Lässt man die Reduction längere Zeit andauern, so wird auch das Coniïn noch weiter reducirt, und man erhält schliesslich Octylamin und Octan.

Durch die neuen Derivate des Coniïns erfährt die Reihe der Amine mit 8 Kohlenstoffatomen eine erwünschte Vervollständigung.

Man hat bereits

Collidin	$C_8 H_{11} N$,
Tropidin	$C_8 H_{13} N$,
Neue Coniïnderivate .	$C_8 H_{15} N$,
Coniïn	$C_8 H_{17} N$,
Octylamin	$C_8 H_{19} N$.

Die Analogie des Piperidins mit dem Coniïn hat mich veranlasst, auch das Verhalten der erstgenannten Base gegen Brom in alkalischer Lösung zu prüfen. Das Piperidin wird in dieser Reaction lebhaft angegriffen, die Erscheinungen sind aber minder einfach als bei dem Coniïn; es bilden sich namentlich auch brom- und sauerstoffhaltige Zwischenproducte, von denen ich heute nur eine besonders schön krySTALLisirte Verbindung

erwähnen will, welche dem schon früher von mir beschriebenen Körper

nicht unähnlich ist.

Ueber die Untersuchung dieser Reaction, bei deren Studium ich von Hrn. stud. Alfred Behrmann freundlichst unterstützt worden bin, gedenke ich der Gesellschaft später eingehendere Mittheilung zu machen.

107. B. Köhnlein: Eine bequeme Darstellung der Paraffine.

[Aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen; mitgetheilt von Lothar Meyer.]

(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer vergleichenden Untersuchung der Wechselwirkung organischer und anorganischer Halogenverbindungen hat Stud. B. Köhnlein eine sehr bequeme und, wie es scheint, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der sonst so schwierig zu erhaltenden Homologen des Grubengases, der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$, gefunden.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 986.

Als reines, von überschüssigem Chlor befreites, ganz wasserfreies Chloraluminium¹⁾ (2.5 g) mit reinem trockenem N-Propyljodid (9.6 g) im ungefähren Verhältniss: $\text{AlCl}_3 + 3\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ in einer Röhre zusammengebracht wurde, färbte sich die Flüssigkeit schon in der Kälte dunkel. Nachdem die luftleer gepumpte und zu einer feinen Capillare ausgezogene Röhre einige Stunden auf 130—140° C. erhitzt worden und wieder erkaltet war, enthielt dieselbe drei deutlich verschiedene Stoffe. Die Wand war besetzt mit zahlreichen, grossen, prachtvollen Jodkrystallen, wie sie sich durch Sublimiren im Vacuum so leicht bilden; im unteren Theile der Röhre befand sich eine braune, halbfüssige Masse, über welcher eine leicht bewegliche, durch sehr wenig aufgelöstes Jod kaum violett gefärbte Flüssigkeit stand. Beim vorsichtigen Aufblasen des Rohres entwich mit grosser Gewalt ein mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas, während die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden gerieth und unter starker Abkühlung des Rohres rasch verschwand. In einem zweiten Versuche wurde das Rohr vor dem Aufschmelzen der Capillare in eine Kältemischung gelegt, und nach dem Oeffnen rasch eine enge Gasleitungsröhre mittelst eines dickwandigen Gummischlauches über die Spitze gezogen, mit deren Hülfe der grösste Theil des Gases aufgefangen werden konnte. Dasselbe entfärbte Bromwasser nicht, enthielt also kein Propylen; mit Sauerstoff verpuffte es mit äusserster Heftigkeit. Stud. G. Schlegel, der das Gas zu anderen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen benutzte, erhielt bei der nach Bunsen's Methode ausgeführten Analyse folgende Zahlen:

	Volum	Druck	Temp.	bei 0° u. 1m	Differenz
Angewandt	83.42	0.1446	9.5	11.66	
+ O ₂	266.22	0.3073	8.9	73.28	61.62 O ₂
+ Luft	412.62	0.4751	9.7	189.31	116.03 Luft
n. d. Expl.	371.92	0.4334	14.0	153.99	35.32 Contr.
— CO ₂	319.10	0.3871	10.3	119.04	34.95 CO ₂

1 Volum des Gases gab demnach 3.028 Volumina Contraction und 2.996 Volumina Kohlensäure, während sich für Propan, C_3H_8 , nach der Gleichung:

beide zu 3 Volum berechnen. Dass die Contraction um 0.3 Theilstrich zu gross (35.32 statt 34.98) gefunden wurde, rührt von der noch etwas zu grossen Heftigkeit der Explosion her, bei welcher eine geringe Menge Stickstoff oxydirt und das Quecksilber spurweise angegriffen wurde. Das Gas war somit ganz reines Propan.

Die Untersuchung des im Rohre gebliebenen Rückstandes ergab, dass zwar der grösste Theil, aber nicht alles Jod des Propyljodides

¹⁾ Käuflisches Material, das etwas Wasser enthielt, wirkte sehr schlecht.

frei geworden war. In der wässrigen Lösung des Rückstandes fand sich neben Chlorwasserstoff auch Jodwasserstoff, beide zusammen ziemlich genau in der dem Thonerdegehalte entsprechenden Menge. In Wasser und Säuren unlöslich blieb eine geringe Menge eines schwarzen, schwer auszuwaschenden, erst schmierigen, getrocknet pulverig werdenden Körpers, der mit leuchtender Flamme verbrannte, also neben Kohlenstoff auch noch Wasserstoff enthielt.

Da Isobutyljodid schon in der Kälte mit Chloraluminium Gas entwickelte, so wurde die Einwirkung im Kölbchen am Rückflusskühler untersucht, aber nur Butylen und Jodwasserstoff erhalten¹⁾. Als dagegen 2.40 g AlCl_3 mit 0.88 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ im Rohre auf 120°C . erhitzt wurden, verlief die Sache ganz wie beim Propyljodid. Für das erhaltene Butan fand Hr. Schlegel:

	Volum	Druck	Temp.	bei 0° u. 1m	Differenz
Angewandt	81.32	0.1566	8.5	12.35	
+ O_2	296.92	0.3717	8.9	106.89	94.54 O_2
+ Luft	545.22	0.6240	8.5	329.96	223.07 Luft
n. d. Expl.	506.32	0.5849	8.9	286.80	43.16 Contr.
— CO_2	460.10	0.5346	9.9	237.42	49.38 CO_2

1 Volum des Gases giebt demnach 3.495 Volumina Contraction und 3.999 Volumina Kohlensäure, während sich für Butan nach der Gleichung:

3.5 Volumina Contraction und 4.0 Volumina Kohlensäure berechnen. Das Gas ist also reines Butan, und zwar wahrscheinlich Isobutan.

Jodäthyl reagirt etwas schwieriger, in der Kälte gar nicht. Als jedoch 2.58 g Chloraluminium mit 9 g Jodäthyl (im Verhältniss $\text{AlCl}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$) gegen 5 Stunden auf 140 — 150°C . erhitzt wurden, zeigte sich im erkalteten Rohre viel krystallisirtes Jod und eine dicke, braune Masse, doch keine leicht bewegliche Flüssigkeit über derselben. Aus dem auf -21°C . abgekühlten und vorsichtig geöffneten²⁾ Rohre entwich stürmisch reines Aethan, dessen ebenfalls von Herrn Schlegel ausgeführte Analyse ergab:

	Volum	Druck	Temp.	bei 0° u. 1m	Differenz
Angewandt	20.70	0.1283	7.6	8.996	
+ O_2	214.22	0.2665	8.3	55.40	46.40 O_2
+ Luft	379.52	0.4333	8.35	159.60	104.20 Luft
n. d. Expl.	349.52	0.6068	8.1	137.28	22.32 Contr.
— CO_2	314.50	0.3896	7.9	119.09	18.19 CO_2

¹⁾ Analog der von Gustavson beobachteten Spaltung der Bromide (diese Berichte XIII, 157).

²⁾ Ein weniger geräumiges und daher flüssiges Aethan enthaltendes, nicht abgekühltes Rohr explodirte beim Oeffnen mit grosser Heftigkeit in dem Handtuche, in welches es zur Vorsicht eingewickelt worden war.

1 Vol. des Gases gab demnach 2.480 Vol. Contraction und 2.022 Vol. Kohlensäure, während für Aethan:

sich 2.5 Vol. Contraction und 2 Vol. Kohlensäure berechnen.

Aus allen drei untersuchten Jodiden wurden also die reinen Paraffine ohne jede fremde Beimengung erhalten. Andere Jodide sollen später untersucht werden; doch dürfte es schon jetzt nach den mitgetheilten Versuchen kaum zweifelhaft sein, dass auch sie die entsprechenden Paraffine liefern werden, somit eine sehr ergiebige Methode von allgemeiner Anwendbarkeit für die Darstellung dieser bisher so schwierig zu erhaltenden Kohlenwasserstoffe gewonnen ist.

Der Verlauf der Reaktion ist zwar noch nicht ganz aufgeklärt; doch dürfte so viel als sicher anzunehmen sein, dass das Chloraluminium zunächst aus einem Theile des organischen Jodides Jodwasserstoff abspaltet, welcher reducirend auf die übrige Masse desselben einwirkt, wenn er verhindert wird gasförmig zu entweichen. Wie die Reaktion von den angewandten Massen abhängt, wie das Bromid und Jodid des Aluminiums wirken, und andere nahe liegende Fragen sollen demnächst untersucht werden. Vielleicht findet sich dabei auch eine Beziehung zu der von Friedel und Crafts 1877 entdeckten Synthese durch Chloraluminium.

Tübingen, 22. Februar 1883.