

Parastellung eingreift. Ferner geht aus obiger Untersuchung hervor, dass die aus Resorcin und Orcin durch Einwirkung von Königswasser und Brom-Königswasser entstehenden Dichroïne der α -Reihe, mit der chromophoren Gruppe $C_6 \cdot N < \begin{matrix} O \\ \cdot \\ O \end{matrix} \cdot C_6$, angehören.

Die hier angeführten, aber noch nicht vollendeten Reactionen werden von uns weiter verfolgt.

Lausanne, im Juli 1888.

453. G. S. Turpin: Ueber Septdecylamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. I. No. DCCXIX.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Gelegentlich seiner Versuche über die Umwandlung der Amide einbasischer Säuren in Amine durch Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung hat Prof. Hofmann auch das Stearamid in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und daraus das Amin der 17. Reihe gewonnen. Er hat sich aber, da die Ausbeuten wenig befriedigende waren, damit begnügt, die Zusammensetzung des Septdecylamins durch die Analyse des Platinsalzes festzustellen.¹⁾

Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen, und es ist mir gelungen, durch eine Modification in der Umwandlung des Harnstoffs der Reihe das Septdecylamin in hinreichender Menge zu erhalten, um verschiedene Abkömmlinge desselben darzustellen und zu studiren.

Das Stearamid war zunächst durch Erhitzen von Stearinsäure-äthylester mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 220⁰ bereitet worden; diese Methode erwies sich aber für die Beschaffung grösserer Quantitäten des Amids wenig bequem; ausserdem war die Ausbeute keine befriedigende, denn auch nach achtstündigem Erhitzen waren nur ungefähr 50 pCt. umgewandelt. Unter diesen Umständen habe ich meine Zuflucht zu dem für die kohlenstoffreicheren Säuren sich wohl eignenden Verfahren der Einwirkung des Säurechlorids auf wässriges Ammoniak genommen. Für den hier vorliegenden Fall ist diese Methode auch schon von Krafft und Stauffer²⁾ benutzt und empfohlen worden. Sie ist in der That leicht und schnell ausführbar; man braucht nur Stearinsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphor-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XV, 774.

²⁾ Krafft und Stauffer, ebend., 1730.

pentachlorid auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung zu erwärmen und die sich bildende Mischung von Stearylchlorid und Phosphoroxychlorid in starke gut abgekühlte Ammoniakflüssigkeit allmählich unter Umrühren einzugiessen, um eine reichliche Ausscheidung des Amids zu erhalten. Der Niederschlag wird in einem Spitzbeutel abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen, muss aber fünf- oder sechsmal aus Alkohol umkrystallisirt werden, ehe er den richtigen Schmelzpunkt $108-109^{\circ}$ zeigt und für die weitere Verarbeitung genügend rein ist. Die Ausbeute an reinem Amid beträgt $65-70$ pCt.

Auch bei der nächsten Operation, der Umwandlung des Amids in Septdecylstearylharnstoff durch Behandeln mit Brom und Alkali, wird nicht die theoretische Ausbeute gewonnen; die beste, etwa 50 bis 60 pCt. der theoretischen, erhält man auf folgende Weise:

Das möglichst fein vertheilte reine Amid — unreines liefert ungleich weniger — wird in einer grossen Porzellanschale mit etwa zweimal der theoretischen Menge Brom zusammengerieben, dann auf dem Wasserbad einige Minuten erwärmt, bis Alles zusammengeschmolzen ist, und darnach mit einer achtprocentigen Kalilösung bis zur vollkommenen Entfärbung versetzt. Hierauf wird die Mischung während einer Viertelstunde weiter erwärmt und durch Leinwand, nöthigenfalls nach Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction, filtrirt. Die zurückbleibende Masse wird nunmehr mit Wasser gewaschen, abgepresst und mit nicht zu viel Alkohol ausgekocht, wodurch stearinsäures Kalium und unangegriffenes Amid entfernt werden. Es bleibt dann der Harnstoff in genügender Reinheit zurück. Die Spaltung des Harnstoffs lässt sich durch Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 200° bewirken.

Das erste Verfahren führt nur schwer zum Ziel, weil sich die Reaction erst bei einer so hohen Temperatur vollzieht, dass die Retorten von dem geschmolzenen Kali rasch angegriffen werden; bei dem zweiten Verfahren, nach welchem Hofmann die Zerlegung bewerkstelligte, platzen die Röhren leicht wegen des Druckes der entwickelten Kohlensäure, und ausserdem muss das Amin durch sein Platinsalz getrennt und daraus mittelst metallischen Natriums isolirt werden.

Nach verschiedenen fruchtlosen Versuchen fand man in der Destillation des Harnstoffs mit Kalk einen guten Weg, um grössere Mengen Septdecylamin zu gewinnen. Ein vorläufiger Versuch mit Methylacetylharnstoff hatte gezeigt, dass diese Verbindung durch Destillation mit gewöhnlichem, allerdings nicht ganz wasserfreiem Kalk nach der Gleichung



zersetzt wird. Gleichzeitig trat etwas Aceton und Ammoniak auf,

indessen nur in kleiner Menge, das letztere offenbar entstanden durch eine weitere Umbildung des Acetonitrils unter dem Einflusse des Wassers:



Als der Versuch mit dem aus dem Stearamid gewonnenen Harnstoff wiederholt wurde, fand man, dass sich reichliche Mengen von Ammoniak entwickelten, und das schnell erstarrende Destillat liess sich durch Alkohol in einen schwer und einen leicht löslichen Körper trennen. Der schwer lösliche zeigte nach dreimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $87-88^\circ$ und wurde durch die Analyse als Stearon erkannt.

0.1930 g Substanz gaben 0.5870 g Kohlensäure und 0.2501 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{70}\text{O}$	Gefunden
C	83.00	82.90
H	13.83	14.38
O	3.16	—

In der nach Abfiltriren des Stearons zurückbleibenden Lösung wurde die Anwesenheit von Septdecylamin durch eine Platinbestimmung des Doppelsalzes nachgewiesen:

0.3288 g Platindoppelsalz hinterliessen beim Glühen 0.0696 g Platin.

	Ber. für $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	21.37	21.17

Um das Amin aus dieser Lösung zu gewinnen, wurde dieselbe mit Salzsäure eingedampft und das beim Erkalten zu einem dunkelbraunen krystallinischen Kuchen erstarrende Chlorhydrat mit alkoholfreiem Aether zerrieben und abgesaugt. Löst man den fast weissen Rückstand in ganz wenig heissem Alkohol und fällt mit Aether, so scheidet sich das Salz in schönen glänzenden Blättchen aus, welche der Analyse nach das reine Chlorhydrat sind.

I. 0.1831 g Substanz gaben 0.4712 g Kohlensäure und 0.2245 g Wasser.

II. 0.2275 g Substanz gaben 0.5865 g Kohlensäure und 0.2670 g Wasser.

III. 0.2968 g Substanz gaben 0.1483 g Chlorsilber.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70.01	70.13	70.34	—
H	13.04	13.62	13.07	—
N	4.80	—	—	—
Cl	12.15	—	—	12.36

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Aether unlöslich, aber in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in fettglänzenden Blättchen, die sich beim Erhitzen, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, zersetzen.

Die Ausbeute an reinem Chlorhydrat beträgt ungefähr 40 pCt. des Harnstoffs, d. h. 75 pCt. der theoretischen Menge.

Um das Amin selbst zu gewinnen, wurde die alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Kali versetzt und eingedampft; der Rückstand wurde destillirt. Das so erhaltene Amin erwies sich als wasserhaltig; um es wasserfrei zu machen, wurde es mit etwas Natrium eine Stunde lang auf 100° erwärmt und dann direct von dem Natrium abdestillirt, wobei es als eine wasserhelle Flüssigkeit übergeht, die bald krystallinisch erstarrt; der Schmelzpunkt desamins liegt bei 49° , sein Siedepunkt bei etwa $335\text{--}340^{\circ}$.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

- I. 0.2208 g Substanz gaben 0.6440 g Kohlensäure und 0.2950 g Wasser.
 II. 0.2570 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 22° und 775 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{17}H_{35}NH_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	79.58	—
H	14.51	14.80	—
N	5.49	—	5.68

Das Amin ist in Alkohol und Aether löslich und zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an; es ist, wie bereits Hofmann angegeben hat¹⁾, geruchlos, unlöslich in Wasser und kann mit Wasserdampf nicht verflüchtigt werden.

Monobenzoylseptdecylamin bildet sich bei 12stündigem Erhitzen des salzsauren Salzes desamins mit Benzoylchlorid auf 100° ; die Verbindung krystallisirt aus Benzol in fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 91° . Eine Stickstoffbestimmung ergab eine der Formel $C_6H_5CONHC_{17}H_{35}$ entsprechende Zahl.

0.2967 g Substanz lieferten 10.4 ccm Stickstoff bei 22° und 754 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{24}H_{31}NO$		Gefunden
N	3.90	3.97

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Amin.

Wird die ätherische Lösung desamins mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte zusammengebracht, so entsteht ohne deutliche Wärmeentwicklung ein weißer Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aether ein glänzendes Pulver darstellt. Derselbe schmilzt bei 90° unter Zersetzung. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass hier septdecyldithiocarbaminsaures Septdecylamin vorlag.

0.1701 g Substanz lieferten nach Carius 0.1319 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{35}H_{74}N_2S_2$		Gefunden
S	10.92	10.70

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XV, 772.

Schon beim Kochen mit Alkohol verliert diese Substanz Schwefelwasserstoff. Um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, wurde sie mit Alkohol im Einschlussrohr 20 Stunden auf 100° erhitzt; beim Oeffnen des Rohres entwich Schwefelwasserstoff in Strömen, und es blieb ein in Alkohol schwer löslicher Körper zurück, der nach dem Umkrystallisiren bei 94° schmolz und durch die Analyse als der erwartete Diseptdecylthioharnstoff erkannt wurde.

I. 0.1726 g Substanz gaben nach Carius 0.0725 g Baryumsulfat.

II. 0.2061 g Substanz mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen gaben 0.0925 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{35}H_{72}N_2S$		Gefunden	
		I.	II.
S	5.80	5.77	6.15

Wird das reine Amin mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt eine langsame aber stetige Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Nach Beendigung derselben wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise neben einer kleinen Menge einer bei 94° schmelzenden schwefel- und stickstoffhaltigen Substanz — offenbar Diseptdecylthioharnstoff — einen bei 32° schmelzenden Körper, dessen Analyse folgende Werthe lieferte:

I. 0.1960 g gaben 0.5202 g Kohlensäure und 0.2230 g Wasser.

II. 0.3498 g gaben 14.7 ccm Stickstoff bei 15° und 752 mm Barometerstand.

III. 0.3708 g gaben 0.3117 g Baryumsulfat.

IV. 0.2980 g gaben 0.2330 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{15}H_{35}NS$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	72.72	72.40	—	—
H	11.80	12.64	—	—
N	4.71	—	4.87	—
S	10.77	—	—	11.6 10.74

Darnach ist das Senföl das Hauptproduct der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in der Hitze; ähnliche Senfölbildungen sind auch schon bei verschiedenen aromatischen Aminen, Mesidin¹⁾, Amidotetra- und -pentamethylbenzol²⁾, beobachtet worden.

Septdecylsenföl schmilzt, wie oben erwähnt, bei 32° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich; es besitzt keinen deutlichen Geruch und ist nicht unzersetzt destillirbar; um es bestimmter zu charakterisiren, wurde es mit Ammoniak und Anilin behandelt.

Monoseptdecylthioharnstoff wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhalten; der Körper ist

¹⁾ Eisenberg, diese Berichte XV, 1012.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XVII, 1913; XVIII, 1827.

in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 110—111°; eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0.2118 g Substanz gaben 16.6 ccm Stickstoff bei 20.5° und 764 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{18}H_{38}NS$	Gefunden
N 8.92	9.04

In der Kälte wird das Ammoniak von dem Senföl nicht fixirt.

s-Phenylseptdecylthioharnstoff wurde durch Kochen des Senföls mit Alkohol und Anilin erhalten; sein Schmelzpunkt liegt bei 79°, aber der Analyse nach war das Präparat nicht ganz rein.

0.2205 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 18.5° und 766 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{24}H_{42}N_2S$	Gefunden
N 7.18	6.81

Diseptdecylharnstoff bildet sich bei der Entschwefelung des entsprechenden Thioharnstoffs mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung; er ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 75°. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0.1941 g Substanz gaben 0.5590 g Kohlensäure und 0.2353 g Wasser.

Ber. für $C_{35}H_{72}N_2O$	Gefunden
C 78.36	78.54
H 13.43	13.48

Monoseptdecylharnstoff wurde aus dem Chlorhydrat des Amins und Kaliumcyanat dargestellt; die alkoholische Lösung der theoretischen Mengen beider Substanzen wurde eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten ein chlorfreier Körper ab, der nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 109° schmolz, sich in Alkohol schwer löste und bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

0.2383 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei 23° und 761 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{18}H_{38}N_2O$	Gefunden
N 9.40	9.74

Isocyanat. Wird das Chlorhydrat mit einer Benzollösung von Phosgen 10 Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht neben Salzsäure eine nach Abdampfen des Benzols als Oel zurückbleibende Substanz, die nur Spuren von Chlor enthält; sie liess sich aber nicht reinigen. Das Oel, offenbar das Isocyanat, reagierte leicht in der Kälte mit Ammoniak und Anilin; auch mit kochendem Alkohol gab es einen festen Körper. Von diesen Reactionen sind die beiden letzteren näher untersucht worden; es wurden dabei nachstehende Ergebnisse erhalten.

Septdecylurethan. Wird das oben erwähnte Oel mit kochendem absolutem Alkohol behandelt, so erhält man einen in schönen

glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, der bei 62° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.2031 g Substanz gaben 0.5469 g Kohlensäure und 0.2364 g Wasser.

Ber. für $C_{20}H_{41}NO_2$		Gefunden
C	73.40	73.43
H	12.54	12.92

Um die Aethoxylgruppe nachzuweisen, wurde der Körper mit Salzsäure im Rohr bei 180° gespalten; es entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas, offenbar Chloräthyl, während Septdecylaminchlorhydrat zurückblieb.

s-Phenylseptdecylharnstoff wurde durch Mischen des Isocyanats mit einer Benzollösung von Anilin, Abdampfen und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure dargestellt; beim Erkalten schieden sich feine glänzende Nadelchen aus, die den constanten Schmelzpunkt 99° zeigten. Die Analyse ergab der Theorie entsprechende Werthe.

I. 0.1942 g Substanz gaben 0.5504 g Kohlensäure und 0.2026 g Wasser.

II. 0.2630 g Substanz gaben 17.8 ccm Stickstoff bei 21° und 754 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{24}H_{49}N_2O$		Gefunden	
		I.	II.
C	77.01	77.29	—
H	11.23	11.59	—
N	7.49	—	7.68

454. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf halogensubstituirte Ketonsäureäther und halogensubstituirte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichtete ich über einen Körper, der durch Einwirkung von Monochloracetessigäther auf Phenylhydrazin entsteht und den ich auf Grund seiner leichten Reducirbarkeit, seiner rothen Farbe und der Art seines Entstehens als Azokörper, nämlich als β -Phenylazocrotonsäureäther auffasste.

Inzwischen habe ich mich bemüht, aus Bromlävulinsäureäther, aus Brombenzoylessigäther sowie aus einigen halogensubstituirten Ketonen

¹⁾ Diese Berichte XX, 2747.