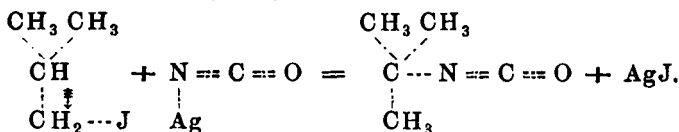


schliesslich nach dem Schema (b) verläuft. Die angeführten Beobachtungen lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass sich Cyansäure und Butylen bei ihrer Entstehung untereinander verbinden, obwohl dazu alle Bedingungen gegeben sind, und dass demnach das tertiäre Butylcyanat dieser Vereinigung seine Entstehung verdankt. Gegen eine solche Vereinigung spricht auch die Neigung des Cyanats, in Butylen und Cyansäure zu zerfallen.

Nach dem Angeführten kann man sich von der Reaction zwischen Isobutyljodid und Silbercyanat ungefähr folgende Vorstellung machen. Zunächst tritt eine Umlagerung ein nach dem Schema:



Ein anderer Theil der Körper setzt sich nach dem Schema (b) zu Butylen und Cyansäure um. Die Cyansäure und das Cyanat polymerisiren sich zuletzt zu festen Körpern. Ueber die Polymerisation des Cyanats sollen spätere Untersuchungen Aufschluss geben.

Es sei mir endlich erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Professor Linnemann, auf dessen Anregung diese Untersuchungen unternommen wurden, für seine freundliche Theilnahme und seine werthen Rathschläge meinen Dank zu sagen.

#### 479. Erwin Eichler: Beiträge zur Kenntniss der Octylderivate.

[Mittheilung aus d. Laborat. d. pharmaceutischen Instituts d. Univers. Breslau.]

(Eingegangen am 19. September.)

Obleich es seit der Entdeckung Zinckes,<sup>1)</sup> dass das ätherische Oel von *Heracleum Sphondylium* seiner Hauptmasse nach aus Essigsäureoctylester bestehe, verhältnismässig leicht ist, sich Material zum weiteren Ausbau der Octylderivate zu beschaffen, so sind dieselben dennoch bis jetzt noch nicht in grosser Anzahl dargestellt und studirt worden. Was wir durch die Untersuchungen von Zincke und v. Renesse über Octylverbindungen wissen, ist wenig genug und auch Möslinger hat sich auf die Beschreibung einer nicht allzu grossen Anzahl von Octylderivaten beschränken müssen. Ich habe demnach unter Anknüpfung an die Arbeit von Möslinger<sup>2)</sup> in meiner Inauguraldissertation versucht, unsre Kenntniss der Octylverbindungen zu erweitern. Ich bemerke von vornherein, dass ich die Beobachtung von Möslinger bestätigen muss, dass im Allgemeinen die Reactions-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 1 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 999.

fähigkeit des Octylalkohols die Darstellung seiner Derivate bedeutend erleichtert, dass es aber häufig schwer, wenn nicht gar unmöglich ist, dieselben vollkommen rein zu erhalten.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war natürlich der Alkohol selbst, welchen ich mir in bekannter Weise durch Verseifen aus dem Essigsäureoctylester darstellte. Das ätherische Heracleumöl habe ich von Hrn. Apotheker Pupke aus Neisse bezogen, wo dasselbe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Poleck dargestellt wird; das Oel war von vorzüglicher Beschaffenheit und gab eine sehr gute Ausbeute an Octylalkohol.

Als Ausgangspunkt für die meisten Reactionen diente das Octyljodid, welches ich daher in grösseren Mengen dargestellt habe. Ich habe mich hierbei mit bestem Erfolge der Linnemann'schen Methode, der Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Octylalkohol, bedient und kann dieselbe, gleich Möslinger, bestens empfehlen. Wo, wie im vorliegenden Falle, die Darstellung von grösseren Mengen Jodid Hauptfrage ist, darf man sich durch den bedeutenderen Jodverbrauch nicht abschrecken lassen, diese wirklich vortreffliche Methode anzuwenden.

Zunächst habe ich versucht, einige metallorganische Octylverbindungen darzustellen.

a) Quecksilberdioctyl,  $\text{Hg} \begin{Bmatrix} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{Bmatrix}$ .

Dasselbe erhielt ich leicht nach der Methode von Frankland und Duppa<sup>1)</sup> durch Wechselwirkung von Jodoctyl und ganz verdünntem Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigäther. Wenn man so lange Amalgam zusetzt bis keine Erwärmung mehr eintritt, so ist die Umsetzung eine vollkommene. Man thut gut, das gebildete Quecksilberdioctyl dem Gemenge durch Aether zu entziehen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem, den Kopf einnehmendem Geruche und dem spec. Gew. 1.342 bei 17° C; dieselbe lässt sich nicht destilliren, sondern zerfällt bei 200° C in Dioctyl und metallisches Quecksilber. Jedoch hindert die Unmöglichkeit der Destillation nicht die Reindarstellung des Präparates. Wenn man frische Jodoctyl, reines Essigäther und sehr verdünntes Natriumamalgam anwendet, so erhält man ein ganz reines, von Nebenprodukten freies Präparat. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0.362 g Substanz gaben nach Frankland und Duppa's Methode<sup>2)</sup> 0.263 g Wasser, 0.597 g Kohlensäure und 0.168 g Quecksilber;

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 130, 170.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 130, 170.

- II. 0.332 g Substanz, nach Liebig mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0.213 g Wasser und 0.545 g Kohlensäure;  
 III. 1.341 g Substanz gaben, mit Königswasser zerstört, mit phosphoriger Säure reducirt und auf gewogenem Filter bei 100° getrocknet, 0.738 g Quecksilberchlorid.

		Berechnet	I.	Gefunden	III.
				II.	
C <sub>16</sub>	192	45.07 pCt.	44.96 pCt.	44.82 pCt.	—
H <sub>34</sub>	34	7.98 -	8.07 -	7.12 -	—
Hg	200	46.95 -	46.40 -	— -	46.67 pCt.
	426	100.00 pCt.			

Quecksilberdioctyl ist in Wasser unlöslich, jedoch leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.



Bringt man Quecksilberdioctyl mit festem Jod zusammen und fügt Alkohol hinzu, so entsteht sofort ein weisser, seidenglänzender Niederschlag von Jodquecksilberoctyl, welcher in heissem Alkohol leicht löslich ist. Hieraus umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, ergab er bei der Analyse folgende Zahlen:

0.421 g Substanz gaben 0.224 g Quecksilberchlorür und 0.224 g Jodsilber.

		Gefunden	Berechnet
C <sub>8</sub>	96	21.82 pCt.	—
H <sub>17</sub>	17	3.87 -	—
Hg	200	45.45 -	45.13 pCt.
J	127	28.86 -	28.50 -
	440	100 pCt.	



Mit Quecksilberchlorid giebt Quecksilberdioctyl einen weissen Niederschlag von Chlorquecksilberoctyl, derselbe wurde in gleicher Weise wie die Jodverbindung behandelt und analysirt.

0.459 g Substanz gaben 0.311 g Quecksilberchlorür und 0.187 g Chlorsilber.

C <sub>8</sub>	96	27.50 pCt.	—
H <sub>17</sub>	17	4.87 -	—
Hg	200	57.44 -	57.51 pCt.
Cl	35.5	10.19 -	10.02 -
	348.5	100.00 pCt.	

Quecksilberoctylhydroxyd,  $\text{Hg} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right.$ .

Chlorquecksilberoctyl in heissem Alkohol gelöst und mit frisch gefälltem und mit Alkohol ausgewaschenen Silberoxyd 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, giebt mit Leichtigkeit Quecksilberoctylhydroxyd,  $\text{Hg} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right.$ . Dasselbe krystallisirt in schönen, gelben Blättchen, schmilzt bei  $75^\circ \text{C}$  constant, ist in kaltem Wasser nicht, in heissem wenig, dagegen ungemein leicht in kaltem Alkohol löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch, sie treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen und fällt Metallsalze, so wird Eisenchlorid, Kalialaun, Zinksulfat, Kupferacetat gefällt. Im letzteren Fall entsteht ein grauer Niederschlag und beim Erwärmen wird Kupfer reducirt, während der in einer Lösung von Kalialaun entstehende, voluminöse Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Aus kaltem Alkohol umkrystallisirt, abgepresst und getrocknet gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

- 1) 0.359 g Substanz gaben nach der Methode von Frankland und Duppa 0.376 g Kohlensäure, 0.187 g Wasser und 0.217 g Quecksilber,
- 2) 0.220 g Substanz, mit Königswasser zerstört und mit phosphoriger Säure reducirt, gaben auf bei  $100^\circ$  getrocknetem Filter 0.156 g Quecksilberchlorür.

$\text{C}_8$	96	29.09 pCt.	28.56 pCt.	—
$\text{H}_{17}$	18	5.45 -	5.60 -	—
$\text{Hg}$	200	60.60 -	60.47 -	60.00 pCt.
$\text{O}$	16	4.86 -	—	—
	340	100.00 pCt.		

Diocetyl,  $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{smallmatrix} \right.$ .

Es wurde ferner versucht, nach der Methode von Frankland und Duppa Zinkdiocetyl darzustellen, d. h. durch directe Einwirkung von Zinkstaub auf Quecksilberdiocetyl bei einer Temperatur von  $180^\circ \text{C}$ . Der Erfolg war ein negativer. Die Hauptmasse verharzte und es konnte bei der Destillation überhaupt keine zinkhaltige Fraction erhalten werden, anstatt dessen wurde ein bei  $277-279^\circ \text{C}$  siedender, stark nach Calmus riechender Körper abgeschieden. Derselbe erstarrte in einer Kältemischung vollkommen zu einer strahligrystallinischen Masse, welche bei  $14^\circ \text{C}$  schmolz und dann ein leicht flüssiges Liquidum von dem spec. Gew. 0.7438 bei  $15^\circ \text{C}$  darstellte. Dieselben Eigenschaften besass der durch Erhitzen des Quecksilberoctyls im zugeschmolzenen Glasrohr bei  $200^\circ$  unter Abscheidung von metallischen Quecksilber erhaltene Körper. Beide stimmen bezüglich ihres Siede-

punktes und Verhaltens ziemlich mit dem von Th. Zincke<sup>1)</sup> erhaltenen Dioctyl überein. Die Analysen stimmen auch leidlich mit der Formel  $(C_8H_{17})_2$ .

- 1) 0.318 g, Substanz durch Einwirkung von Zink auf Quecksilberoctyl erhalten, gaben nach Liebig mit Kupferoxyd verbrannt 0.986 g Kohlensäure und 8.445 g Wasser.
- 2) 0.489 g Substanz, durch Erhitzen des Quecksilberoctyls bei 200° erhalten, gaben, in derselben Weise behandelt, 1.536 g Kohlensäure und 0.668 g Wasser.

		Berechnet	Gefunden	
			I.	II.
$C_{16}$	192	84.96 pCt.	84.55 pCt.	85.63 pCt.
$H_{34}$	34	15.04 -	15.54 -	15.58 -
	226	100.00 pCt.		

Die zur Controle dieser Analysen ausgeführten Dampfdichtebestimmungen haben jedoch gezeigt, dass der Körper durch einen anderen von naheliegendem Siedepunkte und ähnlicher Zusammensetzung (vielleicht Dioctylen) verunreinigt war.

Diese Dampfdichtebestimmung der beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen mit dem Hofmann'schen Apparat und im Anilindampf, gab folgende Daten:

- 1)  $B = 756.83$  mm,  $V = 74.3$  (corrig),  $T = 182^\circ$  C,  $t = 13^\circ$  C,  $h = 590$  mm,  $G = 83.4$  mg,  $l = 265$  mm,  $s = 11.77$  mm woraus sich unter Zugrundelegung der Hofmann'schen Formel die Dichte mit Beziehung auf Wasserstoff zu 96.01 berechnet.
- 2)  $B = 754.58$  mm,  $V = 73.3$  (corrig),  $T = 183^\circ$  C,  $t = 12^\circ$  C,  $h = 580$  mm,  $G = 83.5$  mg,  $l = 260$  mm,  $s = 12.13$  mm, woraus sich ganz in derselben Weise wie oben die Dampfdichte zu 99.26 berechnet, während die Formel des Dioctyls 113 fordert. Da ich momentan nicht mehr über genügendes Material verfüge, so behalte ich mir die Klarstellung dieser Angelegenheit vor.

#### b) Nitrooctan, $C_8H_{17}NO_2$ .

Zur Darstellung des Nitrooctans bediente ich mich der Methode von V. Meyer<sup>1)</sup>, nämlich der Einwirkung von Jodoctyl auf Silbernitrit. Das Produkt dieser Reaction ist eine hellgelbe, schwach den Kopf einnehmend riechende Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Nitrooctan und Salpetersäureoctylester darstellt. Bei der fractionirten Destillation lassen sich hauptsächlich 2 Fractionen abscheiden, nämlich von 171—180° C und von 205—212° C; die Erstere gab beim

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 16.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 23.

Verseifen mit alkoholischem Kali Octylalkohol und Kaliumnitrit; die Letztere gab mit salpetriger Säure und alkoholischem Kali nach einander behandelt beim Ansäuern die von V. Meyer bei den primären Nitrokörpern bis zum Pentan bereits beobachtete Rothfärbung, welche durch einen Ueberschuss von Säure hinweggenommen, von Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung wieder hervorgerufen werden konnte. Durch diese Reaction ist die bei 205—212° C siedende Fraction als primäres Nitrooctan charakterisirt; dieselbe war jedoch trotz dreissigmaligem Rectificiren nicht von constantem Siedepunkte zu erhalten. Zwei Analysen welche von dieser Fraction gemacht wurden, erwiesen dieselbe als unrein, wenn sie auch annähernd stimmen. Um wenigstens einen analytischen Anhalt zu haben, wurde frisches Jodoctyl mit überschüssigem Silbernitrat so lange behandelt bis sich die Substanz als jodfrei erwies, dann wurde mit Aether extrahirt, filtrirt, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende, hellgelb gefärbte Flüssigkeit analysirt. Dieselbe ergab folgende, mit der Formel  $C_8H_{17}NO_2$  gut stimmende Zahlen:

- 1) 0.485 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1.077 g Kohlensäure und 0.437 g Wasser,
- 2) 0.378 g Substanz, in derselben Weise behandelt, gaben 0.832 g Kohlensäure und 0.369 g Wasser,
- 3) 0.641 g Substanz gaben nach Dumas' Methode 51 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C und 743.3 mm Druck.

		Berechnet	I.	Gefunden		III.
				II.		
$C_8$	96	60.37 pCt.	60.55 pCt.	60.02 pCt.	—	—
$H_{17}$	17	10.69 -	10.01 -	10.84 -	—	—
N	14	8.82 -	—	—	—	9.03 pCt.
$O_2$	32	20.12 -	—	—	—	—
		159 100.00 pCt.				

Diese Analysen entscheiden allerdings nicht, ob der gebildete Körper der Formel  $C_8H_{17}NO_2$  oder  $C_8H_{17}ONO$  entspricht. Bei der fractionirten Destillation eines Theils dieser Substanz wurden circa 10 pCt. zwischen 171—180° C siedende Antheile erhalten. Auf Grund der Annahme, dass Nitrooctan sich unzersetzt nicht destilliren lasse, und dass es andererseits nicht wahrscheinlich sei, dass die vorhandenen zehn Procente des Salpetrigsäureester die weiteren Reactionen stören würden, wurde bei allen noch zu beschreibenden Operationen die mit Aether extrahirte Substanz ausschliesslich angewandt.

Wässrige Kali- und Natronlösung wirken auf Nitrooctan gar nicht ein, von alkoholischem Kali wurde es jedoch mit rother Farbe gelöst und durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Mit Benzol verdünnt und mit Natriumscheiben behandelt, erstarrte es unter schwacher

Gasentwicklung zu einer weissen Schmiere, welche sich in Alkohol löste, jedoch trotz mehrfacher Bemühungen nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es musste demnach auf die Analyse verzichtet werden. Auch andere Metallsalze wurden nicht erhalten.

### Octylnitrolsäure.

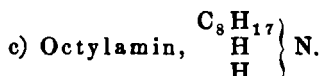
Behufs Isolirung der Nitrolsäure wurden etwa 20 g der extrahirten Substanz mit der zehnfachen Menge Wasser vermischt, und salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurden die Oeltropfen rasch abgehoben, mit alkoholischem Kali versetzt und einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt; es trat, wie schon oben erwähnt, die durch Bildung von nitrolsaurem Kali bedingte Rothfärbung ein. Alsdann wurde Schwefelsäure zugefügt bis die Farbe verschwunden war und mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb nur ein weisser Syrup und keine Krystalle. Wiederholte Versuche führten zu demselben Resultat. Da dieser Syrup nicht füglich der Analyse unterworfen werden konnte, andererseits aber keine Mittel zu Gebot standen, eine so leicht zersetzbare Substanz, wie eine Nitrolsäure zu reinigen, so wurde zur Identificirung dieses Körpers derselbe Weg eingeschlagen, welchen Eugen Demole<sup>1)</sup> bei der Isobutylnitrolsäure benutzt hatte.

Als Nitrolsäure musste die Substanz beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure unter Entbindung von nitrosen Dämpfen in eine einbasische Säure von demselben Kohlenstoffgehalt zerfallen. Dies war in der That der Fall. In dieser Weise behandelt, gab die Octylnitrolsäure Octylsäure, und führte die Analyse ihres Silbersalzes zu nachstehenden Zahlen:

- 1) 0.382 g Substanz gaben geglüht 0.162 g Silber,
- 2) 0.412 g Substanz, 0.177 g Silber.

Berechnet f.	$C_7H_{15}COOAg$	I.	Gefunden	II.
	42.69 pCt.	42.40 pCt.	42.96 pCt.	

Dadurch ist aber auch die oben beschriebene Substanz als Octylnitrolsäure charakterisirt und gleichzeitig bewiesen, dass die V. Meyer'sche Reaction auch für eine so kohlenstoffreiche Reihe, wie die Octylreihe, ihre volle Gültigkeit hat.<sup>2)</sup>



Diese Verbindung wurde durch Reduction von Nitrooctan mittelst Eisenfeile und Eisessig dargestellt. Dabei verhält sich dasselbe ganz

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 147.

<sup>2)</sup> cf. diese Berichte XII, 628.

analog den Nitroverbindungen niederer Radicale. Octylamin ist bereits von van Renesse allerdings auf andere Weise (durch Behandeln des Octyljodides mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren) erhalten worden, doch glaube ich, dass der von mir eingeschlagene Weg der bequemere ist. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und zweimalige Rectification des durch den Scheidetrichter getrennten Destillat erhielt ich mit grosser Leichtigkeit das constant zwischen 185 bis 187° C siedende Octylamin. Bei der Analyse des Platindoppelsalzes wurden nachstehende Zahlen erhalten:

- 1) 0.106 g Substanz gaben 0.030 g Platin,
- 2) 0.376 g Substanz, gaben in derselben Weise behandelt, 0.1095 g Platin.

Berechnet Platingehalt für $(C_8H_{17}NH_2Cl)_2PtCl_4$	Gefunden Platingehalt	
	I.	II.
29.5 pCt.	28.3 pCt.	29.12.

Die Bildung von secundären und tertiären Aminen scheint bei dieser Methode angeschlossen.

Van Renesse hat nun ein eigenthümliches Verhalten bei seinem Octylamin beobachtet, ein Krystallisiren mit Wasser, eine Hydratbildung, wie er meint. Genannter Forscher hat sich zwar dieses Arbeitsgebiet vorbehalten, da er aber seit Jahren hierauf nicht zurückgekommen ist, so habe ich nicht gezögert, dieser Sache näher zu treten.

Ich habe nun eine Krystallisation des ungeschiedenen Destillates nicht bemerkt, wohl aber gelang es mir, Krystalle dadurch zu erhalten, dass ich einige Tropfen der Substanz auf ein Uhrglas goss, über dieses einen mit Wasserdämpfen beschlagenen Trichter stülpte und nun stehen liess; nach 6 Tagen war die Masse zu einem von Krystallen durchsetzten Brei erstarrt. Die Krystalle liessen sich leicht durch Fliesspapier appressen und aus Wasser umkrystallisiren. Ich suchte nun eine grössere Menge Substanz darzustellen, obgleich ich aber mein ganzes Material hierzu aufwandte, gelang es mir doch nicht mehr zu erhalten, als zu einer Stickstoffbestimmung und zu einigen qualitativen Reactionen hinreichte. Die erstere hätte mich fast veranlasst, die Behauptung von van Renesse zu bestätigen, die letzteren haben das directe Gegentheil leicht bewiesen.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate.

0.1795 g Substanz gaben nach Dumas' Methode 15 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 761.34 mm Druck; das entspricht einem Stickstoffgehalt von 9.80 pCt.; nun ist aber

Stickstoffgehalt berechnet für		Gefunden
$C_8H_{17}NH_2$	$C_8H_{17}NH_2 + H_2O$	
10.82 pCt.	9.65 pCt.	9.80 pCt.



Die Analyse würde demnach sehr gut auf die Formel  

$$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
stimmen.

Ich war daher schon geneigt anzunehmen, dass die Ansicht von v. Renesse richtig sei, als mich folgende Reaction vom Gegentheil überzeugte.

Ich behandelte ein wenig der Substanz mit verdünnter Salzsäure und bemerkte dabei ein Aufbrausen; hiernach schien es nicht unwahrscheinlich, dass die Substanz kohlenensäurehaltig sei. Ein weiterer Versuch war sofort überzeugend. Die Krystalle gaben beim Erwärmen mit ausgekochtem und filtrirtem Kalkwasser eine milchige Trübung, welche sich leicht als ein Niederschlag von Calciumcarbonat charakterisiren liess.

Hätte ich genügend Substanz besessen, um eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung zu machen, so hätte mich wahrscheinlich schon die Analyse über die Natur der Substanz aufgeklärt; da ich jedoch nur eine Stickstoffbestimmung machen konnte, so wäre ich ohne jene Reaction wahrscheinlich in denselben Irrthum wie v. Renesse verfallen. Denn obige Analyse stimmt sowohl für  $\text{C}_8\text{H}_{27}\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  wie für  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2)_2\text{CO}_2$ .

Denn:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2)_2\text{CO}_2$
N	9.8 pCt.	9.65 pCt.	9.27 pCt.

Das Plus würde also in beiden Fällen innerhalb der bei einer volumetrischen Stickstoffbestimmung gestatteten Fehlergrenzen liegen.

Ich meine jedoch, dass die oben angeführte Reaction überzeugend ist, dass wir es hier einfach mit einem Additionsprodukt oder, wenn man will, mit einem kohlen-sauren Salze zu thun haben. Das Octylamin verhält sich also ganz analog dem Aethylamin, von welchem eine gleiche Verbindung mit gleichen Eigenschaften längst bekannt ist. Es ist also nicht der Wasser-, sondern der Kohlensäuregehalt der Luft, welcher die Krystallisation veranlasst und es hätten sich die Krystalle jedenfalls auch gebildet, wenn ich den Trichter nicht mit Wasserdämpfen hätte beschlagen lassen.

Dass van Renesse die Krystallisation schon im Scheidetrichter beobachtete, und ich nicht, hat jedenfalls darin seinen Grund, dass er wahrscheinlich einen offenen Trichter anwandte, während der meinige durch einen eingeriebenen Stopfen verschlossen war.

#### d) Salpetrigsäureoctylester, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ONO}$ .

Man erhält denselben leicht durch Einleiten von salpetriger Säure in Octylalkohol und Erhitzen im geschlossenen Gefässe auf  $100^\circ\text{C}$ . Er siedet bei  $175 - 177^\circ\text{C}$ ., hat ein specifisches Gewicht von 0.862 bei  $17^\circ\text{C}$ . und ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Aether

und Alkohol. Die Analyse ergab folgende, gut mit der Formel  $C_8H_{17}ONO$  stimmende Zahlen.

- 1) 0.462 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd nach Liebig verbrannt, 1.015 g Kohlensäure und 0.451 g Wasser.
- 2) 0.429 g Substanz gaben nach Dumas 34 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 746.68 mm Druck.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	60.38 pCt.	59.91	—
H <sub>17</sub>	17	10.69 -	10.84	—
N	14	8.81 -	—	9.11 pCt.
O <sub>2</sub>	32	20.12 -	—	—
<hr/>				
	159	100.00 pCt.		

### Octylcyanid, $C_8H_{17}CN$ .

Obgleich bereits Zincke und Franchimont<sup>1)</sup> Octylcyanid erhalten haben, so haben sie dasselbe doch nicht näher untersucht und analysirt, sondern direct auf Nonylsäure verarbeitet. Bei der Wichtigkeit dieser Verbindung zum Aufbau höherer Reihen habe ich es nicht für überflüssig gehalten, dieselbe rein darzustellen. Octylcyanid wird leicht durch Erhitzen von Octyljodid mit Cyankalinm im Ueberschuss im Condensationskolben oder am Rückflusskühler auf 180° C. erhalten; es siedet constant zwischen 214—216° C. und hat ein specifisches Gewicht von 0.786 bei 16° C. Es ist in Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich analog den Cyaniden der kohlenstoffärmeren Radicale. Die Analysen der reinen Substanz ergaben folgende Zahlen:

- I. 0.448 g Substanz, nach Liebig mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1.251 g Kohlensäure und 0.472 g Wasser.
- II. 0.403 g Substanz, nach Will und Varrentrapp mit Natronkalk verbrannt und das Ammoniak in titrirter Salzsäure aufgefangen, gaben 0.0459 g Ammoniak = 0.0378 g Stickstoff.
- III. 0.367 g Substanz von einer späteren Darstellung, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1.041 g Kohlensäure und 0.401 g Wasser.
- IV. 0.602 g Substanz gaben nach Dumas 54 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 745.55 mm Druck.

			I.	II.	III.	IV.
C <sub>8</sub>	108	77.69 pCt.	76.75 pCt.	—	77.32	—
H <sub>17</sub>	17	12.24 -	11.70 -	—	12.16	—
N	14	10.07 -	—	9.37	—	10.30
<hr/>						
	139	100.00 pCt.				

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 164, 333.

Die Analysen stimmen also ziemlich gut mit der Formel  $C_8 H_{17} CN$ .

Ein Versuch in die secundäre Reihe zu gelangen, missglückte gänzlich, da bei der Behandlung von Iodoctyl mit alkoholischem Kali nicht Octylen, sondern Octylalkohol gebildet wurde.

Vorstehende Untersuchungen sind im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau ausgeführt worden. Die Anregung hierzu ging von Hrn. Prof. Poleck aus und spreche ich demselben, meinem hochverehrten Lehrer, hierdurch für seine freundliche Leitung und Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Breslau, den 12. April 1879.

**480. Alexander Adler: Ueber die Rectificationsrückstände der Braunkohlentheerdestillation und einige neue Derivate des Chrysens<sup>1)</sup>.**

[Mittheilung aus d. Laborat. des pharmaceut. Instituts d. Univers. zu Breslau.]  
(Eingegangen am 19. September.)

Die bedeutenden Braunkohlenlager, welche sich besonders in der Gegend zwischen Zeitz und Weissenfels in der Provinz Sachsen hinziehen, hatten schon lange die Idee angeregt, dieselben zu technischen Zwecken zu verwerthen. Nach vielen missglückten Versuchen gelang es endlich zu Anfang der funfziger Jahre eine lohnende Verarbeitung derselben auf Photogen, Paraffin, Solaröl, Asphalt und Schmieröl aufzufinden. Als vorzüglichstes Rohmaterial dieser sächsischen Mineralöl- und Paraffinfabrikation dient eine zwar erdige, aber zur Erzeugung von Leuchtstoffen ganz vorzügliche Braunkohle, von Kennigott Pyropissit genannt. Dieses Mineral ist im trocknem Zustande gelblich weisse, leicht zerbröckelnd, von matt erdigem Bruche, bei 170° schmelzend und an der Lichtflamme entzündet, mit heller, russender Flamme brennend. Nach der Analyse von Grouven<sup>2)</sup> enthielt es in 100 Theilen

66.24 pCt. C, 10.55 pCt. H, 13.34 pCt. O, 0.01 pCt. N und 9.86 pCt. Asche.

Die Schweel- oder Paraffinkohle wird in stehenden oder liegenden Retorten der trocknen Destillation unterworfen. Während man bei vorsichtiger Destillation aus Glasretorten bei reinstem Pyropissit im Mittel 66 pCt. Theer erhält, erzielt man aus dem jetzt zur Verfügung stehendem Rohmaterial bei gut geleitetem Process selten mehr als

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation, Breslau im Juni 1879.

<sup>2)</sup> Grotowsky, der derzeitige Stand der Paraffin- und Mineralölgewinnung in der Provinz Sachsen. Separatabdruck aus der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. XXIV.