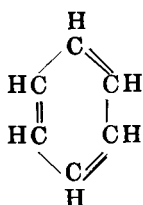
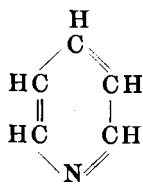


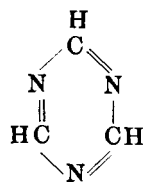
reicher bekannt geworden. — Die weitere Verfolgung dieses Themas gehört nicht hierher; wir geben deshalb nur die einfache Zusammenstellung der Formeln:



Benzol



Pyridin



»Tricyanwasserstoff«

Das Arbeitsfeld des »Tricyanwasserstoffs«, welches zur Zeit keinen der Herren Fachgenossen unter den vorstehend scharf präcisirten Gesichtspunkten beschäftigt, ist im angedeuteten Sinne bereits in mehrfacher Richtung in Angriff genommen worden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

164. F. Krafft und A. Moyer: Ueber Umwandlung des Palmitonitrils in Hexadecylamin.

(Eingegangen am 25. März.)

Gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide hat A. W. Hofmann¹⁾ von der Stearinsäure ausgehend das Septdecylamin, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{NH}_2$, dargestellt, welches dann kürzlich von Turpin²⁾ einem etwas genaueren Studium unterworfen wurde. Da durch die Vacuumdestillation die höheren Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl zu überaus leicht zugänglichen Ausgangskörpern geworden sind, so gelingt demnach die Darstellung der höheren Amine mit ungerader Kohlenstoffatomzahl aus der jedesmaligen höheren Säure ohne Schwierigkeiten. Ganz anders dagegen liegt die Sache, wenn man sich die geraden höheren Amine verschaffen will: hier ist man bei Benutzung der obigen Methode gezwungen, von den ungeraden Gliedern der Fettsäurereihe auszugehen. Obwohl nun deren künstliche Gewinnung zur Zeit eine völlig sichere ist, wird man sich doch für die Bereitung grösserer Mengen jener geraden Amine nach einem rascher erhält-

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XV, 762.

²⁾ Turpin, diese Berichte XXI, 2486.

lichen und weniger kostspieligen Ausgangsmaterial umsehen, bevor man sich entschliesst, die ungeraden Fettsäuren als solches zu benutzen.

In kurzer Frist und in ganz beliebiger Menge kann man, wie früher mitgeteilt wurde, aus den natürlichen Fettsäuren die geraden höheren Nitrile erhalten¹⁾. Damals indessen musste es scheinen, als sei die Umwandlung solcher Nitrile in die zugehörigen Amine ein ziemlich hoffnungsloses Unternehmen; in diesem Punkte theilte der eine von uns anfänglich vollkommen die vor sieben Jahren von Herrn A. W. Hofmann (l. c.) gegen die »Mendius'sche Reaction« geäusserten Bedenken. Wie wir aber nunmehr gefunden haben, lassen sich die höheren Nitrile in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von metallischem Natrium verhältnissmässig glatt und ohne besonderen Zeitaufwand in die correspondirenden Amine umwandeln.

Hexadecylamin, $C_{16}H_{33} \cdot NH_2$.

Zur Darstellung des Hexadecylamins verwendeten wir das bei 31° schmelzende und unter einem Druck von 15 mm bei 196° siedende Palmitonitril, $C_{16}H_{31}N$. 3 Theile desselben wurden in 30 Theilen absoluten Alkohols gelöst und 4 Theile Natrium in gewissen Zwischenräumen eingetragen. Das Natrium wurde anfangs in dünnen Scheiben, später in grösseren würfelförmigen Stücken zugefügt, sodass die Masse sich bei der Lösung des Metalls genügend erwärmte, um möglichst lange flüssig zu bleiben. Nur bei zu raschem Natriumzusatz bedarf es vorübergehender Kühlung durch Eintauchen des Gefässes in Wasser. Nach etwa 2—3 Stunden ist das Natrium zugegeben, aber nur theilweise gelöst; man erwärmt dann im Oelbad von ca. 60° beginnend bis gegen 120° und so lange als das Natrium noch nicht vollständig verschwunden ist. Die ganze Operation nimmt, je nach den verarbeiteten Quantitäten, etwa 8—10 Stunden in Anspruch. Schliesslich giesst man die noch warme Lösung in viel Wasser, fügt Salzsäure in geringem Ueberschusse hinzu, filtrirt das flockig ausgeschiedene Chlorhydrat der neuen Base ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und presst vorsichtig aus. Das getrocknete Chlorhydrat des Hexadecylamins wurde in sehr wenig Alkohol gelöst, mit viel Aether unter Eiskühlung gefällt und so aus 100 gr Palmitonitril etwa 70 gr Hexadecylaminchlorhydrat in prächtig silberglänzenden Blättern erhalten. Der Körper wird nach seinem Aussehen und Verhalten gleich rein gewonnen, was auch die Analyse bestätigt:

	Gefunden	Ber. für $N(C_{16}H_{33})H_2 \cdot HCl$
C	69.16	69.21 pCt.
H	13.34	12.98 >
N	—	5.05 >
Cl	13.14	12.76 >

¹⁾ F. Krafft und B. Stauffer, diese Berichte XV, 1730.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid fiel das Platindoppelsalz aus; es wurde mit Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $N(C_{16}H_{33})_2 \cdot HCl$ PtCl ₄
Pt	21.85	21.81 pCt.

Die freie Aminbase, deren Moleculargewicht nicht nur durch die vorstehende Platinbestimmung, sondern auch durch das Ausgangsmaterial, das Palmitonitril, sicher festgestellt ist, wurde aus dem Chlorhydrat durch Destillation mit Kaliumhydroxyd und über Natrium im stark luftverdünnten Raume ohne Mühe gewonnen; die Schnelligkeit, mit welcher die Base aus der Luft Kohlensäure anzieht, nöthigt bei ihrer Bearbeitung zu besonderer Vorsicht. Das Hexadecylamin schmilzt bei 45—46° und destillirt unter 15 mm bei 187°, unter gewöhnlichem Atmosphärendruck unzersetzt bei 330° (corr.); das vollkommen farb- und geruchlose Destillat erstarrt zu einer grossblättrig krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt an der Luft, in Folge der soeben erwähnten Veränderlichkeit, rasch steigt. In einem Falle wurde derselbe nach mehreren Tagen bei ca. 94—96° gefunden; man muss deshalb das Hexadecylamin wohl verschlossen aufbewahren. In Wasser ist es fast unlöslich. Analysirt wurde ein frisch dargestelltes Präparat.

	Gefunden	Ber. für $N(C_{16}H_{33})_2$
C	79.68	79.67 pCt.
H	14.80	14.52 »
N	6.10	5.81 »

Während das Hexadecylaminchlorhydrat schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Aether ausgefällt werden kann, ist das aus der alkoholischen Lösung der Base durch Jodwasserstoff in glänzenden Krystallblättern ausgefällte Hexadecylaminjodhydrat in kaltem Alkohol schwer löslich. Es verflüssigt sich bei etwa 170—172° unter Zersetzung.

Das Hexadecylamin lässt sich auch gewinnen nach der klassischen Methode von A. W. Hofmann durch 5—6 stündiges Erhitzen von Cetyljodid (11 Theile) mit alkoholischem Ammoniak (18 Theile der 6 procentigen Lösung) auf 110—150°. Nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks und des Alkohols wird der Trockenrückstand mit concentrirter wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Die Trennung des Hexadecylamins von dem höher cetylrten Producte gelingt wegen der grossen Siedepunktsdifferenzen durch Fractioniren im Vacuum ganz leicht; es wurden so z. B. aus 22 g Cetyljodid etwa 8 g annähernd reines Hexadecylamin gewonnen. Da die völlige Reinigung dieses Präparates auf Schwierigkeiten stiess, sind wir jedoch genöthigt einstweilen dem zuerst beschriebenen Reductionsverfahren

des Palmitonitrils für die Darstellung reinen Monamins den Vorzug zu geben. Uebrigens kann man die Reduction der Nitrile mit Rücksicht [auf die Ausgangsmaterialien nur in der sechszehnten Reihe entbehren, wo man nun einmal den Cetylalkohol zur Verfügung hat.

Monäthylhexadecylamin, $N(C_2H_5)(C_{16}H_{33})H$.

Erhitzt man aus Palmitonitril gewonnenes Hexadecylamin mit Aethyljodid im Ueberschuss während 3—4 Stunden auf etwa 150° , so zeigen die Röhren beim Oeffnen keinen Druck, und enthalten silberglänzende Blättchen, die zur Reinigung aus Aetheralkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse der sich bei ca. $162—166^{\circ}$ zersetzenden Substanz ergab, dass sich die zusammengebrachten Körper mindestens zum weitaus grössten Theil einfach addirt hatten und Monäthylhexadecylammoniumjodid entstanden war.

	Gefunden	Ber. für $N(C_2H_5)(C_{16}H_{33})H_2J$
C	54.69	54.47 pCt.
H	10.30	10.09 »

Erwärmt man das Monäthylhexadecylammoniumjodid, welches zu diesem Zwecke nach der Darstellung nur mit Aether zur Entfernung des Jodäthyls ausgewaschen zu sein braucht, im Wasserbade einige Zeit mit concentrirter Kalilauge (1 Kalihydrat : 2 Wasser), so geht das Jodid sehr bald in das reine Monäthylhexadecylamin über. In Aether aufgenommen, wurde dieses letztere nach Verjagung des Lösungsmittels im stark luftverdünnten Raume über wenig geschmolzenem Kalihydrat und Natrium rectificirt. Unter 15 mm destillirte es mit bemerkenswerther Constanz von $195—196^{\circ}$ und erstarrte alsbald in der Vorlage zu einer farb- und geruchlosen krystallinischen Masse, welche sich bei $27—28^{\circ}$ wieder verflüssigte. Unter normalem Luftdruck kochte eine kleine Probe, nicht ohne Zersetzung, bei 342° (corr.)

	Gefunden	Ber. für $N(C_2H_5)(C_{16}H_{33})H$
C	80.47	80.30 pCt.
H	14.70	14.50 »
N	—	4.20 »

Diäthylhexadecylamin, $N(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})$.

Wenn man Cethyljodid (5 Theile) und Diäthylamin (2 Theile) zusammen einschliesst und einige Stunden auf etwa 150° erhitzt, so vereinigen sich die beiden Körper unter Bildung von Diäthylhexadecylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})HJ$. Der Röhreninhalt besteht jedoch aus einem Gemenge, dessen Zerlegung einige Schwierigkeiten zu bieten scheint.

Das freie Diäthylhexadecylamin wurde durch Erwärmen des rohen Jodhydrats mit concentrirter Kalilauge und Rectification der

ölförmig ausgeschiedenen Base über Kalihydrat und Natrium isolirt. Es bildet so eine in der Kälte blättrig krystallinische Masse, die bei circa $6-8^{\circ}$ schmilzt, unter 15 mm bei $204-206^{\circ}$ und unter gewöhnlichem Luftdruck bei 355° (corr.) destillirt. Beim Ersatz der beiden typischen Wasserstoffatome des Hexadecylamins (Schmelzpunkt 46°) durch Aethylradicale sinkt mithin die Schmelztemperatur, zuerst für das Monäthylhexadecylamin auf etwa 28° , dann im vorliegenden Fall auf eine noch beträchtlich tiefere Temperatur hinab.

Das Aufbewahren des Präparats hat auch hier unter Luftabschluss zu geschehen. Die Analyse führte zu den erwarteten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $N(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})$
C	80.89	80.81 pCt.
H	14.80	14.48 »
N	4.78	4.71 »

Um das Moleculargewicht der Base festzustellen, wurde auch hier das Platindoppelsalz aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und untersucht:

	Gefunden	Ber. für $[N(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})HCl]_2PtCl_4$
Pt	19.34	19.37 pCt.

Mit Aethyljodid vereinigt sich das Diäthylhexadecylamin leicht; es wurde zur Sicherheit auch hier, wie in den früheren Fällen, im Einschmelzrohr erhitzt. Das Product, in Alkohol aufgenommen und durch Aether wieder ausgefällt, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 180 bis 181° und hat die Zusammensetzung des Triäthylhexadecylammoniumjodids:

	Gefunden	Ber. für $N(C_2H_5)_3(C_{16}H_{33})J$
C	58.55	58.34 pCt.
H	10.68	10.61 »

Aus der vorliegenden Arbeit ergibt sich namentlich, dass die Reduction von Nitrilen in alkoholischer Lösung durch Natrium ein zur Darstellung höherer Monamine der Fettreihe sehr geeigneter Weg ist.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.