

### 326. R. D. Phookan und F. Krafft: Ueber einige Derivate der Sebacinsäure.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Hinblick auf die zahlreichen hochmolecularen Fettkörper, wie dieselben namentlich durch die Arbeiten des Einen von uns leicht zugängliche Präparate geworden sind, ist es wohl gestattet, die Frage nach der räumlichen Gestaltung solcher Atomgruppierungen aufzuwerfen. Sind die Kohlenstoffatome beispielsweise der Stearinsäure,  $C_{17}H_{35} \cdot CO_2H$ , oder des Stearons,  $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ , wirklich im Raume geradlinig aneinander gereiht, wie das bekanntlich bedeutende Theoretiker für analoge Fälle in bestimmtester Weise, obwohl ohne strenge Beweisführung, angenommen haben? Oder wird man sich auch für diese und ähnliche Verbindungen zu Gunsten ring- oder spiralförmiger Gebilde mit offenen Ketten entscheiden müssen und so einen formalen, dem heutigen Stande unserer Kenntnisse kaum entsprechenden Unterschied zwischen den aliphatischen und aromatischen Verbindungen beseitigen?

Ist das letztere, in Uebereinstimmung mit neueren Hypothesen über die Natur des Kohlenstoffatoms der Fall, dann wird man unter günstigen Bedingungen auch für hochmoleculare offene Kohlenstoffketten verhältnissmässig leicht eine Ringschliessung beobachten können. In diesem Sinne haben wir die Sebacinsäure:  $CO_2H \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$  zum Gegenstand des Studiums gemacht, und der erste Versuch, den wir hier ausführten, scheint zu Gunsten der letzteren Ansicht zu sprechen. Wir theilen denselben hier mit, obwohl es noch weiterer Prüfung bedarf, um ihn zu einem einwurfsfreien zu gestalten.

Durch Vacuumdestillation vollkommen gereinigte Sebacinsäure wurde in Pulverform mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid zusammengebracht; die Einwirkung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich die Mischung verflüssigt.

Durch langsames Einfliessenlassen des öligen Productes in gut gekühltes wässriges Ammoniak erhält man das in Wasser unlösliche Sebacinamid,  $CONH_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot CONH_2$ . Da dieses auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich ist, empfiehlt sich seine Krystallisation aus Isobutylalkohol, wodurch man es in kleinen, bei  $208^{\circ}$  schmelzenden Krystallen erhält.

0.1610 g gaben 0.3547 g Kohlendioxyd und 0.14635 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2O_2$
C	60.08	59.96 pCt.
H	10.12	10.02 „

Durch Destillation des Sebacinamids (100 Th.) mit Phosphorpentachlorid (208 Th.) erhält man das Sebacinnitril:  $CN \cdot C_8H_{16} \cdot CN$  in sehr befriedigender Ausbeute. Man erhitzt erst geraume Zeit im

Oelbade und destillirt nach Beendigung der Reaction das Nitril unter stark vermindertem Druck ab.

Das Sebacin-nitril oder Oktamethylendicyanid bildet eine unter 15 mm bei 199—200° siedende schwach fluorescirende Flüssigkeit, die den eigenthümlichen penetranten Geruch der höheren Nitrile besitzt.

0.23496 g gaben 0.6273 g Kohlendioxyd und 0.21245 g Wasser.

0.1728 g gaben 25.7 ccm Stickstoff bei 15.5° und 743 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}N_2$
C	72.82	73.17 pCt.
H	10.04	9.76 »
N	16.97	17.07 »

Wie auch die Nitrile der höheren Fettsäuren, wird das Sebacin-nitril durch nascirenden Wasserstoff in das entsprechende Amin, also Dekamethylendiamin,  $CH_2NH_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2NH_2$ , übergeführt. Zur Reduction wurden je 100 g des Dicyanids in 2 Kilo absoluten Alkohols gelöst und 350 g metallisches Natrium eingetragen. Die Reactionsproducte wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert; nachdem das beim Eindampfen zuerst abgeschiedene Chlor-natrium zum grössten Theil entfernt war, wurde die Mutterlauge zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Das salzsaure Salz des Diamins scheidet sich aus concentrirter alkoholischer Lösung beim Zusatz von Aether vollständig aus. Das freie Diamin, durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge abgeschieden, schmilzt bei 61.5° und siedet unter 12 mm bei 140°. Aus der Luft zieht es äusserst rasch Kohlendioxyd und Feuchtigkeit an und vertreibt Ammoniak aus seinen Salzen.

0.2223 g gaben 0.5692 g Kohlendioxyd und 0.2816 g Wasser.

0.11815 g gaben 16.5 ccm Stickstoff bei 14.5° und 738 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}(NH_2)_2$
C	69.82	69.76 pCt.
H	14.07	13.95 »
N	16.12	16.28 »

Die Formel des Diamins findet ihre Bestätigung in einer Metallbestimmung des Platindoppelsalzes.

0.2578 g gaben 0.08579 g metallisches Platin.

0.2650 g » 0.08935 g » »

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{20}(NH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	33.28	33.34	33.47 pCt.

Erhitzt man das salzsaure Salz des Dekamethylendiamins längere Zeit auf höhere Temperatur, oder sublimirt man dasselbe unter nur mässig vermindertem Druck, dann zerfällt es in Salmiak und das

Chlorhydrat des Dekamethylenimins,  $C_{10}H_{20}NH$ . Erhitzen des salzsauren Salzes des Diamins im Salzsäurestrom bei gewöhnlichem Druck begünstigt die Reaction und vergrößert die Ausbeute, da aber die Erhitzungstemperatur schwer zu reguliren ist, so kann dabei leicht Verharzung eintreten.

Das Dekamethylenimin wird in freiem Zustande beim Digeriren seines Chlorhydrats mit concentrirter Kalilauge abgeschieden; es bildet eine schwach ammoniakalisch riechende, unter 16.5 mm bei 104—105° siedende Flüssigkeit.

0.15469 g gaben 0.437 g Kohlendioxyd und 0.18575 g Wasser.  
0.23895 g gaben 17.0 ccm Stickstoff bei 11.5° und 763 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}.NH$
C	77.04	77.42 pCt.
H	13.34	13.55 »
N	8.49	9.03 »

Vorstehende Werthe sind etwas niedrig ausgefallen, da auch dieser Körper an der Luft äusserst veränderlich ist.

Bei einer zweiten Darstellung des Imins, welche wiederum von der Sebacinsäure aus zu ganz gleichen Ergebnissen führte, wurde diesem Umstande sorgfältig Rechnung getragen und nunmehr Werthe erhalten, die an der Zusammensetzung der Substanz keinen Zweifel lassen.

0.2177 g gaben 0.619 g Kohlendioxyd und 0.2731 g Wasser.  
0.2365 g gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 24.5° und 753 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}.NH$
C	77.54	77.42 pCt.
H	13.93	13.55 »
N	8.80	9.03 »

Die Iminbase giebt ein Platindoppelsalz; 0.24025 g desselben hinterliessen beim Glühen 0.06585 g metallisches Platin = 27.41 pCt. Platin, während sich für die Formel  $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$  = 27.03 pCt. Platin berechnen.

So interessant auch die Bildung einer Base  $C_{10}H_{21}N$  aus dem Dekamethylendiaminchlorhydrat ist, erscheint doch die Constitution der Substanz, als eines Dekamethylenimins,  $(CH_2)_{10}NH$ , von vorneherein keineswegs sichergestellt. Kann man doch z. B. annehmen, es spalte sich  $NH_3.HCl$  vom einen Ende der Kette ab, indem das an die Gruppe  $NH_2.HCl$  tretende Wasserstoffatom vom benachbarten Kohlenstoffatome geliefert werde; es würde dann ein ungesättigtes Amin  $NH_2.(CH_2)_8.CH:CH_2$  entstehen müssen.

Hiergegen nun spricht die Beobachtung, dass man aus dem Dekamethylenimin unschwer eine Nitroverbindung,  $(CH_2)_{10}N.NO$ , darstellen kann, was bei einem primären Amin nicht der Fall sein

würde. Zu diesem Zwecke wurden 1.8 Th. des Imins mit 1 Th. Wasser versetzt, unter Eiskühlung 3 Th. 30procentige Schwefelsäure zugefügt und schliesslich in einer Kältemischung 2 Th. Natriumnitrit langsam zugegeben. Nach einigem Stehenlassen scheidet sich eine orangerothe Oelschicht ab, die auf der Salzmasse aufschwimmt. Man nimmt mit Aether auf, wäscht mit Wasser und rectificirt die Nitrosoverbindung im stark luftverdünnten Raume; unter 15 mm destillirt dieselbe bei ca. 160° als gelbe Flüssigkeit; zur vollständigen Reinigung reichte die vorhandene Substanz jedoch nicht aus. Sie zeigt sehr schön die Liebermann'sche Reaction.

Stickstoffbestimmung: Ca. 14.2 pCt. Stickstoff gefunden; 15.2 pCt. Stickstoff berechnet.

Weitere Versuche müssen zeigen, ob die Bildung des Körpers, den wir vorläufig als Dekamethylenimin bezeichnen wollen, wirklich durch eine Verbindung der beiden endständigen Kohlenstoffatome vermittelt der Imidogruppe erfolgt, oder ob die Imidogruppe z. B. in das fünfte Kohlenstoffatom eingreift. Letzteres ist allerdings nicht sehr wahrscheinlich, doch möchten wir lieber dieses der anfänglich in Aussicht gestellten Schlussfolgerung noch entgegenstehende Bedenken selbst betonen, als jetzt schon bestimmte Schlüsse ziehen. Eine Ringschliessung wäre ja auch im letzteren Falle erfolgt, dieselbe würde sich jedoch der Bildung von Piperidin einfach an die Seite stellen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

### 327. F. Krafft und A. Roos: Ueber Sulfonsäureester.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Versuche über die Thionaphtole,  $C_{10}H_7.SH$ , welche von dem Einen von uns und R. Schönherr<sup>1)</sup> vor nicht langer Zeit ausgeführt worden sind, gaben Gelegenheit zur Darstellung grösserer Mengen der Naphtalinsulfochloride,  $C_{10}H_7.SO_2Cl$ , sowie zu der Beobachtung, dass diese Substanzen sich im stark luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren lassen und völlig constant sieden (s. u.). Dieser Umstand führte zu Untersuchungen, von deren Ergebnissen wir nachstehend bereits Einiges mittheilen möchten.

Den Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu deren so zahlreichen Derivaten bewerkstelligt die heutige Synthese vorzugsweise

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 821.