

604. F. Krafft und G. Heizmann: Ueber Derivate des
Tetradecylacetylen.

(Eingegangen am 14. December.)

Das chemische Verhalten eines sehr hochmolekularen Acetylen ist bisher noch nie genauer studirt worden. Wir haben einen solchen Kohlenwasserstoff in dieser Richtung untersucht.

Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}.C:CH^1)$, vereinigt sich mit Brom unter geeigneten Bedingungen zu einem Tetrabromid. 2g Tetradecylacetylen wurden in eine kleine Einschmelzröhre gebracht, der feste Kohlenwasserstoff durch eine Kältemischung gekühlt und langsam und tropfenweise 2 Mol.-Gew. trocknen Broms zugegeben. Das Reactionsgemisch liess man in der langsam schmelzenden Kältemischung einen Tag lang bei Lichtausschluss stehen. Dann wurde das Rohr zugeschmolzen, zuerst 6 Stunden im Wasserbad auf 40° , hierauf langsam innerhalb 2 Stunden auf 60° erwärmt und bei der letzteren Temperatur während 40 Stunden gehalten, immer unter Ausschluss von Licht, um Trübung und Zersetzung zu vermeiden. Dabei ging die anfangs tiefbraune Farbe des Oeles in eine rothe über; um die letzten Spuren des überschüssigen Broms wegzunehmen, wurde im Exsiccator bei 15 mm Druck getrocknet, bis die wiederholte Wägung Gewichtskonstanz ergab, und dann die nahezu farblose, unter 15 mm Druck nicht destillirbare Flüssigkeit analysirt.

0.3092 g Sbst.: 0.4282 g AgBr.

$C_{16}H_{30}Br_4$. Ber. Br 58.99. Gef. Br 58.93.

Zur Darstellung der Kupferverbindung $C_{14}H_{29}.C:C.Cu.OH$ bringt man eine abgewogene Menge des Kohlenwasserstoffs in ein Gläschen mit Glasstopfen und versetzt mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in berechneter Menge. Das Reactionsgemisch wird dann mittels einer Schüttelmaschine in lebhafte Bewegung versetzt, worauf sich nach einigen Stunden eine feste gelbgrüne Masse ausgeschieden hat, die abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wird.

0.4820 g Sbst.: 0.1284 g CuO.

$C_{14}H_{29}.C:C.Cu.OH$. Ber. Cu 21.07. Gef. Cu 21.28.

Das Quecksilbersalz $C_{14}H_{29}.C:C.Hg.Cl$ wird ganz analog dem beim Kupfersalz beschriebenen Verfahren aus Tetradecylacetylen und einer 5-procentigen Sublimatlösung als rein weisser Körper erhalten und wie die vorige Verbindung gewaschen und getrocknet.

0.5032 g Sbst.: 0.2523 g HgS, 0.1568 g AgCl.

$C_{14}H_{29}.C:C.HgCl$. Ber. Hg 43.82, Cl 7.76.
Gef. » 43.22, » 7.69.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2245.

Das Quecksilbersalz $C_{14}H_{29}.C:C.Hg_2.NO_3$ wurde erhalten, indem man einige Tropfen Tetradecylacetylen mit einer concentrirten Lösung von Mercuronitrat während eines halben Tages an der Schüttelmaschine in lebhafte Bewegung versetzt. Weisser, am Licht rasch grau werdender Körper. Zur Analyse wurde das Salz mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

0.4065 g Sbst.: 0.2736 g HgS.

$C_{14}H_{29}.C:C.Hg_2.NO_3$. Ber. Hg 58.57. Gef. Hg 58.02.

Tetradecylacetylnatrium, $C_{14}H_{29}.C:C.Na$, wird auf folgende Weise dargestellt. Man bringt die abgewogene Menge Kohlenwasserstoff in eine kleine Bombe und trägt wenig mehr als die berechnete Menge möglichst fein zerschnittenen Natriums ein, wobei eine schwache Gasentwicklung auftritt. Um alle Luft und alle Feuchtigkeit auszuschliessen, wird die Bombe bis auf 15 mm Druck evacuir und zugeschmolzen. Hierauf erwärmt man in einem Oelbade etwa 3–5 Stunden auf 120° , so lange, bis die Masse vollständig homogen und fest geworden ist. Das Tetradecylacetylnatrium wird als gelblich-weisser Körper erhalten, der bei 250° noch nicht schmilzt. Durch Feuchtigkeit, auch schon durch Weingeist, wird es, unter Abscheidung von Tetradecylacetylen, sofort zersetzt.

0.3736 g Sbst.: 0.1117 g Na_2SO_4 .

$C_{14}H_{29}.C:C.Na$. Ber. Na 9.43. Gef. Na 9.69.

Nitrotetradecylacetylen, $C_{16}H_{29}.NO_2$.

Zur Nitrirung des Tetradecylacetylen wurden 5 g desselben in einen Reagenscylinder gebracht und dazu langsam bei einer Temperatur von -16° tropfenweise 25 g rauchende Salpetersäure zugegeben, sodass keine Oxydationsgase auftraten. Das rothgelbe Reaktionsgemisch wurde zunächst in schmelzendem Eis stehen gelassen und dann 30–40 Stunden bei Zimmertemperatur mittels einer Rührmaschine in lebhafte Bewegung versetzt; eine längere Einwirkung der Salpetersäure erhöht die Ausbeute wesentlich. Schliesslich werden kleinere Eisstücke in den Reagenscylinder eingetragen, worauf sich ein Körper von butterartiger Consistenz abscheidet, der sich in der Kälte abfiltriren und mit Eiswasser bis zur neutralen Reaction auswaschen lässt. — Das hierauf fester gewordene Product wird abgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1824 g Sbst.: 0.4841 g CO_2 , 0.1738 g H_2O . — 0.1724 g Sbst.: 0.0088 g N.

$C_{16}H_{29}NO_2$. Ber. C 71.82, H 10.95, N 5.24.

Gef. » 72.38, » 10.70, » 5.10.

Amidotetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}.C:C.NH_2$, liess sich folgendermaassen darstellen. 0.2 g Nitrokörper wurden in 4 g Eisessig gelöst, mit 1 g Zinkstaub versetzt unter anfänglich starkem Um-

schütteln. Dann wurde das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang im Oelbade in gelindem Sieden erhalten, bei einer Oelbadtemperatur von 120° . Der überschüssige Eisessig wurde nach Abdecantiren vom Zink unter 15 mm Druck bei $50-60^{\circ}$ abdestillirt. Auf Wasserzusatz schied sich dann ein leicht filtrirbares und trocknendes grauweisses Product ab.

Da es nicht möglich war, den Amidokörper durch das in Aether leicht lösliche und durch Wasser zersetzliche Chlorhydrat hindurch zu reinigen, wurde derselbe unter 15 mm Druck rectificirt, und man erhielt auf diese Weise ein bei $41-42^{\circ}$ schmelzendes, weisses Präparat, das einen Siedepunkt von ca. 195° unter 15 mm Druck hatte.

0.1462 g Sbst.: 0.4348 g CO_2 , 0.175 g H_2O . — 0.1276 g Sbst.: 0.00809 g N.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\cdot\text{NH}_2$. Ber. C 80.89, H 13.19, N 5.92.

Gef. » 81.10, » 13.41, » 6.34.

Der Amidokörper wurde in Alkohol gelöst, die berechnete Menge von Platinchlorid zugefügt und die Lösung mit Wasser versetzt, worauf sich ein gelber, flockiger Niederschlag absetzte, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Die Analyse des exsiccatorgetrocknen Präparats gab die erwarteten Zahlen.

0.3987 g Sbst.: 0.09125 g Pt.

$(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 22.03. Gef. Pt 22.8.

Tetradecylacetylsulfosäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Da die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf den Kohlenwasserstoff zu heftig verläuft, behandelt man das Tetradecylacetylen mit concentrirter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Wasserkühlung. Nach Verlauf von etwa 2 Stunden entsteht eine rothe Lösung, die man nach der Verdünnung mit Wasser durch Natronlauge schwach alkalisch macht und mit Kochsalz ausfällt. Dann löst man den abfiltrirten, weissen Niederschlag in viel Wasser und erwärmt auf höchstens 25° , da sich sonst das entstandene $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ zum Theil zersetzt, was an dem aufschwimmenden Oel zu erkennen ist. Die so erhaltene Lösung wurde mit heisser Chlorbaryumlösung versetzt, der weisse, flockige Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und analysirt.

0.2032 g Sbst.: 0.3850 g CO_2 , 0.1485 g H_2O . — 0.4125 g Sbst.: 0.1297 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{SO}_3)_2\text{Ba}$. Ber. C 51.88, H 7.91, Ba 18.56.

Gef. » 51.67, » 8.19, » 18.49.

Tetradecylacetylen-carbonsäure; $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Man bringt 4—5 g Tetradecylacetylen in eine kleine Saugflasche, deren seitlicher Ausfluss mit einem gut schliessenden Druckschlauch mit eingesetztem Glasstab verschlossen ist. Dazu giebt man die be-

rechnete Menge Natrium in kleinen, dünnen Scheiben und füllt den Kolben mit trockenem Kohlendioxyd. Hierauf wird während 4—5 Stunden auf 120° erhitzt und dann langsam ein scharf getrockneter Kohlensäurestrom über das entstandene Tetradecylacetylnatrium geleitet. Dabei hält man das Natriumsalz auf einer Temperatur von 130°, ebenfalls 4—5 Stunden lang, und lässt zuletzt im Kohlendioxydstrom erkalten.

Aus der harten Salzmasse entfernt man die unzersetzt gebliebenen Natriumkügelchen mit einer Pincette, zerstört die letzten Metallspuren durch Alkohol und nimmt die Natronseife in warmem Wasser auf, indem man den Alkohol wieder verdampft. Aus der gut abgekühlten Lösung scheidet Salzsäure einen flockigen, weissen Niederschlag aus, den man leicht abfiltriren und abpressen kann. Man erhält auf diese Weise aus 1 g Tetradecylacetylen meist 0.4 g Säure.

0.1475 g Sbst.: 0.4160 g CO₂, 0.1568 g H₂O.

C₁₆H₂₉.CO₂H. Ber. C 76.61, H 11.38.

Gef. » 76.92, » 11.91.

Die Tetradecylacetylen-carbonsäure oder Tetradecylpropionsäure, aus 50-procentigem Weingeist umkrystallisirt, bildet eine weisse, blättrig-krystallinische Masse vom Schmp. 44—45°. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bei der Destillation unter 15 mm Druck zersetzt sie sich nahezu glatt in Kohlensäure und Tetradecylacetylen, welches mit alkoholischem Silbernitrat den bereits früher (l. c.) beschriebenen Niederschlag C₁₄H₂₉.C:C.Ag, AgNO₃ giebt.

Aus der schwach erwärmten, fast neutralen Lösung der Carbonsäure in Ammoniak fällt durch Silbernitrat tetradecylpropionsaures Silber, C₁₄H₂₉.C:C.CO₂Ag, in traubenförmigen Aggregaten mikroskopischer, kugeligter Theilchen. Am Licht färbt es sich erst nach mehrtägigem Stehen, schmilzt dagegen bei 67° zu einer bell gelben Flüssigkeit, die sich dann rasch schwärzt.

0.1989 g Sbst.: 0.0574 g Ag.

C₁₆H₂₉.CO₂Ag. Ber. Ag 28.92. Gef. Ag 28.86.

Auch das Calcium- und Baryum-Salz werden durch Doppelzersetzung als mikrokrystallinische, traubige Aggregate ausgefällt und entsprechen der Formel C₁₄H₂₉.C:C.CO₂Me.

Zur Darstellung von Tetradecylpropionamid, C₁₄H₂₉.C:C.CO.NH₂, wurde das vorsichtig hergestellte Reactionsgemisch aus äquivalenten Mengen Tetradecylpropionsäure und Phosphorpentachlorid in concentrirte Ammoniaklösung getropft, die in einer Kältemischung stand. Der weisse, flockige Niederschlag wurde in der Kälte abfiltrirt, und aus wenig absolutem Alkohol in feinen, flachen Krystallblättchen vom Schmp. 76—77° erhalten, deren Zusammensetzung der obigen

Formel entsprach. Die gleichfalls analysirte Benzoylverbindung $C_{14}H_{29}.C:C.CO.NH.CO.C_6H_5$ schmolz bei $114-115^{\circ}$. — Das für die Darstellung des Amids benutzte rohe Chlorid lässt sich im luftverdünnten Raume vom Phosphoroxychlorid befreien und vermittelt Aluminiumchlorid mit Benzol combiniren. Das so erhaltene, unrein sehr unbeständige Keton, $C_{14}H_{29}.C:C.CO.C_6H_5$, liess sich im Vacuum der Quecksilberpumpe durch Destillation reinigen. Dieses Keton, das Tetradeacylbenzoylacetylen, ging bei einer Steighöhe der Dämpfe von 40 mm und gelbgrünem Kathodenlichte constant bei 145° (uncorr.) über und erstarrte in der Vorlage rasch zu einer gelblich-weissen, wachsartigen Masse von der obigen Zusammensetzung.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

605. H. v. Pechmann und Emil Burkard:

Zur Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren und über 4-Methylpyrazol-5-carbonsäure¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Lässt man Diazomethan auf Maleinsäureester einwirken, so entsteht der nämliche Pyrazolin-4.5-dicarbonsäureester, welcher von H. v. Pechmann²⁾ früher aus Fumarsäureester erhalten worden ist³⁾. Dieses Resultat harmonirt mit der Beobachtung E. Buchner's⁴⁾, dass Maleinsäure- und Fumarsäure-Ester durch Addition von Diazoessigester identische Pyrazolintricarbonsäureester liefern. Es folgt daraus auf's Neue die Structuridentität von Malein- und Fumar-Säure, und nebenbei ergibt sich, dass die sterischen Verschiedenheiten der beiden Säuren in den Additionsproducten mit Diazomethan nicht erhalten bleiben.

Die Isomerie der beiden Crotonsäuren ist nach J. Wislicenus bekanntlich ebenfalls sterischer Art, und seit der Entdeckung

¹⁾ 18. Mittheilung über Diazomethan. ²⁾ Diese Berichte 27, 1890.

³⁾ 6 g Maleinsäuremethylester lieferten ebenso glatt wie Fumarsäureester durch Addition von Diazomethan 6 g reinen Pyrazolin-4.5-dicarbonsäuremethylester vom Schmp. 97° und allen verlangten Eigenschaften.

$C_7H_{10}O_4N_2$. Ber. C 45,2, H 5,4, N 15,1.

Gef. » 45,1, » 5,6, » 15,1.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 273, 245; 284, 219.