

Das Vorkommen der freien Schwefelsäure in diesem „Tropfwasser“ ist schon darum von besonderer Wichtigkeit, da dadurch der Ursprung der freien Säure in den oben genannten Quellen angedeutet wird.

Die hier gegebene Erklärung erfordert aber die Kenntniss des Trachitgesteines sowohl in frischem als auch in zersetzttem Zustande. Diese Untersuchungen, sowie genaue Erforschung der aufgefangenen Gase und der „schwefelsauren Quellen“, sowie auch die nötigen geologischen Daten werden den Gegenstand einer ausführlicheren Publication bilden.

266. Wilhelm Möslinger: Ueber das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* und einige neue Octyllderivate.

Mittheilung aus dem Laborat. d. pharmaceutischen Institutes der Univ. Breslau. (Eingegangen am 15. Juni 1876; verl. i. der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Jahre 1869 hat Theodor Zincke¹⁾ das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* untersucht und dabei das interessante Resultat erhalten, dass es fast aussliesslich aus dem Essigsäure- und Capronsäurerest eines primären Octylalkohols besteht, der später, und zwar vorzüglich durch die trefflichen Arbeiten Schorlemmer's als der primär-normal Alkohol erkannt wurde. Seitdem haben auch Franchimont und Zincke²⁾ in dem Oele von *Heracleum giganteum* und Van Renesse³⁾ in demjenigen von *Pastinaca sativa* Ester desselben Octylalkohols gefunden.

Durch die Liberalität des Herrn Poleck bin ich im December 1874 in den Besitz einer sehr ansehnlichen Menge (1163 grm.) des ätherischen Oeles der Früchte von *Heracleum sphondylium* gelangt, anfänglich mit der Aufgabe betraut, Herstellung und Eigenschaften noch unbekannter, normaler Octylverbindungen zu studiren.

Als indessen schon die fractionirte Destillation des Oeles Resultate ergab, welche von denjenigen Zincke's nicht unwesentlich abwichen, richtete ich mein Augenmerk auch auf die Ermittelung der Zusammensetzung des Oeles selbst und stellte zu diesem Zweck eine eingehende Untersuchung desselben an. Um mich davon zu überzeugen, ob die Oele verschiedner Jahrgänge bei demselben Reifezustande auch gleich zusammengesetzt seien, wurde die Untersuchung mit einer noch grösseren Oelmenge (1600 Gr., wozu beiläufig 180 Kgr. Früchte dienten) aus gleich reifen Früchten des Jahres 1875 wiederholt und dabei ganz dieselben Resultate wie im Vorjahre gewonnen. Ich stelle die Ergebnisse aus beiden Jahrjängen in folgenden Sätzen zusammen:

¹⁾ Annal. d. Chem. 152, 1 ff.

²⁾ Diese Ber. IV, 822.

³⁾ Annal. d. Chem. 166, 80.

1. Die von Th. Zincke gemachten Angaben über die Zusammensetzung der am leichtesten siedenden Antheile des Oels von *Heracleum sphondylium* sind für fast oder gerade reife Früchte nicht zu treffend; sie gelten wahrscheinlich nur für Früchte, die sich längere Zeit im völligen Reifezustande befunden haben.

2. Dagegen stimmt das Oel von *Heracleum sphondylium* was die am tiefsten siedenden Fractionen anlangt, völlig mit jenem von *Heracleum giganteum* überein, es enthält ebenfalls Aethylbutyrat.

3. Ebenso müssen die Gutzeit'schen Angaben¹⁾ über die Zusammensetzung der Destillationswässer bei *Heracleum giganteum* auch für diejenigen von *Heracleum sphondylium* als massgebend angesehen werden.

4. Das ätherische Oel von *Heracleum sphondylium* enthält auch geringe Mengen von Hexylverbindungen, und zwar wie es scheint, nur Hexylacetat. Der bis jetzt aufrecht erhaltene Unterschied der Oele beider Species, bezüglich des Gehalts an Hexylverbindungen überhaupt, muss wegfallen, wenngleich in dem Oele von *Heracleum giganteum* nicht Hexylacetat, sondern Hexylbutyrat die wesentliche Hexylverbindung ist.

5. Das Oel von *Heracleum sphondylium* enthält kein Octylbutyrat, dagegen in geringen Mengen die Octyläther höherer Fettsäuren, vorzüglich der Capronsäure, der Caprinsäure und der Laurinsäure, ob auch der dazwischen liegenden oder noch höherer Säuren muss dahingestellt bleiben.

Die Belege für diese Aufstellungen werde ich in einer ausführlicheren Beschreibung meiner Versuche in den Annalen der Chemie geben.

Darstellung und Beschreibung einiger neuer Octylverbindungen.

Was wir von den Derivaten des normal-primären Octylalkohols durch die Arbeiten Theodor Zincke's und Van Renesse's wissen, ist gegenüber denjenigen kohlenstoffärmerer Alkohole verhältnismässig wenig. Mit Ausnahme einer Reihe zusammengesetzter Aether, der Haloidverbindungen, des primären und secundären Amins und des Cyanürs sind keine Abkömmlinge des in Rede stehenden Alkohols weiter bekannt geworden.

Ich habe mich indessen auch auf die Darstellung von nur wenigen beschränken müssen, nämlich auf den einfachen Aether, einen gemischten Aether, auf das Sulfid, die Octylschwefelsäure und das primäre Phosphin.

¹⁾ Annal. d. Chem. 177, 344.

Als Ausgangspunkt für die Gewinnung der genannten Körper diente natürlich der Alkohol selbst, von dem ich mehr als hinreichen-de Quantitäten durch Verseifung des ätherischen Oels aus den Früchten von *Heracleum sphondylium* erhalten konnte.

Wenn sonach die Bereitung des Octylalkohols weiter keine Schwierigkeiten darbietet, so finden sich letztere nach meiner Erfahrung umso mehr bei der Darstellung des Octyljodids. Dasselbe ist zwar schon von Zincke durch Einwirkung von amorphem Phosphor auf das Gemisch von Octylalkohol und Jod ausgeführt worden; ich suchte sie indessen dahin abzuändern, dass ich statt des amorphen Phosphors activen in Verwendung brachte. Obwohl so die Jodirung gut von statten ging, war doch die Ausbeute den Erwartungen durchaus nicht entsprechend. Die fractionirte Destillation des gewaschenen Rohprodukts ergab nämlich ausser dem reinen Jodoctyl theils höher, theils niedriger siedende Nebenprodukte, deren Gewicht zusammen dasjenige des Octyljodids überragte.

Als bei einem zweiten Versuche Jodoctyl in grösserer Menge zu gewinnen, in der Erwartung günstigerer Resultate amorpher Phosphor an Stelle des aktiven verwendet wurde, liess die fraktionirte Destillation des gewaschenen Rohproduktes noch mehr Nebenprodukte erkennen, als im vorigen Falle. Durch sie konnten nämlich neben dem Octyljodid von 220° Siedep. noch drei verschiedene Flüssigkeiten isolirt werden, eine zwischen $120-130^{\circ}$, eine andere zwischen $180-220^{\circ}$ und endlich die dritte zwischen $260-282^{\circ}$ siedend, von denen die mittlere nichts als ein Gemenge von noch unveränderten Octylalkohol mit Octyljodid war.

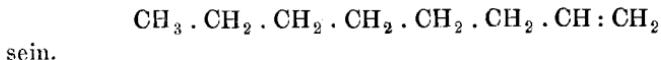
Aus der ersten dagegen wurde durch wiederholte Rectification über Aetzbaryt und schliesslich metallischem Natrium ein ganz constant zwischen $122-123^{\circ}$ siedender Körper abgeschieden, der geschmacklos, leicht flüssig und flüchtig ist und einen durchdringenden, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Reactionen und Analyse charakterisiren ihn als reines Octylen.

0.3256 Grm. gaben 0.4136 Grm. H₂O und 1.0209 Grm. CO₂. In Procenten:

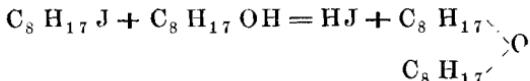
	Ber. f. C ₈ H ₁₆ .	Gefunden.
C	96 85.71 pCt.	85.51 pCt.
H	16 14.29 -	14.11 -
	112 100.00 pCt.	

Das spec. Gew. dieses Octylen ist bei $17^{\circ} = 0.7217$. In Siedepunkt und spec. Gew. kommt es daher am meisten mit dem von Bouis aus normal-seundärem Octylalkohol durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure gewonnenen überein, von welchem Bouis den Siedepunkt zu 125° , das spec. Gew. zu 0.725 bestimmt hat.

Sind die beiden Körper identisch, woran ich nicht zweifle, so ist damit die Frage nach der Structur dieses Octylens als gelöst zu betrachten. Da es gleichzeitig aus dem primären, wie aus dem secundären Normal-Octylalkohol gewonnen werden kann, so muss es dasjenige von der Formel



Aus der Fraction 260—282° vermochte ich gleichfalls einen gut charakterisierten, jodfreien Körper abzuscheiden. Nach mehrmaliger Destillation über Natrium ging zwischen 280—282° eine wasserhelle Flüssigkeit über, deren Siedepunkt, spec. Gew. (0,8035) und Geruch sie in genaue Uebereinstimmung mit dem schon vorher erzeugten Octyläther brachte. Ebenso stimmten die aus der Analyse gefundenen Zahlen gut für diesen Körper, der später beschrieben wird. Die Bildung des Octyläthers hat jedenfalls nach der Gleichung



stattgefunden.

Ungleich besser als die besprochenen Methoden der Jodirung führt das, wenn ich nicht irre, zuerst von Linnemann angegebene Verfahren zum Ziele, wonach man trocknes Jodwasserstoffgas auf die Alkohole wirken lässt. Jodwasserstoff wird auch von Octylalkohol vollständig und bei guter Abkühlung in theoretischer Menge absorbirt. Die Halogenisirung geht schon nach einiger Zeit in der Kälte vor sich, besser ist es, sie durch Erwärmen auf 100° im wohl verschlossenen Gefäss zu unterstützen. Die bei weitem grösste Menge der rothbraunen Flüssigkeit siedet dann zwischen 218—222° und ist reines Jodoctyl. Ausser einem Vorlaufe zwischen 200—218°, der ein Gemenge von Octylalkohol und Octyljodid ist und daher von Neuem der Jodirung unterworfen werden kann, entstehen sehr wenig Nebenprodukte, so dass man gegen 90 pCt. der theoretischen Ausbeute erzielt.

Das zur Darstellung der Aether erforderliche

a) Natriumoctylat

verschaffte ich mir auf dem gewöhnlichen Wege durch Eintragen von metallischem Natrium in mit Petroleumbenzin verdünnten Octylalkohol. Die Wasserstoffentwicklung schritt nur langsam vor und war erst nach vielen Stunden beendet. Die Flüssigkeit wurde dabei in ein Magma von kleinen, verfilzten Krystallnadeln umgewandelt, welche an der Luft durch begierige Aufnahme von Kohlensäure und Wasser sich erwärmt, schmierig wurden und dann den in der Verdünnung äusserst angenehmen Geruch nach Octylalkohol ausstissen. Zur

b) Synthese des Octyläthers

wurden äquivalente Mengen von Natriumoctylat und Jodoctyl in ein Glasrohr eingeschlossen und längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Die Umwandlung des gelblich gefärbten Octylats in weisses Jodnatrium gab das Ende der Reaktion zu erkennen. Der Röhreninhalt wurde aus dem Oelbade destillirt, wobei Fractionen bis 250° übergingen. Das noch in der Retorte verbliebene Flüssige, worin ich den Octyläther vermuten durfte, wurde mit Aether ausgezogen, dieser abgedunstet und der Rückstand mehrere Male rectificirt. Es resultirte eine wasserhelle Flüssigkeit von 280—282° Siedep., deren Analyse zu folgenden Zahlen führte:

- I. 0.2994 Grm. Substanz lieferten 0.3740 Grm. H₂O und 0.8686 Grm. CO₂.
- II. 0.2862 Grm. des bei der Bereitung von Jodoctyl als Nebenprodukt entstandenen Octyläthers gaben 0.3605 Grm. H₂O und 0.8351 Grm. CO₂. In Procenten.

Ber. C ₁₆ H ₃₄ O.		Gefunden.	
		I	II
C	192	79.33	79.12
H	34	14.05	13.88
O	16	6.62	—
	242	100.00	—

Der auf beiden Wegen erhaltene Octyläther zeigt genau übereinstimmende Eigenschaften, eine sichere Gewähr für die Reinheit. Wasserhelle Flüssigkeit von ölartigem Aussehen und eben solchem, nur wenig kennzeichnenden Geruch. Spec. Gew. bei 17° C 0.8050. Charakteristische Reactionen fehlen; in kaltem Alkohol ist der Körper schwer, in heissem leicht, noch leichter in Aether löslich.

Das noch übrige Natriumoctylat wurde zur

c) Synthese von Octyläthyläther

benutzt und zu diesem Behufe mit der äquivalenten Menge Jodäthyl im kochenden Wasserbade unter dem Rückflusskähler digerirt. Durch Destillation des Umsetzungspprodukts und oft wiederholte Rectification über Aetzbarlyt wurde eine Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkt 182—184° C. erhalten. Zwei mit ihr ausgeführte Verbrennungen hatten folgende Resultate:

I. 0.5132 Grm. Subst. gaben 0.6269 Grm. H ₂ O u. 1.4091 Grm. CO ₂						
II. 0.6564	- - -	0.8300	- - -	1.8207	- -	
Ber. für C ₁₀ H ₂₂ O.			Gefunden.			
C	120	75.9	I	74.9	75.64	
H	22	13.9	II	13.6	14.04	
O	16	10.2		—	—	
	158	100.00				

Der Octyläthyläther stellt eine farblose, leicht bewegliche und flüchtige Flüssigkeit von angenehm ätherischen Geruche dar, der sich am ehesten noch mit demjenigen der Reseda vergleichen liesse. In Wasser nicht, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löslich Spec. Gew. 0.794 bei 17° C.

Zur Controle für die Reinheit des Aethers wurde eine Dampfdichtebestimmung im Hofmann'schen Apparate unter Anwendung von Anilindampf vorgenommen. Aus den gewonnenen Daten

$$\begin{aligned}
 B &= 761.0^{\text{mm}} \\
 \gamma &= 73.5 \text{ (corr. 73.15) CC.} \\
 h &= 599.4^{\text{mm}} \\
 G &= 0.0659 \text{ gr.} \\
 T &= 183^{\circ} \text{ C.} \\
 t &= 15.2^{\circ} \text{ C.} \\
 s &= 12.15^{\text{mm}} \\
 l &= 155.0.
 \end{aligned}$$

berechnet sich die Dichte zu 78.79, während die Formel 79.0 verlangt, also mit vorzüglicher Uebereinstimmung.

a) Octylsulfid.

Aequivalente Mengen von Octylchlorid und alkoholischer Schwefelkaliumlösung gehen, unter dem Rückflusskühler durch kurze Zeit erwärmt, fast momentan eine Umsetzung ein, die sich durch Ausscheiden von Chlorkalium ankündigt. Nachdem der grösste Theil des vorhandenen Alkohols durch Erhitzen im Wasserbade verjagt worden, zeigten sich im Rückstande zwei Schichten, deren obere abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und dann der Rectification unterworfen wurde. Durch letztere stellte es sich heraus, dass das Octylsulfid erst oberhalb 310° C. unter theilweiser Zersetzung siedet. Es wurde deshalb die Destillation bei diesem Punkte unterbrochen und der flüssige Rückstand mit Chlorcalcium getrocknet. Nach der Filtration stellt das Octylsulfid eine schwach gelbliche, bewegliche Flüssigkeit von schwachem, eigentlich lauchartigen Geruch dar. Zwei Analysen nach den bezüglichen Carius'schen Methoden führten zu folgenden Zahlen:

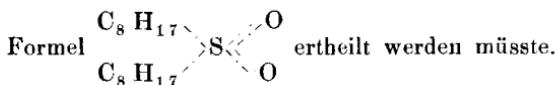
0.2516 Grm. Sulfid lieferten 0.2301 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0.03160 Grm. S.

0.3497 Grm. Sulfid gaben 0.4216 Grm. H_2O und 0.9512 Grm. CO_2 .

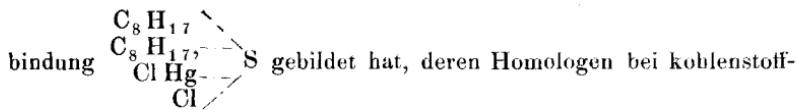
	Berechnet f. $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{S}$.	Gefunden.	
		I.	II.
C	192	74,41	—
H	34	13,18	—
S	32	12,41	12,56
	258	100,00	—

Das spec. Gew. des Octylsulfids beträgt bei 17° C. 0,8419. Es ist unlöslich im Wasser, schwer in kaltem, reichlicher in heissem Weingeist löslich. Mit Aether in jedem Verhältniss mischbar. Von Reactionen ist besonders sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure und gegen alkoholische Sublimatlösung hervorzuheben.

Die erste wirkt sehr energisch ein, der lauchartige Geruch verschwindet und bei der nachherigen Verdünnung mit Wasser scheidet sich ein weisser Körper ab, der in Wasser und Kalilauge unlöslich ist. Möglicherweise liegt in ihm das dem Aethylsulfon entsprechende Oxydationsprodukt, das Octylsulfon, vor, dem alsdann die



Auf alkoholischer Sublimatlösung schwimmt das Sulfid zunächst; bald aber sinken schwere Oeltropfen auf den Boden des Gefäßes, welche nach einem Stehen zu einem Magma deutlicher, kleiner Krystallnadeln erstarrten. Es ist ausser Zweifel, dass sich die Ver-



Versuche, die von dem normalen Octylalkohol sich ableitende

e) Octylschwefelsäure

oder wenigstens einige Salze derselben zu gewinnen, sind ebenfalls ausgeführt worden.

Man gelangt zu ihnen auf dem gewöhnlichen Wege, durch vorsichtiges Mischen und 24 stündige Digestion gleicher Gewichtsttheile reiner concentrirter Schwefelsäure und Octylalkohol, Sättigen mit Bariumcarbonat u. s. w. Nur hat man dabei zu beachten, dass das Bariumoctylsulfat selbst in heissem Wasser schwer löslich und daher das Auskochen des Bariumniederschlages unbedingt öfters zu wiederholen ist.

Bariumoctylsulfat. Die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten perlmutterglänzende, oft prachtvoll grosse Krystallblätter von sehr geringer Dicke ab. Die Krystalle sind luftbeständig, zersetzen sich aber schon beim Erwärmen auf 100° C. unter Schwärzung und Entbindung von Octylendämpfen. Sie sind wasserfrei.

0,3744 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1572 Bariumsulfat, entsprechend 0,0925 Grm. Ba.

0,5791 Grm. Salz lieferten 0,2424 Grm. Ba SO₄, entsprechend 0,14262 Grm. Ba.

	Berechnet f. Ba (SO ₄ C ₈ H ₁₇) ₂ .	Gefunden.	
		I.	II.
Ba	137	24,69	24,70
(SO ₄ C ₈ H ₁₇) ₂	418	75,31	—
	555	100,00	—

Das Bariumsalz ist selbst in heissem Wasser sehr schwer, viel schwerer noch in kaltem löslich; auch kochender Alkohol nimmt nur geringe Mengen davon auf.

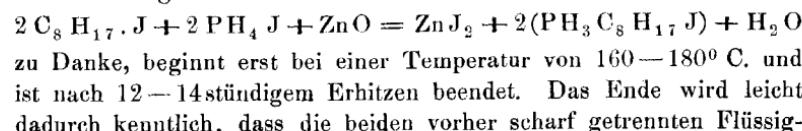
Kaliumoctylsulfat. Durch Umsetzung von Bariumoctylsulfat und Kaliumsulfat gewonnen, bildet es eine weisse, seifenartig anzu-fühlende Masse, die luftbeständig, undeutlich krystallinisch und leicht löslich in Wasser ist.

f) Octylphosphin.

Bekanntlich ist es A. W. Hofmann¹⁾ gelungen, die den primären und secundären Aminen korrespondirenden Alkylphosphine nach einer ebenso eleganten, als sicher zum Ziele führenden Methode darzu-stellen. Er hat indessen seine Reaction selbst nur bis zu den Amyl-verbindungen verwirklicht. Ich habe es daher unternommen, die von dem normal-primären Octylalkohol sich ableitenden Octylphosphine hinsichtlich ihrer Darstellung und Eigenschaften zu untersuchen, schicke indessen voraus, dass mir wohl die Reindarstellung der primären, nicht aber die der secundären Verbindung geglückt ist.

Zu dem Ende wurden in dickwandige, leicht schmelzbare Röhren von genügender Länge je 10 Grm. Phosphoniumjodid, 15 Grm. Octyl-jodid und 2,5 Grm. Zinkoxyd unter Beobachtung der Vorsicht einge-tragen, welche Hofmann seiner Zeit angegeben hat. Aber auch so entwickelten sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorwasser-stoffdämpfe, die das sichere Zusammelzen der Röhren ausserordentlich erschwereten. Dieser Uebelstand lässt sich, wie ich das bei einer zweiten Versuchsreihe zu erproben Gelegenheit hatte, leicht dadurch vermeiden, dass man die leeren Röhren zunächst mit Kohlensäure füllt und dann zwischen das Jodphosphonium und das Zinkoxyd eine geringe Schicht gröslich gepulverten Glases einfügt. Das Zusammelzen geht dann ohne jegliche Störung leicht und glatt vor sich.

Vielständiges Erhitzen der Röhren im Wasserbade bewirkte nur die Bildung geringer Mengen von Jodzink, die eigentliche Reaction, der Gleichung



¹⁾ Diese Berichte IV, S. 430 u. s. w.

keitsschichten einer völlig homogenen Flüssigkeit Platz gemacht haben. Beim Erkalten erstarrt dann der Inhalt zu einer grossstrahlig-kristallinischen Masse.

Ein erster Versuch, aus dem Inhalte dreier so präparirten Röhren die Phosphine zu isoliren, schlug insofern fehl, als ich zu keinem Produkt von constantem Siedepunkt gelangen konnte, wiewohl die erhaltene Flüssigkeit immerhin die charakteristischen Reactionen der primären Phosphine zeigte. Sie mochte ein Gemisch des Octylphosphins mit Kohlenwasserstoffen sein. Noch erfolgloser verlief hierbei die Untersuchung auf das Dioctylphosphin. Ich wende mich daher bald zur zweiten, mit dem Inhalte von fünf Röhren angestellten Versuchsreihe, bei welcher günstigere Resultate zu verzeichnen sind.

Das Oeffnen der Röhren vor der Lampe ging meist unter gelinder Detonation vor sich, indem gleichzeitig grosse Mengen brennbarer Gase entwichen. Der stark aufgeblähte Röhreninhalt wurde in einen Kolben übergefüllt und durch Digestion mit vorher ausgekochtem Wasser die Zersetzung eingeleitet, während ein beständiger Kohlen-säurestrom den Apparat langsam passirte. Es erfolgte beim Zusatz von Wasser durchaus keine stürmische Reaction, wie sie Hofmann bei der Untersuchung der kohlenstoffärmeren Phosphine beobachtete, vielmehr fand in der Kälte nur langsam Einwirkung statt, die erst beim Erwärmen sich etwas energischer gestaltete. Durch Kochen wurde das in Freiheit gesetzte Phosphin dann sofort mit den Wasserdämpfen übergetrieben und als wasserhelle, auf dem Destillationswasser schwimmende Schicht erhalten. Letztere wurde abgehoben und zum Zwecke der Trennung von den höchstwahrscheinlich wie im vorigen Falle noch beigemengten Kohlenwasserstoffen mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure zusammengebracht. Es bildete sich momentan das feste Jodhydrat des Phosphins in Form weisser, käsiger Massen, die über Glaswolle abfiltrirt, abgepresst und mit kaltem Petroleumäther gewaschen wurden, in welchem das Jodhydrat nur sehr schwer löslich ist. Durch dieses Abwaschen werden auch die letzten Reste der an der Bildung des festen Jodhydrats nicht theilnehmenden Koblenwasserstoffe entfernt. Nach erfolgtem Filtriren und sorgfältigem Abpressen zwischen Fliesspapier befand sich das Jodhydrat im Zustande genügender Reinheit. Durch erneute Behandlung mit kochendem Wasser, Entwässerung des ölichen Destillats mit Kalistückchen und Rectification desselben wurde das Phosphin so gut wie chemisch rein gewonnen; es siedete constant zwischen 184—187° C.

Des Dioctylphosphins dagegen konnte ich nicht sicher habhaft werden. Zwar blieb bei der Zersetzung des Röhreninhalts ein in Wasser unlöslicher, schwerer Rückstand, der aber auch in der Kälte nicht erstarrte, sondern nur dickflüssig wurde. Ein anderer geringerer

Rückstand dagegen, der längere Zeit der Einwirkung der Wasser-dämpfe ausgesetzt gewesen, krystallisierte beim Erkalten; warme Kalilauge schied daraus ein leichtes, farbloses Oel ab, das sich beim Erkalten in eine feste, wallrathähnliche Substanz verwandelte. Qualitative Proben ergaben, dass dieser Körper Phosphor enthielt. Ich bin daher geneigt, ihn für das gesuchte Dioctylphosphin zu halten, wenngleich ich den strengen Beweis dafür wegen der Geringfügigkeit des Materials nicht zu führen im Stande war.

Eine Phosphorbestimmung des primären Phosphins ergab folgende Resultate:

0.6649 Grm. Monoctylphosphin lieferten 0.4993 Gr. Magnesium-pyrophosphat, entsprechend 0.1394 Gr. P.

Berechn. f. C ₈ H ₁₇ .H ₂ .P.		Gefunden.
C 96	65.75	—
H 19	13.01	—
P 31	21.24	20.96 pCt.
146	100.00	

Zur Controlle eignete sich am besten eine Dampfdichtebestimmung im Hofmann'schen Apparat, die wegen des hochliegenden Siedepunkts im Anilindampfe vorgenommen werden musste. Aus den gefundenen Zahlen

$$\begin{aligned}
 B &= 759.2^{\text{mm}}, \\
 V &= 75.2 \text{ (corrig. } 74.85)^{\text{cc}}, \\
 h &= 598.2^{\text{mm}}, \\
 t &= 16.3^{\circ}\text{C.}, \\
 l &= 155.0, \\
 G &= 0.0619 \text{ Gr.,} \\
 T &= 183^{\circ}\text{C.,} \\
 s &= 12.15^{\text{mm}},
 \end{aligned}$$

berechnet sie sich mit Beziehung auf Wasserstoff zu 72.61, während die Formel 73.0 verlangt; es herrscht somit sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Das reine Phosphin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche und flüchtige Flüssigkeit von ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen und dem furchtbaren, betäubenden Geruche, der alle Phosphine auszeichnet. Der Siedepunkt liegt wie erwähnt, zwischen 184—187° C.; das spec. Gewicht bei 17° C. beträgt 0.8209.

Es finden sich bei dem Octylphosphin alle diejenigen Reactionen wieder, die für die kohlenstoffärmeren Phosphine charakteristisch sind, nur in verminderterem Grade. So nimmt es beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf, aber nicht energisch unter Entflammung oder Erwärmung, sondern langsam, so dass die Sauerstoffaufnahme erst nach Tagen beendet ist. Es geht dabei in einen Körper von saurer Natur über, der jedenfalls in der Mitte liegt zwischen dem Octylphosphin

und der zugehörigen Phosphinsäure, demnach als octylphosphinige Säure zu bezeichnen wäre. Das Silbersalz derselben wurde in Gestalt eines weissen, käsigen Niederschlages erhalten, der sich beim Erwärmen reducirt.

Rauchende Salpetersäure bewirkt so energische Oxydation des Phosphins, dass Entzündung resp. Explosion erfolgt. Wird dieselbe Reaction mit durch Eisessig verdünntem Phosphin vorgenommen, so bildet sich unter ruhiger Oxydation Octylphosphinsäure, die in heissem Eisessig leicht, in kaltem schwerer löslich ist, und deshalb beim Erkalten als feste, wallrathähnliche Masse herausfällt.

In Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Eisessig ist das Phosphin leicht, in Wasser nicht löslich.

In Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist das Phosphin unlöslich, verbindet sich auch mit diesen Säuren in der Verdünnung nicht. Wohl aber verbindet es sich sofort mit rauchender Jodwasserstoffsaure zu dem festen Jodhydrat.

Die Untersuchungen, welche ich hier im Umriss niederzulegen mir erlaubt habe, sind in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Poleck unter dessen gütiger Anleitung ausgeführt. Für die wohlwollende Theilnahme, deren ich mich stets von Seiten des Hrn. Prof. Poleck zu erfreuen hatte, sage ich ihm an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank.

Breslau, 3. Juni 1876.

267. M. Nencki: Zur Frage über die Constitution der Guanamine und der polymeren Cyanverbindungen.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Structurformeln, die ich bei der Erklärung der Entstehung der Guanamine und im Anschluss daran auch der polymeren Cyanverbindungen für die wahrscheinlichsten hielt, sind seither Gegenstand mehrfacher Erörterungen geworden, wodurch ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst sehe; die Ansicht, dass die Cyansäure Carboximid $\text{C}=\text{O}$ und die Cyanursäure ein daraus durch Atomverschiebung im Molekül entstandenes Tricarboximid

