Phosphorpentachlorid und gegen Zinkstaub.

[II. Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

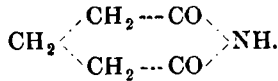
(Eingegangen am 16. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im eben erschienenen Heft dieser Berichte, S. 877 enthaltene Mittheilung von Ch. A. Bell: „Einwirkung von Zink auf Succinimid“ nöthigt mich zur folgenden vorläufigen Mittheilung, durch welche ich mir das Recht zur Fortsetzung meiner Versuche sichern möchte.

Das Piperidin $C_5H_{11}N$ besitzt, wenn die für jetzt wahrscheinlichste Formel

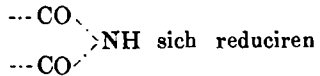


seiner Constitution entspricht, dieselbe Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wie das Imid der normalen Brenzweinsäure (Glutarsäure),

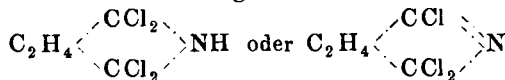


Gelingt es den Sauerstoff des letzteren gegen Wasserstoff auszutauschen, so wird dadurch wahrscheinlich die Synthese des Piperidins ausgeführt sein.

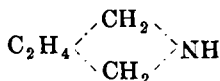
Ich habe zunächst beim Succinimid, dem leichter zugänglichen Homologen des Glutarimids, mit Hrn. C. Buch zu studiren begonnen, in welcher Weise der Atomcomplex



lässt. Sowohl durch Darstellung eines Succinimidchlorids



und Reduktion desselben, als auch durch Destillation von Succinimid mit Zinkstaub u. s. w. kann man zu einer dem Piperidin homologen Base



oder einer entsprechenden, wasserstoffärmeren Base (z. B. Pyrrol) zu gelangen hoffen.

1) Wird trockenes Succinimid in Portionen von je 5 g mit gepulvertem Phosphorpentachlorid (je 20 g) zusammengebracht, so erfolgt eine Einwirkung unter Salzsäureentwicklung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, lebhaft aber beim Erwärmen. Nach beendeter Reaktion, während welcher die Temperatur 50—55° nicht überschritt, resultirte eine dünne, schwärzlich grüngefärbte Flüssigkeit. Auf Zusatz von Petroläther entsteht ein dunkler, dickflüssiger Niederschlag, der allmählig etwas krystallinisch wird. Aus dem abgessenen Petroläther schiessen beim Stehen schöne, flache Prismen an, denen noch etwas dunkles Oel anhaftet; sie lassen sich aus heissem Benzol umkrystallisiren und erreichen dann eine Länge von 1 cm; neben ihnen wird wieder etwas braunes, mit Wasser mischbares Oel ausgeschieden. Diese Krystalle, deren Prismenflächen einen etwas schiefen Winkel mit einander bilden und durch anscheinend gerade aufgesetzte Hemidomen begrenzt sind, schmelzen nach vorherigem

Erweichen bei etwa 145—148°; die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen sofort krystallinisch und scheint beim Erhitzen theilweise unzersetzt zu destilliren, während ein Theil unter Salzsäureentwicklung verkohlt. Sie enthalten Chlor und bilden beim Erhitzen mit Wasser auf Zusatz von Silbernitrat reichlich Chlorsilber. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt ein ammoniakähnlicher Geruch auf; beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd aber entsteht anscheinend kein Succinimidquecksilberchlorid, sondern allmählig ein mikrokrystallinischer Niederschlag.

Das Verhalten des aus dem Reaktionsprodukt durch Petroläther gefällten Oels deutet darauf hin, dass es ausser dem obigen noch ein anderes vom Succinimid sich ableitendes, vielleicht flüssiges Chlorid enthält. (Nach dem Kochen mit Wasser lassen sich Bernsteinsäure und Salzsäure nachweisen.)

Vorläufige Versuche haben gezeigt, dass destillirte Jodwasserstoffsäure (127°), ebenso wie eine gesättigte Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig, auf das, resp. die Chloride energisch unter Jodausscheidung einwirken. Beim Erhitzen mit letzterer und rothem Phosphor resultirte eine dicke, braune Lösung, aus welcher eine basische Substanz gewonnen wurde, die mit Salzsäure weisse Nebel giebt, sich darin löst, mit Platinchlorid und mit Goldchlorid Niederschläge giebt und von Pyrrol verschieden ist.

2) Wird Succinimid mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome in Verbrennungsröhren der trockenen Destillation unterworfen (je 15 g auf 220 g Zinkstaub), so resultirt eine geringe Menge eines gelblichen Oels und einer wässrigen Schicht neben gasförmigen Substanzen. Das Destillat riecht wie Tabaksaft, giebt mit Salzsäure starke Nebel, und bräunt sich an der Luft. Die salzsaure Lösung des Oels giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid sich schnell schwärzende Niederschläge, färbt sich beim Stehen schmutzigoth und setzt — sofort beim Erwärmen — eine bräunliche, amorphe Substanz ab (Pyrrolroth). Ein Tannenspahn, mit Salzsäure befeuchtet und über das Destillat gehalten, färbt sich intensiv roth, die alkoholische Lösung des letzteren wird durch Quecksilberchlorid flockig gefällt. Es liegt mithin Pyrrol vor, wie dies Ch. A. Bell bei Anstellung desselben Versuchs gefunden hat. Auch er beobachtet „andere basische Substanzen“. Letztere schwärzen nach dem Entfernen des Pyrrols Platinchlorid und Goldchlorid nicht mehr; ihre Menge ist offenbar eine sehr geringe.

Nach Analogie der Pyrrolbildung könnte aus Glutarimid und Zinkstaub eine dem Pyrrol homologe Base entstehen, welche im Wasserstoffgehalt zwischen Pyridin und Piperidin stehen und denselben Kohlenstoff — Stickstoffkern enthalten würde.

Ich werde mit Hrn. C. Buch die oben mitgetheilten resp. angedeuteten Versuche weiterführen, dagegen natürlich die Einwirkung von Zink auf das Imid der gewöhnlichen Brenzweinsäure, deren Studium Ch. A. Bell ankündigt, nicht in den Kreis meiner Untersuchung ziehen.

Heidelberg, 14. Mai 1880.

269. Alex. Naumann: Ueber den Dissociationsgang des Joddampfes.

(Eingegangen am 18. Mai 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ganz neuerdings haben Fr. Meier und J. M. Crafts¹⁾ eine allmähliche Abnahme der Dampfdichte des Jods mit steigender Temperatur erkannt. Dieselbe begann bei etwa 600⁰ und bei 1470⁰ betrug die Dichte nur noch 0.576 der normalen.

Unter der Voraussetzung, dass diese Dichteabnahme ihren Grund hat in der Spaltung von zweiatomigen Molekülen J₂ in je zwei einatomige Moleküle J+J, habe ich die den einzelnen Beobachtungstemperaturen und zugehörigen Dampfdichten entsprechenden Procente des zersetzten Jods berechnet nach der früher²⁾ entwickelten Formel:

$$p = \frac{100(d - D)}{(a - 1)D},$$

worin d die normale Dichte des unzersetzten Gases, D die jeweilig beobachtete Dichte und a die Anzahl der von einem Molekül gelieferten Spaltungsmoleküle bedeutet. Für den vorliegenden Fall ist

$$d = \frac{2 \cdot 126.8}{28.943} = 8.76 \text{ und } a = 2.$$

Demnach ist der Procentheil des in einatomige Moleküle zersetzten Jods

$$p = \frac{100(8.76 - D)}{D}.$$

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt ausserdem noch die den aufeinander folgenden Temperaturerhebungen entsprechenden Zersetzungszuwachse, welche für die letzte Columne als mittlere Zuwachse der Zersetzung für eine Temperaturerhöhung von je 100⁰ berechnet sind. Freilich könnte die umständlichere Darstellung durch eine Curve den Zersetzungsgang für kleinere Temperaturintervalle ersichtlich machen. Doch lässt die der Berechnung der letzten Columne zu Grunde liegende Annahme, dass die Zersetzung innerhalb zweier auf-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 851—873.

²⁾ Alex. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. 5, 345; auch Thermochemie 1869, S. 61, oder allgemeine u. physikalische Chemie, S. 240.