

Man erkennt unschwer, dass die vorliegende Arbeit mehr neue Fragen aufwirft, als sie Antworten auf alte gebracht hat. Ich kann nicht wissen, ob es mir vergönnt sein wird, diese Untersuchung zu Ende zu führen. Einige Fragen liegen jedoch so nahe, dass ich, sobald ich mich wieder im Besitze einer grösseren Menge von Conydrin befinde, zu ihrer Lösung weitere Versuche anstellen werde.

Die auf den vorstehenden Blättern beschriebenen Versuche haben längere Zeit in Anspruch genommen, denn sie sind, obwohl mir Hr. Wilhelm Merck die ganze Menge des in der Coniinfabrication als Nebenproduct auftretenden Conydrins mit der grössten Liberalität zur Verfügung gestellt hatte, gleichwohl, weil das Material ausgegangen war, mehrfach unterbrochen worden. Bei Ausführung der Versuche habe ich mich der ebenso unermüdlichen wie einsichtsvollen Hülfe des Hrn. Dr. Franz Mylius zu erfreuen gehabt, für welche ich ihm, wie für seine Mitwirkung bei so mancher anderen Arbeit, zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin. Seit Uebersiedelung des Hrn. Mylius nach Freiburg ist Hr. Paul Ehestädt an seine Stelle getreten. Auch ihm möchte ich schliesslich für seine thatkräftige und sachkundige Unterstützung bis zur Vollendung der Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

---

### 23. A. Beran: Ueber Paraamidooctylbenzol, Paraamidocaprylbenzol und ein Amidoocetyloluol.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden die primären Amine der aromatischen Reihe mit den eigentlichen Alkoholen dieser Reihe, den Phenolen, und mit Chlorzink erhitzt, so entstehen secundäre Amine, dagegen erhält man bei Anwendung von Alkoholen der Weingeistreihe unter sonst gleichen Umständen, wie dem Bereich des hiesigen Laboratoriums angehörende Versuche darthun, neuerdings primäre, natürlich höher molekulare Amine, also im Kern alkylirte, aromatische Basen.

Ich verweise hier auf die Arbeiten von Calm, Benz, Louis, Pahl, Effront<sup>1)</sup> und Erhardt<sup>2)</sup>, bei denen der Aethyl- bis Amyl-

---

1) Diese Berichte XV, 1642, 1646; XVI, 105; XVII, 1232; XVII, 2317.

2) Inaugural-Dissertation, Zürich 1882.

alkohol auf Chlorzink-Anilin, zum Theil auch auf Chlorzink-*o*-Toluidin einwirken gelassen wurde. Das Anilin lieferte durchweg Paraderivate, wogegen bei der Wechselwirkung des Chlorzink-*o*-Toluidins, wenigstens mit dem Isobutylalkohol, eine mit Bezug auf das Amid in der Orthostellung isobutylirte Base entstand.

Ueber die Reaktionsweise höher molekularer einwerthiger Fettalkohole als der Amylalkohol (Pentylalkohol) mit primären aromatischen Aminen, sind noch keine Erfahrungen gesammelt worden.

Hr. Prof. V. Merz hat mich veranlasst, das Verhalten des Octyl- und Caprylalkohols zum Anilin- und *o*-Toluidin in Gegenwart von Chlorzink festzustellen.

Ich lasse das Ergebniss meiner Versuche folgen.

Paraamidooctylbenzol (*p*-Phenoctylamin),  
 $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

Behufs Darstellung dieser Verbindung wurden je 7 g normaler Octylalkohol und 25 g Chlorzink-Anilin (2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Chlorzink) etwa 8 Stunden auf 270—280° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ziemlich bedeutender Druck. Das ausströmende Gas roch angenehm und brannte mit leuchtender Flamme.

Der Röhreninhalt bestand aus einer erstarrten Schmelze von bräunlichgelber Farbe und theilweise krystallinischem Gefüge. Derselbe wurde in verdünnter warmer Salzsäure aufgenommen, wobei sich beträchtliche Quantitäten eines dunkelbraunen, aufschwimmenden Oeles abschieden, und sodann mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, bis das zunächst ausgefällte Zinkhydroxyd sich wieder gelöst hatte.

Nach dem Erkalten wurde die gesammte Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, der Aether abdestillirt und das zurückgebliebene Oel der fraktionirten Destillation unterworfen.

Bei etwa 150° trat regelmässiges Sieden ein. Von 170—220° ging eine klare, ölige Flüssigkeit über. Dieselbe bestand der Hauptsache nach aus Anilin, welchem, wie schon der charakteristische Geruch bewies, etwas unveränderter Octylalkohol beigemischt war.

Von 220° an stieg das Thermometer rasch auf 300° und dann destillirten reichliche Quantitäten eines beinahe farb- und geruchlosen Oeles, während die Temperatur sich langsam, aber stetig, schliesslich auf 320° erhöhte. In diesem Zeitpunkt entwickelten sich schwere gelbe, durchdringend riechende Dämpfe, wesshalb die Destillation unterbrochen wurde. Der geringe Rückstand im Siedekolben bildete eine schwarzbraune, zähe, theerige Masse.

Ich habe das bei 300—320° aufgefangene Oel unter tüchtigem Umrühren in kalte, stark verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei es sich in einen festen, fettig anzufühlenden, gelblichen Körper verwandelte. Derselbe wurde abfiltrirt, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf in viel heissem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirte ein schwefelsaures Salz in grossen, biegsamen Blättern von lebhaftem Seidenglanz.

Uebrigens ist es nicht einmal nothwendig, das rohe Salz umzukrystallisiren, welche Operation wegen dessen nur geringer Löslichkeit viele Umstände macht; man erhält ein ausreichend reines Produkt auch dann, wenn man den Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser längere Zeit mit wenig Alkohol kocht, hieraus das ungelöst gebliebene weisse, krystallinische Pulver auf ein Filter bringt und so lange mit warmem Alkohol wäscht, als die ablaufende Flüssigkeit noch gefärbt erscheint.

Aus dem gereinigten Sulfate erhielt ich die freie Base beim Erwärmen mit mässig verdünnter Natronlauge als ein aufschwimmendes, nahezu farbloses Oel und wurde dieses noch durch Destillation gereinigt.

Die Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche der Formel eines Amidoocetylbenzols entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.95	81.82 pCt.
Wasserstoff	11.22	11.22 »

Das Amidoocetylbenzol siedet bei 310—311° (corr.), ist, frisch destillirt, farb- und geruchlos, zeigt jedoch die Eigenschaft der meisten aromatischen Amine, sich an der Luft allmählich dunkel zu färben. Bei niedriger Temperatur (fast sofort beim Abkühlen mit Eis oder Schnee) erstarrt die octylirte Base zu grossen, farblosen Blättern, die bei 19.5° schmelzen. Sie ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Wie die leicht und intensiv eintretende Pseudocyanürreaktion bestätigte, war in der That ein primäres aromatisches Amin erhalten worden.

#### Salze des Amidoocetylbenzols.

Diese Base bildet mit verschiedenen Säuren, so mit Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure, leicht krystallisirbare, wohl charakterisirte Salze.

#### Hydrochlorat, $(C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)HCl$ .

Man stellt dieses Salz vortheilhaft so dar, dass man Amidoocetylbenzol mit verdünnter und nur wenig überschüssiger Salzsäure ver-

mischt, weil ein starker Säureüberschuss die Löslichkeit der Verbindung bedeutend erhöht.

Das Hydrochlorat scheidet sich unter erwähnten Verhältnissen körnig-krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist leicht rein erhalten.

#### Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	14.68	14.45 pCt.

Das salzsaure Amidoocetylbenzol krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen, farblosen, biegsamen Blättern, aus heissem Wasser in feinen, verfilzten Nadelchen. In Aether ist es sehr leicht löslich.

Versetzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Amidoocetylbenzol mit Platinchlorid, so fällt das entsprechende Platindoppelsalz als schweres, gelbes Pulver nieder. Dasselbe ist wenig beständig und verändert sich in Gegenwart von Wasser oder Alkohol unter Dunkelfärbung schon bei gelindem Erwärmen.

#### Sulfat, $(C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ .

Diese Verbindung wird beim Eintropfen der Base in verdünnte Schwefelsäure als ein körnig krystallinischer Körper erhalten und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

#### Schwefelsäurebestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	19.29	18.91 pCt.

Das schwefelsaure Amidoocetylbenzol bildet grosse, weisse, seidenglänzende Blätter, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind und sogar in heissem Wasser nur sehr wenig sich lösen. Auch von Aether und Ligroin wird das Salz kaum mehr denn in Spuren aufgenommen.

#### Oxalat, $(C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 H_2C_2O_4$ .

Wird Amidoocetylbenzol mit verdünnter Oxalsäurelösung zusammengebracht, so geht es in eine weisse, krystallinische Substanz über, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

#### Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.00	71.78 pCt.
Wasserstoff	9.60	9.89

Das oxalsaure Salz bildet weisse, glänzende, biegsame Blätter. In kaltem Wasser löst es sich nur schwer, in heissem dagegen ziemlich leicht, ebenso in Alkohol und Aether.

Formylphenoctylamin (Formylamidooctylbenzol),  
 $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ .

Amidooctylbenzol und concentrirte Ameisensäure (Volumgew. 1.22) wirken unter starker Erwärmung auf einander ein. Ich habe die Mischung mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt; sie erstarrte nach dem Erkalten zu einer gelblichen blätterigen Masse. Dieselbe wurde durch wiederholtes Umschmelzen in wenig heissem Wasser von der überschüssigen Ameisensäure befreit und hierauf aus Weingeist umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.25	77.53 pCt.
Wasserstoff	9.87	9.70 »

Das Formylphenoctylamin bildet grosse, weisse, glänzende Blätter, die bei 56° C. schmelzen. In warmem Wasser ist es kaum, in warmem Alkohol und Aether leicht löslich.

Acetylphenoctylamin,  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ .

Das Amidooctylbenzol erhitzt sich stark beim Vermischen mit Essigsäureanhydrid. Durch ein- bis zweistündiges Erwärmen im Wasserbade wurde die Reaction beendet und lag nun ein dunkelrothbraunes Oel vor, das beim Erkalten in eine feste, blätterig krystallinische Masse überging. Ich digerirte diese mit verdünnter Sodaauslösung und wusch sie dann mit reinem Wasser aus. Hierauf löste ich die Masse in heissem Alkohol, versetzte die Lösung mit heissem Wasser bis zur erfolgten bleibenden Trübung und schliesslich tropfenweise wieder mit Alkohol, bis die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hatte. Beim Erkalten krystallisirte die Acetylverbindung in grossen, farblosen Blättern oder Tafeln.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.73	77.49 pCt.
Wasserstoff	10.12	10.43 »

Das Acetylphenoctylamin schmilzt bei 93°. Von Wasser wird es selbst bei anhaltendem Kochen nicht in merklichen Quantitäten aufgenommen. In Alkohol, Aether und Ligroïn löst es sich, besonders in der Wärme, mit grosser Leichtigkeit.

Benzoylphenoctylamin,  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ .

Beim Vermischen von Amidooctylbenzol mit Benzoylchlorid (im Ueberschuss genommen) beobachtet man bedeutende Temperaturerhöhung, Chlorwasserstoff entwickelt sich in grosser Menge und die

Mischung erstarrt bald krystallinisch. Behufs Durchführung der Reaction ist so lange auf dem Wasserbade erwärmt worden, als noch Salzsäuregas entwich. Hierauf habe ich das Reaktionsprodukt mit verdünnter Sodalösung digerirt und schliesslich mit heissem Wasser wiederholt ausgezogen.

Ich erhielt auf diese Weise eine gelblich gefärbte, krystallinische Substanz, die sich aus heissem Alkohol leicht rein krystallisiren liess.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.55	81.49 pCt.
Wasserstoff	8.74	9.00 »

Das Benzoylphenoctylamin bildet grosse, weisse, glänzende Blätter, die bei 117° schmelzen. Es ist auch in heissem Wasser unlöslich, in warmem Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Von wässriger Natronlauge wird es selbst bei andauerndem Erhitzen nicht angegriffen.

Um die Stellung des Octyls zum Amid im Molekül des octyilirten Anilins zu ermitteln, habe ich die Amidogruppe, unter intermediärer Bereitung von Diazosalz, durch Jod ersetzt, und aus dem so dargestellten Jodoctylbenzol durch Oxydation eine Jodbenzoësäure, also eine Substanz von bekannter Constitution, zu erhalten versucht.

5 g Amidoctylbenzol wurden mit der doppelt molekularen Menge Salzsäure vermischt, die Lösung stark verdünnt, auf 0° abgekühlt und sodann nach und nach mit Natriumnitrit (1 Mol.), gleichfalls in verdünnter Lösung, versetzt. Die Flüssigkeit habe ich, um des vollständigen Ueberganges der Aminbase in Diazosubstanz sicher sein zu können, einige Zeit sich selbst überlassen und dann erst überschüssige Jodwasserstoffsäure zugefügt, worauf eine reichliche Entwicklung von Stickstoff, zudem Trübung und nach einigem Schütteln auch Ausscheidung eines dunklen, schweren Oeles stattfand.

Durch Erwärmen, wobei neuerdings heftige Gasentwicklung sich einstellte, wurde die Reaction zu Ende geführt und dann der entstandene Jodkohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben.

Im Destillat befindliches freies Jod (geringe Mengen) habe ich durch ein paar Tropfen Natronlauge beseitigt, hierauf das Oel mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des letzteren destillirt.

Das auf diese Weise gewonnene



bildet ein specifisch schweres, gelbliches Oel von schwach aromatischem Geruch, welches bei 318—320° siedete und in einer Kältemischung nicht erstarrte.

## Jodbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Jod	40.19	40.29 pCt.

Dass dem Körper thatsächlich die Parastellung zukommt, beweist seine Oxydation zu Parajodbenzoësäure.

Behufs der Oxydation setzte ich zur Lösung von 3 g Jodoctylbenzol in ziemlich viel Eisessig in kleinen Portionen annähernd das fünffache Gewicht an Chromsäure. Nach etwa zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war der Oxydationsprozess beendet.

Beim Eingiessen der dunkelgrün gefärbten Lösung in Wasser schied sich ein weisser, käsiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, dann sublimirt.

Das Sublimat bestand aus grossen farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, welche alle Eigenschaften der Parajodbenzoësäure zeigten. Die durch nochmalige Sublimation gereinigte Säure schmolz bei 266<sup>0</sup> 1).

Um die Identität meiner Säure mit Parajodbenzoësäure noch sicherer darzuthun, habe ich sie in Holzgeist gelöst und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff ihren Methyläther dargestellt. Dieser krystallisirte aus der concentrirten Lösung in feinen Nadelchen, welche ganz so, wie Schmidt und Schulz für den Parajodbenzoësäure-Methyläther angeben, bei 114<sup>0</sup> schmelzen, auch den charakteristischen angenehmen Geruch besitzen und unverändert sublimiren.

Das Oxydationsprodukt des Jodoctylbenzols ist also sicher Parajodbenzoësäure und steht somit fest, dass dieser Jodkohlenwasserstoff

1) Der Schmelzpunkt der Parajodbenzoësäure wird von verschiedenen Forschern sehr abweichend angegeben. So fanden Glassner (diese Berichte VIII, 562) denselben bei 251<sup>0</sup> C., Schmidt und Schulz (Ann Chem. Pharm. 207, 333) bei 256<sup>0</sup> C., Michael und Norton bei 263<sup>0</sup> C., Richter (diese Berichte IV, 554) bei 267<sup>0</sup>.

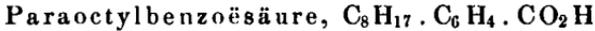
Meine diesbezüglichen Erfahrungen sind folgende: Die rohe Parajodbenzoësäure, wie sie durch Oxydation eines Jodkohlenwasserstoffes erhalten wird, lässt sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht vollkommen reinigen. Sie enthält stets Spuren von freiem Jod beigemischt, welche ihren Schmelzpunkt herunterdrücken und bedingen, dass sie sich oft schon 40—50<sup>0</sup> unterhalb desselben dunkel färbt.

Am besten gelingt die Reinigung der rohen Säure durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern.

Man beobachtet beim Erwärmen der Säure die Bildung von etwas Joddampf. Hat diese aufgehört, so lässt man das Jod durch Abheben des oberen Glases entweichen, vertreibt die letzten Spuren durch gelindes Blasen, bedeckt mit einem anderen Uhrglas und erwärmt nun etwas stärker, wobei die Säure in farblosen Blättern sublimirt. Derartig gereinigte Parajodbenzoësäure schmilzt stets constant bei 265—266<sup>0</sup>, auch nimmt sie erst bei beginnendem Schmelzen eine dunkle Farbe an.

und daher auch das Ausgangsmaterial da 1, mein Amidoctylbenzol (Phenoctylamin), den Paraverbindungen 2 gehören.

Da eine ziemliche Menge Amidoctylbenzol übrig geblieben war, so habe ich diese Gelegenheit benutzt, um die Ueberführung des Amins in die entsprechende Carboxylverbindung, also die



zu versuchen.

Ich hielt mich dabei an das vor nicht langer Zeit von K. Gasiorowski und V. Merz <sup>1)</sup> mitgetheilte Verfahren, wonach man zunächst das Formylderivat der aromatischen Base bereitet und dieses mit Zinkstaub destillirt; hierbei entsteht das korrespondirende Pseudonitril, dann Nitril und aus diesem wird, wie sonst üblich, die gewünschte Carbonsäure dargestellt.

Durchaus trockenes Formylphenoctylamin wurde fein gepulvert, mit dem fünffachen Gewicht Zinkstaub vermischt, in ein an beiden Enden offenes Glasrohr gebracht und nun im Verbrennungsofen, langsam von vorne nach hinten fortschreitend, unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff, mässig erhitzt.

Zuerst machte sich ein an Methylamin erinnernder Geruch bemerkbar, dann schäumte die Masse im Rohr heftig auf und zugleich traten schwere Dämpfe auf, die sich in der Vorlage zu einem gelben Oel verdichteten. Dasselbe besass einen ekelerregenden, penetranten Geruch, welcher auffallend an den der Blattwanzen erinnerte.

Gasiorowski und Merz haben bei ihren Versuchen gefunden, dass nicht alle Formylverbindung in Nitril übergeht, sondern ein Theil derselben unter Regressivbildung der Aminbase zersetzt wird. Diese Beobachtung kann ich für den vorliegenden Fall nur bestätigen.

Um nun das Octylbenzonitril von mitentstandenen Amidoctylbenzol zu trennen, benutzt man am besten die Unlöslichkeit des Sulfates der octylirten Base in Aether. Das Oel wurde mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei sich das Sulfat als ein gelblicher, fester Körper ausschied, und die ganze Masse erschöpfend mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung habe ich mit Chlorcalcium entwässert, den Aether verjagt und das zurückgebliebene Oel destillirt.

Dasselbe siedete bei 300—320° C., der Hauptmasse nach bei 312° (uncorr.). Wiewohl auf eine nähere Untersuchung dieser Substanz nicht eingegangen wurde, beweist doch ihre nachfolgend mitgetheilte Umwandlung in Octylbenzoësäure zweifellos, dass Octylbenzonitril vorlag.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 73.

Ich erhitzte das Nitril mit Weingeist und überschüssigem Aetzkali unter Verschluss durch 8—10 Stunden auf 180—190°. Beim Oeffnen der Röhren war kein Druck vorhanden. Der Röhreninhalt roch stark nach Ammoniak. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol verjagt und hierauf der feste, gelbliche Rückstand mit Ligroin gewaschen, um etwaiges unverändertes Nitril zu entfernen. Die zurückgebliebene Substanz habe ich in Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei sich eine Säure in bräunlich gefärbten Flocken ausschied. Zur Reinigung wurde dieselbe aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$	Gefunden
Kohlenstoff 76.92	77.05 pCt.
Wasserstoff 9.40	9.47 »

Die Paraoctylbenzoësäure ist auch in heissem Wasser nur sehr wenig löslich. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Blättchen, aus kaltem Alkohol, beim langsamen Abdunsten desselben, in zarten Nadelchen. Sie schmilzt bei 139° C.

Octylbenzoësaures Silber  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Ag$ .

Octylbenzoësäure wurde in wässerigem Ammoniak gelöst und der Ueberschuss an diesem durch Erwärmen auf dem Wasserbade und Stehenlassen über Schwefelsäure entfernt. Auf Zusatz von Silbernitratlösung schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, der, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100°, ein zartes, weisses, ziemlich lichtbeständiges Pulver bildete.

Silberbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Silber	31.67	31.55 pCt.

Paraamidocaprylbenzol (*p*-Phencaprylamin)



Aehnlich wie Octylalkohol, obschon nicht in demselben Betrage, reagirt mit dem Chlorzink-Anilin auch der Caprylalkohol. (Der angewandte Alkohol, Kahlbaum'sches Präparat, siedete beinahe rückstandlos bei 178—180°.)

Ich nahm auf 7 g Caprylalkohol 25 g Chlorzink-Anilin und erhitzte ungefähr acht Stunden auf 280°. Druck war nicht entstanden. Der Röhreninhalt bestand aus einer dunkelgrünbraunen, theilweise krystallinischen, durchdringend riechenden Masse von fettigem Anfühlen. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt; sie löste sich darin unter Ausscheidung von viel aufschwimmendem, dunklem Oel,

worauf ich Ammoniak zusetzte, bis sich der entstandene Zinkhydroxydniederschlag wieder gelöst hatte.

Die gesammte ölige Ausscheidung habe ich mit Aether extrahirt, vom Aether auf dem Wasserbade befreit und hierauf fraktionirt destillirt.

Bei 120—130° ging nur wenig von einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit über (Octylen?), sodann folgte von 170—230° eine beträchtliche Menge Oel, das sich als ein Gemenge von unverändertem Caprylalkohol und Anilin erwies. Hierauf stieg das Thermometer rasch auf 280°; es destillirt ein farbloses Oel, welches sich an der Luft bald gelb färbte. Die Temperatur stieg schliesslich bis auf 310° C. Nun trat offenbar Zersetzung ein und füllte sich der Siedekolben mit schweren gelben Dämpfen von stechendem Geruch, wesshalb die Destillation unterbrochen wurde. Der geringe Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer dunklen, pechähnlichen Masse.

Um aus dem Destillat die neue Caprylbase abzuscheiden, wird am Besten ihr oxalsaures Salz dargestellt.

Man vermischt das Oel vom Siedepunkt 280—300° mit verdünnter Oxalsäurelösung, wobei es in eine gelbe, sich fettig anfühlende Substanz übergeht. Ich habe diese Substanz mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen, dann mit Wasser gekocht, in dem sie zum Theil sich löste; anderseits erschien in beträchtlicher Menge ein aufschwimmendes Oel (wahrscheinlich secundäres Amin), welches sich jedoch von der wässrigen Lösung mittelst eines befeuchteten, doppelten Filters, auf dem es vollständig zurückblieb, leicht trennen liess.

Das Filtrat setzte beim Erkalten die Oxalsäureverbindung der caprylirten Base ab als ein weisses, krystallinisches Pulver, das durch anhaltendes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, Ausschütteln des hierbei gebildeten Oels mit Aether, Verflüchtigung des Aethers und Destillation des Aetherrückstaudes, auf die freie Base verarbeitet wurde.

Derartig bereitetes Amidocaprylbenzol gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.95	81.42 pCt.
Wasserstoff	11.22	10.98 »

Das Amidocaprylbenzol ist eine farb- und geruchlose, öartige Flüssigkeit, welche bei 290—292° (corr.) siedet und bei — 20° C. noch nicht erstarrt. Längere Zeit aufbewahrt, färbt es sich dunkel. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erwärmt, liefert es sehr deutlich die Caprylaminreaktion.

Die Ausbeute an reinem Amidocaprylbenzol war relativ sehr gering; sie betrug im günstigsten Falle 15 pCt. des angewendeten Ca-

prylalkohols. Verschiedene Versuche, dieselbe durch Einhaltung anderer Gewichtsverhältnisse, sowie längeres Erhitzen zu erhöhen, ergaben keine befriedigenden Resultate.

### Salze des Amidocaprylbenzols.

Die Salze dieser Base unterscheiden sich von denen des Amidooctylbenzols durch grössere Löslichkeit in Wasser und Weingeist, sowie durch geringeres Krystallisationsvermögen.

#### Oxalat, $(C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 H_2C_2O_4$ .

Das oxalsaure Salz wurde durch Schütteln der freien Base mit Oxalsäurelösung, wobei es als ein körnig krystallinischer Körper auftritt, dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Starker Säureüberschuss ist zu vermeiden, da er die Löslichkeit des Salzes bedeutend erhöht.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.00	71.76 pCt.
Wasserstoff	9.60	9.65 »

Das oxalsaure Amidocaprylbenzol bildet ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich. Aus seiner alkoholischen Lösung scheidet es sich bei langsamem Verdunsten in Form kleiner, glänzender Blättchen ab.

### Sulfat.

Wie die Verbindung des Amidocaprylbenzols mit Oxalsäure ist auch diejenige mit Schwefelsäure in kaltem Wasser nur sehr wenig, in kochendem aber reichlich löslich und wird sie von dieser Lösung beim Erkalten als zartes, weisses Krystallmehl abgesetzt.

Die Darstellung von festem, krystallisirtem Acetylphencaprylamin hat mir bis jetzt weder bei der Einwirkung von Acetylchlorid noch auch von Essigsäureanhydrid auf die caprylirte Base gelingen wollen. Dagegen bildet diese Base ein wohl charakterisirtes

#### Benzoylphencaprylamin, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ .

Amidocaprylbenzol und Benzoylchlorid (im Ueberschuss genommen) wirken unter starker Erhitzung und lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung sofort auf einander ein.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbade, bis kein Salzsäuregas mehr entwich, wurde die Reaktion vollständig gemacht und als Endproduct eine gelbliche, wachsartige Masse erhalten.

Ich habe diese Masse mit verdünnter Sodalösung, dann wiederholt mit Wasser ausgekocht und endlich aus warmem Alkohol umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.55	81.34 pCt.
Wasserstoff	8.74	9.09 »

Das Benzoylphencaprylamin bildet feine, weisse, verfilzte Nadelchen, die bei 109° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether und Ligroin in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht löslich. Selbst bei anhaltendem Kochen mit verdünnter wässriger Natronlauge wird es nicht zersetzt.

Um die Stellung der Caprylgruppe zum Amid am Benzolkern des Amidocaprylbenzols zu ermitteln, verfuhr ich nicht anders als früher mit dem Amidooctylbenzol.

Die Ueberführung des Amidocaprylbenzols in das entsprechende Diazochlorid und die Umwandlung des letzteren in den Jodkohlenwasserstoff ging glatt von statten. Ich erhielt als Endproduct eine gelbe, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, specifisch schwerer als Wasser. Der Siedepunkt derselben liegt bei 304—305° (uncorr.); sie destillirt mit Wasserdämpfen über, wenn auch schwierig. In Alkohol ist das Oel nur schwer, in Aether und Eisessig mit grosser Leichtigkeit löslich.

Von einer Jodbestimmung habe ich abgesehen; doch ist, wie aus Nachstehendem ersichtlich, wohl kein Zweifel vorhanden, dass dieser Körper **Parajodcaprylbenzol** war.

In überschüssigem Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydirt, gab nämlich der Jodkohlenwasserstoff Parajodbenzoësäure vom Schmelzpunkt 265°, welche auch durch ihre Krystallform, durch das Sublimationsvermögen, sowie durch ihren charakteristischen Methyläther (Schmelzpunkt 114°) mit voller Bestimmtheit nachgewiesen wurde.

Hiernach muss also meine caprylirte Base gleichfalls den Paraverbindungen zugezählt und als das **Paramidocaprylbenzol** (Paraphencaprylamin) bezeichnet werden.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Octylalkohol und Caprylalkohol.

Wie Benz gefunden hat, ist das von ihm durch die Einwirkung von Weingeist auf Chlorzink-Anilin erhaltene Amidoäthylbenzol einerlei mit der Base, welche nach A. W. Hofmann bei anhaltendem Erhitzen des salzsauren Aethylanilins entsteht.

Ebenso stimmt das von E. Louis aus Isobutylalkohol und Anilin mit Chlorzink dargestellte Amidoisobutylbenzol durchaus überein mit der von Studer<sup>1)</sup> aus salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol gewonnenen Base. In allen Fällen hat man es mit Paraverbindungen zu thun.

Unter den hier erwähnten Umständen war zu vermuthen, dass auch bei der Wechselwirkung von salzsaurem Anilin mit Octyl- und Caprylalkohol keine andern primären Basen als das in Vorgehendem beschriebene Amidooctyl- und Amidocaprylbenzol entstehen würden.

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

#### A. Octylalkohol und salzsaures Anilin.

Ich erhitzte je 10 g salzsaures Anilin und Octylalkohol unter Verschluss durch ca. acht Stunden auf 200°, dann erst eine gleiche Zeit auf 280—290° C.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt bestand aus zwei Partien; einer festen, weissen, blättrigen Krystallmasse und einer bräunlichen, schwach fluorescirenden Oelschicht.

Ich habe ohne Weiteres die gesammte Reaktionsmasse mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, wobei sich viel dunkles Oel aufschwimmend abschied, welches in Aether aufgenommen und nach Verjagung desselben fraktionirt destillirt wurde.

Das Kochen begann um etwa 150° und ging zunächst bei langsamem Steigen des Thermometers bis 240° eine farblose, im Wesentlichen aus Anilin und unverändertem Octylalkohol bestehende Flüssigkeit über. Von 240° an hob sich das Thermometer rasch auf 300° und es begann ein farb- und geruchloses Oel zu destilliren. Bei 320° stellten sich schwere gelbe Dämpfe ein, wesshalb die Destillation unterbrochen wurde. Im Fraktionirkolben hinterblieb eine geringe Menge dunklen Oeles, das beim Erkalten zu einer pechähnlichen Masse erstarrte.

Die Fraktion von 300—320° wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure vermischt; hierbei entstand ein gelblicher, fettiger Körper. Ich habe denselben durch längeres Auskochen, dann wiederholtes Waschen mit Weingeist von anhaftendem Oel vollständig befreit, so als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten und dieses durch anhaltendes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zerlegt.

Die abgeschiedene Base bildete ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel; sie siedete von 310—311° und erstarrte, in Eis gestellt,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 234.

fast sofort zu grossen, farblosen Blättern, welche bei 19—20° schmolzen. Die Pseudocyanürreaktion wurde sehr schön erhalten.

Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ferner eine, in feinen Blättchen oder Nadelchen krystallisirende Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 93°.

Durch diese Ergebnisse steht fest, dass die erhaltene Base hauptsächlich **Paraamidooctylbenzol** ist.

Zur Darstellung der Parabase lässt sich übrigens das Verfahren mit salzsaurem Anilin nicht empfehlen, da die Ausbeute erheblich geringer war als bei der Anwendung von Chlorzink-Anilin. Sie betrug etwa 15—20 pCt. vom Gewicht des in Arbeit genommenen Octylalkohols.

### B. Caprylalkohol und salzsaures Anilin.

10 g Caprylalkohol wurden mit 10 g salzsaurem Anilin sechs Stunden auf 200°, dann acht Stunden auf 290° C. erhitzt.

Druck in den Röhren gleich null. Der Röhreninhalt, eine dunkelbraune, von Oel durchtränkte Krystallmasse, wurde mit wässrigem Ammoniak versetzt, das aufschwimmende Oel gesondert und der fraktionirten Destillation unterworfen.

Das Sieden begann etwa bei 150°. Von 170—230° destillirte in der Hauptsache ein Gemenge von Anilin und Caprylalkohol.

Von 230° stieg das Thermometer rasch auf etwa 275° und von da bis 300° C. ging ein klares, geruchloses Oel über. Bei 300° habe ich die Destillation unterbrochen. Im Siedekolbeu hinterblieben geringe Mengen einer dunklen, pechartigen Masse.

Das bei 270—300° destillirte Oel verwandelte sich beim Schütteln mit Oxalsäurelösung in eine gelbe, klumpige, noch von Oel durchsetzte Masse, welche mit etwas kaltem Wasser gewaschen und sodann in heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten fiel aus dieser Lösung ein oxalsaures Salz als zartes, weisses Krystallmehl nieder.

Die aus dem Salz mit Natronlauge abgeschiedene Base bildete ein farbloses Oel, welches bei 290—292° (corr.) siedete und bei —20° C. noch nicht erstarrte. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge gab sie die Carbylaminreaktion.

Das Benzoylderivat der Base (mittelst Chlorbenzoyl dargestellt) krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen und schmilzt bei 109°.

Alle diese Eigenschaften beweisen, dass die untersuchte Substanz mit dem **Paraamidocaprylbenzol** identisch ist.

Die Ausbeute an diesem Amin war übrigens eine sehr geringe, sie betrug kaum 10 pCt. vom Gewicht des verwendeten Caprylalkohols.

Im Anschluss an die Versuche mit dem Chlorzinkanilin und Octyl- sowie Caprylalkohol, habe ich das Verhalten des ersteren Alkohols auch zu Chlorzink-*o*-Toluidin ermittelt und hierbei ein

Amidooctyltoluol (Tolooctylamin),  $C_8H_{17} \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

erhalten.

Ich erhitze je 30 g Chlorzink-*o*-Toluidin mit 8 g normalem Octylalkohol 7—8 Stunden auf 280°.

Die Versuchsröhren öffneten sich unter bedeutendem Druck, wobei ein angenehm riechendes und mit leuchtender Flamme brennbares Gas entwich.

Der Röhreninhalt bestand aus einer offenbar in Fluss gewesenen bräunlichgelben, trockenen Masse von theilweise krystallinischem Gefüge und roch noch schwach nach Octylalkohol.

Ich wandte bei Verarbeitung dieser Masse dasselbe Verfahren an wie bei der Darstellung des Amidooctylbenzols (Erscheinungen ungefähr gleich) und erhielt so, nach der Behandlung mit Salzsäure, dem Uebersättigen mit Ammoniak, sowie Ausziehen mit Aether, ein dunkles Oel, das der abgestuften Destillation unterworfen wurde.

Bei 120—140° gingen geringe Quantitäten eines leichten, angenehm aromatisch riechenden Liquidums über, sodann zwischen 180 bis 230° relativ bedeutende Mengen einer farblosen, öligen Flüssigkeit. Dieselbe bestand, wie die nähere Untersuchung zeigte, der Hauptmasse nach aus Orthotoluidin mit etwas unverändertem Octylalkohol.

Von 230° stieg das Thermometer rasch auf 310° C. und nun destillirten grössere Mengen eines farb- und geruchlosen Oeles. Bei 320° war der grösste Theil der Flüssigkeit übergegangen. Der Fraktionirkolben füllte sich mit schweren, gelben Dämpfen und die Destillation wurde unterbrochen.

Der geringe dickflüssige Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer dunklen, harzigen Masse.

Behufs Sonderung der octylirten Base wurde die Fraktion von 310—320° in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und tüchtig damit zerrührt, wobei sich ein gelblich gefärbter, krystallinischer Körper ausschied. Diesen habe ich mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann in mässig verdünntem, heissem Weingeist gelöst, aus dem es sich beim Erkalten als schweres, weisses Krystallpulver ausschied. Die Mutterlauge davon setzte bei längerem Stehen eine weitere kleinere Partie derselben Verbindung ab, jedoch in Form weisser, glänzender Blättchen.

Aus dem reinen Sulfate wurde die Base durch längeres Erwärmen mit Ammoniak abgeschieden und die Zersetzung durch häufiges Umschütteln beschleunigt. Das Schütteln ist unumgänglich nothwendig,

da andernfalls ein Theil des Salzes von dem sich ausscheidenden Oele umhüllt und so der Reaktion entzogen wird.

Die ölige Base habe ich unter Anwendung von Aether gesondert und schliesslich noch destillirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	82.19	82.11 pCt.
Wasserstoff	11.41	11.53 »

Das Amidooctyltoluol ist ein auf Wasser schwimmendes, geruchloses und im frisch destillirten Zustande auch farbloses Oel. Es siedet bei 324—326°, wolle aber selbst bei starker Abkühlung nicht erstarren; so blieb es bei  $-20^{\circ}$  noch vollkommen flüssig.

Die Carbylaminreaktion wurde in vorzüglicher Weise erhalten.

Die Ausbeute an reiner Base betrug 45—50 pCt. vom Gewicht des angewandten Octylalkohols.

#### Salze des Amidooctyltoluols.

Diese Salze sind in der Regel gut charakterisirte und schön krystallisirende Substanzen.

#### Hydrochlorat, $(C_8H_{17} \cdot C_7H_6 \cdot NH_2) \cdot HCl$ .

Wurde durch Vermischen der Base mit Salzsäure bereitet und aus verdünntem, warmem Weingeist krystallisirt erhalten.

#### Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	13.88	13.89 pCt.

Das salzsaure Salz bildet lange, dünne, farblose Nadeln. In warmem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Durch Platinchlorid entsteht in der wässrigen Lösung des Salzes ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen dunkel färbt und zersetzt.

#### Sulfat, $(C_8H_{17} \cdot C_7H_6 \cdot NH_2)_2 H_2SO_4$ .

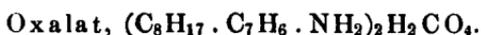
Das beim Vermischen der Base mit verdünnter Schwefelsäure sich krystallinisch ausscheidende Salz wird am besten aus Weingeist reinkrystallisirt.

#### Schwefelsäurebestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	18.29	17.82 pCt.

Das schwefelsaure Amidooctyltoluol bildet glänzende, weisse Blättchen. Aus heisser, konzentrirter, weingeistiger Lösung erhält man es als zartes, weisses Krystallmehl. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr

schwer, in verdünntem warmem Weingeist ziemlich leicht löslich, in Aether beinahe unlöslich.



Auch diese Verbindung wird zweckmässig aus warmem Weingeist um- und reinkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.73	72.54 pCt.
Wasserstoff	9.85	9.68 »

Das oxalsaure Amidooctyltoluol krystallisirt in grossen, weissen, glänzenden Blättern, die in heissem Wasser, in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich sind.



Amidooctyltoluol und Essigsäureanhydrid (im Ueberschuss) reagieren unter lebhafter Wärmeentwicklung. Die noch einige Zeit auf dem Wasserbade gehaltene Mischung, eine dunkelbraune Flüssigkeit, erstarrte beim Erkalten zu einer Menge feiner Nadeln.

Ich habe die Acetylverbindung in der beim Acetylphenooctylamin beschriebenen Weise gereinigt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	78.16	78.38 pCt.
Wasserstoff	10.34	10.22 »

Das Acetyltolooctylamin bildet feine, weisse, verfilzte Nadelchen, die bei 81° C. schmelzen. Es ist in warmem Alkohol und Aether mit Leichtigkeit löslich.



Bei der Bereitung dieser Substanz benutzte ich Benzoylchlorid und verfuhr im Uebrigen wie bei der Darstellung des benzoylirten Amidooctyl- und Amidocaprylbenzols; schliesslich wurde das Benzoylderivat aus Weingeist umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.86	81.39 pCt.
Wasserstoff	8.98	9.10 »

Das Benzoyltolooctylamin bildet grosse, weisse, glänzende Blätter, die bei 117° schmelzen. Es ist in warmem Alkohol leicht, in Aether etwas schwieriger löslich.

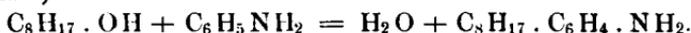
Die relative Stellung des Octyls am Kern des Amidooctyltoluols zu ermitteln, ist bislang noch nicht gelungen.

Ich habe aus der obigen Base nach üblichem Verfahren den ihr entsprechenden Jodkohlenwasserstoff (schwach aromatisch riechendes, nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtiges Oel) dargestellt und ihn durch Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure in eine Jodphtalsäure überzuführen versucht, um hierauf durch Einwirkung von Aetzkali aus dieser eine Oxyphthalsäure von bekannter Constitution zu erhalten.

Doch ergab die Oxydation kein greifbares Product; es scheint eine totale Zerstörung des Jodkohlenwasserstoffes eingetreten zu sein.

### Zusammenfassung.

Werden Octylalkohol und Chlorzink-Anilin anhaltend auf 270—280° erhitzt, so entsteht in reichlicher Menge ein Amidooctylbenzol (Phenooctylamin):



Diese Base ist ein farb- und geruchloses Oel, das bei niedriger Temperatur zu grossen, farblosen Blättern erstarrt, welche erst gegen 19.5° schmelzen. Der Siedepunkt befindet sich bei 310—311° (corr.).

Mit Säuren liefert das Amidooctylbenzol wohl charakterisirte, gut krystallisirende Salze. Auch das Formyl-, Acetyl- und Benzoylamidooctylbenzol krystallisiren leicht; sie lösen sich in Wasser nicht oder nur spurweise, in warmem Weingeist reichlich auf.

Durch Ueberführung des Amidooctylbenzols in das korrespondirende Diazochlorid und Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dieses erhielt ich ein Jodoctylbenzol,  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J}$ , als ein gelbliches, schwach aromatisch riechendes Oel vom Siedepunkt 318—320°.

Dasselbe wurde in Eisessiglösung durch Chromsäure glatt oxydirt zu *p*-Jodbenzoësäure. Schmelzpunkt dieser, wie normal, 266°, ihres Methylsters 114°.

Hiernach ist die octylirte Base als das *p*-Amidooctylbenzol zu bezeichnen.

Bei der Destillation des formylirten Amidooctylbenzols mit Zinkstaub erhielt ich das Octylbenzonitril, ein gegen 312° siedendes, nach Blattwanzen riechendes Oel, und aus diesem durch Verseifung die gut krystallisirende *p*-Octylbenzoësäure,  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , vom Schmelzpunkt 139°.

Ganz ähnlich wie der Octylalkohol reagirt unter übereinstimmenden Umständen mit dem Chlorzink-Anilin auch der Caprylalkohol.

Das Amidocaprylbenzol (Phencaprylamin) ist, nach Art der octylirten Base, ein farb- und geruchloses Liquidum; im Gegensatz zu dieser erstarrte es noch nicht bei -20° C., sein Siedepunkt befindet

sich bei 290—292°, also um circa 20° niedriger wie derjenige der isomeren Verbindung.

Auch die caprylirte Base giebt gut charakterisirte Salze.

Ihr Acetylderivat war nicht fest zu erhalten, wogegen die Benzoylverbindung,  $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$ , leicht krystallisirt.

Der dem Amidocaprylbenzol entsprechende Jodkohlenwasserstoff, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 304—305°, lieferte, mit Chromsäure oxydirt wie das Jodoctylbenzol, *p*-Jodbenzoesäure (Schmelzpunkt der Säure 266°, ihres Methyläthers 114°), wonach auch die caprylirte Base den *p*-Verbindungen angehört.

Das *p*-Amidoctyl- und *p*-Amidocaprylbenzol entstehen ferner bei anhaltendem Erhitzen des Octyl- bzw. Caprylalkohols mit salzsaurem Anilin auf circa 300°, doch in geringerem Betrage als bei der Benutzung von Chlorzink-Anilin.

Durch die Einwirkung von Chlorzink-*o*-Toluidin auf Octylalkohol erhielt ich ein Amidoctyltoluol, welches in den Eigenschaften manche Uebereinstimmung mit dem Amidoctylbenzol zeigt, jedoch bei —20° noch nicht erstarrt und um 15° höher wie jenes, also bei 324—326°, siedet.

Die Salze und ebenso das Acetyl- und Benzoylderivat des Amidoctyltoluols krystallisiren leicht.

Zum Schluss sei mir gestattet, Hrn. Prof. V. Merz für seine mir in Rath und That gewordene Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

#### 24. W. W. J. Nicol: Eine Theorie der Lösung.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Schrift über die Natur der Lösung, vor der Royal Society of Edinburgh gelesen, habe ich die folgende Theorie der Lösung aufgestellt <sup>1)</sup>:

»Die Lösung eines Salzes in Wasser findet statt, weil die Anziehung, welche die Wassermoleküle auf ein Salzmolekül ausüben, eine stärkere ist als die gegenseitige Anziehung der Salzmoleküle. Es folgt daraus, dass, während die Anzahl der gelösten Salzmoleküle zunimmt, die Anziehung der ungleichen

<sup>1)</sup> Phil. Mag. -- diese Berichte XVI, 2160.