

1.1 g; nach dem Umfällen wie gewöhnlich zeigte das Produkt die Zusammensetzung $C_5H_8, 0.729 HS.CH_2.COOH - 0.340 H + 0.362 O$. Von dem ungelösten Material wurden 3.1 g aufs neue 1 Monat mit 8 g Thio-glykolsäure behandelt usw., wobei 2.4 g davon zurückgewonnen wurden, während 1.0 g eines Einwirkungsproduktes erhalten wurde, für welches ich die Zusammensetzung $C_5H_8, 0.661 HS.CH_2.COOH + 0.043 H + 0.217 O$ und das Äquiv.-Gew. 197.0, ber. 200.4, fand. — Bei erneuter Behandlung der noch ungelösten Streifen mit 5 g Thio-glykolsäure, aber jetzt 6 Stdn. im siedenden Wasserbade, blieben 1.4 g Balata bei der Behandlung mit Lauge ungelöst zurück, und die alkalische Lösung lieferte 1.0 g eines zum Schluß bernsteinfarbenen, nicht pulverisierbaren Stoffes, welcher die Zusammensetzung $C_5H_8, 0.411 HS.CH_2.COOH - 0.022 H + 0.141 O$ zeigte.

Mit vier als Guttapercha-Rohmasse, in Blockform und gehobelt, und Guttapercha rein, in Flocken und in Bändern, bezeichneten Proben wurden auch einige Versuche angestellt. Dabei wurden wie üblich je 5 g Guttapercha 1 Monat bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 g Thio-glykolsäure behandelt, wonach mit Natronlauge blutrote Lösungen und ungelöste, mehr oder weniger zerfallene Ausgangsmaterialien erhalten wurden. Die ungelösten Massen wogen in luft-trockner Form einige Prozente mehr als vorher, und die Lösungen ergaben mit Salzsäure schwache Emulgierungen, in drei Fällen aber nur winzige Mengen von unfiltrierbaren Fällungen, während bei einem Versuch 0.2 g eines gries-artigen Pulvers ausgeschieden wurden.

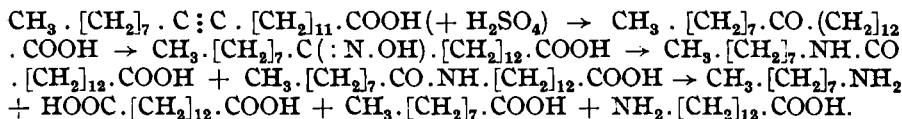
Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1932.

267. Adolf Müller und Paul Krauss: Über die 13-Amino-*n*-tridecansäure.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Juli 1932.)

Für die Konstitutions-Aufklärung von Einwirkungsprodukten des *p*-Toluol-sulfamids auf 1.13-Dibrom-*n*-tridecan¹⁾ benötigten wir die 13-Amino-*n*-tridecansäure, $NH_2.[CH_2]_{12}.COOH$, als Vergleichspräparat. Dieselbe ist von Baruch²⁾ aus Behenolsäure mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung des 14-Keto-behensäure-oxims dargestellt worden:



Durch geeignete Operationen läßt sich die Amino-säure von den Nebenprodukten (Pelargonsäure, *n*-Octylamin und *n*-Dodecan-1.12-dicarbonsäure) trennen. Andere Angaben über die 13-Amino-tridecansäure fehlen in der Literatur.

Während nach Baruch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Behenolsäure (bzw. Stearolsäure³⁾) die 14-Keto-behensäure (bzw. 10-Keto-

¹⁾ A. Müller u. A. Sauerwald, Monatsh. Chem. 48, 523 [1927].

²⁾ J. Baruch, B. 26, 1870 [1893], 27, 176 [1894].

³⁾ J. Baruch, B. 27, 174 [1894].

stearinsäure) laut obigem Schema als einziges Hydratationsprodukt auftritt, erfolgt nach R. Robinson und Mitarbeitern⁴⁾ die Wasser-Anlagerung an die 3-fache Bindung in beiden entgegengesetzten Richtungen derart, daß neben 14-Keto-behensäure auch die 13-Keto-behensäure entstehen soll. Unter dieser Voraussetzung müßte die nach Baruch gewonnene 13-Amino-*n*-tridecansäure eine bedeutende Menge 12-Amino-*n*-dodecansäure⁵⁾ enthalten.

Das Hydrochlorid der 13-Amino-tridecansäure schmilzt nach Baruch bei 132°. Bei der Nacharbeitung der bezüglichlichen Vorschrift erhielten wir indessen ein innerhalb eines größeren Intervalles schmelzendes Rohprodukt, aus welchem durch mehrmaliges Umkrystallisieren ein Hydrochlorid vom Schmp. ca. 151° hergestellt werden konnte.

Aus diesen Gründen erschien eine neue durchsichtige Synthese der 13-Amino-tridecansäure notwendig. — Zur Darstellung der höhermolekularen ω -Amino-carbonsäuren ist außer der angedeuteten Methode, über die Beckmannsche Umlagerung der Oxime von Keton-säuren, der halbseitige Abbau von Dicarbonsäuren über ihre Amid-säuren von Blaise und Houillon⁶⁾, sowie von Flaschenträger und Mitarbeitern⁷⁾ (nach Jeffreys-Hofmann und Naegeli-Curtius) herangezogen worden⁸⁾. Nach letzterem Verfahren hätte die gewünschte Amino-säure aus der *n*-Dodecan-1,12-dicarbonsäure bereitet werden können.

Eine andere Möglichkeit zur Gewinnung höherer ω -Amino-säuren bietet, wie zu erwarten war, die halbseitige Umsetzung von ω, ω' -Dibromparaffinen mit Phthalimid-kalium nach Gabriel mit nachfolgendem Ersatz des zweiten Halogenatoms durch Cyan. Denn die erstere Reaktion verläuft nach den jüngsten Erfahrungen⁹⁾ bei den mittleren Dibromparaffinen günstig, und die Kondensation der Phthalimido-bromparaffine mit Natriummalonester ist, zwecks Darstellung von mittleren ω -Amino-säuren, mehrmals erfolgreich durchgeführt worden¹⁰⁾, während der Austausch des Broms gegen Cyan beim ω -Brom-propyl-phthalimid zwar nicht gelingt¹¹⁾, wohl aber der Austausch beim *N*-Benzoyl- ϵ -chlor (oder -jod)-*n*-amylamin¹²⁾.

⁴⁾ G. M. Robinson u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **127**, 175 [1925], **1926**, 2204; R. Robinson u. G. Shearer, Nature **116**, 45 [1925]. Vergl. dazu auch W. W. Myddleton und Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2264 [1927], **52**, 4405 [1930].

⁵⁾ Nach Le Sueur u. Withers, Journ. chem. Soc. London **105**, 2818 [1914], liegt der Schmp. des Hydrochlorids der 12-Amino-*n*-dodecansäure (λ -Amino-laurinsäure) bei 163° (die einzige Literatur-Angabe).

⁶⁾ E. E. Blaise u. L. Houillon, Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 361 [1906], geben keine experimentellen Daten zur Darstellung der 10-Amino-caprinsäure an.

⁷⁾ B. Flaschenträger und Mitarbeiter, Ztschr. physiol. Chem. **192**, 245 [1930].

⁸⁾ L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **9**, 232, 247 [1926], erhielt durch Beckmannsche Umlagerung des Dihydro-zibeton-oxims und Verseifung des Isoxims die 16-Amino-hexadecan-1-carbonsäure; doch dürfte diese Bildungsweise als Darstellungsmethode für höhere ω -Amino-säuren kaum in Betracht kommen.

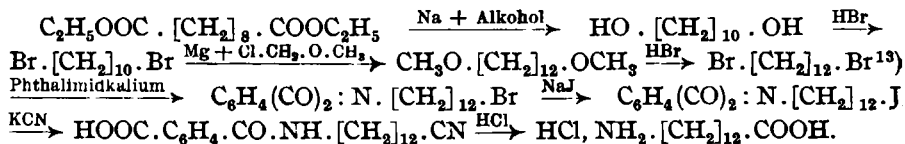
⁹⁾ A. Müller u. P. Krauss, Monatsh. Chem. **61**, Juli 1932 (im Druck).

¹⁰⁾ W. Aschan, B. **24**, 2449 [1891]; S. Gabriel, B. **23**, 1767 [1890]; S. Gabriel u. Th. A. Maass, B. **32**, 1269 [1899]; A. Manasse, B. **35**, 1367 [1902].

¹¹⁾ S. Gabriel, B. **22**, 3335 [1889].

¹²⁾ J. v. Braun, B. **42**, 841 [1909]; S. Gabriel, ebenda S. 1250.

Daher schlugen wir, ausgehend vom käuflichen Sebacinsäure-di-äthylester folgenden Weg ein, der über die Konstitution der erhaltenen Amino-säure keinen Zweifel zuläßt:



Der Misch-Schmelzpunkt des so hergestellten Hydrochlorides der 13-Amino-tridecansäure mit dem nach Baruch bereiteten Präparat vom Schmp. ca. 151° zeigte eine Depression von ungefähr 10°.

Beschreibung der Versuche.

1-Phthalimido-12-halogen-*n*-dodecan.

Fein gepulvertes Phthalimid-kalium (1.78 g) wird mit der 4-fachen berechneten Menge reinem 1,12-Dibrom-*n*-dodecan¹³⁾ (12.6 g) in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben 4 Stdn. bei einer Ölbad-Temperatur von 155—160° (Kolben bis zum Halsansatz im Öl) unter öfterem Umschwenken erhitzt. Man bringt den Kolben-Inhalt mit warmem Benzol und Wasser in einen Scheidetrichter, wäscht die benzolische Schicht wiederholt mit Wasser und destilliert das Benzol ab. Aus dem Rückstand lassen sich fast $\frac{3}{4}$ des angewandten Dibromids durch Destillation im Wasserstrahl-Vakuum (Sdp.₁₉ 187—191°, Metallbad-Temperatur zuletzt 230—240° während etwa $\frac{1}{2}$ Stde.¹⁴⁾) für einen zweiten Versuch zurückgewinnen. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gelingt es, einen großen Teil des Dibrom-dodecans umzusetzen. Die vereinigten dunkelbraunen, halbfesten Rückstände (die im wesentlichen aus 1-Phthalimido-12-brom-*n*-dodecan und wenig Dodecamethylen-diphthalimid bestehen; Rohausbeute, abgesehen vom letzteren, ca. 68 % d. Th., bezogen auf Phthalimid-kalium) werden mit der 15—20-fachen Menge Ligroin 2—3 Stdn. geschüttelt, wodurch der gebromte Körper in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird das Ligroin abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umgelöst. Der Schmp. des reinen, fast farblosen 1-Phthalimido-12-brom-*n*-dodecans liegt bei 63.5—64° (korr.).

3.596 mg Sbst.: 8.040 mg CO₂, 2.460 mg H₂O. — 3.445 mg Sbst.: 0.115 ccm N (15°, 737 mm).

C₂₀H₂₈O₂NBr (394.14). Ber. C 60.89, H 7.16, N 3.55. Gef. C 60.98, H 7.65, N 3.84.

Zwecks Überführung in das entsprechende Jodid kocht man je 1 g des obigen Bromides (1-mal aus Alkohol umkrystallisiert und von wenig noch beigemengtem Dibrom-dodecan durch Hochvakuum-Destillation getrennt) mit je 2 g Natriumjodid und 30 ccm Alkohol 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach Entfernung des Alkohols mittels Wasserdampf-Destillation scheidet sich ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wäscht man mit Wasser und verjagt den Äther. Es hinterbleibt

¹³⁾ Ph. Chuit, Helv. chim. Acta 9, 268 [1926].

¹⁴⁾ Einmal destillierten wir das überschüssige Dibrom-dodecan im Hochvakuum ab, wobei die Temperatur des Metallbades nur bis 190° gesteigert wurde, und konnten danach dasselbe Produkt isolieren — ein Beweis dafür, daß durch die hohe Temperatur keinerlei Isomerisierung eintritt.

in beinahe quantitativer Ausbeute hellbraunes 1-Phthalimido-12-jod-*n*-dodecan, das durch Umlösen aus ca. 50-proz. Alkohol vollkommen rein erhalten werden kann. Farblose, luft-beständige Krystalle vom Schmp. 68—68.5° (korrr.).

0.0628 g Sbst.: 0.0342 g AgJ. — $C_{30}H_{48}O_2NJ$ (441.16). Ber. J 28.77. Gef. J 29.44.

Bemerkenswert ist das Fehlen einer deutlichen Depression an einer Mischprobe der beiden obigen Phthalimido-dodecamethylenhalogenide. Der Misch-Schmp. liegt (nach vorhergehendem Sintern) bei 64—64.5°¹⁵⁾.

13-Amino-*n*-tridecansäure.

0.85 g 1-Phthalimido-12-jod-dodecan (Rohprodukt) werden mit 10 ccm Alkohol, 3.7 ccm Wasser und 3.7 g Kaliumcyanid 3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf (Schäumen) säuert man den klaren, gelblichen Rückstand nach Erkalten mit Salzsäure an (Blausäure!) und erhält ein Öl, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Dieses Rohprodukt kann nach dem Absaugen und Waschen durch 1-maliges Lösen in 2-*n*. Natronlauge und Fällern mit Salzsäure ohne nennenswerten Verlust gereinigt werden. Es ist halogenfrei und besteht höchstwahrscheinlich im wesentlichen aus 12-Cyan-dodecamethylen-phthalamidsäure, $CN.[CH_2]_{12}.NH.CO.C_6H_4.COOH$, worauf seine Löslichkeit in Alkali und der Nachweis von Ammoniak im Reaktionsprodukt mit Salzsäure hindeuten. Durch 6½-stdg. Erhitzen dieses in guter Ausbeute erhaltenen Körpers mit der ca. 10-fachen Menge konz. Salzsäure ($d = 1.19$) im Bombenrohr auf 170—180° wird der Phthalsäure-Rest abgespalten und die Nitrilgruppe verseift. Der bräunliche, von Krystallen durchsetzte Rohr-Inhalt wird mit Wasser aufgeköcht, von geringen verkohlten Verunreinigungen heiß abfiltriert und auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Es bleibt ein brauner Rückstand, bestehend aus dem Hydrochlorid der Amino-tridecansäure, Chlorammonium und Phthalsäure. Diese wird durch wiederholtes Digerieren mit kaltem Aceton und Dekantieren durch ein Filter entfernt und der trockne, ungelöste Rest aus 2-*n*. Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Der Schmp. des reinen Hydrochlorids der 13-Amino-*n*-tridecansäure, kleine, farblose, glänzende Schuppen, liegt bei 153° (korrr.). Es ist in kalter 2-*n*. Salzsäure sehr schwer, in kaltem Alkohol ziemlich, in heißem leicht löslich und wird aus der alkohol. Lösung mit Äther gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser, worin es sich in der Kälte sehr wenig, beim Kochen ziemlich leicht löst, erfolgt Veränderung. Es zeigt dann einen höheren Schmp. (ca. 161°), der bei wiederholtem Schmelzen nach Erstarrenlassen sinkt, und dürfte vielleicht aus einem Gemisch von Hydrochlorid und freier Amino-säure bestehen. Die Ausbeute an fast reinem Hydrochlorid, bezogen auf 1-Phthalimido-12-jod-dodecan, beträgt ca. 63 % d. Th.

Nach Baruch*) soll das Hydrochlorid in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich sein und bei 132° schmelzen.

4.329 mg Sbst.: 9.374 mg CO_2 , 3.953 mg H_2O .

$C_{13}H_{25}O_2NCl$ (265.68). Ber. C 58.72, H 10.62. Gef. C 59.06, H 10.22.

¹⁵⁾ Über eine noch geringere Depression (beim 3-Brom-5-jod-4-amino-benzophenon und 3,5-Dibrom-4-amino-benzophenon) vergl. Gibby u. Waters, Journ. chem. Soc. London 1931, 2151.

Aus der heißen Lösung des Hydrochlorids in verd. Natronlauge (in sehr geringem Überschuß) fällt beim Erkalten die freie Amino-säure aus. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem schwer, in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, unlöslich in Benzol und Äther und läßt sich aus Wasser gut umkrystallisieren. Zers.-Pkt. ca. 177° .

Nach Baruch²⁾ soll die Amino-säure bei 163° schmelzen, in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich, in heißem sehr leicht löslich sein.

3.550 mg Sbst.: 8.902 mg CO_2 , 3.512 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}$ (229.22). Ber. C 68.06, H 11.87. Gef. C 68.39, H 11.07.

Das Chloroplatinat fällt aus der heißen Lösung des Hydrochlorids in sehr verd. Salzsäure nach Zusatz von überschüssigem Platinchlorid aus und wird aus ca. $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure, in der es recht schwer löslich ist, umkrystallisiert. Kleine, glänzende, hellgelbe, luft-beständige Schuppen vom Zers.-Pkt. ca. 207° .

0.1221 g Sbst.: 0.0273 g Pt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ (868.43). Ber. Pt 22.48. Gef. Pt 22.36.

Zur Darstellung der *N*-Benzolsulfonyl-13-amino-tridecansäure wird das Hydrochlorid in überschüssiger, stark verdünnter Natronlauge warm gelöst, nach Abkühlen in Wasser die fast klare Lösung mit überschüssigem Benzol-sulfochlorid sehr stark geschüttelt, danach in siedendem Wasserbade behandelt und nach Erkalten mit Salzsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus ca. 40-proz. Alkohol erhält man die Säure ganz rein und farblos. Schmp. 102.2° (korr.).

4.511 mg Sbst.: 10.198 mg CO_2 , 3.560 mg H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NS}$ (368.30). Ber. C 61.91, H 8.21. Gef. C 61.66, H 8.83.

Die *N*-Benzoyl-13-amino-tridecansäure bereitet man nach Schotten-Baumann in stark verdünnter Lösung. Ihr Natriumsalz ist in kalter Lauge wenig löslich. Die Benzoylamino-säure löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und kann aus ca. 20-proz. Alkohol umgelöst werden. Farblose Krystalle vom Schmp. $110.5-111^{\circ}$ (korr.). Diese Substanz ist anscheinend dimorph; denn nach raschem Abkühlen findet man den Schmp. manchmal bei ca. 105° .

268. Alex. McKenzie und Walter Mitchell: Über Pinakolin-Desaminierung, II. Mitteil.¹⁾: Einwirkung von salpetriger Säure auf vom Iso-valin abgeleitete Amino-alkohole.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews University.]

(Eingegangen am 8. Juli 1932.)

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf verschiedene aus dem Hydrochlorid des *racem.* Iso-valin-äthylesters hergestellte Amino-alkohole wurde untersucht. Beim *racem.* 1,1-Dibenzyl-2-äthyl-2-amino-propanol-(1) fand unter Pinakolin-Desaminierung Bildung eines öligen, stickstoff-freien Produktes statt. Aus diesem wurde ein Niederschlag vom Schmp. $63.5-64^{\circ}$ isoliert, der in Analogie mit den Resultaten der in der I. Mitteil. wiedergegebenen Arbeit wahrscheinlich ein Keton ist. Wir nehmen folgendes Schema an:

¹⁾ I. Mitteil.: McKenzie u. Myles, B. 65, 209 [1932].