

163. F. Krafft und A. von Hansen: Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden.

(Eingegangen am 25. März.)

Die Auffindung einiger Körper, welche die merkwürdige Erscheinung des »Trennungslichts« in überraschender Weise zeigen und vor Kurzem durch den einen von uns näher beschrieben wurden¹⁾, gab Veranlassung zu einer Anzahl weiterer Versuche. Nachdem damals beispielsweise das Pentadecylparatolyketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, durch Einwirkung von Palmitylchlorid auf Toluol bei Anwesenheit von Chloraluminium dargestellt worden war, bestand unter anderem auch die Absicht, einen ähnlichen Körper durch das nämliche Verfahren aus Palmitylchlorid und Benzonitril zu gewinnen.

Hr. Dr. F. Schniewind, welcher bereits an den vorerwähnten Versuchen sich betheiligte hatte, gelangte in der That ohne sonderliche Mühe zu einem vortrefflich krystallisirenden, bei 64° schmelzenden und unter 13 mm constant bei 328° (uncorr.) siedenden Producte, welches auf den ersten Blick wohl das gesuchte $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$ hätte sein können: allein die Analyse zeigte sehr bald, dass der Körper sauerstofffrei war, wies dagegen einen verhältnissmässig beträchtlichen Gehalt an Stickstoff auf. Da die neue Substanz sich gegen Verseifungsversuche mit Alkalien fast so indifferent wie ein Kohlenwasserstoff verhielt, wurde zur Aufklärung der Sachlage der entsprechende Versuch mit Acetylchlorid, Benzonitril und Aluminiumchlorid angestellt. Auch hier ergab sich ein sauerstofffreier und stickstoffreicher Körper von ausserordentlicher Beständigkeit, der durch die Leichtigkeit seiner Darstellung und seine ausgeprägten Eigenschaften zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes einlud. Da Hr. Dr. F. Schniewind wegen Uebertritts in die Technik hiervon absehen musste, so haben wir die Versuche fortgesetzt und theilen hier unsere vorläufigen Ergebnisse über diese eigenthümliche Synthese mit. Aus denselben geht hervor, dass die neue Körperreihe diejenige der bisher vergeblich gesuchten normalen Tricyanide ist.

Methyldiphenyltricyanid, $C_{16}H_{13}N_3$.

In ein Gemisch von 5 Theilen Benzonitril mit 2 Theilen Acetylchlorid wurden unter Abkühlung auf 0° 2 Theile Aluminiumchlorid eingetragen, die Mischung während 6 Stunden im Wasserbade ganz allmählich auf $40-50^{\circ}$ und hierauf noch einen halben Tag bis auf etwa 70° erwärmt, wo sich alles Aluminiumchlorid löste und eine mässige Salzsäureentwicklung stattfand. Die resultirende zähe, gelb-

¹⁾ F. Krafft, diese Berichte XXI, 2266.

liche Flüssigkeit wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich ein wachs gelber Brei von eigenthümlichem, zu Thränen reizenden Geruch aus schied. Nach kurzem Stehenlassen und Abdecantiren des Wasser: nimmt man in Aether auf, filtrirt und unterwirft das Product nach Verdunsten des Aethers der Destillation. Zunächst geht Benzonitril über, hierauf Benzoësäure — am bequemsten arbeitet man unter stark vermindertem Druck — und dann folgt schliesslich unter 15 mm eine bald krystallinisch erstarrende weisse Masse, grösstentheils zwischen 220—230°, also entsprechend einem Siedepunkte von ca. 370° unter gewöhnlichem Druck. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin liess sich diese letztere Substanz leicht reinigen; noch einfacher ist eine Kry stallisation aus Alkohol, welche zwar leicht übersättigte Lösungen giebt, aber stets, nach einigem Stehen, den Körper in prächtig glänzenden, feinen Nadeln abscheidet; aus 100 g Acetylchlorid erhält man ca. 50 g der neuen Verbindung, während ein grosser Theil des Benzonitrils wiedergewonnen wird.

Das Präparat schmilzt bei 110°, siedet unter 15 mm bei 227° und giebt bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C_{16}H_{13}N_3$ führen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$
C	77.75	77.73 pCt.
H	5.69	5.26 »
N	17.25	17.01 »

Wie aus dem Nachstehenden ersichtlich ist, kann man die Substanz als Methyl-diphenyltricyanid auffassen: $C_3N_3(CH_3)(C_6H_5)_2$.

Der Körper besitzt basische Eigenschaften, jedoch trotz des hohen Stickstoffgehaltes nur in geringem Grade. Das Chlorhydrat $C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl$ lässt sich zwar mit Leichtigkeit erhalten, wenn man trockenes Chlorwasserstoffgas in die benzolische Lösung der Base einleitet, worauf es sich sofort in schwer löslichen Nadelchen ausscheidet, aber es zersetzt sich schon beim Schütteln mit Wasser in der Kälte. Diese Eigenschaft kann zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes benutzt werden. Erhitzt man das Chlorhydrat für sich auf 150°, so tritt eine lebhaft Salzsäureentwicklung ein, und es bleibt die reine, durch ihren Schmelzpunkt leicht kenntliche Base zurück. — Als die alkoholische Lösung der freien Base mit wenig wässriger Salzsäure und hierauf mit Platinchloridlösung versetzt wurde, schied sich zunächst die unveränderte Substanz aus, und erst beim Stehen setzten sich langsam rubinrothe Krystalle des gewünschten Platindoppelsalzes ab. Zur Darstellung des letzteren wurde deshalb in die schwach erwärmte alkoholische Lösung des Methyl-diphenyltricyanids Salzsäuregas eingeleitet und das Platinchlorid, gleichfalls in alkoholischer Lösung und schwach erwärmt, zugefügt: in der Regel fiel dann das in Alkohol schwer lösliche Platindoppelsalz beim Erkalten in kleinen, gelbrothen

Krystallen aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet.

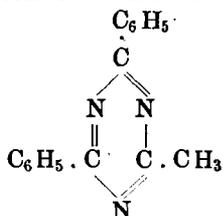
	Gefunden	Ber. für $\text{PtCl}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2$
Pt	21.50	21.52 pCt.

Daraus ergibt sich für den Körper das Moleculargewicht 247 ($\text{H}_2 = 2$), für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$ berechnet sich ebenso 247. Schüttelt man das Platindoppelsalz mit viel Wasser, so wird es schon bei Zimmer-temperatur zerlegt, und an Stelle der compacten gelbrothen Krystalle treten bald farblose Flocken, welche nach dem Abfiltriren und vorsichtigen Trocknen wieder den Schmelzpunkt 110° der ursprünglichen Substanz zeigen, nur mitunter noch minimale Spuren Platinsalz einschliessen. Da ein Versuch gezeigt hatte, dass das Methyl-diphenyl-tricyanid unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt siedet, indem erst nach mehrstündigem Siedenlassen in der Retorte über directem Feuer eine sehr kleine Menge Benzocyanid — vielleicht nur in Folge partieller Ueberhitzung — nachgewiesen werden konnte, so führten wir auch eine Dampfdichtebestimmung bei 444° aus: dieselbe ergab das Moleculargewicht 244.

Gegen Kalilauge zeigte der Körper sich äusserst beständig: auch beim anhaltenden Kochen damit entweichen nur Spuren von Ammoniak, es verschwindet von der Substanz nur sehr wenig, und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat enthält Benzoësäure nicht in nachweisbarer Menge. Ueber die Natur des Körpers gewährt indessen ein einfacher Versuch befriedigenden Aufschluss. Kocht man denselben mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) unter Rückfluss, so löst sich das anfänglich aufschwimmende Oel langsam auf, und nach wenigen Stunden hat man eine vollkommen klare Lösung. Beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure aus, die durch ihre Eigenschaften sowie Schmelzpunkt (121.5°) und Siedepunkt (249.2°) leicht zu identificiren ist; man destillirt die verdünnte Lösung und erhält im Destillat neben Spuren Benzoësäure, Essigsäure in reichlicher Menge, wie der Metallgehalt des nach einem angemessenen Reinigungsverfahren ausgefallten und umkrystallisirten Silbersalzes bewies. Der Destillationsrückstand wurde nochmals verdünnt, mit Kalilauge versetzt und erwärmt; nunmehr ging Ammoniak über. Die vorgelegte Salzsäure nahm diesen Körper auf, und das nach Zusatz von Platinchloridlösung und dem Eindampfen auf dem Wasserbad resultirende Platindoppelsalz zeigte die Zusammensetzung des reinen Platinsalmiaks. (Gefunden 43.82 pCt. anstatt 43.89 pCt. Pt.)

Die unter passenden Bedingungen ausgeführte Verseifung der Substanz liefert also leicht und glatt Benzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. Da der Körper sauerstofffrei ist, kann man nach zahlreichen Analogieen annehmen, die Essigsäure entstehe aus einem darin enthaltenen $\text{CH}_3 \cdot \text{C}$ -Rest, die Benzoësäure aus einem $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}$ -

Reste — oder richtiger, nach den Ergebnissen der Analyse und Moleculargewichtsbestimmung aus je zwei der letzteren Reste. Die Spaltung befindet sich durchaus in Uebereinstimmung mit der auf empirischem Wege ermittelten Molecularformel $C_{16}H_{13}N_3$. Man hat: $2(C_6H_5 \cdot C)^{III} + (CH_3C)^{III}$ und hierzu nach einfacher Subtraction von der Formel noch 3 Stickstoffatome (N_3)^{IX}. Da die Zerlegung des sonst in so bemerkenswerther Weise beständigen Körpers durch verdünnte Schwefelsäure sich so leicht vollzieht, wird man die Substanz nach deren Verhalten, in enger Anlehnung an die üblichen Ansichten, vorläufig noch am ehesten so formuliren:



Diese Formel erklärt die Entstehung des Körpers aus den angegebenen Ausgangsmaterialien in befriedigender Weise: etwas unsicher ist freilich die Provenienz des dritten Stickstoffatoms; doch deutet das Auftreten reichlicher Mengen von Benzoësäure bei der Reinigung (s. o.) des Methylphenyltricyanids, den Weg zur Lösung dieser Frage bereits an.

Aethyldiphenyltricyanid, $C_{17}H_{15}N_3$.

Noch bevor die Natur des vorbeschriebenen Körpers genügend aufgeklärt war, wurden theils zur rascheren Feststellung und Deutung der Ergebnisse, theils um zu sehen, ob hier eine allgemeinere synthetische Reaction vorliege, entsprechende Versuche mit Propionylchlorid und einigen anderen Säurechloriden ausgeführt. In eine abgekühlte Mischung von 5 Theilen Benzonitril und 2.5 Theilen Propionylchlorid wurden 2.5 Theile Aluminiumchlorid allmählich eingetragen und die Mischung ganz wie im vorigen Falle langsam bis auf 70° erwärmt. Die Verarbeitung und Reinigung des Reaktionsgemisches geschah für das Propionylchloridderivat ganz wie für den Acetylkörper. Wir erhielten so einen gut krystallisirenden, bei 67° schmelzenden und unter 15 mm bei 233 — 234° siedenden Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_3$; der Analogie nach das Aethyldiphenyltricyanid.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3$
C	78.11	78.16 pCt.
H	6.02	5.75 »
N	15.70	16.09 »

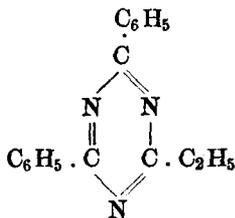
Auch hier lässt sich das salzsaure Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung der Base darstellen und

fällt, obwohl weniger vollständig wie bei dem niederen Homologen, krystallinisch aus. Es zeigt die gleiche Unbeständigkeit wie das oben beschriebene Salz. Das ebenfalls leicht zersetzliche Platindoppelsalz wurde wiederum unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie beim Methyl-diphenyltricyanid dargestellt, da es sich ebenfalls schon beim Schütteln mit kaltem Wasser fast ganz in das Tricyanid, Salzsäure und Platinchlorid zerlegt. Die Metallbestimmung bestätigte die obige Molecularformel:

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	21.18	20.88 pCt.

Auch für diese Substanz lässt sich die Dampfdichte noch direct mit Hilfe des Luftverdrängungsverfahrens bestimmen. Wir fanden für das Moleculargewicht: 258 ($H_2 = 2$) anstatt 261 (ber. für $C_{17}H_{15}N_3$); da indessen die Substanz bei der Temperatur des siedenden Schwefels, zumal in der Luft und unter gewöhnlichem Druck, sich schon bald zu zersetzen beginnt, ist für diese Bestimmung rasches Operiren nothwendig.

Der Körper erscheint der Analogie nach als das Aethyl-diphenyl-derivat des zur Zeit noch hypothetischen Tricyanwasserstoffs $C_3N_3H_3$



Propyl-diphenyltricyanid, $C_{18}H_{17}N_3$.

Das nächstfolgende Glied der homologen Reihe wurde aus 5 Theilen Benzotrinitril, 3 Theilen Normal-Butyrylchlorid und 2,5 Theilen Chloraluminium dargestellt. Das Gemisch wurde von 0° sehr allmählich bis auf 60° erwärmt, wo in wie allen übrigen Fällen die Chlorwasserstoffentwicklung etwa einen halben Tag andauerte, und schliesslich noch einige Zeit auf $70-80^\circ$ erhitzt. Die nach der Reinigung erhaltene, aus Weingeist vortrefflich krystallisirende Substanz, schmolz bei 78.5° und siedete unter 15 mm bei 239° . Die Analyse führte zu Werthen, welche auf die Formel $C_{18}H_{17}N_3$ stimmen.

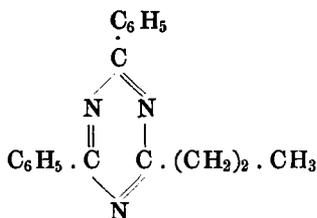
	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
C	78.61	78.55 pCt.
H	6.41	6.18 >
N	15.12	15.27 >

Da auch hier das Platindoppelsalz durch Wasser zersetzt wird, wurde es wie in den früheren Fällen in alkoholischer Lösung aus-

gefällt, wo dann die Reindarstellung des in kleinen gelbrothe Nadeln ausfallenden Präparats keine Schwierigkeiten bereitet.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	20.29	20.27 pCt.

Die Dampfdichte konnte hier ebenfalls noch direct durch Luftverdrängung bei der Siedetemperatur des Schwefels wie für die ersten Präparate, bestimmt werden: gefunden 280 ($H_2 = 2$), berechnet 275 für $C_{18}H_{17}N_3$. Beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerfällt der Körper rasch. Schon nach wenigen Minuten bemerkt man den unverkennbaren Geruch der Buttersäure; nach einiger Zeit ist alles gelöst, beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure aus und nach dem Zusatz von Alkali zu dem Filtrat entweicht Ammoniak. Die plausibelste Formulirung auch dieses Körpers wäre demnach



Hexyldiphenyltricyanid, $C_{21}H_{23}N_3$.

Heptylchlorid (4 Theile) reagirt mit Benzonitril (5 Theile) und Chloraluminium (2.5 Theile) ganz wie in den vorstehenden Fällen; die Reinigung stösst auch hier auf keine sonderlichen Schwierigkeiten. Die sämmtlichen Glieder dieser Reihe zeigen leicht Ueberschmelzungserscheinungen; frisch dargestellt bleibt das Hexyldiphenyltricyanid nach dem Schmelzen oder der Destillation bei Zimmertemperatur sehr lange flüssig. Erst nach dem Eintragen eines Krystallfitters oder bei sehr starker Abkühlung erstarrt es zu einer harten Krystallmasse.

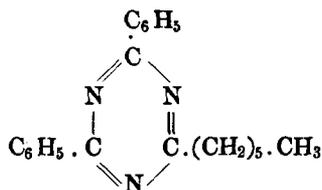
Der Körper schmilzt bei 44° , also beträchtlich tiefer wie seine niederen Homologen. Es wiederholt sich somit in dieser Reihe das eigenthümliche Sinken der Schmelztemperaturen für die aufeinander folgenden Anfangsglieder, wie es in der Fettsäurereihe selbst bekanntlich stattfindet; dass hernach, wie auch dort, der Schmelzpunkt wiederum langsam steigt, zeigt das bei 64° schmelzende Palmitinsäurederivat (s. u.). Der Siedepunkt des Hexyldiphenyltricyanids liegt unter 15 mm bei 265° . Es zeigte die erwartete Zusammensetzung $C_{21}H_{23}N_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{23}N_3$
C	79.51	79.49 pCt.
H	7.51	7.26 »
N	13.13	13.25 »

Aus das Metallbestimmung des Platindoppelsalzes ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $(C_{31}H_{33}N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	18.45	18.63 pCt.

Die rationelle Formel des Hexyldiphenyltricyanids wäre, wie in den obigen Fällen, zu schreiben:



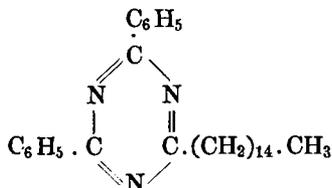
Pentadecyldiphenyltricyanid, $C_{30}H_{41}N_3$.

Wie bereits oben bemerkt wurde, entstand dieser Körper als man die Darstellung eines Ketons, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$, ausführen wollte. 3 Theile Aluminiumchlorid wurden in eine Mischung von 5 Theilen Benzonitril mit 3 Theilen Palmitylchlorid eingetragen und das Ganze etwa 60 Stunden erwärmt, anfänglich auf ca. 40° , dann immer stärker und zuletzt einige Zeit bis auf 100° , so lange noch merkliche Salzsäureentwicklung stattfand. Beim Eintragen der erkalteten, sehr zähflüssigen Masse in schwach angesäuertes Wasser schieden sich dunkle Flocken aus, die mit Aether aufgenommen und nach dem Verjagen dieses Letzteren der Destillation unterworfen wurden. Unter 15 mm wurde das unveränderte Benzonitril, sowie alles unter 300° übergehende besonders aufgefangen und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Aus 60 g Palmitylchlorid wurden so 30 g eines schwach gefärbten, annähernd reinen Productes erhalten, das nach einer zweimaligen Rectification unter 13 mm bei $327-328^\circ$ destillirte. In Aether ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer; zur Entfernung der Verunreinigungen, welche sich sonst bei Bestimmung des Schmelzpunktes durch eine bleibende Trübung bemerklich machen, erwies sich als zweckmässig eine Krystallisation aus Isobutylalkohol, der beim Erkalten kugelig blätterige Krystalldrüsen abscheidet, welche ausgepresst, mit Weingeist gewaschen und getrocknet constant bei 64° schmelzen.

Die bei der Analyse sich ergebenden Zahlen stimmen so gut mit den für die Formel $C_{30}H_{41}N_3$ berechneten Werthen überein, dass über die Zusammensetzung des Körpers wohl kein Zweifel herrschen kann.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{41}N_3$
C	81.01	81.26 pCt.
H	9.60	9.25 >
N	9.11	9.48 >

Eine Verseifung konnte weder nach 6stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120—125°, noch beim Schmelzen mit Kalihydrat beobachtet werden. Auch gegen mässig verdünnte Schwefelsäure zeigte sich das Pentadecyldiphenyltricyanid weit beständiger als seine niederen Homologen. Ein Platindoppelsalz konnte nicht dargestellt werden. — Trotzdem darf man wohl einen Analogieschluss auf seine rationelle Formel aus den vorstehenden Untersuchungen ziehen und es als ein Pentadecyldiphenyltricyanid auffassen.



Es mag hier noch kurz bemerkt werden, dass das Kyaphenin (Schmelzpunkt 231°) (aus Benzonitril und rauchender Schwefelsäure erhalten) unter 15 mm bei ca. 285° siedet.

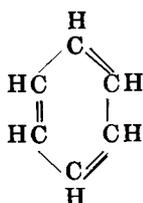
Beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert es, obwohl nicht leicht, Benzoësäure und Ammoniak. Dass ein Platindoppelsalz aus dem Kyaphenin, trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden konnte, findet eine hinreichende Erklärung — wenn man das Kyaphenin als Tricyanid auffasst — in dem Ersatz des positiven Alkylradicals der obigen bereits sehr schwachen Basen, durch eine negative Phenylgruppe. Ueber diese Auffassung möchten wir uns indessen erst später definitiv äussern. Dass dem Kyaphenin basische Eigenschaften abgehen, ist übrigens schon lange bekannt.

Fasst man die beschriebenen Körper, die sich leicht ganz beliebig vermehren lassen dürften, als Derivate des vorläufig noch hypothetischen »Tricyanwasserstoffs«, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$, auf, so wird man sofort auf eine Inconsequenz in der Systematik der Kohlenstoffverbindungen aufmerksam, deren Beseitigung zu einer nicht geringen Anzahl von Versuchen anregen muss. Es ist das die zur Zeit übliche gemeinsame Besprechung der Cyanide und Tricyanide, von der man aus bekannten Zweckmässigkeitsgründen bisher niemals abgewichen ist. Der Cyanwasserstoff verhält sich zum Tricyanwasserstoff, wie das Acetylen zum Benzol. Man hat wenigstens die Formeln:

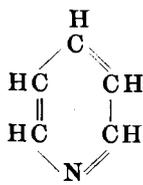


Kein Systematiker würde es für angemessen halten, die »aromatischen Verbindungen« dicht neben das Acetylen und seine Derivate zu stellen: ein ebenso grosser Unterschied wie zwischen diesen beiden Körperklassen ist aber auch für die Cyanide und Tricyanide thatsächlich vorhanden; nur die Uebergänge sind hier früher und zahl-

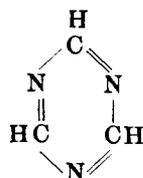
reicher bekannt geworden. — Die weitere Verfolgung dieses Themas gehört nicht hierher; wir geben deshalb nur die einfache Zusammenstellung der Formeln:



Benzol



Pyridin



»Tricyanwasserstoff«

Das Arbeitsfeld des »Tricyanwasserstoffs«, welches zur Zeit keinen der Herren Fachgenossen unter den vorstehend scharf präcisirten Gesichtspunkten beschäftigt, ist im angedeuteten Sinne bereits in mehrfacher Richtung in Angriff genommen worden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

164. F. Krafft und A. Moyer: Ueber Umwandlung des Palmitonitrils in Hexadecylamin.

(Eingegangen am 25. März.)

Gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide hat A. W. Hofmann¹⁾ von der Stearinsäure ausgehend das Septdecylamin, $C_{17}H_{35}.NH_2$, dargestellt, welches dann kürzlich von Turpin²⁾ einem etwas genaueren Studium unterworfen wurde. Da durch die Vacuumdestillation die höheren Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl zu überaus leicht zugänglichen Ausgangskörpern geworden sind, so gelingt demnach die Darstellung der höheren Amine mit ungerader Kohlenstoffatomzahl aus der jedesmaligen höheren Säure ohne Schwierigkeiten. Ganz anders dagegen liegt die Sache, wenn man sich die geraden höheren Amine verschaffen will: hier ist man bei Benutzung der obigen Methode gezwungen, von den ungeraden Gliedern der Fettsäurereihe auszugehen. Obwohl nun deren künstliche Gewinnung zur Zeit eine völlig sichere ist, wird man sich doch für die Bereitung grösserer Mengen jener geraden Amine nach einem rascher erhält-

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XV, 762.

²⁾ Turpin, diese Berichte XXI, 2486.