

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{NH C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2-\text{C}=\text{N}-\text{NH C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Osazon Diese leicht darzu-
 stellende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, seiden-
 glänzenden, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 172 — 173°. Sie giebt die
 Osazonreaction.

| Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4$ | Gefunden |
|---|------------|
| C 77.19 | 77.11 pCt. |
| H 6.43 | 6.57 » |
| N 16.34 | 16.50 » |

397. J. Mai: Ueber Kohlensäureabspaltung mit Hülfe von Natriumalkoholat.

(Eingegangen am 14. August.)

Es war meine Absicht, durch Behandlung von Carbonsäuren mit Natriumalkoholat Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt darzustellen nach dem Schema



Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche ergaben jedoch bis jetzt durchweg dieselben Resultate, die unten in der Reihe bei Anwendung von Natronhydrat oder Natronkalk erzielt werden. Es ist diese Beobachtung deshalb von Interesse, weil die Darstellung höherer Kohlenwasserstoffe — so leicht dieselbe ganz unten in der Reihe gelingen mag — bisher wenigstens weiter oben noch nicht in der gleichen Weise hat ausgeführt werden können.

Um mich nochmals von diesem negativen Resultate bei Verwendung von Natronkalk zu überzeugen, habe ich palmitinsaures Baryum, ferner freie Palmitinsäure mit Natronkalk innig gemengt und im Vacuum der gewöhnlichen Wasserluftpumpe trocken destillirt. Hierbei resultirten keine nachweisbaren Mengen von Pentadecan, obgleich die Temperatur allmählich sehr hoch gesteigert wurde. Es erfolgte vielmehr neben anderen Zersetzungen wesentlich Ketonbildung.

Anders dagegen verläuft der Process, wenn man den üblichen Natronkalk durch Natriummethylat ersetzt.

Stearinsaures Baryum

wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriummethylat im Vacuum destillirt. Die Temperatur wird zuerst soweit gesteigert,

bis die Reaction beginnt, was sich durch ein Erweichen und schwache Bräunung der Masse zu erkennen giebt. Alsdann empfiehlt es sich, vorsichtig zu erwärmen, da sonst die Dämpfe sehr leicht von der Pumpe mitgerissen werden. Das neugebildete Paraffin (Schmp. 22.5°) erstarrt bei richtig geleiteter Operation sofort in mässig gekühlter Vorlage; der Versuch bildet wegen der Leichtigkeit, mit welcher er sich ausführen lässt, ein Gegenstück zu dem bekannten Vorlesungsversuch der Methandarstellung. Die Anwendung der Luftpumpe hat den Vorzug, dass Methylalkohol und niedere Zersetzungsproducte entweichen, während in der Vorlage nur der reine Kohlenwasserstoff zurückbleibt. Die Fractionirung des Destillates ergiebt neben geringem Vor- und Nachlauf beinahe reines Heptadecan. Dasselbe wurde zur vollkommenen Reinigung nochmals destillirt, in Aether gelöst und mittelst Alkohol gefällt. Die folgenden Daten zeigen die vollkommene Identität mit dem von Krafft ¹⁾ zuerst dargestellten $C_{17}H_{36}$.

Ich beobachtete: den Schmp. bei 22° , den Sdp. unter 15 mm bei 170° , das spec. Gew.: 0.7767 bei 22.5° . Die Verbrennung stimmte genau zur Formel des Heptadecans.

| | Gefunden | Ber. für $C_{17}H_{36}$ |
|-------------|----------|-------------------------|
| Kohlenstoff | 84.9 | 85 pCt. |
| Wasserstoff | 15.1 | 15 „ |

Genau auf dieselbe Weise wurden durch Anwendung von palmitinsäurem und myristinsäurem Baryum, Pentadecan, $C_{15}H_{32}$, und Tridecan, $C_{13}H_{28}$, dargestellt, die durch Siedepunkt (114° resp. 144° bei 15 mm), spec. Gew. und Analyse identificirt wurden mit den bereits von Krafft dargestellten Verbindungen.

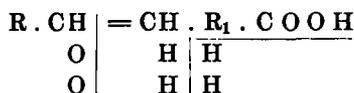
Da sowohl Palmitinsäure wie Stearinsäure als Ausgangsmaterial in reinem Zustande einigen Werth besitzen, so versuchte ich, um grössere Mengen der Kohlenwasserstoffe darzustellen, die Verwendung von käuflichem Stearin. Dasselbe zeigte den Schmp. $55-56^{\circ}$ und bestand demnach aus ungefähr gleichen Theilen Palmitinsäure und Stearinsäure. Dies Säuregemisch wurde in die Baryumsalze verwandelt, in Alkohol gelöst, mit concentr. wässrigem Ammoniak unter Erwärmen alkalisch gemacht und unter fortwährendem Schütteln mit der heissen, wässrigen Lösung von Chlorbaryum versetzt. Beim Erhitzen mit Natriummethylat erhielt ich aus dem Gemenge dieser Baryumsalze eine Flüssigkeit, welche sich unschwer in zwei Hauptfractionen von den Siedepunkten und Eigenschaften des Pentadecans, $C_{15}H_{32}$, und Heptadecans, $C_{17}H_{36}$, zerlegen liess. Beide Körper entstanden in ganz gleichen Mengen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1703.

Die Leichtigkeit, mit welcher unter den obigen Bedingungen die Kohlensäureabspaltung erfolgt, beschränkt sich natürlich nicht auf die Paraffinreihe.

Trockenes Baryumbenzoat wurde mit der berechneten Menge Natriummethylat erwärmt. Bei verhältnissmässig tiefer Temperatur findet die Bildung von reinem Benzol statt. Vertauscht man das Methylat mit Amylat oder Phenylat, so bleibt das Ergebniss das nämliche: Amylalkohol und Phenol entstehen nebenbei.

Während bei gesättigten Säuren die Reaction zwar wesentlich leichter, aber doch im gleichen Sinne wie mit Natronlauge verläuft, weicht das Resultat bei Bearbeitung ungesättigter Säuren mit Natriummethylat von demjenigen der sogenannten Natronschmelze durchaus ab. Einbasische Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ zerfallen, mit Natronhydrat erhitzt, bekanntlich nach dem Schema:



Mit Natriummethylat dagegen tritt, soweit ich beobachtete, diese Zersetzung nicht ein, und man erhält dieselben Resultate, wie bei gesättigten Verbindungen.

Käufliche Erukasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, in das Baryumsalz übergeführt, mit Natriummethylat behandelt, ergab einen bei Sommer-temperatur flüssigen Körper, der fractionirt nahezu vollständig bei $201-202^\circ$ übergang (Druck 11 mm; Thermometer bis 110° im Dampf). Dieser Siedepunkt lässt beim Vergleich mit den Angaben von Krafft für Heneicosan, $C_{21}H_{42} = 215^\circ$ unter 15 mm, nur auf einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{21}H_{42}$, schliessen. Zur vorläufigen Charakteristik dieses neuen Olefins führe ich die Beobachtung seines spec. Gewichtes an:

$$D_{15}^\circ = 0.8048; \quad D_{20}^\circ = 0.8015; \quad D_{25}^\circ = 0.7981.$$

Ebenso stimmt die Verbrennung für $C_{21}H_{42}$.

| | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{42}$ |
|-------------|----------|-------------------------|
| Kohlenstoff | 86.0 | 85.7 pCt. |
| Wasserstoff | 14.6 | 14.3 » |

Elaidinsaures Baryum

ergibt mit Natriummethylat erwärmt eine Flüssigkeit, die zum weit- aus grössten Theil bei 160° (9.5 mm Thermom. bis 110° im Dampf) siedet:

Die Bestimmung des spec. Gewichtes ergab:

$$D_0^\circ = 0.8042; \quad D_6^\circ = 0.8006; \quad D_{10}^\circ = 0.7977.$$

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass dieser Kohlenwasserstoff ein Heptadecylen, $C_{17}H_{34}$, darstellt. Der Siedepunkt befindet sich zwischen den von Krafft dargestellten $C_{16}H_{32}$ und $C_{18}H_{36}$. Die Verbrennung ergibt die für ein Olefin berechneten Zahlen:

| | Gefunden | Ber. für $C_{17}H_{34}$ |
|-------------|----------|-------------------------|
| Kohlenstoff | 85.5 | 85.7 pCt. |
| Wasserstoff | 14.5 | 14.3 » |

Ein gleiches Resultat erhält man bei Anwendung von ölsaurem Baryum.

Schliesslich gelang es mir, durch partielle Einwirkung von Natriummethylat auf zweibasische Säuren eine der beiden Carboxylgruppen abzuspalten und somit in sehr bequemer Weise einbasische Säuren darzustellen.

Sebacinsaures Baryum wurde mit 1 Mol. Natriummethylat in einem Bade von eben geschmolzenem Chlorzink auf ca. 300° erhitzt. Nach 2 bis 3 Stunden gab ich den Inhalt mit Wasser in eine Kochflasche. Auf Zusatz von Salzsäure machte sich neben Entwicklung von Kohlensäure sofort der für die Nonylsäure charakteristische Geruch bemerklich, da dieselbe mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig ist, wurde der Kolbeninhalt abdestillirt. Die auf dem Wasser schwimmenden Oeltropfen wurden in Aether aufgenommen. Nach Vertreibung dieses letzteren zeigte der Rückstand den Siedepunkt der Nonylsäure.

Unter gleichen Bedingungen gab bernsteinsaures Baryum mit Natriummethylat behandelt, erhebliche Mengen von Propionsäure. Vielleicht lässt sich in diesem wie noch manchem anderen Falle die Reaction zu einer ergiebigen Darstellungsmethode sonst nur schwierig zugänglicher Präparate ausarbeiten.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.