

Über den Tridecylalkohol

von

J. Blau.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Die Zahlen für die Schmelzpunkte einzelner homologer Reihen weisen eine gewisse Gesetzmäßigkeit auf. Der Schmelzpunkt der aufeinander folgenden Glieder steigt und fällt abwechselnd derart, daß die Glieder mit unpaarer Kohlenstoffzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen, als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Glieder.

Werden die Verbindungen mit paarer und jene mit unpaarer Kohlenstoffzahl als gesonderte Reihen betrachtet, so zeigen die Schmelzpunkte der aufeinander folgenden Glieder in beiden Reihen entweder ein Ansteigen, wie in der Reihe der Ameisensäure, oder die Schmelzpunkte steigen in der einen Reihe, während sie in der andern fallen, wie in der Reihe der Bernsteinsäure.

Auf diese Gesetzmäßigkeit hat zuerst Adolf Bayer (Berl. Ber. 10, 1286) in der Reihe der Bernsteinsäure verwiesen, indem er fand, daß der Schmelzpunkt in den aufeinanderfolgenden Gliedern abwechselnd steigt und fällt und daß in der Reihe mit paarer Kohlenstoffzahl ein Abfallen, in der mit unpaarer hingegen ein Ansteigen der Schmelzpunkte zu beobachten ist, so daß sich beide Reihen einem gleichen Minimum nähern.

Normale Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ schmilzt bei 182° ,

normale Brenzweinsäure $C_3H_8O_4$ bei 97° .

Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ schmilzt bei 148° .

Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ bei 103° .

Korksäure $C_8H_{14}O_4$ schmilzt bei 140° ,

Azelainsäure $C_9H_{16}O_4$ bei 106° .

Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ schmilzt bei 127° ,

Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ bei 108° .

Daß ähnliche Regelmäßigkeiten auch in der Reihe der normalen einbasischen Fettsäuren auftreten, wurde von Bayer aus den damals (1877) bekannten Gliedern geschlossen.

Tatsächlich zeigt diese Reihe, die von C_1 bis C_{20} vollständig ist, ein abwechselndes Steigen und Fallen des Schmelzpunktes der aufeinanderfolgenden Glieder, so zwar, daß jedes Glied mit unpaarer Kohlenstoffzahl in der Regel um 3° niedriger schmilzt als das vorangehende mit paarer Kohlenstoffzahl.

Sowohl die Reihe der Verbindungen mit gerader als die der Verbindungen mit ungerader Kohlenstoffzahl weist ein Steigen des Schmelzpunktes bei wachsendem Kohlenstoffgehalt auf.

Die Säuren dieser Reihe von C_7 bis C_{20} zeigen die folgenden Schmelzpunkte:

Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$ schmilzt bei -10° ,

Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ bei $+16^\circ$.

Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ schmilzt bei $+12^\circ$,

Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ bei $+31^\circ$.

Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$ schmilzt bei 28° ,

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ bei 43° .

Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ schmilzt bei 40.5° ,

Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ bei 54° .

Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ schmilzt bei 51° ,

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ bei 62° .

Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ schmilzt bei 60° ,

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ bei 69° .

Nondecylsäure $C_{19}H_{38}O_2$ schmilzt bei 66° ,

Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ bei 77° .

In beiden Reihen wird mit steigender Kohlenstoffzahl die Zunahme des Schmelzpunktes bei den aufeinanderfolgenden Gliedern geringer.

Die regelmäßige Erniedrigung der Schmelzpunkte für die Glieder mit unpaarer Kohlenstoffzahl kehrt bei den Amiden der einbasischen Fettsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen

wieder. Die Glieder von C_{12} bis C_{17} folgen dieser Gesetzmäßigkeit aber nicht. Auch ist in der Reihe mit paaren, wie in der mit unpaaren Kohlenstoffzahlen keine gleichmäßige Zu- oder Abnahme der Schmelzpunkte zu beobachten, sondern ein unregelmäßiges Steigen und Fallen.

Das Anfangsglied der Reihe, $H.CO.NH_2$, ist flüssig,
 $C_3H_7CONH_2$ schmilzt bei 82 bis 83°,

$C_3H_7CONH_2$ schmilzt bei 115°,	$C_2H_5CONH_2$ bei 79°
$C_5H_{11}CONH_2$ schmilzt bei 100°,	$C_4H_9CONH_2$ bei 114 bis 116°.
$C_7H_{15}CONH_2$ schmilzt bei 110°,	$C_6H_{13}CONH_2$ bei 95°.
$C_9H_{19}CONH_2$ schmilzt bei 98°,	$C_8H_{17}CONH_2$ bei 92 bis 93°.
$C_{11}H_{23}CONH_2$ schmilzt bei 97°,	$C_{10}H_{21}CONH_2$ bei 80°.
$C_{13}H_{27}CONH_2$ schmilzt bei 102°,	$C_{12}H_{25}CONH_2$ bei 98·5°
$C_{15}H_{31}CONH_2$ schmilzt bei 101°,	$C_{14}H_{29}CONH_2$ bei 108°.
	$C_{16}H_{33}CONH_2$ bei 109°.

Andere homologe Reihen dagegen weisen eine gleichmäßige Zunahme des Schmelzpunktes von Glied zu Glied auf, so daß die besprochene Erniedrigung der Schmelzpunkte für die Glieder mit unpaarer Kohlenstoffzahl nicht anzutreffen ist.

So zeigt die Reihe der Ketone von der Form $R.CO.CH_3$, die von C_8 an fest und bis C_{17} bekannt sind, eine regelmäßige Zunahme der Schmelzpunkte um 4 bis 6°, ohne Rücksicht auf die gerade oder ungerade Kohlenstoffzahl im Radical.

$C_8H_{17}.CO.CH_3$ schmilzt bei 3·5°	$C_{13}H_{27}.CO.CH_3$ bei 39°
$C_9H_{19}.CO.CH_3$ » » 15°	$C_{14}H_{29}.CO.CH_3$ » 43·5°
$C_{10}H_{21}.CO.CH_3$ schmilzt bei 21°	$C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ » 48°
$C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ » » 28°	$C_{16}H_{33}.CO.CH_3$ » 51—52°
$C_{12}H_{25}.CO.CH_3$ » » 33—34°	$C_{17}H_{35}.CO.CH_3$ » 55·5°.

Auch die einfachen Ketone $R.CO.R$ scheinen eine regelmäßige Zunahme der Schmelzpunkte von Glied zu Glied auf-

zuweisen. Vollkommen sicher läßt sich dies jedoch nicht ermitteln, da die Reihe nur bis C_9 ununterbrochen ist.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Glieder liegen für:

$(C_5H_{11})_2.CO$	bei 14.6°
$(C_6H_{13})_2.CO$	$\gg 30^\circ$
$(C_7H_{15})_2.CO$	$\gg 40^\circ$
$(C_8H_{17})_2.CO$	$\gg 48^\circ$
$(C_9H_{19})_2.CO$	$\gg 58^\circ$.

Von C_9 bis C_{17} sind nur die Ketone mit unpaarer Kohlenstoffzahl im Radical bekannt:

Lauron $(C_{11}H_{23})_2.CO$	schmilzt bei 69°
Myriston $(C_{13}H_{27})_2.CO$	$\gg \gg 76^\circ$
Palmiton $(C_{15}H_{31})_2.CO$	$\gg \gg 83^\circ$
Stearon $(C_{17}H_{35})_2.CO$	$\gg \gg 88^\circ$.

Für die Aldehyde, soweit sie fest sind, lassen sich die Schmelzpunktsverhältnisse nicht bestimmen, da nur die Glieder mit paarer Kohlenstoffzahl bekannt sind:

	Schmelzpunkt
Laurinaldehyd	44.5°
Myristinaldehyd	52.5°
Palmitinaldehyd	58.5°
Stearinaldehyd	63.5° .

Von den Äthylestern der normalen Fettsäuren, die erst vom Myristinsäureäthylester $C_{14}H_{27}O_2C_2H_5$ an fest sind, ist nur ein Glied mit unpaarer Kohlenstoffzahl bekannt, $C_{17}H_{33}O_2C_2H_5$, der Margarinsäureäthylester. Soviel aus den wenigen bekannten Gliedern zu entnehmen ist, scheinen auch in dieser Reihe die Schmelzpunkte von Glied zu Glied anzusteigen:

Laurinsäureäthylester	schmilzt bei -10°
Myristinsäureäthylester	$\gg \gg +10.5$ bis 11.5°
Palmitinsäureäthylester	$\gg \gg 24.2^\circ$
Margarinsäureäthylester	$\gg \gg 27^\circ$
Stearinsäureäthylester	$\gg \gg 33.7^\circ$.

Nach diesen Wahrnehmungen war es von Interesse, die Schmelzpunkts- und Siedepunktsverhältnisse in der Reihe der normalprimären Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ zu untersuchen.

Für die Alkohole mit unpaarem Kohlenstoffgehalt sind allerdings Schmelzpunkte angegeben, nach welchen für diese Reihe ein ganz regelmäßiges Ansteigen charakteristisch ist, es bedurfte dieses aber doch einer genaueren Untersuchung.

Der Tridecylalkohol war bisher nicht dargestellt; es sind von unpaaren Alkoholen nur die Schmelzpunkte der Alkohole mit 9, 11 und 15 Kohlenstoffen bekannt, welche zwei erstere so niedrig liegen, daß sie nur sehr schwierig genau zu ermitteln und darum möglicherweise nicht genau bekannt sind.

Durch Darstellung des Tridecylalkohols und Ermittlung seines Schmelzpunktes ist ein Überblick über diese Reihe bis zum Gliede mit 16 Kohlenstoffatomen möglich. Vom Decylalkohol ($C_{10}H_{21}OH$) an sind die Alkohole fest und zeigen ein ununterbrochenes Ansteigen des Schmelzpunktes, so daß die in der Ameisensäure- und Bernsteinsäurereihe für die Glieder mit unpaarer Kohlenstoffzahl beobachteten, niedrigeren Schmelzpunktszahlen auch in der Reihe der normalprimären Alkohole nicht wieder anzutreffen sind. Während die Zunahme des Schmelzpunktes für die niederen Glieder 12° beträgt, wird sie bei wachsendem Kohlenstoffgehalt geringer und beläuft sich auf durchschnittlich $5-7^\circ$.

Auch die Siedepunkte dieser Alkohole steigen regelmäßig an; die Differenz beträgt für die niederen Glieder ungefähr 20° für die höheren von C_{10} an regelmäßig 12° .

Die folgende Zusammenstellung enthält die normalprimären Alkohole von C_9 bis C_{16} ; von C_{10} an beziehen sich die Siedepunkte auf 15 *mm* Druck.

	Fp.	Kp.
$C_9H_{20}O$	-5°	213°
$C_{10}H_{22}O$	$+7^\circ$	119°
$C_{11}H_{24}O$	19°	131°
$C_{12}H_{26}O$	$24 \text{ bis } 26^\circ$	143°
$C_{13}H_{28}O$	30.5°	$155 \text{ bis } 156^\circ$
$C_{14}H_{30}O$	38°	167°
$C_{15}H_{32}O$	$45 \text{ bis } 46^\circ$	—
$C_{16}H_{34}O$	$49 \text{ bis } 49.5^\circ$	189° .

Die Alkohole mit 10, 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen wurden von Krafft aus den Aldehyden der entsprechenden

Säuren durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen, der Undecylalkohol $C_{11}H_{23}OH$ und Pentadecylalkohol $C_{15}H_{31}OH$ von E. Jeffreys¹ aus den Aminen dargestellt, die durch den Abbau der um ein Kohlenstoffatom reicheren Fettsäuren nach der Hoffmann'schen Reaktion erhalten wurden.

Dieselbe Reaktion wurde für die Darstellung des Tridecylalkohols in Anwendung gebracht, indem von der Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, zu dem Tridecylamin, $C_{13}H_{27}NH_2$, abgebaut und dieses mit salpetriger Säure in den Tridecylalkohol, $C_{13}H_{27}OH$, übergeführt wurde.

Die Durchführung dieses Abbaues geschah nach jenen Methoden, welche zur Erzielung günstiger Ausbeuten bei den Gliedern mit höherem Kohlenstoffgehalt ausgearbeitet worden waren.

So wurde das erste Zwischenprodukt, das Säureamid, auf dem von O. Aschan² vorgeschlagenen Wege gewonnen, indem aus der Myristinsäure mittels PCl_5 das Säurechlorid dargestellt wurde. Durch langsames Eintragen desselben in eine in Eis gekühlte, konzentrierte Ammoniaklösung konnte das Säureamid als feste Masse abgeschieden und durch Umkristallisieren gereinigt werden. Auf diese Weise lassen sich bei Verwendung vollkommen reinen Materials rasch auch größere Mengen von Amid erhalten.

Die Überführung des Amids in das Amin erfolgte nach dem von E. Jeffreys für das Undecyl- und Pentadecylamin angegebenen Verfahren. Dasselbe stellt eine Modifikation der Hoffmann'schen Methode dar, indem für die Glieder mit höherem Kohlenstoffgehalt statt Brom und Natronlauge, Brom und Na-methylat verwendet wird, wobei alkylierte Urethane $R.NH.CO.OCH_3$ entstehen. Nebenbei treten alkylierte Harnstoffe auf $CO \begin{smallmatrix} \text{NH.R} \\ \text{NH.R} \end{smallmatrix}$, deren Bildung fast vollständig in den Hintergrund tritt, wenn das Na-methylat zu der mit Brom versetzten Amidlösung auf einmal und nicht portionenweise zugefügt wird.

¹ Berl. Ber. 30, 898 und Chemisches Zentralblatt 1899, II. 363.

² Berl. Ber. 31, 2344.

Sowohl die Urethane, wie die Harnstoffe gehen durch Destillation mit festem KOH in die Amine über.

Die Einwirkung von Silbernitrit auf das Chlorhydrat des Amins verläuft ungemein träge und liefert nur geringe Mengen an Alkohol. Es erweist sich deshalb als notwendig, die salpetrige Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen und in größerem Überschuß auf das Amin einwirken zu lassen.

Die für den Tridecylalkohol experimentell festgestellten Konstanten, Schmelzpunkt 30.5° , $K_{p_{15}}$ 155 bis 156° , decken sich mit jenen, welche aus seiner Stellung in der homologen Reihe sich annähernd vorher bestimmen ließen.

Die primäre Natur des Alkohols wurde durch die Oxydation zur Säure mit gleicher Kohlenstoffzahl, $C_{13}H_{26}O_2$, festgestellt, deren Barytsalz analysiert wurde.

Experimenteller Teil.

Die Myristinsäure habe ich mir zunächst durch Verseifen käuflicher Muskatbutter beschafft und sie durch Destillation im Vakuum zu reinigen versucht. Es gelang derart, nur sehr geringe Mengen reiner Säure zu erhalten und auch der Versuch, die Säuren von ihren Verunreinigungen durch Überführung in den Äthylester und fraktionelle Destillation dieses im Vakuum zu befreien, führte zu keiner besseren Ausbeute.

Vielleicht lag stark verunreinigte Muskatbutter vor.

Da für meine Versuche größere Mengen der Säure erforderlich waren, wurde dieselbe in reinem Zustande von Merck bezogen.

Myristinsäureamid $C_{13}H_{27}CO.NH_2$.

Zur Darstellung des Amids wurde die Myristinsäure nach dem von Aschan angegebenen Verfahren zunächst in das Säurechlorid übergeführt und dieses in konzentriertes NH_3 unter Eiskühlung langsam zufließen gelassen.

10 g Myristinsäure wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_3 im Wasserbade erwärmt. Nach einer Viertelstunde war die Reaktion beendet. Das Chlorid sammelte sich als leichtbewegliche Flüssigkeit an der Oberfläche, während

sich die Metaphosphorsäure als dickflüssige Schichte am Boden des Gefäßes absetzte. Die ganze Masse wurde kurze Zeit in Eis gekühlt, worauf das Chlorid sich leicht abgießen ließ.

Es wurde ohne weitere Reinigung aus einem Tropftrichter in eine in Eis gut gekühlte, konzentrierte NH_3 -Lösung unter beständigem Schütteln langsam zufließen gelassen. Das Amid scheidet sich sofort fast rein weiß aus. Es wurde abgesaugt und zeigte nach dem Trocknen auf Tonplatten den Schmelzpunkt 107° , der nach dreimaligem Umkristallisieren aus konzentriertem Alkohol auf 102° sank, wo er sich erhielt.

10 g Myristinsäure lieferten 6.5 g Amid, das in großen, seidenglänzenden Nadeln kristallisierte. Ausbeute 65%, der theoretischen.

Auf diese Weise wurden rasch 65 g reinen Myristinamids gewonnen. Der Schmelzpunkt der vor der Reinigung bei 105 bis 107° lag, stellte sich nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant auf 102° ein.

Bei einer neuerlichen Darstellung des Amids auf die gleiche Art wurde jedoch auffallenderweise kein reines Amid, sondern ein Körpergemisch vom Schmelzpunkte 85° erhalten, dessen ein Bestandteil nach der Kristallform Amid war; daneben zeigten sich im Mikroskope Blätter, die einem zweiten Körper anzugehören schienen.

Der Schmelzpunkt blieb nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unverändert; es wurde daher versucht, durch die Analyse Aufschluß über den zweiten Bestandteil zu erhalten. Da die Vermutung nahelag, daß die Beimengung von Myristinsäure herrühre, wurde das Gemenge 1 Stunde lang mit Äther digeriert, in dem die Säure in der Kälte sehr leicht, das Amid aber schwer löslich ist. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb nur ein geringer Rückstand, der den Schmelzpunkt 50° zeigte, während der des Körpergemisches unverändert bei 85° blieb.

Zwei Analysen ergaben nach dem Trocknen der Substanz im Vakuum über Schwefelsäure:

I. 0.1069 g Substanz lieferten 0.2843 g CO_2 und 0.0882 g H_2O .

II. 0.1276 g Substanz gaben 0.3353 g CO_2 und 0.1344 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{27}CONH_2$
	I	II	
C	72·52	71·66	74·00
H	9·16	11·703	12·64
N	5·11	—	6·16.

Der Versuch, das Körpergemisch durch Umkristallisieren in seine Komponenten zu zerlegen, wurde fortgesetzt und nach dreimaligem Umkristallisieren, wobei der Schmelzpunkt auf 83° sank, zwei neuerliche Analysen vorgenommen. Durch mehrstündiges Belassen im Vakuum über H_2SO_4 war die Substanz für die Analyse getrocknet.

Dieselbe ergab:

- I. 0·1654 g Substanz lieferten 0·4352 g CO_2 und 0·1798 g H_2O .
- II. 0·1599 g Substanz ergaben 0·4217 g CO_2 und 0·1786 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	71·75	71·92
H	12·08	12·41
N	3·93	3·88.

Beim Umkristallisieren aus warmem Alkohol war das Auftreten von Ammoniak deutlich nachzuweisen.

Nach weiterem, fünfmaligem Umkristallisieren, wobei neuerlich Ammoniak auftrat, lieferte eine vorgenommene Analyse die folgenden Zahlen:

0·2364 g Substanz gaben 0·6232 g CO_2 und 0·2599 g H_2O .

In 100 Teilen:

C	71·89
H	12·22.

Der gleiche Mißerfolg wurde durch Einwirkung von festem Ammoniumcarbonat auf Myristinsäurechlorid erzielt. Auch die Einwirkung von bei 0° gesättigtem NH_3 (statt des

bisher verwendeten käuflichen zirka 25%) auf das Säurechlorid führte zu dem Körper vom Schmelzpunkte 85°.

Die Trennung der beiden Körper war demnach auf dem Wege des Umkristallisierens aus Alkohol nicht zu bewerkstelligen; ebenso erfolglos erwiesen sich die anderen organischen Lösungsmittel, sowie Waschen mit wässrigem NH_3 ; auch die Analysen ergaben keinerlei Aufschluß über die Natur des zweiten Bestandteiles. Zudem schien die Substanz, wie aus der NH_3 Entwicklung zu schließen war, durch das Umkristallisieren, das dreißigmal wiederholt wurde, in fortschreitender Zersetzung begriffen, die in der abfallenden Stickstoffzahl ihre Bestätigung findet.

Es gelang aber sofort reines Amid zu erhalten, als zur Darstellung des Chlorides statt des käuflichen Phosphortrichlorids ein durch fraktionelle Destillation gereinigtes Präparat vom konstanten Siedepunkt 78° verwendet wurde.

Das mit diesem gereinigten PCl_3 dargestellte Myristinsäurechlorid wurde in, bei 0° gesättigtes NH_3 unter fortwährendem Schütteln eingetragen.

Auf diese Weise ließ sich ein fast rein weißes Rohamid vom Schmelzpunkt 105 bis 107° erhalten, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol glatt bei 102° schmolz und im Mikroskope durchaus Nadeln zeigte. Es wurde im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.

100 g Myristinsäure ergaben 66 g an reinem Amid = 66·6% der theoretischen Menge.

Die mit demselben vorgenommenen Stickstoffbestimmungen lieferten:

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}\cdot\text{NH}_2$	Gefunden
N	6·16	5·98 6·08.

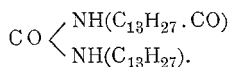
Mein anfänglicher Mißerfolg erklärt sich zweifellos dadurch, daß bei der Hauptdarstellung ein verunreinigtes Phosphortrichlorid angewendet worden war. Als ich endlich darüber aufgeklärt war, stand von jenem Präparate nichts mehr zur Ver-

fügung, so daß ich die Natur der so ungünstigen Beimengung festzustellen nicht in der Lage war.

Tridecylkarbaminsäuremethylester (Tridecylurethan)



Tridecylmyristinharnstoff



Zur Darstellung des Urethans wurde das bereits angeführte Verfahren von Jeffreys in Anwendung gebracht. Neben dem Urethan tritt in wechselnder Menge der Harnstoff auf. Die Bildung von Urethan in überwiegender Menge ist wesentlich davon abhängig, daß das Na-methylat zu der mit Brom versetzten Amidlösung auf einmal und nicht in Portionen zugesetzt wird. Dabei empfiehlt es sich, in größeren Gefäßen unter Kühlung zu arbeiten, da die Reaktion mitunter stürmisch verläuft.

25 g Myristinamid wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und tropfenweise mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (berechnet 17·6 g, verwendet 19 g), das in CCl_4 gelöst war, versetzt. Es findet anfangs eine gelbe Abscheidung von Bromamid statt, die bei schwachem Erwärmen im Wasserbade verschwindet. Das Bromamid wurde nicht isoliert.

In die rotbraun gefärbte Lösung wurde die berechnete Menge Na-methylat (5 g Na in 25 g absoluten Methylalkohols) auf einmal eingetragen. Die rote Farbe schwindet sofort, die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Masse 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Essigsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde, um das gebildete NaBr in Lösung zu bringen, mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen, auf Tonplatten getrocknet und mit Ligroin erwärmt, um etwa unverändertes Amid zu entfernen. Das auf diese Weise erhaltene Rohurethan wurde aus 95% Alkohol umkristallisiert. Aus dem heißen Alkohole scheidet sich der nebenher gebildete Tridecylharnstoff sehr rasch in großen, seiden-glänzenden Blättern ab, die abgesaugt und getrocknet den konstanten Schmelzpunkt 103° zeigen.

Nach Abscheidung des Harnstoffes wurde der Alkohol teilweise abdestilliert; aus der zurückbleibenden Lösung kristallisiert das Tridecylurethan in kleinen, weißen Blättern, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus 75% Alkohol zwischen 53 und 54° schmolzen. Das Urethan ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

25 g Myristinamid gaben 29.5 g Rohurethan = 92% der von der Theorie verlangten Ausbeute. Bei verschiedenen Versuchen, die in derselben Weise durchgeführt wurden, schwankte die Ausbeute zwischen 90 und 95%; in einem Falle konnten 97% Urethan erzielt werden, wobei die Bildung von Harnstoff ausblieb.

Die Analyse des Urethans führte zu folgenden Zahlen:

0.2234 g der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.5724 g CO₂ und 0.2405 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₂₇NHCO.OCH₃</u>	Gefunden
C	70.04	69.87
H	12.06	11.96
N	5.44	5.44.

Neben 160 g Urethan wurden im ganzen 30 g Harnstoff gewonnen. Derselbe ist in viel heißem Alkohol löslich und scheidet sich daraus in großen Blättern vom Schmelzpunkte 103° ab. Er wurde auf Tonplatten und weiterhin für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die vorgenommene Analyse ergab aus 0.1504 g Substanz 0.4090 g CO₂ und 0.1656 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet <u> </u>	Gefunden <u> </u>
C	74.33	74.17
H	12.41	12.23.

Tridecylamin $C_{13}H_{27}NH_2$.

Für die Darstellung des Tridecylamins können in gleicher Weise das Urethan wie der Harnstoff verwendet werden. Während letzterer der Theorie nach aus 100 Teilen nur 44 Teile Amin liefert, beläuft sich die aus dem Urethan theoretisch erreichbare Menge auf 77·4%. In der Praxis reduzieren sich die Ausbeuten auf je 62% der theoretischen Mengen.

Die Überführung der Urethane in die Amine erfolgt nach E. Jeffreys in der Weise, daß die Urethane mit der $3\frac{1}{2}$ fachen Menge an gelöschtem Kalk destilliert werden, wobei die Amine in fast quantitativer Menge entstehen. Auf diese Weise soll das Undecyl- und Pentadecylamin erhalten worden sein.

Nachdem mehrfache Versuche, auch das Tridecylamin auf diese Art zu gewinnen, resultatlos verliefen und der vermutlich irrigen Angabe der Verfasserin wertvolles Material geopfert war, mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Der Grund, daß der Kalk mit dem Urethan nicht in Reaktion tritt, mag darin zu suchen sein, daß infolge des schlechten Wärmeleitungsvermögens des Kalkes Temperaturen erzielt werden mußten, denen Glasgefäße im allgemeinen nicht standzuhalten vermögen, die aber in Metallretorten — die Bildung des Amins angenommen — eine Zersetzung desselben zur Folge haben dürften.

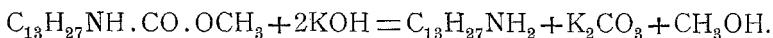
Es wurde daher versucht, nach der von Lutz¹ für die Bildung des Amins aus dem Harnstoff angegebenen Weise das Urethan mit festem Kali gut gemengt der Destillation zu unterwerfen.

Das Urethan wurde mit der gleichen Menge feingepulvertem KOH gut verrieben, in Portionen von zirka 30g aus Glasretorten von ungefähr 100 cm^3 Inhalt mit einfachem Kühlrohr destilliert und das Destillat unter guter Kühlung in Eis aufgefangen. Die Masse schäumt anfangs ziemlich stark und es destilliert zunächst etwas Wasser über. Bei höherer Temperatur wird das Amin frei (weiße Dämpfe) und kondensiert sich im Kühlrohr wie in der Vorlage, wo es mit dem Wasser zu einer weißen, gallertartigen Masse von eigenartig laugenhaftem Geruch

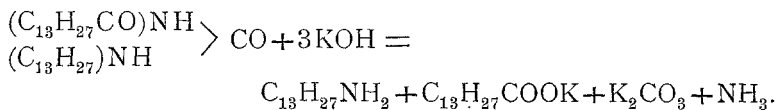
¹ Berl. Ber. 19, S. 1436.

erstarrt. Die Ausbeute an Rohamin betrug 72 g aus 150 g Urethan = 62% der Theorie.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Der Tridecylmyristinharnstoff lieferte bei demselben Vorgange ebenfalls Tridecylamin, das nach der folgenden Formel gebildet wird:



Aus 30 g Harnstoff wurden 8.3 g Amin erhalten = 62% der theoretischen Menge.

Die Destillationsrückstände wurden mit Äther ausgeschüttelt, um die geringen Mengen des darin befindlichenamins zu extrahieren.

Zur Reinigung und Identifizierung wurde das Amin in sein salzsaures Salz verwandelt.

Die Reinigung der freien Basen bildet insoferne Schwierigkeiten, als dieselbe lebhaft Wasser und CO_2 aus der Luft anzieht und mit diesen zu einer festen weißen Masse erstarrt. Sie ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser kaum löslich. Diesem erteilt sie schwache, auf Zusatz von Alkohol starke alkalische Reaktion.

Tridecylaminchlorhydrat $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$,

Tridecylaminplatindoppelsalz $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Zur Analyse des Tridecylamins wurde das salzsaure Salz desselben verwendet. Es läßt sich erhalten, indem das Amin (ohne weitere Reinigung) in Alkohol gelöst und mit HCl zur Trockene eingedampft wird. Der Abdampfrückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen und mit Äther gefällt. Durch mehrmaliges Umfällen läßt sich das Chlorhydrat in kleinen Nadeln rein erhalten, die sich bei 160° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Es ist leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Äther.

Die Analyse ergab:

0·1832 g der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben
0·1103 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	15·07	14·89.

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{27}NH_2)_2H_2PtCl_6$ wird aus der wässrigen Lösung des Tridecylaminchlorhydrates durch $PtCl_4$ als gelber Niederschlag gefällt, der aus viel heißem Alkohol in hellgelben Flittern kristallisiert, die sich unter Schwärzung bei 205° zersetzen, ohne zu schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, zeigte die Substanz keinen nennenswerten Gewichtsverlust, indem die Differenz der aufeinanderfolgenden Wägungen bis zum konstanten Gewicht nicht mehr als 0·0002 g betrug.

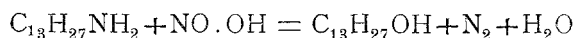
Die Pt-Bestimmung lieferte aus 0·2506 g Substanz 0·0600 g Pt.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	24·07	23·94.

Tridecylalkohol $C_{13}H_{27}OH$.

Aus dem Tridecylamin mußte — seinen primären Charakter vorausgesetzt — durch Einwirkung von HNO_2 gemäß der Gleichung



der primäre Tridecylalkohol gebildet werden.

Die Darstellung wurde zunächst im kleinen mit $AgNO_3$ und $NaNO_2$ versucht.

1. 2 g $C_{13}H_{27}NH_2 \cdot HCl$ wurden in warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 1·3 g $AgNO_3$, das in Wasser suspendiert war, hinzugefügt. Es zeigte sich Abscheidung von $AgCl$; Gasentwicklung war selbst beim Erwärmen auf 60° nur sehr

spärlich zu beobachten. Die Reaktion verlief ungemein langsam. Das AgCl wurde in NH_3 gelöst und der Alkohol mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine so geringe Menge zurück, daß dieselbe nicht weiter untersucht werden konnte.

2. Die wässrige Lösung von 2 g Aminchlorhydrat wurde mit der berechneten Menge (0.4 g) NaNO_2 in wässriger Lösung versetzt. Auch in diesem Falle verlief die Reaktion sehr langsam. Eine deutliche Gasentwicklung trat erst auf Zusatz von verdünnter HCl und Erwärmen auf 60° ein. Nach Beendigung derselben wurde die Reaktionsmasse mit Wasserdampf destilliert. Bei vierstündiger Destillation ging ein ölicher Körper (ungefähr 1 g) über, der mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen des Äthers mit geglühter Pottasche und Abdestillieren desselben blieb ein gelbgefärbter Rückstand, der im Vakuum fraktioniert wurde. Die erste Fraktion wurde zwischen 110 und 120° (15 mm) aufgefangen und bildete eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit. Die zweite Fraktion 150 bis 160° lieferte ungefähr $\frac{1}{2}$ g eines farblosen Körpers, der beim Kühlen erstarrte, in der Handwärme aber wieder flüssig wurde.

Bei einem weiteren Versuche wurden 20 g Aminchlorhydrat mit 4 g NaNO_2 (beide in wässriger Lösung) in Reaktion gebracht. Der Zusatz von HCl wurde unterlassen, dagegen 4 Stunden bei 60° im Wasserbade erwärmt, wobei langsame schwache Gasentwicklung auftrat. Nach 20stündigem Stehen wurde mit Äther extrahiert, dieser nach dem Trocknen abdestilliert. Die geringe Menge des gelbgefärbten Rückstandes wurde im luftverdünnten Raume (30 mm) fraktioniert destilliert.

Bis 165° gingen wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über. Von 165 bis 166.5° destillierte ungefähr $\frac{1}{2}$ g eines öligen Körpers, der beim Kühlen erstarrte. Über 167° war das Destillat hellgelb gefärbt und nicht mehr geruchlos.

Die geringe Ausbeute machte es wahrscheinlich, daß die Einwirkung von NaNO_2 nur sehr unvollkommen stattgefunden hatte.

In der Tat schied das Wasser nach der Extraktion mit Äther bei zweitägigem Stehen eine ölige Schicht ab, die sich auf Zusatz von HCl nicht vermehrte.

Die ganze Flüssigkeit wurde in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Bei dem Versuch mit K_2CO_3 zu neutralisieren, schied sich aus dem Äther ein fester Körper in weißen, seidenglänzenden Blättern aus. Um die Ausscheidung zu vervollständigen, wurde mit K_2CO_3 übersättigt, der feste Körper abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er zeigte den Schmelzpunkt 90° , der sich nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol dauernd bei 75° erhielt. Der Körper war in Wasser unlöslich, auf Zusatz von Salzsäure trat Gasentwicklung ein, die an der Trübung von Kalkwasser als von CO_2 berührend erkannt wurde.

Daraus wurde auf ein Salz der Carbaminsäure geschlossen — $C_{27}H_{58}N_2O_2$ — dessen prozentuelle Zusammensetzung als übereinstimmend mit den für den Körper gewonnenen Analysenzahlen gefunden wurde.

Die Elementaranalysen ergaben aus der im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ohne merklichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz:

- I. Verwendete Substanz 0·1321 g, gefundene CO_2 0·3542 g, H_2O 0·1542 g.
 II. Verwendete Substanz 0·1054 g, gefundene CO_2 0·2832 g, H_2O 0·1239 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{27}H_{58}N_2O_2$
C	73·12	73·28	73·30
H	12·97	13·06	13·12.

Die Stickstoffbestimmungen lieferten 6·68 und 6·44% N gegen 6·33%, die für $C_{27}H_{58}N_2O_2$ berechnet wurden. Eine quantitative CO_2 Bestimmung gab aus 0·2074 g Substanz einen Gewichtsverlust von 0·0213 g = 10·27% CO_2 , während die Theorie für das carbaminsaure Salz 9·95% fordert.

Der Körper lieferte mit H_2PtCl_6 ein Platinsalz, das aus viel heißem Alkohol in gelben, glänzenden Flittern rein erhalten wurde. Dieselben zersetzten sich bei 205° unter Schwärzung ohne zu schmelzen. In diesem Verhalten, sowie in seiner Löslichkeit, der Kristallform und dem äußeren Ansehen erwies es sich als identisch mit dem aus dem Tridecylamin dargestellten

Platindoppelsalze, was überdies durch die Analyse bestätigt erscheint. Für dieselbe wurde der Körper durch 6 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei sich aus 0.2754 g ein Gewichtsverlust von 0.0002 g ergab, der bei weiterem Trocknen nicht mehr zunahm.

0.1164 g Substanz gaben 0.1653 g CO₂ und 0.0761 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₁₃ H ₂₇ NH ₂) ₂ H ₂ PtCl ₆	Gefunden
C	38.66	38.72
H	7.43	7.26.

Die Platinbestimmung lieferte aus 0.1587 g Substanz 0.0383 g Platin = 24.13% gegen 24.08% Pt, die theoretisch berechnet und 23.94%, die für (C₁₃H₂₇NH₂)₂H₂PtCl₆ bereits früher gefunden wurden.

Nach diesem abnormalen Verlaufe der Einwirkung von NaNO₂ auf das Amin und da die früheren Versuche nur sehr geringe Ausbeuten lieferten, erschien es notwendig, die Reaktion mit einem Überschuß von HNO₂ durchzuführen und die salpetrige Säure aus ihren Salzen mit verdünnter Salzsäure in Freiheit zu setzen.

2 g C₁₃H₂₇NH₂·HCl wurden in wässriger Lösung mit 6 g AgNO₂ (berechnet 1.3 g) versetzt und in der Kälte unter andauerndem Schütteln die berechnete Menge verdünnter HCl zufließen gelassen.

Entgegen den früheren Versuchen zeigte sich in diesem Falle reichliche Gasentwicklung. Das anfängliche Schäumen, das von unverändertem Amin herrührt, läßt bald nach und verschwindet nach vollständigem Zusatz der Salzsäure vollkommen, woraus das Ende der Reaktion zu entnehmen ist.

Nach mehrstündigem Stehen wurde die Reaktionsmasse noch drei Stunden auf 60° erhalten, nach welcher Zeit das AgCl vollständig am Boden des Gefäßes angesammelt und die Gasentwicklung beendet war. An der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte sich der Alkohol als ölige Schichte, die durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther in Lösung gebracht wurde.

Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert (15 *mm*). Zwischen 155 und 160° ging fast die ganze Menge farblos über und konnte durch abermalige Destillation gereinigt werden, während im Destillierkolben eine geringe Menge eines braun gefärbten Rückstandes verblieb. Der Siedepunkt des Alkohols, dessen Gewicht $\frac{3}{4}$ g betrug, lag jetzt zwischen 155 und 156°.

Auf dieselbe Weise — mit überschüssigem AgNO_3 und Salzsäure — wurden aus 15 g $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 8 g Alkohol (roh) gewonnen, der bei 15 *mm* zwischen 155 und 160° farb- und geruchlos destillierte und erstarrte, während unter diesen Temperaturen farblose flüssige, über denselben stark gelb gefärbte, nicht mehr geruchlose Destillate erhalten wurden. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum zeigte der Alkohol den Siedepunkt 155 bis 156° (15 *mm*).

Die Ausbeute an reinem Alkohol betrug $5.5 \text{ g} = 47\%$ der theoretischen Menge.

Der Schmelzpunkt des Tridecylalkohols wurde bei 30.5° gefunden. Das spezifische Gewicht bei 31°, bezogen auf Wasser von 4°, beträgt $D_4^{31} = 0.8223$.

Die Analyse ergab:

0.1222 g der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben 0.3489 g CO_2 und 0.1529 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	78.00	77.86
H	14.00	13.90
O	8.00	—

Tridecylsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$.

Die Natur des Alkohols sollte durch die Oxydation erwiesen werden, die, wenn der Alkohol primär war, zur Säure mit gleicher C-Zahl, der Tridecylsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$, führen mußte.

Die Oxydation wurde nach den von Krafft für das Undecyl- und Tridecylketon gemachten Angaben (Berl. Ber. 12, Seite 1667) mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und konzentrierter H_2SO_4 durchgeführt.

5 g Alkohol wurden mit 6 g $K_2Cr_2O_7$ (berechnet 4·9 g) und H_2SO_4 (1 Teil Hydrat, 1 Teil Wasser) zunächst 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann 10 Stunden im Wasserbade bei 70° in einer Glasflasche unter öfterem Schütteln stehen gelassen, hierauf 2 Stunden ins siedende Wasserbad gestellt. Die anfangs sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit wird schließlich grün und scheidet nach dem Erkalten an der Oberfläche eine Fettschicht ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung der Säure mit Na_2CO_3 -Lösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Aus dieser Lösung scheidet sich die Säure auf Zusatz von Salzsäure aus und sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit. Sie wurde abgesaugt, abermals in Äther gelöst und wie früher mit Na_2CO_3 und Salzsäure behandelt. Nachdem dieser Vorgang dreimal wiederholt worden war, ließ sich die Säure, die nach der ersten Fällung hellgrün gefärbt war, als weiße Masse gewinnen, die zur weiteren Reinigung aus wenig Alkohol umkristallisiert wurde. Sie zeigte den Schmelzpunkt 40°. Zur Analyse wurde das Barytsalz der Säure verwendet, das sich durch Umkristallisieren aus viel warmem Alkohol in kleinen Blättern erhalten ließ. Es wurde im Trockenschranke bei 60° durch 10 Stunden getrocknet, wobei sich aus 0·3987 g nach 3 Stunden ein Gewichtsverlust von 0·0003 g, nach weiteren 3 Stunden ein solcher von 0·0002 g ergab; die letzten Wägungen nach 8 und 10 Stunden zeigten konstantes Gewicht. Demnach belief sich die gesamte Gewichtsabnahme mit 0·0005 g auf 0·125% der Substanz.

Die Analyse des Salzes ergab:

0·2230 g Substanz gaben 0·4515 g CO_2 und 0·1797 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	55·37	55·21
H	8·87	8·95.

Die Barytbestimmung lieferte aus:

0·1752 g Substanz 0·0721 g $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24·38	24·22.

Die Zusammensetzung des Barytsalzes der nächst niedrigeren Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2 \frac{\text{Ba}}{2}$, Baryumlaurinat, berechnet sich

für C mit 53·79%₀
 > H > 8·59
 > Ba > 25·66.
