

301. E. Lutz: Ueber den Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In den letzten Jahrgängen Dieser Berichte finden wir eine Reihe von Arbeiten von A. W. Hofmann: »Ueber die Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Amide«¹⁾. In diesen Arbeiten veröffentlicht der genannte Forscher Reactionen, durch welche es leicht ist, von einer Reihe in die nächst niedere hinabzusteigen. Es wurden diese Reactionen in der ersten bis neunten und in der achtzehnten Reihe durchgeführt. Ehestädt baute mit Hülfe derselben die Laurinsäure, $C_{11}H_{23} \text{---} COOH$, bis zur Säure der neunten Reihe ab.

Da nun in der neuesten Zeit in den Früchten von *Myristica Surinamensis*, wie C. Reimer und W. Will²⁾ gezeigt haben, eine Quelle zur Darstellung von beliebigen Mengen von Myristin vorliegt, so habe ich auf Veranlassung von Hrn. Dr. Will das Studium der Myristinsäure und die Ueberführung derselben in die Derivate der Säuren der nächst niederen Reihen bis zur 12. Reihe mittelst der Hofmann'schen Reactionen unternommen.

Das verwandte Myristin, welches von den erwähnten Autoren durch Extraction mit Aether gewonnen wurde, zeigt den constanten Schmelzpunkt 55° ; es bildet eine seidglänzende, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht lösliche Krystallmasse von der Zusammensetzung $(C_3H_5)(C_{14}H_{27}O_2)_3$.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	74.79	74.65 pCt.
H	11.91	12.06 „
O	13.3	— „
	<hr/> 100.00	

Bringt man das aus Aether umkrystallisirte Myristin bei 55° zum Schmelzen und kühlt rasch ab, so schmilzt dasselbe beim nächsten Erhitzen wieder bei 55° . Steigert man aber nun die Temperatur bis 57° und lässt erstarren, so schmilzt die Masse beim Erwärmen nicht wieder bei 55° , sondern bei 49° , welchen Schmelzpunkt sie auch beibehält, wenn man sofort abkühlt; erhitzt man sie aber etwa $\frac{1}{2}$ Minute lang bei 50° und kühlt ab, so zeigt sich wieder der ursprüngliche Schmelzpunkt 55° . Man kann leicht und wiederholt die eine Modi-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762; XVII, 1406; XVIII, 2734.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2011.

fication in die andere überführen. Diese von C. Reimer und W. Will angegebene Eigenschaft fand ich durch einen Versuch bestätigt.

Das Myristin wurde nun nach dem Krafft'schen¹⁾ Verfahren durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge weiter auf Myristinsäure verarbeitet.

Nach häufigem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man die Säure als weisse, seideglänzende Krystallmasse, die bei 54° schmilzt, unlöslich in Wasser und leicht löslich in Aether ist.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.69	73.50 pCt.
H	12.28	12.42 »
O	14.03	— »

Die Eigenschaften dieser aus *Myristica Surinamensis* hergestellten Myristinsäure stimmen genau mit der von Playfair²⁾ in der Muskatbutter (von *Myristica moschata*) aufgefundenen Säure überein. Sie kommt auch als Glycerinäther neben dem der Oelsäure im Otobafett vor³⁾, neben Laurinsäure im Dikabrod⁴⁾, in geringerer Menge neben anderen fetten Säuren im Kokosnussöl⁵⁾ und im Wallrat⁶⁾. Ausserdem hat sie kürzlich Nördlinger⁷⁾ im Bicuhybafett nachgewiesen.

Die reine Myristinsäure wurde in das zugehörige Amid übergeführt. Zu diesem Zweck wurde zunächst der Myristinsäureäthyläther, $C_{13}H_{27}---COOC_2H_5$, hergestellt. Die concentrirte, heisse, alkoholische Lösung der Myristinsäure sättigte man mit trockener Salzsäure, hob den auf der Oberfläche sich anlagernden Aether ab und reinigte ihn durch wiederholte Destillation. Bei 295° geht dieser schon von Playfair⁸⁾ hergestellte Körper als wasserhelle, mit Wasserdämpfen schwer flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeit über, die in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer weissen, krystallinischen, bei 11° schmelzenden Masse erstarrt, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, aber leichter in Petroleumbenzin löslich ist.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1669.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 38, 155.

³⁾ Uricöchea, Ann. Chem. Pharm. 91, 369.

⁴⁾ Oudemans, Jahresb. 1860, 322.

⁵⁾ Görgey, Ann. Chem. Pharm. 66, 314.

⁶⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. 92, 291.

⁷⁾ Diese Berichte XVIII, 2617.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 38, 158. (Playfair giebt das spec. Gewicht dieses Aethers zu 0.864 an.)

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.88 pCt.
H	12.5	12.80 „
O	12.5	— „
	<hr/> 100.00	

Myristinamid.

Nach der Methode von Liebig¹⁾ wurden 25 g Myristinsäureäthyläther mit überschüssiger, 30 procentiger, wässriger Ammoniakflüssigkeit im geschlossenen Glasrohr bei einer Temperatur von 220 bis 230° fünf bis sechs Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten zeigte sich in der Röhre eine fast weisse, an den Rändern dunkelgefärbte, blättrige Krystallmasse, welche unter einer Handpresse abgepresst wurde; trotzdem diese Operation mehrfach wiederholt wurde, enthielt das Product noch immer geringe Spuren von unzersetzt gebliebenem Myristinsäureäthyläther, den man durch Anreiben mit einer geringen Menge Aether und durch rasches Absaugen desselben entfernen musste. Das nun fast reine Amid wurde öfter aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen weissen, glänzenden Blättchen zeigen den constanten Schmelzpunkt 102° und sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Benzol und Chloroform, durch welche Eigenschaften dieser Körper mit dem von Massino²⁾ aus dem Trimyristin, $(C_3H_5)(C_{14}H_{27}O_2)_3$, hergestellten Myristinamid identificirt ist, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

Analyse:

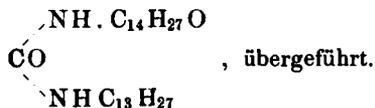
	Berechnet	Gefunden
C	74.01	73.82 pCt.
H	12.78	12.95 „
N	6.17	6.40 „
O	7.04	— „
	<hr/> 100.00	

Die Ausbeute war unter den angegebenen Bedingungen etwa 50 pCt.; sie verringert sich auf 25 pCt., wenn man acht Stunden lang bei 150° digerirt, und bis auf 12 pCt. beim zwölfstündigen Digeriren im Wasserbade; auch bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak wurden die Ausbeuten geringer. Die Verluste rühren zum grössten Theile von unzersetzt gebliebenem Aether her, theils aber auch von einer geringen Ammoniaksalzbildung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 9, 129.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 174.

Auch das von Dumas angegebene, von A. W. Hofmann verbesserte Verfahren zur Herstellung der Amide lieferte keine bessere Ausbeute. Myristinsaures Ammoniak wurde im geschlossenen Rohr 5—6 Stunden lang einer Temperatur von 230° ausgesetzt, das Product mit Chlorbaryum versetzt und das myristinsäure Baryum vom Myristinamid durch Alkohol getrennt. Auch nach dieser Methode erhielt man etwa 50 pCt. Ausbeute. Das reine Amid wurde nun nach der Hofmann'schen Reaction in den Myristintridecylharnstoff,



Es wurden 50 g (1 Mol.) Myristins\u00e4ureamid gut getrocknet und fein zerrieben, dann mit 36 g (1 Mol.) Brom sorgf\u00e4ltig in einer gr\u00f6sseren Porzellanschale gemischt. Auf Zusatz von 10 pCt. Natronlauge wurde, beim Erw\u00e4rmen auf dem Wasserbade, die ganze Masse unter starker Volumenvergr\u00f6sserung pl\u00f6tzlich schleimig und schneeweiss.

Nachdem man nun noch etwa 15 Minuten lang bei 100° digerirt hatte, liess man erkalten, s\u00e4uerte schwach mit Salzs\u00e4ure an, filtrirte und presste zwischen Leinen den auf dem Filter gebliebenen R\u00fcckstand trocken. Der so gebildete weisse Kuchen von bl\u00e4tterigem Gef\u00fcge besteht in gr\u00f6sserer Menge aus Myristintridecylharnstoff neben wenig Myristinamid. Die Trennung dieser beiden K\u00f6rper bietet keine Schwierigkeit, da das Amid leicht, der Harnstoff aber fast unl\u00f6slich in kaltem Alkohol ist. Aus viel heissem Alkohol krystallisirt letzterer beim Erkalten in sternf\u00f6rmig gruppirten, weissen, seidegl\u00e4nzenden N\u00e4delchen, die bei 103° schmelzen.

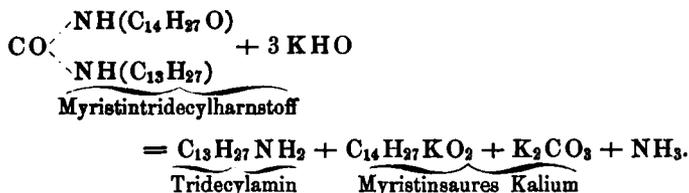
Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	74.33	74.23 pCt.
H	12.39	12.65 >
N	6.2	6.52 >
O	7.08	— >
	100.00	

Die Ausbeute, die etwa 90 pCt. betr\u00e4gt, verringert sich wesentlich, wenn das verwendete Amid nicht ganz frei von Myristins\u00e4ure-\u00e4thyl\u00e4ther ist, wodurch dasselbe schleimig wird und den Zutritt des Broms erschwert.

Zur Ueberf\u00fchrung dieses Harnstoffes in das Tridecylamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$, wurde derselbe scharf getrocknet und mit der gleichen Menge sehr fein zerriebenen Aetzkali's sorgf\u00e4ltig gemischt. Dieses Gemenge wurde alsdann in kleinen Portionen von etwa 30 g aus

Retorten ohne Kühler destillirt. Die Art der Zersetzung wird durch folgende Gleichung anschaulich gemacht:



Es ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die rasch zu einer weissen Materie, wie es scheint einer Verbindung von Tridecylamin mit Wasser, erstarrte.

Sobald die Masse in der Retorte sich zu bräunen begann, wurde die Destillation unterbrochen und die geringe Menge des im Retortenrückstande gebliebenen Amins durch Aether extrahirt. Das in die Vorlage übergegangene Amin wurde mit Aetzkali getrocknet und dann bei Gegenwart von metallischem Natrium, um die letzten Spuren Wasser zurück zu halten, der Destillation unterworfen. Bei wiederholter Destillation ging bei 265° ein wasserfreies Product über, wie folgende Analyse zeigt.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	78.39	78.20 pCt.
H	14.58	14.81 >
N	7.03	7.24 >
	100.00	

Das Tridecylamin ist eine weisse, glänzende, fettige Materie von laugenartigem Geruch, die bei 27° schmilzt und bei 265° unzersetzt siedet; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, verleiht Wasser eine schwache, aber auf Zusatz von Alkohol stark alkalische Reaction und zieht mit grosser Begierde Wasser an, um mit diesem eine weisse Gallerte zu bilden. Es absorbirt lebhaft Kohlensäure aus der Luft. 80 g des gemischten Harnstoffes gaben 24 g Amin, also 69 pCt. der von der Theorie verlangten Ausbeute.

Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich schon bei 100° zersetzen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.07	14.79 pCt.

Platindoppelsalz, $\text{PtCl}_4 + 2(\text{NH}_2\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{HCl})$. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Tridecylamins wurde durch Platinchlorid das gelblich gefärbte, in heissem Alkohol schwer lösliche Doppelsalz

gefällt. Dasselbe krystallisirt aus viel heissem Alkohol in glänzenden, gelben Flitterchen, die sich unter Schwärzung bei etwa 233° zersetzen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.32	24.27 pCt.

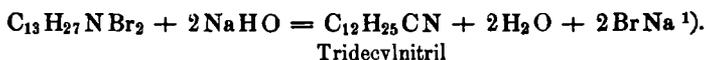
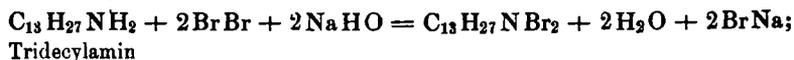
Das schwefelsaure Salz, $(C_{13}H_{27}NH_2)_2H_2SO_4$, scheidet sich aus heisser, concentrirter Lösung beim Erkalten in weissen, seideglänzenden, in Alkohol löslichen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, bei 200° sich zersetzenden Nadelchen aus.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ SO ₄	33.00	32.79 pCt.

Aus der Lösung des reinen Tridecylamins in heisser, wässriger Oxalsäure scheiden sich beim Erkalten weisse, bei 100° sich zersetzende Blättchen aus, die in Alkohol leicht löslich sind, deren Analyse aber keine brauchbaren Resultate ergab.

Das Tridecylamin wurde nun durch Brom und Natronlauge in das Tridecylnitril übergeführt, wobei der Process im Sinne folgender Gleichungen verläuft:



Zu der in einem grösseren Kolben mit Rückflussrohr befindlichen wässrigen Lösung des salzsauren Tridecylamins goss man die entsprechende Menge Brom und machte die Flüssigkeit durch Natronlauge stark alkalisch, wodurch sich auf dem Boden des Gefässes ein dickes, rothbraunes Oel bildete, von welchem beim Erwärmen auf dem Sandbade kleine Stückchen nach oben stiegen und sich hier unter Rotiren zertheilten. Sobald das Oel an der Oberfläche verbleibt, ist der Process beendet, der häufig, zumal beim raschen Erhitzen, sehr stürmisch verläuft.

Das so entstandene, durch Brom stark verunreinigte, dickflüssige Nitril wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und mit Aetzkali behandelt, theils um die grösste Menge Brom zu binden, theils um das erhaltene Product zu entwässern. Die letzten Spuren von Brom wurden durch Erhitzen mit metallischem Natrium entfernt und das Nitril dann über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Der nun brom- und wasserfreie Körper siedet bei 275°, ist ein wasserhelles, aromatisch riechendes Oel, das unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether ist.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XVII, 1921.

Alle diese Körper zeigen sich, was ihre Löslichkeit und ihr Aussehen betrifft, den vorher beschriebenen Homologen sehr ähnlich.

Tridecylduodecylharnstoff: Schmelzpunkt 100.5°.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.56	73.41 pCt.
H	12.26	12.37 »
O	7.58	— »
N	6.60	— »
	<u>100.00.</u>	

Duodecylamin: Schmelzpunkt 25°; Siedepunkt: 247—249°.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.84	77.74 pCt.
H	14.59	14.76 »
N	7.57	7.75 »
	<u>100.00.</u>	

Salzsaures Salz (C₁₂H₂₅NH₂)HCl.

Schwach gelblich gefärbte Nadelchen, die sich schon bei 100° zersetzen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.03	15.97 pCt.

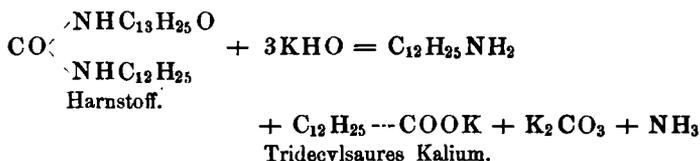
Platindoppelsalz: PtCl₄(C₁₂H₂₅NH₂HCl)₂.

Aus viel heissem Alkohol in gelben, glänzenden Flitterchen, die sich bei etwa 215° zersetzen, krystallisierend.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.19	25.00 pCt.

Bei der Herstellung dieses Amins der 12. Reihe bleibt als Retortenrückstand eine dunkel gefärbte Masse von tridecylsaurem Kalium, Kaliumcarbonat und Aetzkali.



Aus dieser wurde die Tridecylsäure durch Salzsäure abgeschieden, sie stimmt in ihrem Schmelzpunkt 40.5°, wie auch in ihren übrigen Eigenschaften genau mit der von Krafft¹⁾ durch Oxydation des Methyltridecylketons CH₃---CO---C₁₃H₂₇, das er durch trockene

¹⁾ Diese Berichte XII, 1664.

Destillation eines Gemisches gleicher Theile essigsäuren und myristinsäuren Calciums erhielt, genau überein:

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	72.90	72.69 pCt.
H	12.15	12.27 >
O	14.95	— >
	<hr/> 100.00	

Analyse des tridecylsäuren Calciums:

	Berechnet	Gefunden
Ca	8.58	8.33 pCt.

Aus dem Duodecylamin wurde nach bekannter Methode das schon von Krafft ¹⁾ dargestellte Duodecylnitril gewonnen und dieses durch Schwefelsäure in das Duodecylamid übergeführt, welches bei 97° schmilzt. Krafft ¹⁾ giebt den Schmelzpunkt dieses Amids zu 102° an, während P. Ehestädt 110° fand, wie ich durch mündliche Mittheilung erfuhr:

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	72.36	72.33 pCt.
H	12.56	12.78 >
N	7.04	7.20 >
O	8.04	— >
	<hr/> 100.00	

Duodecylsäure: Das Duodecylamid wurde mit rauchender Salzsäure einige Zeit gekocht, darauf die entstandene Duodecylsäure abfiltrirt, gewaschen und in Wasser unter Zusatz von wenig Ammoniak gelöst. Aus dieser Lösung wurde durch Chlorcalcium das duodecylsäure Calcium gefällt, dieses dann filtrirt, mit Wasser und Aether gewaschen und durch Salzsäure zersetzt; die so erhaltene, schwach gelblich gefärbte Laurinsäure hatte den Schmelzpunkt 35°, der auch nach dem Umkrystallisiren der Säure aus heissem, verdünntem Alkohol, aus welchem sie sich in weissen Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether sind, abscheidet, constant blieb.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	72.00	71.75 pCt.
H	12.00	12.29 >
O	16.00	— >
	<hr/> 100.00	

¹⁾ Diese Berichte XV, 1729.