

0,3764 g in Wasser gelöst, gebrachten beim Titriren mit Zehnteilnormal-Rhodankalium nach Volhard 22,5 ccm des Reagens. Daraus berechnet sich ein Silbergehalt von 64,56 pC. gegen den theoretischen Werth von 64,67 pC.

Die gesammte Menge der gebildeten Essigsäure würde danach 25,5 g Silberacetal gegeben haben. Aus der Umsetzungsgleichung :

$(\text{CH}_3)_3\text{CJ} + \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{J} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$
ergibt sich als aus der Quantität angewendeten tertiären Butyljodürs berechnete Maximalmenge 27,2 g, so daß auch hier die obiger Gleichung entsprechende Reaction nahezu vollständig vor sich gegangen war.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Lemberg.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und deren Derivate;

von *Br. Lachowicz.*

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Radziszewski habe ich das galizische Petroleum auf seine Bestandtheile untersucht. Bevor ich jedoch zur Untersuchung der Kohlenwasserstoffe dieser natürlich vorkommenden Rohstoffe schritt, deren Industrie in Galizien in so kurzer Zeit einen bedeutenden Aufschwung genommen hat, wollte ich mich mit den Eigenschaften einiger synthetisch erhaltenen, gesättigten Kohlenwasserstoffe vertraut machen, um eine Grundlage zur Vergleichen derselben mit denen des Petroleums zu bekommen. Im besonderen wollte ich einige Decane in chemisch reinem Zustand darstellen und ihre physikalischen wie chemischen Eigenschaften gründlich untersuchen.

Die diesbezügliche Literatur giebt nur zwei Decane als bekannt an, die synthetisch von Würtz dargestellt worden sind, nämlich das Diisoamyl und Isobutylhexyl*). Von besonderer Wichtigkeit für meinen Zweck erscheint das Diisoamyl; denn erstens soll Petroleum wahrscheinlich diesen Kohlenwasserstoff und zwar in verhältnißmäfsig gröfseren Mengen enthalten; aus dem amerikanischen Erdöl haben Pelouze und Cahours**) ein Decan ausgeschieden, das bei 158 bis 162° siedet und ein spec. Gew. von 0,757 besitzt, sich also in diesen Eigenschaften dem von Würtz aus Amyljodid erhaltenen „Amyl“ nähert, für welches Würtz den Siedepunkt 158° und das spec. Gewicht 0,7413 bei 0°, 0,7282 bei 20° angiebt. Zweitens aber ist wahrscheinlich dieser Kohlenwasserstoff und kein anderer mit ihm isomerer das Product der Hydrogenation des Diamylens, der Terpene und anderer Körper, wie die Arbeiten Berthelot's***) bewiesen haben, und umgekehrt ist es nach den Angaben von Bauer und Verson†) einerseits und Richter††) andererseits sehr wahrscheinlich, dafs die Derivate dieses Kohlenwasserstoffes, oder der mit ihm isomeren Verbindungen in Terpene und aus diesen in aromatische Verbindungen übergehen können.

Bei der Darstellung der Decane habe ich einige Nebenproducte erhalten, welche ich ebenfalls im chemisch reinen Zustand untersuchte. Die diesbezüglichen Resultate sind unten zusammengestellt.

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1855, 572.

) Diese Annalen **127, 190; **129**, 87.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1869, 331.

†) Diese Annalen **151**, 52.

††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 334.

Das Diisomyl.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde schon durch Würtz erhalten. Ich habe mich bemüht, denselben in größeren Mengen in chemisch reinem Zustand darzustellen, um seinen Siedepunkt genau zu bestimmen und um Brom darauf einwirken zu lassen.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich einen von Kahlbaum in Berlin bezogenen Isoamylalkohol. Nach Berücksichtigung aller Untersuchungen, welche von Biot*), Pasteur**), E. T. Chapman und M. Smith***), Le Bel†), A. Poppoff††), Beignes Bakhoven†††) über den Gährungsamylalkohol angestellt worden sind, bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, daß man den optisch activen Alkohol von dem inactiven mehr oder weniger genau abdestilliren kann, da nämlich der active um einige Grade niedriger siedet als der inactive. Ob man aber hier mit demselben oder isomeren Alkohol zu thun habe, ist nicht gewiß. Die Arbeiten Pedler's*), Wischnegradsky's**), Saur's***) und die Hypothese Van't Hof's machen es sehr wahrscheinlich, daß das Fuselöl, Isoamylalkohol und Methyläthylcarbinol enthält.

Die Fractionen des käuflichen Amylalkohols, welche bei 127° sieden, drehen die Polarisationssebene am meisten nach links, während man nach mehrmaligem sorgfältigem Fractioniren mittelst des Le Bel'schen Deplegmators einen Amyl-

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1855, 614.

**) Daselbst 1855, 614.

***) Daselbst 1869, 367.

†) Daselbst 1873, 344; 1874, 351; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 367.

††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 565.

†††) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1873, 335.

*) Diese Annalen **147**, 243.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10, 81, 405.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1875, 1034, 1208; 515.

alkohol erhält, welcher constant bei 130,5 bis 131,2° siedet und optisch inactiv ist. Von letzterem habe ich gegen 2 kg von constanter Siedetemperatur aus dem käuflichen Product gewonnen.

Das Bromid dieses Alkohols wurde auf gewöhnliche Weise dargestellt. Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete es constant bei 120,6° *) (in Dampf) bei 734,4 mm Barometerhöhe und war optisch inactiv. Das spec. Gew. betrug 1,2058 bei 22°.

Zum Reinigen des Bromids kann man mit demselben Erfolg auch Schwefelsäure benützen; dagegen gelingt es mittelst Chlorcalcium oder entwässertem Kupfervitriol nicht, das Bromid vom Siedepunkt 120,6° zu erhalten, bei Anwendung des letzteren erhält man einen bei 118,2 bis 119,2° constant siedenden Körper, aus dem erst mittelst Schwefel- oder Phosphorsäure das bei 120,6° siedende Bromid gewonnen werden kann.

Vermischt man mit dem bei 120,6° siedendem Bromid einen Tropfen Wasser und soviel Amylalkohol, als zur Lösung des Wassertropfens erforderlich ist, so erhält man das Bromid, welches constant bei 118,2 bis 119,2° siedet und welches man weder durch Destillation noch durch Chlorcalcium vom Amylalkohol befreien kann. Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid verwandeln es wiederum in ein bei 120,6° siedendes Bromid.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,3474 g Substanz gaben 0,4310 AgBr.

*) Bei der Bestimmung der Siedepunkte benutzte ich zwei Geißler'sche Thermometer, von deren Genauigkeit ich mich immer vor jeder Bestimmung der Siedetemperatur überzeugte, wobei ich die Bemerkungen berücksichtigte, welche Zincke (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1872, 53), Th. M. Morgan (daselbst 1877, 62) und Michaelis in seinem „Graham Otto's ausführliches Lehrbuch der anorg. Chemie, 1879“, Bd. 2, Abth. I, Einleitung, S. 226, gemacht haben.

In 100 Th. :

	Berechnet für $C_5H_{11}Br$	Gefunden
Br	52,80	52,1.

Durch die Einwirkung von metallischem Natrium auf das so erhaltene Bromid wurde das Düsoamyl dargestellt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde mehrmals durch Destilliren über metallisches Natrium rectificirt, endlich mit Schwefelsäure gereinigt und nochmals über Natrium destillirt. Er siedete constant bei $157,1^\circ$ bei 732,8 mm Barometerhöhe und besaß ein spec. Gew. 0,72156 bei 22° .

Der beobachtete Siedepunkt war folgender :

Barometerhöhe	Temperatur der Dämpfe	Mittlere Tem- peratur der oberen Queck- silbersäule	Länge der oberen Quecksilber- säule
732,8 mm (15°)	$155,0^\circ$	50°	
730,76 mm (0°)	$157,0^\circ$	52°	
	$157,1^\circ$	55°	107°
	$157,2^\circ$	58°	

Der corrigirte Siedepunkt beträgt also $158,78^\circ$.

Die Analyse ergab :

- I. 0,1716 g Substanz gaben 0,5329 CO_2 und 0,2435 H_2O ;
 II. 0,1922 g " " 0,5236 " " 0,2709 "

In 100 Th. :

	Berechnet für $C_{10}H_{22}$	Gefunden	
		I.	II.
C	84,51	84,66	84,23
H	15,49	15,78	15,66
	100,00	100,44	99,89.

Die Dampfdichte im Hofmann-Wichelhaus'schen Apparat bestimmt, gab die Zahl 71,99 anstatt der für $C_{10}H_{22}$ ($H = 1$) berechneten 71.

$g = 0,1375$; $t = 180^\circ$; $h = 747$ mm; $h' = 514$ mm; $v = 115$ ccm.

Das so erhaltene Düsoamyl, welches ich für chemisch rein halte, ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit; sie übt keine Einwirkung auf die Geschmacksnerven, ist aber von

einem angenehmen sehr schwachen Geruch, welchen man erst dann bemerkt, wenn man einige Tropfen auf der Hand zerreibt *). Sie entzündet sich erst nach dem Erwärmen bis 53° und brennt mit leuchtender, nicht rufsender Flamme, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform in beliebigem Verhältniss, in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältniss 1 : 12 und bei 65° im Verhältniss 1 : 5, und wird weder von concentrirter Schwefelsäure noch von Salpetersäure angegriffen. Der Körper ist optisch inactiv.

Die weiteren Untersuchungen des Diisoamyls betreffen die Einwirkung von Brom auf den flüssigen und gasförmigen Körper.

Im zerstreuten Licht wirkt Brom sehr langsam auf das Diisoamyl, bei directem Sonnenlicht dagegen wird die Einwirkung heftig; dabei entweichen grosse Mengen Bromwasserstoffsäure.

Die Einwirkung von Brom auf die Dämpfe des Diisoamyls in zerstreutem Licht untersuchte ich in folgender Weise. Durch das mit Schwefelsäure getrocknete Brom leitete ich einen trockenen Strom von Kohlensäureanhydrid, welcher mit Bromdämpfen beladen in eine Retorte mündete, die mit einem Rückflusskühler verbunden war. In dieser Retorte mischte sich das Brom mit den Dämpfen des siedenden Diisoamyls, welches in einem Oelbad höchstens bis 68° erwärmt wurde. Die Einrichtung des ganzen Apparats war derart, dass weder Luft noch Feuchtigkeit Zutreten konnten.

Die anfangs farblose Flüssigkeit wurde allmählich während der Einwirkung dunkler und zuletzt völlig schwarz. Nach-

*) Der für das „Amyl“ angegebene brennende Geschmack, Neues Handwörterbuch der Chemie von H. Fehling, S. 417, rührt wahrscheinlich von der Verunreinigung mit Salpeter- oder Schwefelsäure her.

dem die für die Substitution eines Wasserstoffatoms im Diisoamyl berechnete Brommenge verbraucht war, wurde noch einige Zeit ein trockener Strom von Kohlensäureanhydrid durch das gebildete Product geleitet. Auf diese Weise wurde eine schwarze Flüssigkeit und daneben ein schwarzer harzartiger Rückstand erhalten, der in der Retorte zurückblieb. Der Rückstand erwies sich bei mikroskopischer Untersuchung als aus einem dunkelgefärbten Oel bestehend, in welchem weisse amorphe Körperchen umherschwebten. Da sich durch Abkühlen daraus keine Krystalle erhalten ließen und er sich auch nicht in Aether löste, so wurde in Anbetracht, daß er nur in geringer Menge gebildet worden war, von der weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Die erhaltene Flüssigkeit hatte einen starken, nicht unangenehmen Geruch. Sie ging zunächst unzersetzt von 156 bis 175° über, bei welcher Temperatur große Mengen Bromwasserstoff sich zu entwickeln anfangen. Das Thermometer stieg nun allmählich bis 210°. Das jetzt übergegangene Destillat stellte eine schwarze Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar. Dieselbe sonderte sich von der anfänglich überdestillirten farblosen Fraction, so daß in der Vorlage sich zwei Schichten, oben eine farblose, unten eine ölige schwarze bildeten. Beide wurden getrennt und die farblose abermals destillirt, wobei sich abermals Bromwasserstoff nebst einer Menge des schwarzen Oels entwickelte. Durch wiederholtes Fractioniren gelang es mir eine beträchtliche Menge von unangegriffenem Decan, nebst zwei anderen Fractionen zu gewinnen. Die eine war farblos und siedete bei 159 bis 165°, die andere dagegen schwach gelb gefärbt und siedete bei 169 bis 175°. Die beiden Fractionen hatten einen starken angenehmen Geruch, etwas an Arac erinnernd. Beim Behandeln mit Brom verhielten sie sich ganz wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe und erhitzten sie sich beträchtlich.

Aus dem über 180° siedenden Antheil erhielt ich eine braune Flüssigkeit von brenzlichem Geruch, welche größtentheils bei 197 bis 212° übergang.

Zu demselben Resultat gelangte ich durch Einwirkung von Brom auf Decan in unmittelbarem Sonnenlicht. Ein Theil des erhaltenen Products wurde mit alkoholischer Kalilösung gekocht. Durch Fällung mit Wasser wurde eine Flüssigkeit von starkem Citronenölgeruch erhalten, welche über Calciumchlorid getrocknet bei 155 bis 215° siedete. Bei 203° fand wie früher eine Zersetzung statt, indem ein schwarzes Oel vollkommen ähnlich dem erhaltenen überdestillirte. Der bei 159 bis 170° siedende Antheil roch am stärksten nach Citronenöl.

Da ich auf diese Weise kein Decylbromid erhalten konnte, versuchte ich durch Auflösen des gebromten Products in Alkohol und Hinzusetzen einer berechneten Menge von essigsaurem Natron den Essigester darzustellen in der Hoffnung, daß er beständiger sein werde als das so leicht zersetzbare Decylbromid. Die Mischung wurde zu diesem Zweck 14 Stunden lang mit aufwärts gekehrtem Kühler gekocht und das erhaltene Product mit Wasserdämpfen überdestillirt. Auf diese Weise erhielt ich eine auf Wasser schwimmende farblose Flüssigkeit; im Kolben blieb ein mit Wasserdämpfen nicht übergehender harzartiger schwarz gefärbter Rückstand. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde diese Flüssigkeit abdestillirt. Größere Antheile gingen bei 156 bis 180° und 180 bis 210° über. Aus der Fraction 156 bis 180° gelang es mir neben Decan geringe Mengen einer bedeutend niedriger siedenden Flüssigkeit, welche einen Geruch nach Essigäther besaß, sowie einen bei 159 bis 164° siedenden Kohlenwasserstoff von demselben Geruch wie der nach der vorigen Methode dargestellte ungesättigte Kohlenwasserstoff abzuscheiden. Dagegen liefs sich aus dem bei 180 bis 210° siedenden Theil gar kein constant siedendes Product erhalten, indem er sich bei der Destillation

zerlegte und stechende Dämpfe von Essigsäure sowie ein schwarzes Oel lieferte.

Aus dem eben Angeführten ergibt sich, daß sowohl das Bromdecyl, wie auch das essigsaure Decyl bei der Destillation sich zersetzen und dabei einen bei 162° siedenden Kohlenwasserstoff liefern, neben anderen höher siedenden Producten. Die in beiden Fällen erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind jedoch verschieden, indem der eine von ihnen den so starken Citronengeruch nicht im mindesten besaß.

Ich habe alsdann das Rohproduct, welches durch Einwirkung von Brom auf Decan erhalten wurde, einer Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Die Resultate, zu welchen ich gelangte, sind folgende :

I. Nachdem mittelst eines Stromes von getrockneter Kohlensäure der Bromwasserstoff möglichst entfernt war, wurde im Körner'schen Apparat das Product abdestillirt. Es fing bei 114 bis 116° (Bm.-Druck 81 mm) an zu destilliren. Diese Temperatur von 114 bis 116° wurde mittelst eines Oelbads längere Zeit constant erhalten, dabei jedoch nur eine geringe Menge farbloser Flüssigkeit erhalten. Als bei dieser Temperatur gar nichts mehr überging, wurde die erhaltene Flüssigkeit bei gewöhnlichem Druck abdestillirt. Es war reines Decan mit Spuren einer höher siedenden Flüssigkeit. Dabei beobachtete ich keine Entwicklung von Bromwasserstoff.

II. Es wurde im Körner'schen Apparat ein durch Einwirkung von einem großen Ueberschuß von Brom auf Decan erhaltenes Product destillirt. Der Luftdruck betrug 80 mm; während des Erwärmens sank die Quecksilbersäule langsam. Bei 124 bis 126° begann das Sieden bei 88 mm Druck. Da indessen gar nichts bei dieser Temperatur abdestillirte, wurde stärker erhitzt; erst bei 145° begann wieder Flüssigkeit überzugehen, während der Druck auf 208 mm stieg.

Darauf wurde der bei 145 bis 148° (208 bis 220 mm Druck) siedende Antheil abdestillirt und der Analyse unterworfen.

0,2977 g der Substanz gaben 0,0172 AgBr, d. i. 0,0073 Br oder 2,51 pC. Br, anstatt 36,21 pC. für $C_{10}H_{21}Br$ berechnet.

III. Ein anderer Theil des Rohproducts wurde der Destillation in demselben Apparat unterworfen und zeigte folgendes Verhalten. Die Flüssigkeit fing an bei 125° zu siedern (77 mm Druck). Alles bei dieser Temperatur übergehende wurde besonders aufgesammelt und der Rückstand wiederum destillirt. Der Druck betrug anfänglich 79 mm, stieg jedoch zugleich mit der Temperaturerhöhung bis auf 141 mm, während das im Oelbad eingesenkte Thermometer 135° zeigte. Bei dieser Temperatur fing die Flüssigkeit an zu siedern; bei 142° stieg der Druck auf 214 mm.

Bei dieser Temperatur wurde die Destillation unterbrochen, da Entwicklung von Bromwasserstoff beobachtet wurde. Die erste Fraction bestand hauptsächlich aus reinem Decan, mit Spuren eines höher siedenden Products. Die zweite Fraction gab destillirt neben einer gewissen Menge von Decan einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, welcher einen Siedepunkt von 160 bis 162° hatte. Dabei entwichen kleine Mengen Bromwasserstoff.

Da es demnach keinem Zweifel unterliegt, daß das Bromdecyl sogar in luftverdünntem Raum bei der Destillation sich zersetzt, so vermischte ich sämmtliche in den beschriebenen drei Versuchen erhaltenen Destillate und reinigte sie durch öfteres Destilliren, sowie durch Behandlung mit Aetzkali von allem beigemengtem Bromwasserstoff. Alsdann wurde das in beträchtlichen Mengen vorhandene Decan abdestillirt und der ungesättigte Kohlenwasserstoff sorgfältig gereinigt. Derselbe siedete bei 161,2 bis 162° (corrigirt 163,7°) bei einem Druck von 744 mm; besaß ein spec. Gew. 0,7387 bei 20° und bildete möglichst gereinigt ein farbloses bewegliches, stark aromatisch,

jedoch nicht citronenölartig riechendes Liquidum. Er löst sich in gewöhnlichen Auflösungsmitteln in beliebiger Menge auf; in Eisessig löst er sich beträchtlich leichter als Decan. In verdünnter (1 : 1) Schwefelsäure löst er sich vollkommen auf.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

0,2177 g der Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,6827 CO_2 und 0,2853 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	Gefunden
C	85,71	85,55
H	14,29	14,56
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,11

Die Dampfdichte im Hofmann-Wichelhaus'schen Apparat berechnet gab die Zahl :

I. 69,5 anstatt 70, für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ berechnet ($\text{H} = 1$) :

Angewandte Substanz 0,1362 g; beobachtete Barometerhöhe 749 mm; Zimmertemperatur 21° ; Quecksilbersäule 515 mm; Vol. der Dämpfe bei 180° 117 ccm.

II. 70,6 anstatt 70, für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ berechnet ($\text{H} = 1$) :

Angewandte Substanz 0,1376 g; beobachtete Barometerhöhe 750 mm; Zimmertemperatur 22° ; Quecksilbersäule 513,5 mm; Vol. der Dämpfe bei 180° 115,4 ccm.

Das erhaltene *Decylen* verbindet sich sehr begierig mit Brom, dabei entweichen jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe von Bromwasserstoff; eine ätherische Auflösung von Decylen, zu welcher Brom in kleinen Mengen zugegossen wurde, so lange eine Entfärbung stattfand, gab keine Dämpfe von Bromwasserstoff. Nach zwölfstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilösung wurde das erhaltene Product mit Wasser gefällt und über Calciumchlorid getrocknet, wobei ein Gemenge von mehreren bei 160 bis über 200° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstand, aus der ich jedoch wegen zu geringer Menge gar kein Product von constantem Siedepunkt ausscheiden konnte.

Was die Constitution des dargestellten Decylens betrifft, glaube ich, daß die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome

sich an den Schlufsgruppen der Kohlenstoffkette befindet und zwar aus dem Grund, weil bei Einwirkung von Brom auf Dämpfe irgend welcher organischer Verbindungen gewöhnlich die Endglieder der Kohlenstoffkette angegriffen werden.

Normales Decan, C₁₀H₂₂,

wurde durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemisch von Aethylbromid mit normalem Octylbromid *) erhalten. Die Einwirkung des metallischen Natriums auf Aethyl- und Octylbromid ist eine verschiedenartige und man gewinnt hier kaum 10 pC. der theoretisch möglichen Menge an Kohlenwasserstoff. Augenscheinlich wirkt Natrium auf normales Octylbromid erst, nachdem man bis nahe zum Sieden erwärmt hat, während das Aethylbromid bereits bei gewöhnlicher Temperatur vom Natrium angegriffen wird. Auf ein Gemisch beider Bromide wirkt Natrium erst bei gelindem Erwärmen ein; die Reaction wird jedoch bald sehr heftig und es entsteht viel Butan, während Octylbromid beinahe nicht angegriffen wird.

Am ergiebigsten war das Resultat, nachdem das Gemisch der Bromide (Aethylbromid war im Ueberschuß) durch etwas Benzol verdünnt in einen Kolben gebracht wurde, der mit einem Rückflusskühler in Verbindung gesetzt war. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Einwirkung des Natriums sehr langsam; erst nach einigen Tagen bemerkt man den bei derartigen Reactionen sich bildenden blauen Ueberzug auf den Natriumblättchen. Erwärmt man aber gelinde auf dem Wasserbad, wobei man im Fall einer zu stürmischen Reaction mit

*) Bei der Darstellung des normalen Octylbromids durch Einwirkung von Brom und rothem Phosphor auf normalen Octylalkohol wird ebenso wie bei der Darstellung des Jodids (Möslinger) als Nebenproduct Octylen erhalten, welches bei 122 bis 123° siedet und dessen spec. Gew. ich zu 0,7245 (20°) fand

kaltem Wasser wieder abkühlen kann, so erhält man neben normalem Dioctyl auch circa 10 pC. Decan.

Das abgeschiedene Decan wurde durch Schwefelsäure gereinigt und dann über metallisches Natrium destillirt. Es hatte einen Siedepunkt von 169 bis 170° bei 742 mm Luftdruck und ein spec. Gew. von 0,73097 bei 18°.

Vor der Reinigung mit Schwefelsäure erinnert sein Geruch sehr an den des ungereinigten Diisoamyls. Gereinigt ist es beinahe vollkommen geruchlos und ebenso wie Diisoamyl ohne Geschmack. Es löst sich in beliebiger Menge in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; in Eisessig beinahe in demselben Verhältniß, wie Diisoamyl (bei gewöhnlicher Temperatur 1 : 12, bei 60° 1 : 5). Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht, von Brom erst bei höherer Temperatur merklich angegriffen. Bei unmittelbarer Einwirkung der Sonnenstrahlen ist die Wirkung des Broms sehr rasch und es entweichen große Mengen von Bromwasserstoff; bis 55° erwärmt entzündet es sich mit Brom und brennt mit leuchtender nicht rufsender Flamme.

I. 0,0956 g Substanz gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,1348 H₂O und 0,29285 CO₂.

II. 0,1194 g Substanz gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,1732 H₂O und 0,3678 CO₂.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	84,51	83,97	84,02
H	15,49	15,76	16,12
	100,00	99,73	100,14.

Normales Dioctyl, C₁₆H₃₄,

wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des normalen Decans erhalten. Bei niedriger Temperatur auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe abgesaugt und endlich mit Fließpapier ausgepreßt, schmolz es bei 19 bis 20° und hatte den Geruch

eines nicht gut verbrannten Talglichts. Diesen Kohlenwasserstoff hat schon Zincke *) erhalten, Schmelzpunkt 21° ; auch Eichler **) erhielt normales Dioctyl und gab dessen Schmelzpunkt zu 17° an; er bezweifelt jedoch die Reinheit des von ihm dargestellten Kohlenwasserstoffs. Eichler hat sich die weitere Untersuchung desselben vorbehalten.

Von anderen Decanen habe ich mich bemüht Aethylhexyläthan durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemisch von secundärem Octyl- und Aethylbromid darzustellen.

Secundäres Octylbromid.

Das secundäre Octylbromid wird nach Moschnin ***) beim Destilliren zersetzt und giebt dabei eine gelbe Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist; man kann es daher angeblich nur durch Fällen des Rohproducts mit Wasser unvollkommen reinigen. Zur Darstellung, die in Folge eines bedeutenden Gehalts an Octylen leichter als Wasser war, destillirte ich die durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf den secundären Octylalkohol erhaltene gelbe Flüssigkeit ab und trocknete das mit Wasser gewaschene Destillat über Chlorcalcium. Das erhaltene Product wurde durch nochmalige Destillation von Octylen möglichst befreit, mit Phosphorsäureanhydrid entwässert und fractionirt.

Außer Octylen, von dem noch ein Theil ausgeschieden werden konnte, und einer dunklen über 194° siedenden Flüssigkeit, wurde ein unreines zwischen 184 und 194° siedendes gelb gefärbtes und orangeartig, beißend riechendes Bromid erhalten. Dieses Bromid wurde nochmals mit Wasser gewaschen und mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, und gab

*) Diese Annalen **152**, 1.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12, 1882.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1852, 505.

dann eine Flüssigkeit, die anfangs im Destillirkolben einen schwarzen Rückstand hinterließ, endlich aber von fremden Beimischungen befreit constant bei 187,5 bis 188,5° (ohne Corr.) bei 741 mm Luftdruck siedete, wobei sich keine Bromwasserstoffdämpfe entwickelten. Dieselbe erschien in dünnen Schichten farblos, in dickeren schwach gelblich gefärbt und besaß einen orangeäblichen, weder sehr starken noch scharfen Geruch. Die ursprünglich schwach gelbliche Färbung des Bromids wurde später etwas dunkler; diese Nachdunkelung wurde aber auch nach einigen Monaten nicht mehr stärker. Spuren von Wasser oder einem anderen die Zersetzung befördernden Körper bewirken, daß sich während der Destillation kaum bemerkbare Mengen von Bromwasserstoff entwickeln.

Zur Analyse wurde das anscheinend reine Bromid fünfmal aus demselben Kolben destillirt.

I. 0,3472 g Substanz gaben 0,3174 AgBr.

II. 0,3549 g " " 0,3256 "

In 100 Th. :

	Berechnet für $C_8H_{17}Br$	Gefunden	
		I.	II.
C	41,44	38,91	39,05.

Die obigen Zahlen zeigen, daß sich das Bromid selbst bei fünfmaliger Destillation sehr wenig zersetzt, geschweige denn bei einmaliger Destillation. Uebrigens pflegt man selbst Körper, die sich bei einer längeren Destillation theilweise zersetzen, wie z. B. die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, als unzersetzt destillirbar zu bezeichnen. Die Bildung von Octylen bei der Darstellung des secundären Octylbromids ist keineswegs ein Beweis dafür, daß sich dieses Bromid im reinen Zustand zersetzt; denn es bildet sich auch bei der Darstellung anderer Kohlenwasserstoffbromide mit weniger Kohlenstoffatomen eine gröfsere oder kleinere Menge eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, während sich

die abgeschiedenen Bromide gar nicht zersetzen. Dasselbe findet statt bei der Darstellung des normalen Octylbromids; die Menge des gebildeten Octylens ist zwar geringer als bei der Darstellung des secundären Octylbromids, aber doch ziemlich bedeutend; es beweist dies nur, daß das normale Octylbromid beständiger ist als das secundäre.

Um mich zu überzeugen, inwiefern die Temperatur auf die Zersetzung des secundären Octylbromids einwirkt, wurde dessen Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

a) Dampfdichtebestimmung im Hofmann'schen Apparat bei 144° (in Xyloldämpfen) :

$g = 0,0933$; $t = 144^\circ$; $h = 734$ mm (16°); $h' = 587$ mm ($l = 66$); $v = 82$ cbcm; $H = 1$.

	Berechnet für $C_8H_{17}Br$	Gefunden
S ($H = 1$)	96,5	95,38.

b) Die Dampfdichte in demselben Apparat bei 180° bestimmt (in Anilindämpfen) :

$g = 0,0933$; $t = 180^\circ$; $h = 732,5$ mm (16°); $h' = 569$ mm ($l = 66$); $v = 85,5$ cbcm.

	Berechnet	Gefunden
S ($H = 1$)	96,5	92,61.

c) Dampfdichtebestimmung in demselben Apparat bei 210° (in Dämpfen von Aethylbenzoat) :

$g = 0,0933$; $t = 210^\circ$; $h = 737,9$ mm (19°); $h' = 554,5$ mm ($l = 66$); $v = 88$ cbcm.

	Berechnet	Gefunden
S ($H = 1$)	96,5	91,49.

d) Dampfdichtebestimmung in demselben Apparat bei 262° (in Dämpfen von Amylbenzoat).

Dieselbe Menge der Substanz gab zum viertenmal zur Dampfdichtebestimmung bei 262° angewendet einen Werth, der weder einer vollkommenen noch einer theilweisen Zersetzung entspricht und nicht constant war nur in Folge der Höhenveränderung der Quecksilbersäule, welche anfangs um eine gewisse Länge fiel und dann wieder stieg. Da es unzweifelhaft schien, daß bei dieser Temperatur bereits eine

Veränderung des untersuchten Körpers stattgefunden hatte, so wurde dessen Dampfdichte noch einmal bei 144° (in Xyloldämpfen) bestimmt, um aus dem erhaltenen Werthe gewisse Folgerungen ziehen und die Veränderung des Bromids bei 262° erklären zu können.

Es wurde für $g = 0,0933$; $t = 144$; $h = 738,2$ mm (16°);
 $h' = 580$ mm ($l = 66$ mm); $v = 83,4$ cbcm

	berechnet für C_8H_7Br	gefunden
S ($H = 1$)	96,5	87,67.

Die erhaltene Dampfdichte zeigt entweder eine theilweise Zersetzung des Bromids, ohne jedoch dessen Verhalten bei 262° zu erklären, oder sie zeigt, daß bei 262° aus Octylbromid ein neuer dichter Körper entstanden ist, der nicht vollkommen in den Dampfzustand überging.

Die Dampfdichte wurde bei 262° noch einmal mit einer frischen Menge der Substanz bestimmt. Das Resultat war dem früheren gleich: die Quecksilbersäule veränderte ihre Höhe und aus dem erhaltenen Zahlenwerthe liefs sich nichts bestimmtes folgern. Es wurde nämlich gefunden für:

$g = 0,06245$; $t = 262$; $h = 741,32$ (0°); $h' = a) 580$ mm,
 b) 590 mm ($l = 66$ mm); $v = a) 83,3$ cbcm, b) $81,6$ cbcm;
 $T = 18^{\circ}$.

S = a) $151,7$, b) $173,59$ ($H = 1$).

Die Erklärung des Verhaltens des Octylbromids bei 262° im luftleeren Raum und weitere diesbezügliche Untersuchungen behalte ich mir auf späterhin vor. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Zahlenwerthe für die Dampfdichte gestatten jedoch die Behauptung, daß die Zersetzung des secundären Octylbromids bei seiner Siedetemperatur (im luftleeren Raum, aber doch bei einer Spannung des Quecksilberdampfes von 11 mm, welcher bei 180° die Zersetzung des Bromids beeinflussen könnte) sehr gering ist. Man muß zugestehen, daß dieser Körper unzersetzt destillirbar ist, da derselbe nach

fünfmaliger Destillation bei 210° noch eine Dampfdichte von 91,49 anstatt 96,5 zeigte.

Aus den angeführten Gründen halte ich also das dargestellte secundäre Octylbromid für ganz rein, und als solches siedet es bei $187,5$ bis $188,5^{\circ}$ (ohne Correction) bei einem Luftdruck von 741 mm (22°) und besitzt es ein spec. Gew. von 1,0989 (22°).

Octylen

wurde bei der Destillation des secundären Octylbromids erhalten; gereinigt siedete es constant bei $122,4^{\circ}$ (ohne Correction) bei 739 mm Luftdruck; es hatte ein spec. Gew. von 0,7222 (22°).

0,1512 g Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,4708 CO_2 und 0,20675 H_2O .

In 100 Th. :

	Berechnet	Gefunden
C_8	85,71	84,92
H_{16}	14,29	15,16
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,08.

Die mittelst des Hofmann'schen Apparats bestimmte Dampfdichte gab 55,19, anstatt 56, des für C_8H_{16} ($\text{H} = 1$) berechneten Werthes; namentlich wurde gefunden für :

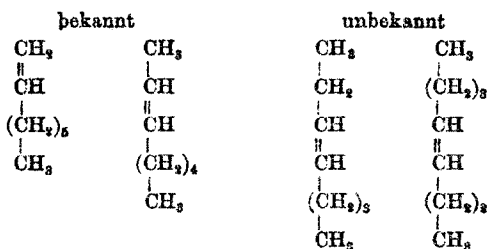
$g = 0,0728$; $t = 180^{\circ}$; $h = 740,8$ mm (0°); $h' = 537,5$ mm ($1 = 77$); $v = 90,2$ cbem; $T = 18^{\circ}$.

Dieses Octylen scheint identisch zu sein mit dem bei der Darstellung des normalen Octyljodids (seinen Siedepunkt giebt Möslinger zu 122 bis 123° und sein spec. Gew. zu 0,7217 [17°] an), oder des normalen Octylbromids entstehenden (dessen Siedetemperatur ich zu 122 bis 123° und spec. Gew. zu 0,7245 [20°] bestimmte) und zwar deshalb, weil das zweite mögliche, aus secundärem Octylalkohol dargestellte Octylen bei 126 bis 128° siedet und ein spec. Gew. von 0,714 hat *).

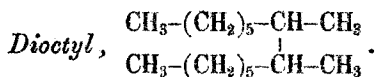
*) Fittig, Grundriss der org. Chemie 1876; Bonis (Jahresber.

Es wäre die hier angewandte also eine viel bequemere Darstellungsweise des Octylens, bei welchem die endständigen Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind, besonders da die Menge des hier entstehenden Octylens bedeutender ist als bei der Darstellung des normalen Octylbromids oder Jodids; sie empfiehlt sich auch wegen des billigen Preises des als Ausgangsmaterial dienenden secundären Octylalkohols.

Der Geruch des dargestellten Octylens ist unangenehm, dem des gewöhnlichen Caprylens ähnlich. Sein Siedepunkt sollte der niedrigste sein von allen Octylenen, deren Molecule nur eine gerade Kette von Kohlenstoffatomen enthalten, wie man aus dem Verhalten anderer homologen Kohlenwasserstoffe schliessen kann. Deren sind vier möglich, es bleiben danach noch zwei unbekannte:



Secundäres Octylbromid zersetzt sich in der Kälte nicht mit alkoholischem Kali; mehrere Stunden damit bei gewöhnlichem Druck gekocht, giebt es Octylen, welches ebenfalls bei 122,4° siedet.



Meine Bemühungen, Decan durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemisch von Aethylbromid und secundärem

für Chemie u. s. w. f. 1851, 445) giebt an, dafs das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den secundären Octylalkohol dargestellte Octylen bei 125° siedet.

Octylbromid auf die bei der Darstellung des normalen Decans erörterte Weise darzustellen, blieben erfolglos, da Natrium auf secundäres Octylbromid erst bei Siedetemperatur einwirkt. Dagegen erhielt ich dabei neben Butan auch Dioctyl als dicke farblose Flüssigkeit, von an eine frisch ausgelöschte Talgkerze erinnerndem Geruch. Mit Schwefelsäure gereinigt, verliert es diesen Geruch, nimmt ihn aber nach längerer Zeit oder nach wiederholter Destillation wieder an; es siedet bei 263 bis 265° und hat ein spec. Gewicht von 0,80011 (18°).

Die Analyse des bei 264° übergehenden Antheils gab folgendes Resultat :

- I. 0,1274 g Substanz im Sauerstoffstrome verbrannt gaben
0,18196 H₂O und 0,3935 CO₂.
II. 0,1645 g Substanz im Sauerstoffstrome verbrannt gaben
0,23675 H₂O und 0,5071 CO₂.

	Berechnet für C ₁₆ H ₃₄	Gefunden	
		I.	II.
C	84,96	84,24	84,07
H	15,04	15,87	15,99
	100,00	100,11	100,06.

Die Dampfdichte im Hofmann'schen Apparat bestimmt gab für :

$g = 0,0421$ g; $t = 180^{\circ}$; $T = 22^{\circ}$; $h = 737,65$ (0°); $h' = 669$ mm
($l = 66$ mm); $v = 67,5$ cbcm.

	Berechnet für C ₁₆ H ₃₄ (H = 1)	Gefunden
S	113	114,3.

Das erhaltene Dioctyl wäre das zweite von bekannter Constitution.

Aus den Beobachtungen, die ich bei der Untersuchung der Erdölkohlenwasserstoffe sammelte, möchte ich besonders eine hervorheben, die für alle von mir untersuchten gesättigten Kohlenwasserstoffe gilt. Aufser vielen anderen, haben diese Kohlenwasserstoffe auch die gemeinsame Eigenschaft.

dafs sie nur einen sehr schwachen, oder, wie ich mich bei dem Diisoamyl und normalen Decan überzeugte, fast gar keinen Geruch haben, wenn sie nämlich mit möglichster Sorgfalt gereinigt wurden. Nur normales Dioctyl konnte ich nicht vom Geruch befreien, da die vorhandene Menge zur Reindarstellung mit Schwefelsäure nicht ausreichte; nachdem aber die übrigen Kohlenwasserstoffe, d. h. die drei aus Erdöl gewonnenen, die beiden Decane und das flüssige Dioctyl zuerst durch Destillation, dann durch Schwefelsäure vollständig gereinigt und endlich über Natrium destillirt wurden, verloren sie so ihren Geruch, dafs man ihn erst nach dem Zerreiben einiger Tropfen auf der Hand bemerken konnte. Diese Thatsache scheint mir insofern von Wichtigkeit zu sein, als alle anderen Kohlenwasserstoffe einen mehr oder minder starken charakteristischen Geruch besitzen. Es fragt sich nun, ob alle gesättigten Kohlenwasserstoffe sich im chemisch reinen Zustand eben so verhalten; diese Eigenschaft würde als äufseres Merkmal diese Kohlenwasserstoffe von den ungesättigten unterscheiden und den Grad der Reinheit der betreffenden Verbindung anzeigen.

Zum Schlufs spreche ich meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Radziszewski, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung ich vorliegende Untersuchung ausgeführt habe, meinen herzlichsten Dank aus.

Ueber die Bestandtheile des galizischen Petroleums;

von *Demselben*.

Wie bekannt, besteht das Petroleum aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Nach mehrfachen Angaben enthält es die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die ungesättigten der