

Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden

(I. Teil)

von

R. Scheuble und E. Loebi.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

Wie bereits mitgeteilt wurde,¹ läßt sich das Sebacinsäureamid in glatter Reaktion zu dem entsprechenden zweiwertigen Alkohol, dem Dekamethylenglykol, reduzieren. Dieses Resultat, das nach allen bisherigen Arbeiten über die Reduktion von Säureamiden, die in jener Arbeit zitiert sind, auffallen mußte, veranlaßte uns, die Anwendbarkeit derselben Reaktion auf andere Amide zu prüfen.

Es erscheint zu diesem Zwecke, um sich ein sicheres Urteil bilden zu können, durchaus notwendig, in den verschiedenen homologen Reihen der Säuren in systematischer Weise eine gewisse Anzahl von Gliedern zu untersuchen, die nicht allzuweit in der Reihe voneinander abstehen, so daß eine Vorausbestimmung des Verhaltens der dazwischen liegenden, nicht untersuchten Glieder durch Interpolation möglich wird. Auch die Untersuchung der substituierten Säuren (Oxysäuren, Amidosäuren) erscheint nötig, um den Einfluß der Substituenten auf die Reaktion zu erkennen. Ferner ist zu ermitteln, ob sekundäre und tertiäre (alkylierte) Säureamide ein anderes Verhalten zeigen als die primären. So vorteilhaft auch die Anwendung des Amylalkohols als Lösungsmittel ist, da er unter den leichter zugänglichen dasjenige ist, das die höchste Temperatur zu

¹ R. Scheuble, Monatshefte für Chemie, 24, 618 (1903).

erreichen gestattet, so ist doch seine Anwendung bei denjenigen Amiden undurchführbar, die sich entweder darin in allzu geringer Menge lösen oder die bei der Reduktion Alkohole von einem Siedepunkte liefern, der dem des Amylalkohols zu nahe liegt, um eine Trennung durch Destillation zu ermöglichen. Für diese Amide müssen daher andere, geeignetere Lösungsmittel gesucht werden.

Unsere bisherigen Untersuchungen, über die wir in der vorliegenden Arbeit berichten, betreffen die Amide der Sebacinsäure, Korksäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Laurinsäure. Die Ausbeuten an Alkohol waren durchwegs günstig; sie betragen 24% bis 40% derjenigen, die theoretisch bei quantitativer Reduktion des Amids sich ergeben würden. Wenn man die Ausbeuten hingegen auf den Teil des Amids berechnet, der wirklich in Reaktion tritt, also abzüglich desjenigen Quantum, dem die bei allen Versuchen wiedergewonnene Säure entspricht, so erhöhen sich die Zahlen für die Ausbeuten an Alkohol auf 50% bis 95%. Die zwei Zahlen, die wir der Beschreibung jedes einzelnen Versuches beigefügt haben, sind auf diese beiden Arten berechnet. Zugleich mit dem Alkohol entstehen auch meistens kleine Mengen des betreffendenamins. Das von uns untersuchte Verfahren empfiehlt sich wegen der guten Ausbeuten überall dort zur Darstellung von Alkoholen, wo die zugehörige Säure mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen leicht zugänglich ist. Allerdings ist es zweifelhaft, ob bei allen Säuren, besonders bei den niedrigen, die Ausbeuten ebenso gute werden; aus den bisher von uns angestellten Versuchen geht jedoch mit Gewißheit hervor, daß das Verfahren einerseits für die Reihe der einbasischen Fettsäuren von der Laurinsäure (inklusive) aufwärts, andererseits für die Reihe der zweibasischen Säuren (Oxalsäurereihe) von der Korksäure (inklusive) aufwärts sich vorzüglich eignet und jedenfalls alle anderen Methoden, aus einer Säure den zugehörigen Alkohol zu gewinnen, in den Schatten stellt, vielleicht mit Ausnahme der vor kurzem von L. Bouveault und G. Blanc entdeckten Reduktion der Ester.¹ Für die genannten Säuren können wir

¹ Comptes rendus, 136, 1676; 137, 60; 137, 328.

unsere Untersuchungen als abgeschlossen betrachten, ausgenommen die Azeläinsäure, deren Reduktion zum Nonan-1-9-diol wir uns vorbehalten möchten. Das Dekamethylenglykol (Dekan-1-10-diol), das Oktomethylenglykol (Oktan-1-8-diol), welche beiden bis vor kurzem unbekannt waren und von uns zum erstenmale dargestellt wurden, ferner die höheren Fettalkohole vom Dodecylalkohol aufwärts erscheinen bei Anwendung unseres Verfahrens jetzt als leicht zugängliche Substanzen. Was die niedrigen Fettsäuren von der Laurinsäure abwärts betrifft, ferner die zweibasischen Säuren von der Korksäure abwärts und endlich die Säuren anderer Reihen, erlauben wir uns die Bitte zu wiederholen, daß uns dieses Gebiet, das wir eingangs näher abgegrenzt haben, für einige Zeit überlassen bleibt.

Die fünf Amide, deren Untersuchung im folgenden beschrieben wird, wurden in siedender amyalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, eines davon außerdem auch in äthylalkoholischer Lösung. Da schon geringe Wassermengen den Verlauf der Reaktion schädlich beeinflussen, indem das Amid dadurch teilweise verseift wird, darf nur sorgfältig entwässerter Alkohol benützt werden und auch sonst muß das Reaktionsgemisch vor Feuchtigkeit geschützt werden. Die alkoholische Lösung des Amids wird in einen geräumigen Kolben gebracht, der mit einem Tubus zum Eintragen des Natriums und einem Rückflußkühler verbunden ist. Das Erhitzen geschieht im Öl-bade; die Lösung muß in lebhaftem Sieden erhalten werden.¹ Nach beendigter Reduktion kocht man den Kolbeninhalt mehrere Stunden lang mit Wasser, weil das bei der Reduktion unverändert gebliebene Amid zum Zwecke einer leichteren Isolation der Reduktionsprodukte verseift werden muß. Dieser Verseifungsprozeß wird im gleichen Kolben wie die Reduktion vorgenommen, weshalb man bei der Wahl seiner Größe auf

¹ Da man annehmen könnte, daß ein lebhaftes Sieden des Amylalkohols die Wirkung des naszierenden Wasserstoffes möglicherweise herabsetzt, wurden diesbezügliche Versuche mit dem Sebacinsäureamid angestellt. Die Ausbeute an Glykol wurde jedoch bei heftigem Sieden des Amylalkohols nicht nur nicht verschlechtert, sondern der kleinen Temperaturerhöhung entsprechend sogar etwas gebessert.

das Wasser Rücksicht nehmen muß, das später zugesetzt wird. Genauere Angaben über die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind in der oben zitierten Arbeit über die Reduktion des Sebacinsäureamids enthalten.

Dekamethylenglykol aus Sebacinsäureamid.

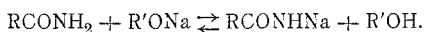
Die diesbezüglichen Versuche sind bereits beschrieben worden.¹ Zum Vergleiche seien hier die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

Die Reduktion geschieht am vorteilhaftesten mit dem Doppelten der theoretischen Menge an Natrium; auf einen Teil Natrium kommen zehn Teile Amylalkohol. Die Ausbeute an Glykol beträgt auf die Gesamtmenge des Amids bezogen 30% der theoretischen, die an Diamin kaum 1%. Auf das verbrauchte Amid bezogen, beträgt die Ausbeute an Glykol 75% (man vergleiche die Einleitung). Andere Reduktionsprodukte, insbesondere solche, in denen nur eine Carboxylgruppe reduziert worden wäre, wurden nicht erhalten.

Alle Versuche, die Ausbeute durch Vermehrung der Natriummenge zu erhöhen, blieben erfolglos. Es zeigt sich nämlich die interessante Erscheinung, daß ein größerer Überschuß an Natrium nichts mehr zur Reduktion beiträgt. Die Ammoniakentwicklung, welche den Reduktionsprozeß begleiten muß ($\text{RCONH}_2 + \text{H}_4 = \text{RCH}_2\text{OH} + \text{NH}_3$), kommt schon vor dem völligen Verbrauche von etwa dem Doppelten der theoretischen Natriummenge zum Stillstande.² Es ist ferner zu beachten, daß

¹ R. Scheuble, Monatshefte für Chemie, 24, 618 (1903).

² Der Grund dieser Erscheinung liegt vermutlich darin, daß das allmählich im Reaktionsgemisch auftretende Natriumamylat das Amid in seine Natriumverbindung überführt:



Diese Natriumverbindung scheidet sich sehr bald in festem Zustande aus (daher das milchige Aussehen des Reaktionsgemisches) und entzieht sich dadurch dem Angriffe des naszierenden Wasserstoffes. Je größer nun die Konzentration des Amylats wird, ein um so größerer Teil des Amids verwandelt sich in die nicht reduzierbare Natriumverbindung, bis schließlich bei einer bestimmten Menge von Amylat die Umwandlung quantitativ wird und dem Reduktionsprozeß ein Ende macht.

eine Vermehrung des Natriums mit einer Vermehrung des Amylalkohols, also mit einer jedenfalls ungünstigen Verminderung der Konzentration des Amids verbunden sein muß, da auf einen Gewichtsteil Natrium mindestens zehn Gewichtsteile Amylalkohol kommen müssen, damit die Reaktion gegen Ende nicht allzu träge verläuft.

Oktomethylenglykol aus Korksäureamid.

Die Darstellung des Korksäureamids geschah nach der Methode von Ossian Aschan.¹ Sie ergab eine Ausbeute von beiläufig 50% der theoretischen.

50 g Korksäureamid wurden in 1100 g wasserfreien Amylalkohols gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und 110 g Natrium eingetragen, also das Doppelte der theoretischen Menge. Die weitere Behandlung und die Isolation der Reduktionsprodukte konnte genau so geschehen wie bei der Reduktion des Sebacin-säureamids. Wir konnten auch genau so wie dort die Abscheidung eines festen Körpers, der vermutlich die Natriumverbindung des Amids ist, beobachten. Wir erhielten 10 g Oktomethylenglykol.

Die Ausbeute an Glykol beträgt, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, 24% der theoretischen, auf verbrauchtes Amid berechnet, etwa 50%. Die Ausbeute an Diamin ist unbedeutend, immerhin aber etwas größer als beim Sebacin-säureamid. 50% der dem Amid entsprechenden Korksäure konnten wiedergewonnen werden. Die Abwesenheit einbasischer Säuren, deren Entstehung durch einseitige Reduktion des Korksäureamids denkbar wäre, wurde durch Titration der wiedergewonnenen Korksäure bewiesen.

Das Oktomethylenglykol (Oktan-1-8-diol) zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther einen Schmelzpunkt von 59 bis 60°. Der Siedepunkt betrug bei 9·5 mm 160 bis 162°. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

¹ Berl. Ber., 31, 2344.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}O_2$
C	65·37	65·67
H	12·41	12·44
O	22·22	21·89

Das Oktomethylenglykol ist erst kürzlich von Loeb1 auf ganz anderem Wege (durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oktomethylendiamin) dargestellt und beschrieben worden.¹ Der dort angegebene Schmelzpunkt ($58\cdot5^\circ$) und Siedepunkt (165° bei 11 *mm*) stimmen sehr gut mit den jetzt erhaltenen Zahlen überein.

Hexadecylalkohol aus Palmitinsäureamid.

Die Isolierung der Reduktionsprodukte mußte hier auf anderem Wege geschehen als beim Sebacinsäure- und Korksäureamid. Denn das bei der Verseifung des nicht reduzierten Amids erhaltene palmitinsäure Natrium geht nicht wie die Natriumsalze der Sebacinsäure und Korksäure in die wässrige Lösung, sondern in die darauf schwimmende amyalkoholische Schichte. Wir schieden daher die Palmitinsäure als Baryumsalz ab, das in beiden Flüssigkeiten praktisch unlöslich ist. Einen Weg für die Isolierung des Amins zu suchen, die sich auch nicht wie bei der Sebacinsäure hätte durchführen lassen, blieb uns erspart, da sich hier überhaupt keine nennenswerte Menge von Amin bildet.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, 38% der theoretischen, auf das verbrauchte Amid bezogen, 95%. 60% der dem verwendeten Amid entsprechenden Palmitinsäure können zurückgewonnen werden.

Die Ausführung der Reduktion geschah in der folgenden Weise: 50 g Palmitinsäureamid werden in 750 g Amyalkohol eingetragen, dieser zum Sieden erhitzt und dann 75 g Natrium,

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 391 (1903).

d. i. das Vierfache der theoretischen Menge, sukzessive eingetragen. Das Reaktionsgemisch bleibt klar; offenbar bildet sich hier keine unlösliche Natriumverbindung des Amids. Dies dürfte auch der Grund der guten Ausbeute sein. Wenn das Natrium verbraucht ist, läßt man den Kolbeninhalt auf etwa 100° sich abkühlen, fügt dann zirka 750 g Wasser hinzu und kocht mehrere Stunden unter Rückflußkühlung, um das Amid zu verseifen. Hierauf gibt man ungefähr 200 g kristallisiertes Chlorbaryum in möglichst konzentrierter wässriger Lösung hinzu und setzt das Kochen noch etwa 1 Stunde lang fort. Das Baryumpalmitat scheidet sich teils sofort, teils beim Erkalten als voluminöse, schuppig-kristallinische Masse ab. Um alle Palmitinsäure zu binden, wären weniger als 200 g Chlorbaryum nötig; indessen ist zu berücksichtigen, daß aus dem ursprünglich in der Lösung vorhandenen Natriumhydroxyd sich allmählich etwas Carbonat bildet, das einen Teil des Chlorbaryums in Form von Baryumcarbonat niederschlägt. Nach dem völligen Erkalten saugt man die Flüssigkeit vom Niederschlage so vollständig als möglich ab und wäscht mit Amylalkohol nach. Aus dem Niederschlage kann man durch Kochen mit verdünnter Salzsäure die unveränderte Palmitinsäure regenerieren. Das Filtrat besteht aus zwei Schichten. Die untere (wässrige) enthält nur Chlorbaryum und Ätznatron, beziehungsweise Chlornatrium und Ätzbaryt, die obere (amylalkoholische) den Hexadecylalkohol. Man hebt die letztere ab, wäscht sie mit verdünnter Salzsäure, um ihr die letzten Reste anorganischer Substanz zu entziehen, hebt wieder ab, trocknet sie mit Kaliumcarbonat und destilliert dann den größten Teil des Amylalkohols im Ölbad ab. Der Rückstand enthält den Hexadecylalkohol neben wenig Amylalkohol. Von der Abwesenheit des Hexadecylamins kann man sich durch eine Stickstoffprobe überzeugen. Man unterwirft nun das Gemisch der Destillation im Vakuum. Sobald der Hexadecylalkohol überzugehen anfängt, wechselt man die Vorlage. Das Destillat erstarrt schon im Rohre des Fraktionierkolbens, weshalb man durch Erwärmen desselben nachhelfen muß. Es gehen zirka 18 g fast völlig reinen Alkohols über; im Kolben bleibt ein unbedeutender Rückstand.

Der so gewonnene Hexadecylalkohol zeigt nach einer nochmaligen Destillation im Vakuum einen vollkommen scharfen Schmelzpunkt von 49.3° (nach der Literatur 49.5°); der Siedepunkt beträgt bei 9.5 mm 182 bis 184° (nach der Literatur bei 15 mm 189.5°). Die Elementaranalyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{16}H_{34}O$
C	78.92	79.23
H	14.27	14.19
O	6.81	6.58

Oktodecylalkohol aus Stearinsäureamid.

Dieser Versuch konnte ganz analog dem eben beschriebenen ausgeführt werden. Der Oktodecylalkohol wurde in derselben Ausbeute erhalten wie der Hexadecylalkohol.

Dodecylalkohol aus Laurinsäureamid.

Das Laurinsäureamid wurde nach dem Aschanschen Verfahren¹ dargestellt; die Ausbeute betrug 75% der theoretischen.

Die Abscheidung der bei der Reduktion unverändert gebliebenen Laurinsäure konnte auch hier mittels des Baryumsalzes geschehen, da dieses in der Kälte sowohl in Wasser als in Amylalkohol unlöslich ist. Die Isolierung des Amins, das bei der Reduktion des Laurinsäureamids in nicht unerheblicher Menge entsteht, bereitete eigentümliche Schwierigkeiten. Die beim Sebacinsäure- und Korksäureamid eingeschlagene Methode, wonach die Diaminchlorhydrate der amylnalkoholischen Lösung einfach durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen wurden, ist hier nicht durchführbar, weil das Dodecylaminchlorhydrat in Amylalkohol weit löslicher ist als in Salzsäure. Vor allem muß erwähnt werden, daß seine Löslichkeit in Salzsäure sehr von deren Konzentration abhängt. In reinem Wasser ist es ziemlich leicht löslich; doch ist es darin stark hydrolytisch

¹ Berl. Ber., 31, 2344.

gespalten. Diese Lösung zeigt ganz ähnliche physikalische Eigenschaften wie eine Seifenlösung. In Zwanzigstelnormalsalzsäure löst sich das Chlorhydrat noch ebenso gut; dagegen ist es in halbnormaler Salzsäure bereits schwer löslich und bei noch größerer Konzentration der Salzsäure ganz unlöslich. Durch Normalsalzsäure kann man daher das Chlorhydrat aus seiner Lösung in Zwanzigstelnormalsalzsäure ausfällen. Wir machten auch den Versuch, wie sich 1 g Dodecylaminchlorhydrat zwischen 50 g Zwanzigstelnormalsalzsäure und 50 g Amylalkohol verteilt; wir fanden dabei das ungünstige Resultat, daß das Chlorhydrat fast quantitativ vom Amylalkohol aufgenommen wird. Die Verteilung von 1 g Chlorhydrat zwischen 50 g derselben Salzsäure und 50 g Äther erfolgt hingegen gerade umgekehrt; es geht fast quantitativ in die salzsaure Lösung. Das zu allen diesen Vorversuchen benötigte Dodecylaminchlorhydrat bereiteten wir nach Krafft durch Reduktion von Lauronitril, das aus dem Laurinsäureamid durch Destillation mit Phosphorperoxyd gewonnen wurde.¹ Aus den beschriebenen Vorversuchen ergab sich, daß in der zunächst vorliegenden amyalkoholischen Lösung die Trennung des Dodecylamins vom Dodecylalkohol undurchführbar ist und daß man deshalb die amyalkoholische Lösung in eine ätherische verwandeln muß, der sich das Aminchlorhydrat leicht durch Zwanzigstelnormalsalzsäure entziehen läßt.

Die Ausbeute an Dodecylalkohol betrug auf die Gesamtmenge des Amids berechnet 25⁰/₀ der theoretischen, die an Amin etwa 1⁰/₀. Auf verbrauchtes Amid berechnet ergibt sich eine 50prozentige Ausbeute an Alkohol, da 50⁰/₀ der dem Amid entsprechenden Laurinsäure zurückgewonnen werden konnten.

Der Versuch wurde in der folgenden Weise durchgeführt: 50 g Laurinsäureamid werden in 800 g Amylalkohol gelöst und 69 g Natrium, somit das Dreifache der theoretischen Menge, in die siedende Lösung eingetragen. Nach völliger Auflösung des Natriums werden 800 g Wasser in das etwas abgekühlte Gemisch gegossen und dieses zum Zweck der Verseifung des nicht reduzierten Amids 6 Stunden lang im Kochen erhalten.

¹ Ber. Ber., 15, 1729; 23, 2363.

Dann wird eine konzentrierte wässrige Lösung von etwa 250 g kristallisiertem Chlorbaryum hinzugefügt (auf das noch übrige Amid würde sich weniger berechnen; der Überschuss wird zum Teile wegen des eventuell vorhandenen Natriumcarbonats zugegeben) und damit noch etwa 1 Stunde lang gekocht. Nach dem völligen Erkalten saugt man die Flüssigkeit von dem voluminösen Niederschlag ab, der aus Baryumlaurat und etwas Baryumcarbonat besteht und zur Regenerierung der unveränderten Laurinsäure dienen kann. Man zersetzt ihn zu diesem Zweck mit heißer, verdünnter Salzsäure. Die zwei Schichten des Filtrats werden getrennt. Die untere (wässrige) ist wertlos; sie enthält nur Chlorbaryum und Ätznatron, respektive Chlornatrium und Ätzbaryt. Die amyalkoholische Schichte, welche den Dodecylalkohol und das Dodecylamin enthält, wird zunächst mit Wasser gewaschen und dann mit Kaliumcarbonat getrocknet. Man destilliert hierauf die Hauptmenge des Amyalkohols im Ölbad ab und nimmt den Rückstand in etwa 500 g Äther auf. Die dabei auftretende feste Abscheidung wird später besprochen werden. Dann fügt man solange tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Hierauf setzt man 500 cm^3 Zwanzigstelnormalsalzsäure hinzu und schüttelt damit gut durch. Der geringfügige weiße Niederschlag, der sich weder in der Salzsäure noch im Äther löst, wird jetzt abfiltriert. Das klare Filtrat besteht aus zwei Schichten, welche getrennt werden. Die wässrige Schichte wird auf dem Wasserbad eingedampft; sie hinterläßt das Dodecylaminchlorhydrat, das man leicht durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und starker Salzsäure (der man Tierkohle zur Entfärbung zusetzen kann) rein erhält. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der flüssige Rückstand enthält den Dodecylalkohol neben Amyalkohol. Er wird der Destillation im Vakuum unterworfen. Der Amyalkohol geht bei einem Druck von 15 mm unterhalb einer Ölbadtemperatur von 120° vollständig über; der Dodecylalkohol hingegen beginnt erst oberhalb einer Ölbadtemperatur von 150° zu destillieren. Das Destillat erstarrt sehr bald in der Vorlage und ist fast völlig rein. Man erhält etwa 11 g.

Zum Zweck der Bestimmung der physikalischen Konstanten und zur Elementaranalyse wurde der so gewonnene Dodecylalkohol nochmals im Vakuum destilliert; man erhält ihn bei der zweiten Destillation so rein, daß er trotz seinem niedrigen Erstarrungspunkt bereits im Ansatzrohr des Kolbens erstarrt. Der Schmelzpunkt wurde mit aller Sorgfalt nach zwei Methoden (sowohl mit einer minimalen Substanzmenge in einem am Quecksilbergemäß des Thermometers befestigten Kapillarröhrchen als mit einer bedeutenden Substanzmenge und darin eingetauchtem Thermometer) bestimmt; er betrug nach beiden Methoden 22.6° , erscheint somit etwas niedriger als der in den Handbüchern der Chemie angegebene von 24° . Der Siedepunkt zeigte dagegen mit dem von anderer Seite angegebenen völlige Übereinstimmung: bei 15 mm 143° , bei 20 mm 150° . Die absolute Reinheit der Substanz wurde durch die Elementaranalyse bewiesen:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{12}H_{26}O$
C	77.38	77.32
H	14.11	14.10
O	8.51	8.58

Vom erhaltenen Aminchlorhydrat konnte das Chloroplatinat dargestellt werden; ferner wurde sein Gehalt an Chlorwasserstoff durch Titration mit der Theorie übereinstimmend gefunden.

Die Natur des früher erwähnten weißen Niederschlags, der bei der Extraktion desamins mit Zwanzigstelnormalsalzsäure abfiltriert werden muß, konnte noch nicht festgestellt werden. Seine Menge kann übrigens kaum 1% des verwendeten Amids betragen. Die Substanz ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich, ganz unlöslich dagegen in Wasser, Salzsäure, Kalilauge und Äther. Es gelingt sehr leicht, sie aus einem Benzol-Äthergemisch umzukristallisieren. Der Schmelzpunkt liegt auffallend hoch, er wurde nicht ganz scharf bei 195° gefunden. Wir setzen die diesbezüglichen Untersuchungen fort.

Dodecylalkohol aus Laurinsäureamid durch Reduktion in äthylalkoholischer Lösung.

Da unter den Amiden, deren Reduktion wir demnächst untersuchen wollen, sich bereits solche befinden, die nicht in amyalkoholischer Lösung reduziert werden können, machten wir den Versuch, das Laurinsäureamid, dessen Verhalten bei der Reduktion in amyalkoholischer Lösung uns schon bekannt war, zum Vergleich auch in äthylalkoholischer Lösung bei sonst genau gleichen Bedingungen zu reduzieren.

Das Resultat war ganz das erwartete: die Ausbeute an Dodecylalkohol ist nur halb so groß wie bei Anwendung des Amylalkohols, sie beträgt auf die Gesamtmenge des Amids berechnet etwa 12%, der theoretischen, auf den verbrauchten Teil des Amids berechnet aber 40%, da etwa 70% der Säure zurückgewonnen werden konnten. Vom Amin ist hingegen sogar etwas mehr erhalten worden als bei der Reduktion in amyalkoholischer Lösung. Der unbekannte Körper vom Schmelzpunkt 195°, der bei der Reduktion in Amylalkohol entstand, hat sich auch hier in derselben geringen Menge gebildet. Die Verminderung der Ausbeute bei Benützung des Äthylalkohols wird offenbar durch die niedrigere Reaktions-temperatur bedingt. Vielleicht könnte man mit Äthylalkohol ebenso gute Resultate erzielen wie mit Amylalkohol, wenn man die Reduktion bei erhöhtem Druck in einem geeigneten Autoklaven vornähme, so daß die Temperatur der Lösung der des siedenden Amylalkohols gleichkäme.

Wir führten den Versuch in der folgenden Weise aus: 50 g Laurinsäureamid werden in 800 g Äthylalkohol gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung 69 g Natrium eingetragen. Nach etwa 2 Stunden, wenn sich alles Natrium gelöst hat, fügt man 800 g Wasser hinzu und kocht damit etwa 3 Stunden. Nach vollendeter Verseifung gibt man zur teilweisen Entwässerung eine bedeutende Menge Kaliumcarbonat hinzu und läßt das Gemisch mehrere Stunden stehen. Die Flüssigkeit wird hierauf abgessen¹ und die Hauptmenge des Äthylalkohols

¹ Das Natriumlaurat wird hiebei keineswegs von der Pottasche zurückgehalten, da es in Äthylalkohol leicht löslich ist.

daraus im Wasserbad abdestilliert. Zu dem Rückstand, der aus zwei Schichten besteht, fügt man Äther hinzu und filtriert das sich zum Teil abscheidende Natriumlaurat ab. Das Filtrat wird (etwa in einem Schacherlschen Apparat) mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug, welcher wesentlich nur Dodecylalkohol und Dodecylamin enthält, wird zunächst mit wenig Wasser gewaschen und dazu tropfenweise konzentrierte Salzsäure bis zum Eintritt der sauren Reaktion hinzugesetzt. Hierauf schüttelt man den Äther mit etwa dem gleichen Volumen Zwanzigstelnormalsalzsäure durch und filtriert den etwa sich abscheidenden Niederschlag (es ist dies der fragliche Körper vom Schmelzpunkt 195°) ab. Das Filtrat besteht aus zwei Schichten; die wässerige wird auf dem Wasserbad eingedampft und liefert das Dodecylaminchlorhydrat (1.5 g); die ätherische wird mit Kaliumcarbonat getrocknet; dann destilliert man den Äther und den restlichen Äthylalkohol ab und unterwirft schließlich den wesentlich aus Dodecylalkohol bestehenden Rückstand der Destillation im Vakuum. Man erhält 6 g Dodecylalkohol, der alsbald in der Vorlage erstarrt. Aus dem Natriumlaurat, das nach dem Zusatz von Äther sich abscheidet, ferner aus der wässerigen Lösung, die nach der Extraktion mit Äther zurückbleibt, kann die unveränderte Laurinsäure zurückgewonnen werden.