

530. P. Eitner und H. Wetz: Ueber einige stickstoffhaltige
Derivate der höheren Fettsäuren.

(Eingegangen am 26. November.)

Das Ausgangsmaterial zu den nachstehenden Versuchen bildeten die Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl von C_{12} bis C_{18} und eine Dicarbonsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, die Sebacinsäure, die zunächst nach den Methoden von F. Krafft gereinigt, hierauf in die Amide und dann weiter durch Wasserabspaltung in die Nitrile übergeführt wurden.

Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, dass wider Erwarten die hochmolecularen Amide der Monocarbonsäuren unter stark vermindertem Druck fast vollkommen unzersetzt flüchtig sind. Erst beim Amid der Palmitinsäure trat eine kaum nachweisbare, bei dem der Stearinsäure schon eine erheblichere Spaltung ein. Dagegen zerfiel das Amid der Sebacinsäure unter analogen Umständen nahezu vollständig. Die bei der Destillation unter 12 mm Druck beobachteten Siedepunkte sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Sdp.	Druck
Laurinsäureamid, $C_{12}H_{25}ON$. . .	199 - 200°	12.5 mm
Myristinsäureamid, $C_{14}H_{29}ON$. . .	217°	12 »
Palmitinsäureamid, $C_{16}H_{33}ON$. . .	235—236°	12 »
Stearinsäureamid, $C_{18}H_{37}ON$. . .	250—251°	12 »

Von den aus den Amidem gewonnenen Nitrilen gelangten wir nun zu einer Reihe von Imidverbindungen. Zunächst wurden nach den Angaben von A. Pinner und Fr. Klein ¹⁾ durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf ein Gemenge gleicher Moleküle des Nitrils und Isobutylalkohols die entsprechenden salzsauren Imidoisobutyläther erhalten. Die Methode wurde nur insofern abgeändert, als beim Palmitonitril die Sättigung des Reaktionsgemisches bei 24°, beim Stearonitril bei 31° begonnen wurde, da das Gemisch schon bei 17 resp. 29° erstarrte; erst nach etwa einer Stunde wurde die Temperatur sehr allmählich auf 0° gebracht. Da stets nach ca. 18- bis 20stündiger Einwirkung das Reaktionsgemisch noch flüssig war, wurde dasselbe im Vacuumexsiccator über Natronhydrat etwa 8 bis 14 Tage sich selbst überlassen, während welcher Zeit es zu einer weissen, mikrokrystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde, sobald sie keine Salzsäure mehr abgab, aus warmem, trockenem Aether bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt.

Das Chlorhydrat des Laurimidoisobutyläthers bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver und ist ausserordentlich hygroskopisch. Sein Schmelzpunkt wurde bei etwa 65—66° gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1889 ff.

Derselbe lässt sich jedoch wegen der eben erwähnten Hygroskopizität kaum mit Sicherheit feststellen. Das Salz ist in warmem Aether und in Alkohol sehr leicht, in kaltem Aether schwer löslich. In Wasser löst es sich vollkommen klar, wird jedoch schon nach kurzer Zeit in der für die niederen Homologen beobachteten Richtung zersetzt. Die Analyse lieferte Zahlen, die gut mit den für die Formel $C_{16}H_{33}ON \cdot HCl$ berechneten übereinstimmen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{34}NOCl$

Procente: C 65.85, H 11.69, N 4.82, Cl 12.16.

Gef. » » 65.69, » 11.77, » 4.74, » 12.28.

Das Chlorhydrat des Myristimidoisobutyläthers, dem vorigen durchans ähnlich, schmilzt bei etwa $69-70^{\circ}$, doch lässt sich auch hier der Schmelzpunkt nur sehr schwierig genauer bestimmen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{38}NOCl$

Procente: C 67.58, H 11.92, N 4.39, Cl 11.10.

Gef. » » 67.39, » 12.18, » 4.43, » 11.17.

Das Chlorhydrat des Palmitimidoisobutyläthers weicht durch seine geringere Löslichkeit und erheblich geringere Hygroskopizität von den niedrigeren Gliedern dieser Körperklasse merklich ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 73° . Die Reinheit des untersuchten Präparates wurde durch folgende Analyse festgestellt:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{42}NOCl$

Procente: C 69.04, H 12.11, N 4.04, Cl 10.20.

Gef. » » 69.10, » 12.32, » 4.15, » 10.09.

Das Chlorhydrat des Stearimidoisobutyläthers zeigt nur noch geringe Hygroskopizität. Es ist entsprechend dem höheren Moleculargewicht in Aether weit schwerer löslich, als seine niedrigeren Homologen. Schmelzpunkt $77-78^{\circ}$. Eine Analyse gab nachstehende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{46}NOCl$

Procente: C 70.28, H 12.28, N 3.74, Cl 9.44.

Gef. » » 70.37, » 12.44, » 3.97, » 9.49.

Das Chlorhydrat des Sebacinimidoisobutyläthers war in Folge der doppelt eingeführten charakteristischen Gruppe in Aether fast ganz unlöslich. Zur Reinigung wurde es daher in Alkohol gelöst, von etwa vorhandenem Salmiak durch Filtration getrennt und mit Aether wieder ausgefällt, dann mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis in einer geschmolzenen Probe keine Spur von Salmiak mehr zu erkennen war.

Das reine Product zeigte sich nur wenig hygroskopisch und war in seinem Aussehen kaum von den oben beschriebenen Körpern verschieden. Es schmolz unter Zersetzung bei 135° . Eine Analyse bestätigte, dass die Reaction in gleicher Weise bei beiden Nitrilgruppen eingetreten war:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{38}N_2Cl_2$

Procente: C 56.09, H 9.89, N 7.29, Cl 18.41.

Gef. » » 55.96, » 9.95, » 7.38, » 18.53.

Aus den salzsauren Imidoäthern erhielten wir nach den Angaben von Pinner und Klein ¹⁾ die Reihe der entsprechenden Amidinchlorhydrate in folgender Weise: die alkoholische Lösung der Imidoäther wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak längere Zeit, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 50° digerirt, bis das anfänglich ausgeschiedene Chlorammonium möglichst vollständig wieder in Lösung gegangen war. Nach dem Abkühlen wurde filtrirt und das gebildete Amidinchlorhydrat durch Zusatz einer grossen Menge wasserfreien Aethers gefällt. Der mit Aether gewaschene Niederschlag zeigte sich nach dem Trocknen noch salmiakhaltig; er wurde deshalb mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen abermals aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt.

Die höheren Amidinchlorhydrate bilden feine weisse Blättchen oder dünne Prismen von prächtigem Seidenglanz und zeigen auch bei längerem Liegen an der Luft keine Spur von Hygroskopizität. Durch Zusatz von Platinchlorid zur concentrirten alkoholischen Lösung dieser Chlorhydrate lassen sich leicht die entsprechenden Platindoppelsalze erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist feine, gelbe, sich etwas verfilzende Nadeln bilden.

Lauramidinchlorhydrat

schmilzt bei 128—129° und zersetzt sich nicht bis 180°. Es ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwer, in Aether gar nicht löslich. Aus Wasser kann es in glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten werden. Eine Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_{27}N_2Cl$

Procente: C 61.38, H 11.54, N 11.97, Cl 15.11.

Gef. » » 61.44, » 11.68, » 12.08, » 15.04.

Bei der Metallbestimmung im Platindoppelsalz wurden 23.98 pCt. Platin gefunden, während sich für die Formel $(C_{12}H_{27}N_2Cl)_2PtCl_4$ 24.16 pCt. berechnen.

Myristamidinchlorhydrat

ist in Wasser sehr schwer löslich und kann daraus kaum noch krystallisirt erhalten werden. Es erweicht bei 135° zu einer höchst viscösen, trüben Flüssigkeit, die erst bei 176—177° klar wird. Nach dem Erkalten ist der Schmelzpunkt genau derselbe; eine Zersetzung tritt also bei den angegebenen Temperaturen nicht ein. Die Analyse ergab folgende Werthe:

¹⁾ Diese Berichte 10, 1893 f.

Ber. für $C_{14}H_{31}N_2Cl$

Procente: C 63.97, H 11.33, N 10.70, Cl 13.50.

Gef. » » 64.12, » 12.10, » 10.92, » 13.47.

Die Platinbestimmung lieferte 22.61 pCt. Pt, während 22.60 pCt. für die Formel $(C_{14}H_{31}N_2Cl)_2PtCl_4$ berechnet wurden.

Palmitamidinchlorhydrat

ist in Wasser nur noch spurenweise löslich. Es erweicht bei ungefähr 136° zu einer gallertartigen Masse, die bei 217° unter geringfügiger Zersetzung dünnflüssig wird. Eine Analyse des Salzes ergab:

Ber. für $C_{16}H_{35}N_2Cl$

Procente: C 66.06, H 12.07, N 9.67, Cl 12.20.

Gef. » » 66.29, » 12.41, » 9.59, » 11.94.

Die Platinbestimmung im Doppelsalz lieferte 21.16 pCt. Pt anstatt der für die Formel $(C_{16}H_{35}N_2Cl)_2PtCl_4$ berechneten 21.22 pCt.

Stearamidinchlorhydrat

ist vor einiger Zeit von A. Pinner¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Wir beschränken uns daher auf die kürzeste Wiedergabe unserer eigenen Beobachtungen. Der Körper verhält sich wie die oben angeführten niedrigeren Homologen. Er ist in Wasser ganz, in Aether fast ganz unlöslich; in Alkohol löst er sich nur wenig schwerer, als die nächst niedrigeren Glieder der Reihe. Er erweicht wie diese zwischen 135 und 140° und schmilzt bei 244 — 245° unter theilweiser Zersetzung. Nachstehende Analyse bewies die Reinheit des untersuchten Präparates:

Ber. für $C_{18}H_{39}N_2Cl$

Procente: C 67.79, H 12.27, N 8.81, Cl 11.13.

Gef. » » 67.61, » 12.39, » 8.72, » 11.20.

Die Platinbestimmung im Doppelsalz ergab 20.15 pCt. Pt, während sich für die Formel $(C_{18}H_{39}N_2Cl)_2PtCl_4$ 20.00 pCt. berechnen.

Um das

Sebacinamidinchlorhydrat

darzustellen, muss man den salzsauren Imidoäther längere Zeit unter öfterer Erneuerung des alkoholischen Ammoniaks im Kochen erhalten. Von Salmiak kann der Körper nicht durch Waschen mit Wasser befreit werden, da er in demselben leicht löslich ist. Man ist genöthigt, durch oft wiederholtes Lösen der Substanz in absolutem Alkohol, Filtriren und Wiederausfällen mit Aether die Trennung zu bewerkstelligen. Das Salz schmilzt bei 166 — 167° und zersetzt sich nicht bis 200° . Bei der Analyse wurden folgende Daten erhalten:

Ber. für $C_{10}H_{24}N_4Cl_2$

Procente: C 44.26, H 8.86, N 20.72, Cl 26.16.

Gef. » » 44.18, » 9.07, » 20.48, » 26.09.

¹⁾ A. Pinner: Die Imidoäther und ihre Derivate, S. 130 ff.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Weingeist in feinen glänzenden gelben Blättchen. Die Metallbestimmung ergab 31.39 pCt. Pt anstatt der für die Formel $C_{10}H_{24}N_4Cl_2PtCl_4$ berechneten 32.05 pCt.

Endlich stellten wir das freie Palmitamidin dar, indem wir die alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten, filtrirten und die Lösung im Vacuum verdunsteten. Die Base wurde aus einer Mischung von einem Theil Alkohol und zwei Theilen Aether umkrystallisirt.

Das freie Amidin bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. In Alkohol ist die Base leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen; in Aether ist sie schwer löslich. Sie schmilzt unzersetzt bei 85° . Bei einem Versuch, den Körper im Vacuum zu destilliren, ging unter 13 mm Druck der grösste Theil bei 194° unverändert über. Nur eine geringe Menge zerfiel dabei in Nitril und Ammoniak. Eine Analyse ergab:

Ber. für $C_{16}H_{34}N_2$

Procente: C 75.54, H 13.41, N 11.05.

Gef. » » 75.28, » 13.50, » 10.69.

Ferner haben wir die hochmolecularen Nitrile benutzt, um nach der Vorschrift von Tiemann und Krüger ¹⁾ die Reihe der Amidoxime darzustellen. Wir wichen nur insofern ab, als wir bei den späteren Versuchen das Doppelte der berechneten Menge von Natriumcarbonat und salzsaurem Hydroxylamin in Anwendung brachten und nur eine geringe Menge Wasser zufügten. Die Digestion des Reactionsgemisches bei ca. 75° dauerte 13 bis 25 Stunden; danach wurde die heiss filtrirte Lösung durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht, das Product mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen noch ein- oder zweimal aus warmem Benzol umkrystallisirt.

Die Körper sind einander ausserordentlich ähnlich. Sie bilden feine, weisse, glänzende Blättchen oder breite Prismen, die meist einen schwachen rosa oder grünlichen Schimmer zeigen. In Alkohol, Chloroform und warmem Benzol sind sie leicht, in Ligroin schwer, in Aether sehr schwer löslich. In Wasser sind sie unlöslich.

Lauramidoxim schmilzt bei $92-92.5^{\circ}$. Die Reinheit des Präparates wurde durch folgende Analyse festgestellt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{26}N_2O$

Procente: C 67.24, H 12.17, N 13.12.

Gef. » » 67.44, » 12.32, » 12.96.

Myristamidoxim schmilzt bei 97° . Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{30}N_2O$

Procente: C 69.37, H 12.42, N 11.60.

Gef. » » 69.32, » 12.48, » 11.62.

¹⁾ Diese Berichte 17, 128.

Palmitamidoxim. Der Körper schmilzt bei 101.5—102°. Eine Analyse desselben lieferte folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{34}N_2O$

Procente: C 71.07, H 12.62, N 10.40.
Gef. » » 71.19, » 12.82, » 10.25.

Stearamidoxim. Der Schmelzpunkt liegt bei 106—106.5°. Die Löslichkeit ist um Weniges geringer, als die der niedrigeren Homologen. Die Analyse des Präparates ergab:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{38}N_2O$

Procente: C 72.44, H 12.78, N 9.42.
Gef. » » 72.43, » 12.92, » 9.70.

Versuche, auch das Sebacinamidoxim darzustellen, führten uns trotz mannigfacher Abänderungen der Bedingungen nicht zu dem gewünschten Resultat. —

Das salzsaure Hydroxylamin liefert mit schwefliger Säure die Amidosulfonsäure. In der Hoffnung, durch die entsprechende Reaction von den Amidoximen zu den Sulfamidinsäuren zu gelangen, haben wir zunächst das Palmitamidoxim in benzolischer Lösung mit trockenem Schwefeldioxyd behandelt. Es schied sich sofort ein feines weisses Krystallpulver aus, welches jedoch nach dem Waschen mit Benzol und wasserfreiem Aether schon beim Trocknen im Vacuum, wie eine Analyse zeigte, zum Theil wieder in seine Componenten zerfiel. Der Körper wurde daher nochmals in trockenem Zustande während 12 Stunden einer Atmosphäre von Schwefeldioxyd ausgesetzt, worauf der Ueberschuss des Gases durch einen Luftstrom verdrängt und das Präparat sofort der Analyse unterworfen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{34}N_2SO_3$

Procente: C 57.45, H 10.20, N 8.40, S 9.59.
Gef. » » 57.79, » 10.57, » 8.45, » 9.54.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass ein Molekül Schwefeldioxyd mit einem Molekül des Amidoxims zusammengetreten ist.

In derselben Weise wurden auch das Myristamidoxim und das Stearamidoxim behandelt. Das Derivat des ersteren ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{30}N_2SO_3$

Procente: C 54.86, H 9.82, N 9.17, S 10.47.
Gef. » » 55.12, » 10.02, » 9.35, » 10.50.

Bei dem Derivat des Stearamidoxims wurden folgende Daten erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{38}N_2SO_3$

Procente: C 59.63, H 10.52, N 7.75, S 8.85.
Gef. » » 59.47, » 10.83, » 7.85, » 8.80.

Das Lauramidoxim endlich wurde direct in trockenem Zustande während 24 Stunden einem langsamen Strome von Schwefeldioxyd ausgesetzt, worauf nach dem Verdrängen des überschüssigen Gases

durch trockene Luft eine Gewichtszunahme von 29.67 pCt. gefunden wurde, während sich für die Addition von einem Molekül Schwefeldioxyd eine solche von 29.91 pCt. berechnet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{26}N_2SO_3$

Procente: C 51.76, H 9.37, N 10.10, S 11.52.

Gef. » » 51.82, » 9.56, » 10.05, » 11.53.

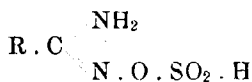
Was die Eigenschaften dieser Additionskörper anbelangt, so sind sie äusserlich nicht von einander zu unterscheiden. Sie bilden alle ein feines, weisses Krystallpulver, das schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher in der Wärme Schwefeldioxyd abgibt und, wie der Versuch zeigte, Amidoxim zurückbildet. Die Präparate schmelzen alle höchst unscharf gegen 100° , bei welcher Temperatur sie schon zum grossen Theil in ihre Componenten zerfallen sind. In Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn sind sie unlöslich, Alkohol, Benzol und Chloroform lösen sehr geringe Mengen derselben unzersetzt.

Um die Additionskörper als Säuren zu identificiren, wurde von dem Derivat des Palmitamidoxims ein Ammoniumsalz in der Weise dargestellt, dass dasselbe in trockenem Zustande mit Ammoniakgas gesättigt, und dann der Ueberschuss des letzteren durch Luft verdrängt wurde. Das erhaltene, weisse, krystallinische Product gleicht in seinem Aeussern, wie in seinem Verhalten, der freien Säure vollständig. Schon beim Liegen an der Luft spaltet es, wie diese, Schwefeldioxyd ab. Auf 130° erhitzt sintert es zusammen, ohne, zu schmelzen. Ebenso ist es, wie die freie Säure, kaum unzersetzt löslich. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass dem Salz die Formel: $C_{16}H_{33}N_2SO_3 \cdot NH_4$ zukommt.

Ber. Procente: N 11.99.

Gef. » » 12.16.

Bezüglich der Constitution sei bemerkt, dass die besprochenen Säuren nach ihrem Verhalten weder Sulfonsäuren noch Sulfamidinsäuren sein können. Letztere liefern bei der Spaltung Amidine. Es ist vielmehr anzunehmen, dass in den beschriebenen Säuren der Schwefel durch Vermittlung von Sauerstoff an den Stickstoff gebunden ist und den Körpern daher wahrscheinlich die Constitutionsformel:



zukommt. Dementsprechend schlagen wir für dieselben die Bezeichnung amidoximschweflige Säuren vor.

Schliesslich sei es uns gestattet, noch eine Reihe von Versuchen kurz zu erwähnen, welche eine Addition von Bromwasserstoff an die Cyangruppe der hier untersuchten Nitrile bezweckten, um so zu Körpern zu gelangen, wie sie seiner Zeit zuerst von C. Engler¹⁾ aus den Anfangsgliedern der homologen Reihe erhalten worden sind.

Damals hatte sich ergeben, dass ein Molekül Nitril mit zwei Molekülen Bromwasserstoffsäure zu wohlcharakterisirten Verbindungen zusammengetreten war, die bei der Analyse die Zusammensetzung der Amidbromide zeigten.

Abweichend von der loc. cit. angegebenen Methode verfahren wir folgendermaassen:

Das Nitril wurde bei gewöhnlicher Temperatur (das Palmitonitril bei 35°, das Stearonitril bei 45°) mit vollkommen trockenem Bromwasserstoffgas gesättigt, wobei die Masse krystallinisch erstarrte. Im Vacuum über Natronhydrat zerfloss jedoch ein Theil des Reactionproductes wieder, weshalb dasselbe abermals mit Bromwasserstoff gesättigt und dann etwa 10 Tage über Natronhydrat im Vacuum sich selbst überlassen wurde. Darauf wurde das theilweise wieder zerflossene Product mit wasserfreiem Aether gewaschen und endlich solange aus warmem Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt scharf und constant geworden war. Bei dem Derivat des Palmito- und des Stearonitrils wurde zum Umkrystallisiren eine Mischung von Aether und Benzol verwandt.

Die so erhaltenen Derivate der Monocarbonsäuren bilden farblose, schmale Blättchen, die in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff mässig, in Aether und Ligroin schwer löslich sind. In Wasser sind sie nahezu unlöslich. Sie sind nicht hygroskopisch, doch scheinen sie allmählich durch geringe Mengen von Feuchtigkeit zersetzt zu werden. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Moleculargewicht erheblich ab.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche zweifellos zeigten, dass in diesen Körpern zwei Moleküle Nitril mit einem Molekül Bromwasserstoffsäure zusammengetreten waren. Dementsprechend bezeichnen wir dieselben als Dinitrilbromhydrate.

Während die beschriebene Reaction bei den Nitrilen der Monocarbonsäuren verhältnissmässig leicht eintritt, ist es uns bisher nicht gelungen, ein entsprechendes Derivat der Sebacinsäure darzustellen.

Die Schmelzpunkte der Dinitrilbromhydrate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Dilaurnitrilbromhydrat	$(C_{12}H_{23}N)_2 \cdot HBr$	Schmp. 75.5—76°
Dimyristonitrilbromhydrat	$(C_{14}H_{27}N)_2 \cdot HBr$	» 79.5—80.5°
Dipalmitonitrilbromhydrat	$(C_{16}H_{31}N)_2 \cdot HBr$	» 84—85°
Distearonitrilbromhydrat	$(C_{18}H_{35}N)_2 \cdot HBr$	» 88.5—89.5°

Die Constitution der Körper, sowie die Bildungsweise derselben sollen noch durch weitere Versuche sichergestellt werden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

1) Ann. d. Chem. 149, 306 ff.