

333. F. Krafft und J. Mai: Zur Kenntniss des
Myristinaldehyds. I.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Frühere Versuche des einen von uns¹⁾ ergaben, dass die höheren Aldehyde, $C_nH_{2n}O$, bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln unschwer zugänglich sind. Dieselben haben zur Darstellung der correspondirenden Alkohole gedient, sind jedoch sonst noch in keiner Weise eingehender studirt worden. Zur Ausfüllung dieser Lücke schien uns der Myristinaldehyd besonders geeignet zu sein, indem dieses Glied der homologen Reihe im Vacuum der gewöhnlichen Wasserluftpumpe noch ohne jede Zersetzung destillirbar ist. Lediglich, um zunächst die Reactionsfähigkeit eines solchen hochmolecularen Aldehyds und seiner Derivate zu prüfen, haben wir von den allgemeinen Reactionen der Aldehyde eine der complicirteren herausgegriffen, nämlich die interessante Pyridinsynthese von Hantzsch. Die Schwierigkeiten von deren Ausführung waren im vorliegenden Falle anfangs freilich nicht ganz unerheblich; allein, wie die nachfolgenden Daten darthun, gelangt man beim Innehalten der richtigen Versuchsbedingungen in gleich befriedigendem Reactionsverlauf zu ähnlichen Ergebnissen, wie unten in der Reihe. Dieses Resultat zeigt, dass eine Anzahl von mehr oder minder wichtigen Reactionen auch noch ganz oben in der Aldehydreihe sich durchführen lassen werden.

Je 20 g Myristinaldehyd, $C_{14}H_{28}O$, 40 ccm sechspcentigen alkoholischen Ammoniaks und 26 g Acetessigester wurden vermischt, wobei keinerlei bedeutende Wärmeentwicklung eintrat. Nach kurzem Stehenlassen wurde diese Mischung während 8—9 Stunden im Oelbade unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Lösung lieferte beim Eingiessen in Eiswasser eine ölige, bald grösstentheils erstarrende Abscheidung. Diese wurde in so viel Alkohol gelöst, dass beim Abkühlen auf Zimmertemperatur ein Oel sich noch nicht ausschied. Das gebildete Condensationsproduct krystallisirt dann bei mehrstündigem Stehen in harten Krusten aus, die beim theilweisen Verdunsten der Lösung noch zunehmen und reichlich das Gewicht des angewandten Aldehyds ausmachen. Die öligen Beimengungen befinden sich vollständig in der Mutterlauge. Der Schmelzpunkt der harten, glasglänzenden Krystalle liegt bei 60^0 und bleibt nach wiederholter Umkrystallisation aus Weingeist unverändert. Die verflüssigte Substanz zeigte Ueberschmelzung, besass aber nach dem langsamen Erstarren wiederum genau denselben Schmelzpunkt.

Die Analyse führte zur Formel eines Hydrotridecylitidindicarbonsäureäthylesters, $C_5N(CH_3)_2(C_{13}H_{27})(CO_2 \cdot C_2H_5)_2H_2$.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1413.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{45}O_4N$
C	71.79	71.72 pCt.
H	10.63	10.35 »
N	3.02	3.22 »

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das in Alkohol gelöste Condensationsproduct vollzog sich beim gelinden Erwärmen ohne Schwierigkeit. Die Lösung wurde schliesslich in wässrige Salzsäure gegossen, worauf dann alsbald das Ganze zu einem Krystallbrei von seidenglänzenden Nadeln erstarrte. Dieselben wurden mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{43}O_4N \cdot HCl$.
Cl	7.23	7.56 pCt.

Erwärmt man dieses, schon durch viel Wasser zersetzbare Chlorhydrat mit Sodalösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich der Tridecyllutidindicarbonsäureäthylester als Oel ab, welches in Aether aufgenommen durch Vacuumdestillation sehr leicht zu reinigen ist. Ohne merkliche Nebenproducte destillirt unter 10 mm fast alles bei 265° über (Therm. in Dampf bis 110°). Der Körper bildet so ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches in einer gewöhnlichen Kältemischung auch nach einigem Verweilen nicht erstarrte. Die Elementarbestimmung bestätigte die erwartete Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{43}O_4N$
C	72.30	72.05 pCt.
H	10.30	9.93 »
N	3.12	3.32 »

Zur Verseifung wurde der Ester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali während 2 Stunden gekocht, der Alkohol nahezu verjagt, mit Wasser verdünnt und nochmals erwärmt. Auf Zusatz von sehr viel Salzsäure entstehen dann nach kurzer Zeit in der Kälte feste Krusten der Chlorwasserstoffverbindung der Tridecyllutidindicarbonsäure. Dieselbe bildet ein an der Luft beständiges, in Alkohol sehr leicht lösliches Krystallpulver. Beim Erwärmen auf etwa 100° beginnt der Körper sich langsam zu zersetzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{35}O_4N \cdot HCl$.
C	64.20	63.84 pCt.
H	9.55	8.94 »
Cl	8.37	8.58 »

Zur Darstellung des in letzter Linie gesuchten sehr hohen Pyridinhomologons, des Tridecyllutidins, $C_5NH_2(CH_3)_2(C_{13}H_{27})$, lässt sich dieses Chlorhydrat direct benutzen. Dasselbe wurde mit Natronkalk aus kleinen Retorten im Vacuum unter vorsichtig gesteigerter Erhitzung destillirt. Es ging hierbei ein wenig gefärbtes Oel über, welches bei der zweiten Rectification unter 13 mm den Sdp. $215 - 217^{\circ}$

hatte (Therm. in Dampf bis 111°). Die Analyse bestätigte die obige Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{35}N$
N	4.82	4.84 pCt.

Der Körper besitzt einen schwachen, aber immer noch charakteristischen Pyridingeruch. Beim Vermischen seiner weingeistigen, salzsauren Lösung mit alkoholischem Platinchlorid krystallisirt in der Kälte alsbald das leicht schmelzbare $\frac{1}{2}$ Platindoppelsalz in gelben Blättchen aus.

	Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{35}N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	19.64	19.69 pCt.

Ein weiteres Studium dieses sehr hohen Pyridinhomologons wird zunächst nicht beabsichtigt, dagegen die Untersuchung des Myristinaldehyds in anderen Richtungen fortgesetzt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

334. F. Krafft: Zur Synthese des Kyaphenins.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte, S. 1446, enthaltene Darlegung des Herrn R. Otto veranlasst mich zu der Bemerkung, dass Herr von Hansen und ich in unserer Mittheilung: »Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden«, nicht daran gedacht haben, die Priorität für etwas anderes als diese eine neue Reihe zu beanspruchen. Unsere Behauptung, dass in der neuen Körperreihe $(C_6H_5)_2C_3N_3(C_nH_{2n+1})$ diejenige der bis dahin noch nicht erhaltenen normalen Tricyanide vorliege, bezieht sich lediglich auf die gerade damals bekannt gewordene isomere Reihe des Kyandiphenyläthins von E. von Meyer und wird in diesem Sinne wohl keinen Widerspruch erfahren. Mit unserer neuen homologen Reihe sind wir also genau im gleichen Falle, wie die Herren Otto und Voigt mit dem Cyanurtriäthyl, über welches sie Seite 91 ihrer citirten Arbeit von 1887 sagen: »Unsere Verbindung stellt somit das dem Kyaphenin vergleichbare Kyanäthin dar, ein Isomeres des durch Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl entstehenden und mit basischen Eigenschaften ausgestatteten Kyanäthins u. s. f.«

Völlig analog dem Ausgangsmaterial für das Cyanurtriäthyl, dem starren α -Dichlorpropionitril von Otto, ist übrigens auch das von Weddige 1886 charakterisirte polymere Trichloracetonitril, im Sinne der Nomenclatur von Pinner Perchlortrimethylkyanidin, $C_3N_3(CCl_3)_3$.