

371. F. Krafft: Zur Kenntniss des Myristinaldehyds. II.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die unter Anwendung eines Repräsentanten der von mir zuerst dargestellten hochmolecularen Aldehyde einer früheren Mittheilung¹⁾ zufolge leicht zu bewerkstelligende Pyridinsynthese liess als gewiss erscheinen, dass eine Anzahl von mehr oder minder wichtigen Reactionen auch noch ganz oben in der Aldehydreihe sich werde durchführen lassen. Andererseits musste man aber erwarten, dass sowohl die Bedingungen bei der Ausführung solcher typischer Umwandlungen, wie auch die Eigenschaften der entstehenden Producte sich in den einzelnen Fällen nicht unwesentlich von dem, was man für die unteren Homologen kennt, unterscheiden würden. Somit boten weitere Versuche mit dem Myristin- oder Tetradeacylaldehyd immer noch Interesse, und sind einige solche, die hier kurz mitgetheilt werden sollen, auf meine Veranlassung von Hrn. G. Pressprich angestellt worden.

Die wesentlichste bisherige Verwendung der höheren Aldehyde beruhte auf ihrer Reducirbarkeit durch Zinkstaub und Eisessig zu normalprimären Alkoholen $C_nH_{2n} + 2O$, welche auf diese Weise auch aus unreinen Aldehyden gewonnen werden können, da die sich bildenden Essigester leicht zu isoliren sind. Der Tetradeacylaldehyd lässt sich indessen auch direct durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung reduciren, weil er von alkoholischem Natron nicht leicht angegriffen wird. Zu einer Lösung von 1 Theil Aldehyd in 15 Theilen Aethylalkohol wurden 1.2 Theile Natrium langsam zugefügt, hierauf der Aethylalkohol abdestillirt und der entstandene Tetradeacylalkohol durch Wasserzusatz abgeschieden und durch Rectification im luftverdünnten Raume, scharfes Auspressen und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gereinigt. Das Präparat schmolz bei 38° und siedete unter 14 mm bei $165-166^{\circ}$, in Uebereinstimmung mit den früher für den normalprimären Tetradeacylalkohol gemachten Angaben; auch die Analyse bestätigte die Reinheit der Substanz

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH_2 \cdot OH$
C	78.64	78.50 pCt
H	14.02	14.02 »

Zur Darstellung der Natriumbisulfitverbindung $C_{13}H_{27} \cdot CH(OH)(SO_3Na)$ mischt man den Tetradeacylaldehyd mit überschüssiger, kalt gesättigter und im Wasserbad auf 55° (zur Schmelzung des Aldehyds) vorgewärmter Natriumbisulfitlösung und unterstützt die Vereinigung durch anhaltendes mehrstündiges Schütteln, zweckmässig in gut verstopften Flaschen. Man verdünnt hierauf mit Wasser,

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1757.

wäscht den Rückstand aus, verdrängt das Wasser durch Alkohol und presst ab. Die krystallinische Masse wird hierauf mit Aether angerührt, in welchem sich die Beimengungen lösen. Die zurückbleibenden glänzenden Krystallblättchen bilden, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, die reine, farb- und geruchlose Natriumbisulfitverbindung des Tetracyclaldehyds. Beim Erwärmen über 130° zersetzt sich die Substanz langsam ohne eigentliche Schmelzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH(OH)(SO_3Na)$
Na	7.42	7.29 pCt.

Wie die Natrium-, lässt sich auch die Kaliumbisulfitverbindung des Tetracyclaldehyds unter den gleichen Vorsichtsmaassregeln rein darstellen; ihre Eigenschaften sind denen der ersteren Verbindung durchaus ähnlich.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH(OH)(SO_3K)$
K	11.90	11.72 pCt.

Sehr leicht bildet sich das Tetracyclaloxim, $C_{13}H_{27} \cdot CH(NO_2)$, wenn man 4 Theile Aldehyd in 40 Theilen Alkohol löst und 2 Theile Hydroxylaminchlorhydrat nebst 1.5 Theilen Natriumcarbonat zufügt; die Reaction beginnt schon bei niedriger Temperatur und ist beim Erwärmen rasch vollendet. Nach dem Abfiltriren und Einengen der alkoholischen Lösung krystallisirt bei guter Abkühlung das Alloxim fast vollständig aus; man wäscht dasselbe mit kaltem Wasser und krystallisirt nochmals aus Alkohol um. Das Tetracyclaloxim bildet silberglänzende Blättchen von schwach pfeffermünzartigem Geruch, die bei 82° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH(NO_2)$
C	74.06	73.97 pCt.
H	12.88	12.80 »
N	6.40	6.17 »

Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, welche durch Essigsäurezusatz sauer gehalten werden muss, lässt sich das Tetracyclaloxim leicht zu Tetracyclamin, $C_{14}H_{29} \cdot NH_2$, reduciren. Man verjagt den Alkohol nach dem Hinzufügen von Salzsäure und Kochsalzlösung, worauf das Tetracyclaminchlorhydrat, $C_{14}H_{29} \cdot NH_2 \cdot HCl$, beim Erkalten vollständig ausfällt. Es wird im Vacuum getrocknet und aus Aether umkrystallisirt; hierin löst es sich leicht beim Erwärmen und scheidet sich bei der Abkühlung in prächtig silberglänzenden Blättern wieder aus. Das aus seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid ausgefallte Doppelsalz wurde analysirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{29} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	23.04	23.27 pCt.

So leicht sich auch das Tetradecylamin in kleinen Mengen auf diesem Wege gewinnen lässt, ist derselbe doch durch die Kostbarkeit des Materials zur Darstellung der Base kaum geeignet. Im Anschluss an die unlängst mitgetheilte¹⁾ Reduction des Palmitonitrils, $C_{16}H_{31}N$, zu Hexadecylamin, $C_{16}H_{33} \cdot NH_2$, ist das Tetradecylamin deshalb auch noch aus Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$, in etwas grösserer Menge bereitet worden. Man kann es hieraus sehr leicht gewinnen, wenn man die Lösung des Myristonitrils im zehnfachen Gewichte Alkohol mit 3 Theilen Natrium versetzt, welches anfangs in dünnen Scheiben, später beim Nachlassen der Reaction in etwas grösseren Stücken eingetragen wird. Die Mischung erwärmt sich von selbst; nöthigenfalls erhitzt man im Oelbad bis zum Verschwinden des Natriums. Man giesst noch warm in Wasser, säuert mit Salzsäure an, dampft unter Kochsalzzusatz stark ein und krystallisirt das nach dem Erkalten als feste Krystallmasse ausgeschiedene Salz wie oben aus Aether um.

Das Tetradecylaminchlorhydrat ist in kaltem Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich, und zersetzt sich langsam beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{29} \cdot NH_2 \cdot HCl$
C	67.19	67.36 pCt.
H	13.24	12.84 «
N	5.66	5.61 «
Cl	14.20	14.19 «

Das wie bei der obigen Darstellung des Tetradecylamins aus Tetradecylalldoxim dargestellte Platindoppelsalz enthielt 23.49 pCt. Platin (berechnet 23.27 pCt.).

Aus dem Chlorhydrat einer oder der anderen Herkunft lässt sich die freie Aminbase am besten durch Erwärmen mit starker Kalilauge (1:2 Wasser) in Freiheit setzen. Beim Erkalten erstarrt das aufschwimmende Amin zu einer grosskrystallinischen Masse, die man in Aether aufnehmen und einmal im Vacuum rectificiren kann. Unter 15 mm geht das Tetradecylamin bei 162^0 über; es schmilzt bei 37^0 ; an kohlen säurehaltiger Luft ist es indessen rasch veränderlich, unter bedeutender Erhöhung des Schmelzpunktes.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{29} \cdot NH_2$
C	78.51	78.87 pCt.
H	14.57	14.54 «
N	6.62	6.59 «

Bei dieser Gelegenheit will ich noch kurz beifügen, dass das Dodecylamin, $C_{12}H_{25} \cdot NH_2$, welches bereits vor einigen Jahren von E. Lutz²⁾ aus Tridecyldodecylharnstoff als eine bei 25^0 schmelzende

¹⁾ Diese Berichte XXII, 811.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1440.

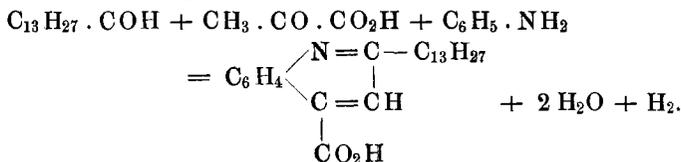
Substanz erhalten wurde, von Hrn. A. Moyer auf meine Veranlassung aus dem leicht zugänglichen Lauronitril durch Reduction mit Natrium unschwer in sehr reinem Zustande gewonnen werden konnte. Das Dodecylamin bildet so eine vollkommen farb- und geruchlose, perlmutterglänzende Krystallmasse, die bei 27—28° schmilzt und unter 15 mm constant bei 134—135° übergeht.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₂₅ .NH ₂
C	77.64	77.84 pCt.
H	14.98	14.59 «
N	7.66	7.57 «

Mit seinen Eigenschaften schaltet sich das Tetradecylamin genau zwischen dieses Dodecylamin und das Hexadecylamin ein:

Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 mm
Dodecylamin, C ₁₂ H ₂₅ .NH ₂	27—28°	134—135°
Tetradecylamin, C ₁₄ H ₂₉ .NH ₂	37°	162°
Hexadecylamin, C ₁₆ H ₃₃ .NH ₂	45—46°	187°

Nachdem mit Hilfe des Tetradecylaldehyds, der früheren Mittheilung zufolge, ein höheres Pyridin homologon, das Tridecylutidin, C₅NH₂(CH₃)₂(C₁₃H₂₇), erreicht werden konnte, schien die Ausführung der bekannten Chinolinsynthese mit Hilfe von Anilin und Brenztraubensäure auch bei Anwendung dieses hoch molecularen Aldehyds von vornherein fast gesichert:



Zur Darstellung von α -Tridecylchinolin wurden je 10 g Tetradecylaldehyd in 30 g Alkohol gelöst, 4.2 g Brenztraubensäure zugefügt, die Mischung im Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter 4.4 g mit Alkohol verdünntes Anilin langsam zugefügt. Das Erhitzen der Mischung wurde schliesslich noch mehrere Stunden fortgesetzt, der Alkohol abdestillirt und die Reactionsmasse in Eiswasser eingetragen, wobei sie zu einer halbfesten Masse gesteht. Dieselbe enthält Tridecylchinolincarbonensäure; es ergab sich jedoch nach einigen Versuchen als das bequemste, das Reactionproduct ohne Reindarstellung dieses Zwischenkörpers zur Abspaltung des Kohlendioxids im Vacuum zu destilliren. Aus dem Rohdestillat lässt sich durch Fractioniren das α -Tridecylchinolin, welches unter

10 mm bei ca. 246° siedet, annähernd isoliren und durch das Chlorhydrat hindurch reinigen, indem man letzteres zur Entfernung der Verunreinigungen mit sehr gut abgekühltem Aether behandelt, das bleibende weisse Pulver auspresst und durch concentrirte Kalilauge zersetzt. Das nunmehr vollständig bei der obigen Temperatur überdestillirende α -Tridecylchinolin schmolz nach nochmaligem scharfen Auspressen zwischen Papier bei 31 — 32° und bildet eine weisse, grossblättrige Krystallmasse, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Die Analyse bestätigte die Reinheit des Körpers.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27}$
C	84.88	84.85 pCt.
H	10.81	10.63 «
N	4.65	4.52 «

Das Platindoppelsalz bildet gelbe, mattglänzende Blättchen von der Formel $(C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27} \cdot HCl)_2PtCl_4$; gefunden wurden in demselben 18.94 und 18.93 pCt. Platin, während sich 18.88 pCt. Platin berechnen. Die Ausbente an Tridecylchinolin bleibt stark unter dem Gewichte des angewandten Tetradeacylaldehyds, indem ein Theil desselben durch den bei der Condensation nach obiger Gleichung austretenden Wasserstoff zu Tetradeacylalkohol reducirt wird, welcher letzteren man leicht aus den Reactionsproducten isoliren kann. Die für Ausführung der Condensation oben angegebenen Mengenverhältnisse dürften hiernach zweckmässiger Weise entsprechend abzuändern sein.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

372. F. Krafft: Ueber die drei Dinaphtylsulfide $(C_{10}H_7)_2S$ und Dinaphtylsulfone $(C_{10}H_7)_2SO_2$.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich früher mitgetheilter Versuche ¹⁾ über die beiden Thionaphtole oder Naphtylsulfhydrate $C_{10}H_7 \cdot SH$ wurden durch trockene Destillation von deren Bleisalzen zwei Dinaphtylsulfide, das $\alpha\alpha$ - $(C_{10}H_7)_2S$ (Schmp. 110°) und das $\beta\beta$ - $(C_{10}H_7)_2S$ (Schmp. 151°), zum ersten Male nach einfachem Verfahren und in reinem Zustande dargestellt ²⁾.

¹⁾ F. Krafft und R. Schönherr, diese Berichte XXII, 821.

²⁾ Vergl. hierzu Armstrong, diese Berichte VII, 407.