

Salpetersaures Rhoëagenin wird in großen glasglänzenden Prismen erhalten, wenn man die Base bei gelinder Wärme in verdünnter Salpetersäure löst. Es löst sich schwer in kaltem Wasser und schmilzt in kochendem Wasser, während sich ein Theil auflöst.

Bezüglich des Vorkommens beider Basen ist hervorzuheben, daß sich kein Rhoëagenin im *Papaver Rhoëas* findet, sondern solches, wenn es je aus dieser Pflanze angeblich abgeschieden wird, als ein Zersetzungsproduct aufzufassen ist, das in Folge mangelhafter Operation bei der Abscheidung des Rhoëadins entstand. Ferner bemerke ich, daß das Opium sowohl, wie das aus mehreren Basen bestehende Porphyroxin kein Rhoëadin, wohl aber ein Alkaloid enthält, welches mit Schwefelsäure dieselbe schöne Farbenreaction giebt wie das Rhoëadin. Auf diese interessante Substanz komme ich in meiner nächsten Mittheilung zurück.

Ueber einen neuen, mit dem Caprylalkohol isomeren Alkohol;

von *P. de Clermont* *).

Meine ersten Untersuchungen über die Verbindungen aus der Caprylreihe bezogen sich auf das Caprylglycol und die Derivate desselben **); diese Arbeit ist weiter fortgesetzt worden und ich will hier die Resultate meiner Versuche über die Darstellung eines neuen Alkohols aus dem

*) Compt. rend. LXVI, 1211.

**) Diese Annalen, Suppl.-Bd. III, 254.

Caprylen mittheilen. Bekanntlich hat Wurtz *) vor fünf Jahren kennen gelehrt, daß bei Behandlung des jodwasserstoffsäuren Amylens mit feuchtem Silberoxyd ein mit dem Amylalkohol isomerer Körper entsteht; er hat zugleich gezeigt, daß eine gewisse Zahl von Kohlenwasserstoffen zu alkoholartigen Verbindungen umgewandelt werden können, welche er als Hydrate benannt hat. Er hat auch festgestellt, daß bei Behandlung des jodwasserstoffsäuren Caprylens mit Silberoxyd und Wasser wieder der Kohlenwasserstoff erhalten wird, und neben diesem nur Spuren eines sauerstoffhaltigen Körpers entstehen. Bei der Wiederaufnahme dieser Versuche in Wurtz' Laboratorium habe ich einige neue Verbindungen erhalten, welche mir ein gewisses Interesse zu bieten scheinen.

Jodwasserstoffsäures Caprylen. — Es bildet sich, wenn man in geschlossenem Gefäße Caprylen mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure im Wasserbad erhitzt; nach einigen Stunden ist die Einwirkung vollendet und das specifische Gewicht der beiden Flüssigkeiten ein anderes geworden: das jodwasserstoffsäure Caprylen, specifisch schwerer als die verdünnter gewordene Jodwasserstoffsäure, befindet sich nun unten am Boden des Gefäßes. Man trennt beide Schichten von einander, wäscht das entstandene jodwasserstoffsäure Caprylen erst mit Wasser und dann mit schwacher Kalilauge, und entwässert es mittelst Chlorcalcium. Die Flüssigkeit wird der fractionirten Destillation im leeren Raum unterworfen; was bei 120° übergeht, ist reines jodwasserstoffsäures Caprylen. Es ist eine bernsteingelbe ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether; es zersetzt sich am Licht unter Freiwerden von Jod; mit der Zeit geht die Zersetzung tiefer und es bildet sich eine schwarze kohlige Substanz. Sein specif. Gewicht ist = 1,33 bei 0° und = 1,314 bei 21°.

*) Diese Annalen CXXV, 114.

Das durch freies Jod gefärbte jodwasserstoffsäure Caprylen wird durch Quecksilber in der Kälte, unter Bildung von grünem Jodquecksilber, augenblicklich entfärbt.

Bromwasserstoffsäures Caprylen. — Läßt man concentrirte Bromwasserstoffsäure unter denselben Umständen, wie so eben für die Jodwasserstoffsäure angegeben wurde, auf Caprylen einwirken, so bildet sich bromwasserstoffsäures Caprylen. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit, welche im leeren Raume bei einer niedrigeren Temperatur siedet, als die Jodwasserstoffsäure-Verbindung. Die Bromwasserstoffsäure-Verbindung giebt bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd eben so wenig günstige Resultate, als die Jodwasserstoffsäure-Verbindung.

Da das jodwasserstoffsäure Caprylen bei Umsetzungen glattere Resultate ergiebt, als das bromwasserstoffsäure, so habe ich bei meinen Versuchen mich vorzugsweise des ersteren bedient.

Essigsäures Caprylen. — Setzt man jodwasserstoffsäures Caprylen zu essigsäurem Silber, welches in Aether zertheilt ist, so tritt eine lebhafte Reaction ein: Jodsilber bildet sich, gewisse Mengen Caprylen und Essigsäure treten auf, aber zugleich erhält man auch eine Verbindung, welche essigsäures Caprylen ist. Man hat bei der Operation auf 1 Mol. essigsäures Silber 1 Mol. der Jodwasserstoffsäure-Verbindung anzuwenden. Das Gemisch wird mit Aether behandelt, welcher alle flüssigen Producte auflöst; man entfernt den Aether durch Abdestilliren, behandelt den Rückstand zur Beseitigung der Essigsäure mit Wasser und kohlsaurem Natron, und entwässert mittelst Chlorcalcium. Man erhält auf diese Art eine Flüssigkeit, welche zur Abscheidung des Caprylens der fractionirten Destillation unterworfen wird. So erhält man zuletzt das essigsäure Caprylen rein. Es ist eine farblose, angenehm nach Früchten riechende, in Wasser unlösliche,

in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit, deren specif. Gewicht = 0,822 bei 0° und = 0,803 bei 26° ist; ihr Siedepunkt liegt niedriger, als der des essigsauren Capryls von Bouis, welches bei 193° siedet. Die zur Feststellung der Zusammensetzung des essigsauren Caprylens dienenden Präparate stammten von verschiedenen Darstellungen; das eine siedete bei 163 bis 176°, das andere bei 170 bis 180°. Dafs eine Essigsäure-Verbindung vorlag, wurde in der Art constatirt, dafs die Flüssigkeit mit Aetzkali und etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt wurde; als dann Wasser zugesetzt und die wässerige Schichte mit Schwefelsäure destillirt wurde, ging eine Flüssigkeit über, welche mit Silberoxyd ein die Eigenschaften und die Zusammensetzung des essigsauren Silbers ergebendes Salz lieferte.

Caprylenhydrat. — Destillirt man im Oelbad essigsaures Caprylen mit einer äquivalenten Menge frisch geglühten und fein gepulverten Aetzkali's, so entstehen essigsaures Kali und Caprylenhydrat. Das Destillat wird wiederholt rectificirt, denn ein Theil des essigsauren Caprylens zersetzt sich zu Essigsäure und Caprylen. Das durch fractionirte Destillationen gereinigte Caprylenhydrat wurde analysirt, und die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel $C_8H_{18}O$. Die Flüssigkeit, welche das Material zur Analyse gab, siedete bei 174 bis 178°. Das Caprylenhydrat ist eine farblose, leichtbewegliche, nicht ölige Flüssigkeit, welche auf Papier keinen Fleck macht, einen aromatischen Geruch und einen brennenden und anhaltenden Geschmack besitzt. Es ist entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist = 0,811 bei 0° und = 0,793 bei 23°. Bei 20 stündigem Erhitzen auf 280° erleidet es eine Veränderung. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure scheint es nicht zu zersetzen, aber bei dem Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Chlor-

wasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre wird das Caprylenhydrat zu chlorwasserstoffsäurem Caprylen umgewandelt. Dieses wäre ein neues Isomere zu dem Caprylchlorür von Bouis, nachdem ein solches bereits von Schorlemmer *) beschrieben worden ist, welcher dasselbe durch Behandlung des Amyl-Isopropyls mit Chlor erhalten hat.

Als das Caprylenhydrat mit einem Ueberschusse von, bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad erhitzt wurde, hatte sich nach einigen Stunden jodwasserstoffsäures Caprylen gebildet. Es wurde festgestellt, daß dasselbe im leeren Raume bei 120° siedete, und auch eine Bestimmung des Jodgehaltes entsprach der Zusammensetzung der Jodwasserstoffsäure-Verbindung.

Setzt man 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Caprylenhydrat, so wird das Brom absorbiert und es bildet sich eine rothe Flüssigkeit, während sich zugleich Wasser ausscheidet. Wird dieses Gemische während einiger Stunden im Wasserbad erhitzt, so vollendet sich die Einwirkung und man erhält eine ölige Flüssigkeit von größerem specifischem Gewicht als das des Wassers, welche man mit Wasser und mit schwacher Kalilösung wäscht und mittelst Chlorcalcium entwässert. Wird dieses Product der Destillation im leeren Raume unterworfen, so liefert es verschiedene Flüssigkeiten, unter welchen die Anwesenheit von bromwasserstoffsäurem Caprylen und von Caprylenbromid festgestellt wurde.

Nach den Eigenschaften wie nach den Umsetzungen sind die Verbindungen, welche ich hier beschrieben habe, als von denen verschieden zu betrachten, welche Bouis entdeckt hat. Wenn die Verschiedenheiten hier weniger bestimmt hervortreten, als für die ersten Glieder der fetten Reihe, so beruht dieß ohne Zweifel darauf, daß in dem Maße, wie

*) Diese Annalen CXLIV, 190.

bei zunehmender Complication des Moleculs die Zahl der möglichen Isomerieen gröfser wird, die Verschiedenheiten immer weniger erheblich werden. Wenn vielleicht die Grenzen der chemischen sowohl als der physikalischen Eigenschaften für jedes Glied in der fetten Reihe dieselben bleiben, so werden diese Verschiedenheiten begreiflicher Weise immer weniger hervorspringend, wenn man von einem Isomeren zum anderen bei wachsender Zahl der Isomeren übergeht. Für die Isomeren von derselben Zusammensetzung begreift man, dafs es einige giebt, welche sich in ihren Eigenschaften sehr nahe kommen, während andere grofse Verschiedenheiten zeigen; es möchte scheinen, dafs Bouis' Caprylalkohol und das Caprylenhydrat zwei Isomere sind, welche sich dafür hinlänglich nahe stehen, dafs die Differenzen weniger ausgesprochene seien, als z. B. die zwischen dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat existirenden.

Ich beabsichtige übrigens, diese Untersuchungen fortzusetzen, und ich werde die noch zu erlangenden Resultate mittheilen.

Untersuchungen über die Aether;

von J. A. Wanklyn *).

Essigsaures Aethyl und Natrium. — 5 CC. gutes essigsaures Aethyl und 0,3 Grm. Natrium wurden in eine kleine Glasröhre eingeschmolzen und dann im Wasserbad auf 100° erhitzt, bis alles Natrium verschwunden war. Die Röhre

*) Bei der Versammlung der British Association zu Norwich vorgelegt. Vom Verfasser mitgetheilt.