

In einer Lösung von absolutem Aether mit metallischem Natrium behandelt, entsteht eine blendend weisse, nicht hygroskopische Natriumverbindung, der die Formel $C_{22}H_{31}NaO_6$ zukommt. Mit Aetzbaryt in wässeriger Lösung abgesättigt, bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung $C_{22}H_{30}BaO_6$.

Phosphorpentachlorid wirkt auf die Campherkohlenensäure unter Abspaltung von Salzsäure ein, wobei man ein in schönen, farblosen Säulen krystallisirendes Chlorid erhält, welches bei ungefähr $44^{\circ}C$. schmilzt und dessen Zusammensetzung nicht auf eine einfach constituirte Säureformel schliessen lässt.

In einer Chloroformlösung mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, liefert die Campherkohlenensäure einen schwer löslichen, aus Alkohol in feinen, weissen Nadelchen krystallisirenden Körper von sehr hohem Schmelzpunkt.

Durch diese vorläufigen Angaben möchten wir uns das Studium der Campherkohlenensäure vorbehalten wissen.

Wien, im Juli 1880. Laboratorium des Prof. A. Lieben.

348. F. Krafft: Ueber Gewinnung von Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$, Myristinaldehyd $C_{14}H_{28}O$, Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$, Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$.

(Eingegangen am 14. Juli.)

I. Untersuchungen über Aldehyde.

Bekanntlich gestaltet sich in homologen Reihen das Gesamtverhalten der höheren Repräsentanten zugleich mit dem stets grösser werdenden Kohlenwasserstoffrest und der dadurch abnehmenden Wirksamkeit einzelner, besonders aktiver Elementarbestandtheile des Moleküls zu einem mehr und mehr indifferenten, oder paraffinähnlichen — obwohl die sämmtlichen, typischen Umwandlungen der Anfangsglieder bis weit hinauf immer noch ausgeführt werden können. Da nun die Darstellung und Reinigung von minder veränderlichen Substanzen in der Regel auf verhältnissmässig geringe Schwierigkeiten stösst, so wachsen die Hindernisse bei Bearbeitung einer solchen Reihe nach oben hin nicht entfernt in dem Maasse, wie man dies bisher allgemein angenommen hat. Allerdings verlangt die allmählich zunehmende Empfindlichkeit complicirter Moleküle gegen hohe Temperaturen bei derartigen Untersuchungen Berücksichtigung; aber auch dieser Bedingung eines sichern Erfolgs wird durch consequente Anwendung eines hinlänglich luftverdünnten Arbeitsraumes in bequemer Weise Genüge geleistet.

Die beispielsweise unschwer anzustellende Beobachtung, dass in einem mit der Quecksilberpumpe nur mässig evacuirten Raume Pal-

mitinsäure und Stearinsäure — die unter gewöhnlichem Luftdruck bei ca. 339° resp. 358° nicht ohne Zersetzung sieden und bei einem Druck von 100 mm bei 268.5° resp. 287° sich verflüchtigen — schon bei den gewöhnlichen Kochpunkten von Buttersäure und Baldriansäure mit Leichtigkeit destilliren, stellt für die weitere Fortsetzbarkeit der kürzlich von mir vervollständigten Ameisenstearinsäurereihe das günstigste Prognostikon. Auf derartige Versuche wird indessen in der vorliegenden Notiz noch nicht näher eingegangen; auch eine Anzahl gelegentlicher Beobachtungen über das starke Herabsinken der Kochpunkte im Vacuum verspare ich auf eine weitere Mittheilung. Dagegen soll diesmal über die höheren Homologen der gesättigten Aldehydreihe berichtet werden, welche bisher thatsächlich vom Oenanthol, $C_7H_{14}O$, an fehlten. Einstweilen sind vier hochmolekulare Aldehyde ohne nennenswerthe Mühe erhalten worden und danach ist die Erlangung der noch fehlenden Glieder nur eine Frage der Zeit.

Zur Gewinnung des Laurinaldehyds wird ein Gemenge von laurinsäurem mit — zur Vermeidung von Laurinonbildung — überschüssigem, ameisen-säuren Baryt- oder Kalksalz, etwa im Gewichtsverhältniss von 2 : 3, anhaltend zusammengerieben, zweckmässig — um das vollständige Zusammenschmelzen zu verhindern — mit wenig Calciumcarbonat oder Aehnlichem verdünnt und in nicht zu grossen Quantitäten der trockenen Destillation bei nur langsam gesteigerter Erhitzung unterworfen. Der kleine Kunstgriff, welcher schon die Darstellung des Oenanthols so wesentlich erleichterte, rettet auch hier das Reaktionsprodukt vor der sonst unvermeidlichen Zerstörung. Zu dem Ende steht nämlich die ganze Vorrichtung mit einer aus weiten Gasleitungsröhren leicht zu construierenden, starken Wasserluftpumpe in Verbindung. Eine solche ist im Stande die grössten Apparate in wenigen Minuten bis auf 15—25 mm (je nach der Tension des Wasserdampfes) auszupumpen; eine weniger schöpfznde Pumpe vermag bei der obigen Darstellung nicht die unaufhörlich entweichenden, gasförmigen Zersetzungsprodukte des überschüssigen Formiates u. s. w. alsbald zu entfernen und so die Pression in der Retorte fortwährend bei dem genannten niedrigen Stande zu halten.

Das Destillat ist ein anfangs wasserhelles, in der Vorlage, wenn diese abgekühlt wird, rasch erstarrendes Oel und bräunt sich erst im Verlauf der Operation, die man überhaupt besser abbricht, ohne die Salzmasse bis zur Abgabe des letzten Oeltropfens, der begrifflicher Weise kein Aldehyd mehr ist, auszuglühen. Bereits die erste Rektifikation, welche man durch ein andauerndes, vorsichtiges Erwärmen zur möglichsten Beseitigung flüchtigerer, öligler Beimengungen einleitet, liefert nahezu die Hälfte vom Gewicht der verarbeiteten Laurinsäure als ein zwischen 4—5 Graden siedendes Produkt. Einhaltung niedriger

Temperaturen erleichtert die Reindarstellung des Körpers wesentlich, da sie das sonst erforderliche, wiederholte, verlustbringe Rektificiren überflüssig macht. In der Kälte braucht man das Rohprodukt nur durch Absaugenlassen auf porösen Thonplatten vom anhaftenden Oel zu befreien, noch einmal zu rektificiren und darauf das nach einigem Stehenlassen fast völlig erstarrte Destillat mit Aether unter starker Abkühlung oberflächlich abzuwaschen, oder einmal umzukrystallisiren.

So gewonnen, bildet der Laurinaldehyd eine blendend weisse, fast geruchlose, leicht zerreibliche, krystallinische Masse, oder glänzende Krystallblättchen, deren Analyse 78.06 pCt. Kohlenstoff und 13.15 pCt. Wasserstoff nachwies, während die Formel $C_{12}H_{24}O$ 78.26 pCt. Kohlenstoff und 13.04 pCt. Wasserstoff verlangt. Der Schmelzpunkt lag bei 44.5° und der Siedepunkt unter einem Druck von ca. 22 mm bei $142-143^{\circ}$ (uncorr.). Die Schmelztemperatur stimmt also annähernd mit derjenigen der Laurinsäure (43.6°) überein. Ein beträchtlicheres Intervall trennt dagegen die Siedepunkte beider Körper, da in demselben Apparat und am gleichen Thermometer bei 100 mm Druck die als Ausgangsmaterial benutzte Laurinsäure bei 225° , der Laurinaldehyd schon bei $184-185^{\circ}$ vollständig überging. (Wo die Flüchtigkeit der Körper dies noch gestattet, ist die Beobachtung des Kochpunktes unter 100 mm derjenigen im Vacuum für manche Zwecke vorzuziehen, da bei 100 mm das Thermometer noch nicht merklich den geringsten Schwankungen des Manometers folgt.)

Die Myristinsäure kann, wie schon die Larinsäure, nach der von mir früher angegebenen Methode ganz mühelos kiloweise und in fast völliger Reinheit gewonnen werden. Somit sind auch zur Darstellung des Myristinaldehyds als Ausgangsmaterial zu weiteren Studien alle nur wünschenswerthen Bedingungen gegeben. Dieser Aldehyd lässt sich ganz in der vorstehend beschriebenen Weise erhalten — wegen des höheren Schmelzpunktes und der schwereren Löslichkeit in Aether u. s. w. ist die Reindarstellung mit möglichst geringem Verlust schon weniger an tiefe Temperaturen gebunden, als beim Laurinaldehyd und gestaltet sich daher fast noch einfacher. Andererseits nimmt freilich die Ausbeute schon etwas ab, da man durchschnittlich hier nicht mehr als 35—40 pCt. nahezu richtig siedenden Rohaldehyds vom Gewicht der Ausgangssäure erhielt. Der Myristinaldehyd ist ein wenigstens auf den ersten Blick ziemlich indifferenten Körper; atmosphärischen Einflüssen z. B. gegenüber sind diese festen, krystallisirten Aldehyde, soweit die bisherigen kurzen Erfahrungen reichen, sehr beständig. Der vorliegende schmilzt bei 52.5° und siedet unter dem Druck von ca. 22 mm bei $168-169^{\circ}$ (uncorr.). Während der Siedepunkt der Myristinsäure (Schmelzpunkt 53.8°) unter einem Drucke von 100 mm gegen 248° liegt, destillirt, wie vergleichshalber constatirt wurde, ihr Aldehyd unter gleichen Um-

ständen bei 214—215°. Die Verbrennung des letzteren ergab 78.98 pCt. Kohlenstoff und 13.5 pCt. Wasserstoff gegenüber der Formel $C_{14}H_{28}O$ mit 79.24 pCt. Kohlenstoff und 13.2 pCt. Wasserstoff.

Ein näheres Eingehen auf die Umwandlungsprodukte des Laurinaldehyds und Mysininaldehyds, welche nicht minder zahlreich und wohlcharakterisirt, als diejenigen des Acetaldehyds oder Oenanthols sind, wird Sache späterer Mittheilungen sein.

Im Anschluss an die vorstehenden Präparate habe ich mit Hrn. Albert Fèvre den Palmitinaldehyd in etwas grösserer Menge dargestellt. Das wieder unter den alten Vorsichtsmaassregeln gewonnene Produkt der trockenen Destillation von Palmitat und Formiat liefert bei der Rektification, sobald die geringen flüchtigeren, öligen Beimengungen beseitigt sind, von dem innerhalb naher Grenzen übergehenden Robaldehyd fast ein Dritttheil des verarbeiteten Palmitinsäuregewichts. Nach dem Absaugen auf porösen Platten und nochmaliger Rektification resultirt die reine Substanz sehr leicht durch Abwaschen und Umkrystallisiren mit Aether, worin sie in der Kälte nur wenig löslich ist. Der Palmitinaldehyd schießt daraus in perlmutterglänzenden Blättern an, die bei 58.5° schmelzen und unter einem Drucke von ca. 22 mm bei 192—193° (uncorr.) sieden. Die Analyse führte mit 79.82 pCt. Kohlenstoff und 13.57 pCt. Wasserstoff zur Formel $C_{16}H_{32}O$ mit 80.00 pCt. Kohlenstoff und 13.33 pCt. Wasserstoff. Während Palmitinsäure unter einem Druck von 100 mm bei 268.5° destillirt, geht ihr Aldehyd unter gleichen Bedingungen bei 239—240° über.

Von den vielen, vermeintlichen Homologen des Oenanthols hat die neuere Litteratur nur noch den „Cetylaldehyd“ beibehalten, welcher Angesichts der Ueberführung des Cetylalkohols in Palmitinsäure mit dem Palmitinaldehyd identisch sein sollte. Der Wortlaut der Beschreibung des „Cetylaldehyds“ führt nun zur Ansicht, dass lediglich die kleine Menge Cetylalkohol beschrieben wurde, welche der Oxydation durch die verdünnte Chrommischung in irgend einer Weise entgangen war. Im Palmitinaldehyd, wie er aus der Palmitinsäure gewonnen und in diese durch Oxydation auch wieder zurückverwandelt werden kann, sind nämlich die zahlreichen, charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde noch keineswegs verschwunden, wie dies für den „Cetylaldehyd“ von verschiedenen Autoren (Ann. Chem. Pharm. 83, 23; 94, 246; 131, 283) übereinstimmend angegeben wird. So lassen sich die verschiedenen Additionsprodukte mit Alkalibisulfiten u. s. w. auch mit dem Palmitinaldehyd leicht gewinnen und besitzen ganz scharf ausgeprägte Eigenschaften. Selbst das Silbersalz wird noch durch den Aldehyd mit 16 Kohlenstoffatomen unter passenden Bedingungen leicht reducirt, während mit dem „Cetylaldehyd“ dieselbe Reaktion versagt. Beim Studium des Aethals, das bereits in Angriff

genommen wurde, kann die Frage nach der bisherigen Existenz eines Aldehyds $C_{16}H_{32}O$ übrigens definitiv entschieden werden.

Bei Bereitung des Stearinaldehyds, welche sich den Grenzen des auf trockenem Wege Möglichen begrifflicher Weise schon nähert, bin ich von Hrn. Emil Falkner in dankenswerther Weise unterstützt worden. Etwas Neues ist hierbei kaum zu bemerken, und auch die Ausbeute wird sich erst nach Wiederverwerthung der gewonnenen Erfahrungen beurtheilen lassen. Der Aldehyd der Stearinsäure ist nach der Formel $C_{18}H_{36}O$ zusammengesetzt: gefunden 80.42 pCt. C und 13.72 pCt. H statt der theoretischen 80.59 pCt. C und 13.43 pCt. H. Aus Aether, in welchem er sich auch in der Wärme nicht leicht löst, krystallisirt er in bläulich schillernden, prächtigen Krystallblättern, die bei 63.5° schmelzen. Die Schmelzpunkte der Aldehyde, wenigstens in den obigen Modificationen, nehmen, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, in stärkerem Verhältniss ab, als diejenigen der zugehörigen Säuren. Beim geringen Wärmeleitungsvermögen der Fettkörper werden sie leicht ca. 0.5° höher beobachtet, als oben angegeben ist. Eine kleine Schwierigkeit im entgegengesetzten Sinne erwächst ferner aus dem Umstand, dass nach dem Schmelzen und Wiedererstarren die Verflüssigung allemal etwas leichter stattfindet, wovon der Grund noch zu ermitteln ist. Unter einem Druck von ca. 22 mm destillirt der Stearinaldehyd bei etwa $212-213^{\circ}$ (uncorr.), unter einem solchen von 100 mm bei $259-261^{\circ}$ (Therm. i. D. bis ca. 160°). Entsprechend früheren Angaben destillirt die Stearinsäure bei 100 mm gegen 287° . Der Unterschied beider Kochpunkte beträgt also kaum über 26° , während die entsprechende, schon für die Laurin- und Myristinderivate auf ca. 29° resp. 33° steigende Siedepunktdifferenz zwischen der Laurinsäure und ihrem Aldehyd sich auf ca. 40° beläuft. — Normalbestimmungen vorbehalten. Hält man daneben, dass zwischen den bei gewöhnlichem Druck beobachteten Siedepunkten der Heptylsäure und des Oenanthols schon ca. 70° liegen und die Essigsäure von ihrem Aldehyd durch 100° getrennt wird, so hat man Zahlen, welche die im Anfang dieser Mittheilung hervorgehobene Abnahme in den Unterschieden heterologer Verbindungen beim Vorrücken in der gesammten homologen Reihe auch für die physikalischen Eigenschaften aufs deutlichste veranschaulichen und die allgemeine Richtung aller übrigen Daten voraussehen lassen. Nebenher zu laufen scheint die bisher besonders in den Schmelzpunkten von anderen Chemikern und mir veranschaulichte Periodicität der Erscheinungen. Beide Gesichtspunkte kommen bekanntlich auch im natürlichen System der Elemente zur Geltung. — Von Reagentien, wie Chromsäuremischung und Phosphorpentachlorid, wird der Stearinaldehyd leicht umgewandelt; ebenso wenig fehlen auch hier sogenannte additionelle Verbindungen.

Ein besonderes Interesse wird die Verwendung der beschriebenen Aldehyde zur Darstellung der höheren Alkohole bieten; auch die Blausäurereaktion dürfte zu vermuthlich kennenswerthen Oxysäuren führen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1880.

349. Ad. Claus u. K. Elbs: Zur Kenntniss des Amarins.

[Mittheilung aus dem Freiburger Laboratorium von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Während bei der Einwirkung von Alkylhalogenüren auf Amarin in kochender, alkoholischer Lösung allgemein — genau so, wie es von Borodine für Jodäthyl angegeben ist — Alkylamarinalkylhalogenüre entstehen, also zweimal der Alkylrest aufgenommen wird unter gleichzeitiger Bildung von halogenwasserstoffsäurem Amarin, gelingt es auch die einfachen Additionsprodukte — allerdings immer mit den oben genannten Verbindungen mehr oder weniger gemengt — zu erhalten, wenn man die beiden Körper, nach molekularem Verhältniss gemengt, in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Es krystallisiren dann nach Verlauf von einigen Tagen die gewünschten Verbindungen aus. Wir haben auf diese Weise Amarinmethyljodid und Amarinbenzylchlorid dargestellt, die beide in Wasser, auch in heissem, sehr schwer löslich sind, dagegen von heissem Alkohol verhältnissmässig leicht gelöst werden und aus der letzteren Lösung sich in kleinen Kryställchen abscheiden. Durch kochendes Ammoniak werden beide Verbindungen nicht zersetzt, während alkoholische Kalilauge leicht die neuen Basen — Methylamarin (Schmelzpunkt 172—174° C.) und Benzylamarin — aus ihnen abscheidet.

Ehe wir diese Beobachtungen, über die wir nächstens ausführlicher referiren werden, zu machen Gelegenheit hatten, hatten wir uns wesentlich mit dem Methylamarinmethyljodid und dem Benzylamarinbenzylchlorid beschäftigt, aus diesen Verbindungen die zweifach alkylierten Basen abgeschieden und diese weiter mit Halogenalkylen behandelt. Benzylchlorid war für diese Versuche hauptsächlich deswegen gewählt worden, weil bei der Einführung von Methylgruppen die procentische Zusammensetzung nur so unbedeutend geändert wird, dass die analytischen Ergebnisse darüber keinen sichern Aufschluss zu geben vermögen, während demgegenüber eine eingeführte Benzylgruppe nicht wohl zu übersehen ist.

Das Methylamarinmethyljodid ist in Wasser sehr schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich, lässt sich dagegen aus Alkohol leicht umkrystallisiren und wird dabei in schönen, gut ausgebildeten,