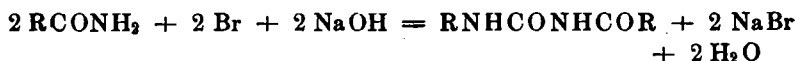


161. **Elizabeth Jeffreys: Ueber die Darstellung der höheren Amine der aliphatischen Reihe: Pentadecylamin.**

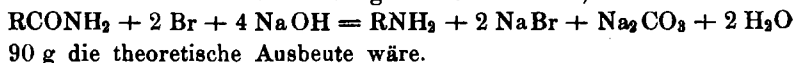
(Eingegangen am 12. April.)

[Vorläufige Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

Die Darstellung von Aminen nach A. W. v. Hofmann aus Säureamiden durch die Einwirkung von Brom und Alkalien in wässriger Lösung liefert bekanntlich mit zunehmendem Molekulargewicht der Amide stets geringere Ausbeuten<sup>1)</sup> in Folge überhand nehmender secundärer Reactionen. Schon das Octylamin wird mit besserer Ausbeute aus dem nach der Gleichung:



aus 2 Molekülen Säureamid entstehendem Alkylacylharnstoff gewonnen; aus Stearinsäureamid konnte gar kein Heptadecylamin direct erhalten werden<sup>2)</sup>, sondern es musste aus dem zuerst isolirten Heptadecylstearylharnstoff bereitet werden. Wie die obige Gleichung klarlegt, erfährt hierbei nur die Hälfte des Säureamids Umlagerung, die andere Hälfte geht verloren für die Darstellung von Amin, ja erschwert am Ende die Reinigung des letzteren, wenn man den Harnstoff zur Gewinnung des Amins verseift<sup>3)</sup>. 100 g Stearinamid geben etwa 22 g Heptadecylamin<sup>3)</sup>, während bei einer Reaction, wie sie bei den Amiden niederen Molekulargewichts stattfindet,



Hoogewerff und van Dorp<sup>4)</sup> haben durch einige Veränderungen in der Hofmann'schen Methode die Ausbeute bei den mittleren Gliedern (z. B. Heptylamin) etwas erhöht, aber schon bei der Darstellung von Octylamin mussten sie einen neuen Weg einschlagen, nämlich das Bromamid der Säure mit Kalk destilliren (Ausbeute 45 pCt. der theoretischen). Das letztere Verfahren ist bei noch höheren Säureamiden nicht geprüft worden, und da gerade die Darstellung der Bromamide sehr erschwert wird, ist das Verfahren in seiner jetzigen Gestalt kaum anwendbar z. B. bei den Amiden der Stearin- oder Palmitin-Säure.

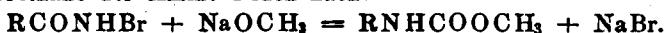
Vor wenigen Jahren haben Lengfeld und Stieglitz<sup>5)</sup> gefunden, dass die Säurebromamide auch in methylalkoholischer Lösung durch

<sup>1)</sup> A. W. v. Hofmann, diese Berichte 15, 773.

<sup>2)</sup> A. W. v. Hofmann, ibid. <sup>3)</sup> Turpin, diese Berichte 21, 2488.

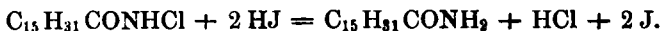
<sup>4)</sup> Rec. trav. chim. 6, 376. <sup>5)</sup> Amer. Chem. Journ. 15, 504; 16, 370.

Natriummethylat die Beckmann'sche Umlagerung<sup>1)</sup> erfahren und die Urethane der Amine bilden nach:



Auf Veranlassung von Dr. Stieglitz habe ich an dem Palmitinsäureamid untersucht, ob diese Reaction nicht zu einer bequemen und ergiebigen Darstellungsmethode höherer aliphatischer Amine benutzt werden könnte. In der That lässt sich Pentadecylamin durch Verseifung des glatt entstehenden Urethans leicht in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen. Aus 100 g Palmitinsäureamid wurden 79.5 g Pentadecylamin (Theorie 89 g) erhalten, gegenüber der Ausbeute von 22 g des älteren, umständlicheren Verfahrens. Das so erhaltene Pentadecylamin, bisher unbekannt geblieben, macht die Reihe der normalen aliphatischen Amine von dem 12. bis zum 17. Glied vollständig. Versuche sind in Gang, auf demselben Wege das ebenfalls unbekannt normale Undecylamin aus Laurinsäure darzustellen.

Palmitinsäurechloramid,  $C_{15}H_{31}CONHCl$ . Alle Versuche, das Bromamid der Palmitinsäure zu isoliren, um nach Lengfeld und Stieglitz Natriummethylat auf dasselbe einwirken zu lassen, schlugen fehl. Dagegen konnte das Chloramid in annähernd reinem Zustand bereitet werden. Eine gesättigte Lösung des Amids in Aethylalkohol wurde in einen grossen Ueberschuss von kalter wässriger unterchloriger Säure und Natriumhypochlorit (aus Natriumcarbonat und Chlor bereitet) unter Eiskühlung und Schütteln eingetragen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und, ohne weitere Reinigung, das Chlor bestimmt durch Behandlung mit angesäuertes Jodkaliumlösung und Titriren mit Thiosulfat:



Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{31}ONCl$ .

Procente: Cl 12.26.

Gef.     »     » 11.65, 11.65.

Palmitinsäurechloramid schmilzt bei 70—71° und löst sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Es lässt sich, wie erwartet, durch Behandeln mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung fast quantitativ in Pentadecylmethylurethan,  $C_{15}H_{31}NHCOOCH_3$ , überführen (siehe Analyse unten).



Die Bereitung des Chloramids ist jedoch so umständlich und mühselig, dass der Versuch gemacht wurde, von der Isolirung eines Chlor- oder Brom-Amids ganz abzusehen und Palmitinsäureamid in methylalkoholischer Lösung direct in Pentadecylurethan zu verwandeln. Der Versuch liess sich über Erwarten leicht ausführen.

<sup>1)</sup> Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 18, 751.

*n*-Pentadecylcarbaminsäuremethylester,  $C_{15}H_{31}NHCOOCH_3$ .

25.5 g (1 Mol.) Palmitinsäureamid wurden in 65 g Methylalkohol durch schwaches Erwärmen gelöst, mit einer Auflösung von 4.6 g Natrium (2 Atome) in 115 g Methylalkohol gemischt und sofort mit Brom (16 g = 1 Mol.) tropfenweise versetzt. Zur Vollendung der Reaction wurde die Mischung 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man konnte mit gleichem Erfolg zuerst das Brom und dann das Natriummethylat anwenden. Nachdem mit Essigsäure neutralisirt worden war, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand durch Waschen mit kaltem Wasser von Natriumsalzen befreit. Um das Urethan von wenig unverändertem Palmitinsäureamid zu trennen, wurde es in warmem Ligroïn (Sp. 70–80°) aufgenommen. Etwas Palmitinsäureamid (Schmp. 104°) blieb ungelöst und konnte zu weiteren Versuchen verwendet werden. Die Ausbeute an Urethan (Schmp. 60–62°) war in verschiedenen Versuchen 83–94 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde es noch aus Aethylalkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{35}NO_2$ .

Procente: C 71.57, H 12.28, N 4.91.

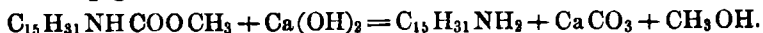
Gef. » » 71.30, » 12.68, » 4.92, 5.16, 5.25.

Die dritte Stickstoffbestimmung ist mit dem nach dem eben beschriebenen Verfahren dargestellten Urethan ausgeführt worden, die übrigen Bestimmungen mit dem aus Palmitinsäurechloramid bereiteten Urethan.

Pentadecylcarbaminsäuremethylester bildet eine fettglänzende, krystallinische Masse, schmilzt bei 61–62° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn.

Pentadecylamin  $C_{15}H_{31}NH_2$ .

Zur Darstellung von Pentadecylamin aus dem Urethan kann man dieses durch Erhitzen mit conc. Salzsäure (fünf Stunden im Rohr auf 200°) oder mit conc. Schwefelsäure (eine Stunde auf 110–120° in offenem Kolben) verseifen und das Amin aus seinen Salzen durch Eindampfen mit alkoholischem Kali und Destilliren gewinnen. Viel bequemer und unter directer Bildung des freienamins destillirt man das Urethan gemengt mit drei- bis viermal seinem Gewicht an gelöschtem Kalk. Das Amin wird dann quantitativ nach folgender Gleichung gebildet:



Das auf letzterem Wege erhaltene Amin wurde in Ligroïn gelöst, mit festem Aetzkali möglichst getrocknet und dann, nach Entfernung des Ligroïns, durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad über Natrium und darauffolgendes Destilliren über Natrium völlig von Wasser befreit. Bei einer zweiten Destillation ging fast das Ganze

bei 298—301° (uncorr.) über. Pentadecylamin bildet eine farblose wachsartige Masse von eigenthümlichem Geruch; es schmilzt bei 36.5°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Ligroin und zieht mit grösster Begierde Wasser und Kohlensäure aus der Luft an; sofort beim Bringen an der Luft verändert sich das Aussehen unter Trübwerden. Wegen dieser Veränderung beim Abwägen wurde etwas zu wenig Stickstoff bei der Analyse erhalten:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{33}N$ .

Procente: N 6.16.

Gef. » » 5.75, 5.70.

Genauer lässt sich das Amin analysiren in Form seines salzsauren Salzes, welches auch für die meisten Zwecke statt des freienamins verwendet werden kann. Es wird erhalten, indem man das durch Destillation des Urethans mit Kalk erhaltene Amin in Alkohol löst, mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es kann gereinigt werden durch Waschen mit Aether, Auflösen in möglichst wenig Alkohol und Fällen mit Aether.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{34}NCl$ .

Procente: C 68.31, H 12.90, N 5.31.

Gef. » » 68.37, » 13.07, » 5.43, 5.55.

Pentadecylaminchlorhydrat zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen; es bildet eine weisse, sich fettig anfühlende Masse, löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure wurde das Salz  $(C_{15}H_{31}NH_2)_2H_2PtCl_6$  dargestellt:

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{62}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 22.56.

Gef. » » 22.74.

Pentadecylharnstoff,  $C_{15}H_{31}NHCONH_2$ , erhält man aus dem Chlorid mittels Kaliumcyanat. Er schmilzt bei 109°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{34}N_2O$ .

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.45.

Benzoylpentadecylamin,  $C_6H_5CONHC_{15}H_{31}$ , wurde aus dem freien Amin durch Behandeln mit Benzoylchlorid erhalten. Es schmilzt bei 78°.

Analyse: Ber. für  $C_{29}H_{57}NO$ .

Procente: N 4.22.

Gef. » » 4.59, 4.44.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und an anderem Orte ausführlich darüber berichtet werden.

Chicago, den 27. März 1897.