

376. F. Krafft und G. Koenig: Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden. II.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Die nachfolgenden Beobachtungen sollen zur Ergänzung des über die neue Reihe der normalen Tricyanide $(C_6H_5)_2C_3N_3(C_nH_{2n+1})$ bereits Mitgetheilten¹⁾ dienen. Von allgemeinem Interesse sind namentlich die für diese homologe Reihe zu Tage tretenden Schmelzpunktregel-mässigkeiten, welche insbesondere den für die Fettsäuren schon bekannten zur Seite gestellt werden können.

Oxydation des Methylphenyltricyanids.

Das Methylphenyltricyanid lässt sich auch ohne Benutzung der Vacuumdestillation rein darstellen, indem man das Reactionsproduct aus Benzonitril, Acetylchlorid und Chloraluminium wie angegeben mit Eiswasser behandelt und den nicht löslichen Theil zur Entfernung des beigemengten Benzonnitrils der Destillation mit Wasserdampf unterwirft. Den nach dem Erkalten völlig erstarrten Rückstand verreibt man zur Entfernung der Benzoësäure mit verdünnter Natronlauge, wäscht das zurückbleibende Tricyanid mit Wasser, trocknet es und krystallisirt einmal aus siedendem Alkohol um. Das Präparat hat sofort den richtigen Schmelzpunkt (110^0) und Siedepunkt (227^0 unter 15 mm).

Da bekanntlich auf Polycyanide (Ferrocyankalium u. s. w.) Säuren leicht spaltend einwirken und dieses auch in der vorliegenden Reihe, wie bereits mitgetheilt wurde, der Fall ist, wurde die Oxydation des Methylphenyltricyanids in alkalischer Lösung ausgeführt. Zu einer Lösung von 18 g Kaliumpermanganat und 18 g Kalihydrat in 900 g Wasser fügten wir 9 g fein gepulvertes $(C_6H_5)_2C_3N_3(CH_3)$ hinzu.

Die Mischung wurde im Oelbade, dessen Benutzung sich zur Vermeidung des sehr unbequemen Stossens empfiehlt, unter Rückfluss 12—15 Stunden zu gelindem Sieden erhitzt; nach einiger Zeit scheiden sich beträchtliche Mengen von Mangansuperoxyd aus und das anfänglich aufschwimmende Tricyanid geht in Lösung. Schliesslich wird das noch übrig gebliebene Kaliumpermanganat durch einige Tropfen Weingeist zerstört, die wasserhelle Lösung noch heiss vom Mangansuperoxyd abfiltrirt und letzteres mit etwa 1 L Wasser ausgekocht.

Lässt man das Filtrat mehrere Stunden in der Kälte stehen, dann scheidet sich das bei der Oxydation gebildete in Wasser sehr schwer lösliche Kaliumsalz der neuen Carbonsäure theilweise in sehr langen, feinen und glasglänzenden Nadeln aus. Bei 100^0 getrocknet, schmilzt dasselbe noch nicht bei 240^0 .

¹⁾ Diese Berichte XXII, 803.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot CO_2K$
K	12.15	12.38 pCt.

Zur Gewinnung der freien Diphenyltricyancarbonsäure wurde die vom Braunstein abfiltrirte wässrige Lösung nach dem Erkalten, aber bevor das Kalisalz sich hatte ausscheiden können, mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Die in Wasser fast unlösliche Säure scheidet sich hierbei als höchst voluminöser Niederschlag aus, den man abfiltrirt, auswäscht, zwischen Fliesspapier abpresst und trocknet. Man erhält so ein kreideähnliches Pulver, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und sich am besten aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren lässt. Die Diphenyltricyancarbonsäure bildet dann glänzende feine Prismen, welche unter Zersetzung (Abspaltung von Kohlensäure) bei ca. 192° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot CO_2H$
C	69.41	69.31 pCt.
H	4.38	3.97 »
N	14.93	15.21 »

Diphenyltricyanwasserstoff, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot H$.

Erwärmt man die Diphenyltricyancarbonsäure bis auf etwa 192° , so schmilzt sie unter Kohlensäureabspaltung und geht in Diphenyltricyanwasserstoff über. Man führt die Operation in einem Siedekolben aus und reinigt das Product durch einmalige Destillation im stark verdünnten Raume. Der Diphenyltricyanwasserstoff siedet unter 9 mm bei 205° , unter 15 mm bei ca. 215° und erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen krystallinischen Masse. Nach einer Krystallisation aus Weingeist, worin er sich ziemlich leicht löst, schmolz der Körper bei 75° .

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot H$
C	77.15	77.25 pCt.
H	5.25	4.72 »
N	18.03	18.03 »

Der Diphenyltricyanwasserstoff ist als das Anfangsglied der homologen Tricyanidreihe zu betrachten, sobald man in deren Formel $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot (C_nH_{2n+1})$ für $n = 0$ setzt. Um ein deutliches Bild von den bereits in der ersten Mittheilung (l. c. S. 808) betonten, in dieser Reihe stattfindenden Schmelzpunktsregelmässigkeiten zu erhalten, sind noch einige weitere Glieder durch die leicht ausführbare Synthese, mit Hilfe der gleichfalls bisher noch nicht bekannten Chloride der Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$, und Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, dargestellt worden.

Normalheptyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_7H_{15}$.

Nähere Angaben über das Caprylchlorid, $C_7H_{15} \cdot COCl$, liegen bis jetzt nicht vor; dasselbe wird leicht gewonnen, indem man die Caprylsäure aus einem Tropftrichter langsam zu der berechneten Menge auf 0° abgekühlten Chlorphosphors zufließen lässt. Von dem gleichzeitig entstandenen Phosphoroxchlorid trennt man das Caprylchlorid durch vorsichtiges Fractioniren im luftverdünnten Raume: der Siedepunkt des neuen Chlorids liegt unter 15 mm bei 83° . Wie die Verbrennung zeigt, kann die Substanz so völlig frei von Beimengungen erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}OCl$
C	59.1	59.11 pCt.
H	9.25	9.23 »

Um wie in den früheren Fällen ein Tricyanid darzustellen, wurden 16.8 g Caprylchlorid mit 21 g Benzonitril und 10.5 g Aluminiumchlorid in der Kälte gemischt und die Mischung im Wasserbade allmählich stärker erwärmt, bis das Entweichen von Salzsäure nachliess. Die breiige Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten unter Umrühren in Eiswasser gegossen, gewaschen, in Aether aufgenommen und nach dem Verjagen des letzteren der Vacuumdestillation unterworfen. Nach zweimaliger Rectification wurde das unter 15 mm bei ca. 275° übergehende Heptyldiphenyltricyanid innerhalb $5-6^\circ$ aufgefangen und bildete so eine noch durch Oel verunreinigte, nur äusserst langsam erstarrende Substanz. Zur völligen Reinigung wurde dieselbe in der erforderlichen Menge schwach erwärmten Alkohols gelöst und die Lösung durch eine Kältemischung abgekühlt. Man erhält den Körper so in glänzenden Blättchen, die bei 28° schmelzen und unter 15 mm bei $274-275^\circ$ destilliren.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{25}N_3$
N	12.72	12.69 pCt.

Normaloctyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_8H_{17}$.

Das Nonylchlorid, $C_8H_{17} \cdot COCl$, wurde aus Nonylsäure, die durch Schmelzen von Undecylensäure mit Kalihydrat gewonnen war, mittelst Phosphorpentachlorid unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln dargestellt und durch Vacuumdestillation gereinigt. Da sein Siedepunkt schon bedeutend von demjenigen des mitgebildeten Phosphoroxchlorids abweicht, ist seine Reinigung noch leichter als diejenige des Caprylchlorids. Das Nonylchlorid bildet ein völlig farbloses, durch die Feuchtigkeit der Luft sich langsam zersetzendes Liquidum, welches unter 15 mm vollkommen unverändert bei 98° übergeht.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{17}OCl$
C	61.35	61.23 pCt.
H	10.05	9.64 »

Für die Condensation wurden 23 g Nonylchlorid mit 23 g Benzonitril und 11.5 g Aluminiumchlorid in der Kälte gemischt und hierauf langsam stärker erwärmt. Die Reinigung des gebildeten Tricyanids geschah durch wiederholte Rectification unter möglichst geringem Druck und durch Umkrystallisiren aus sehr gut gekühltem Alkohol. Das Octyldiphenyltricyanid gleicht in jeder Beziehung seinen Homologen; der Schmelzpunkt liegt bei 43° , der Siedepunkt unter 15 mm bei $284-285^{\circ}$.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{27}N_3$
C	79.89	80.00 pCt.
H	7.88	7.82 »
N	12.04	12.18 »

Normalnonyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_9H_{19}$.

Die benutzte Caprinsäure stammte aus hoch siedendem Fuselöl und wurde durch wiederholte Rectification und scharfes Auspressen gereinigt (Schmp. 31.4°). Das wiederum durch Mischen äquivalenter Mengen Säure und Phosphorpentachlorid bereitete Caprinylchlorid, $C_9H_{19} \cdot COCl$, siedete unter 15 mm vollkommen constant bei 114° und war wie seine Homologen eine farblose Flüssigkeit, die sich an feuchter Luft rasch unter Rückbildung von Säure zersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{19}OCl$
C	62.19	63.02 pCt.
H	10.14	9.97 »

Zur Darstellung des Nonyldiphenyltricyanids wurden 25.7 g Caprinylchlorid mit 32.2 g Benzonitril und 16 g Aluminiumchlorid gemischt und in üblicher Weise erwärmt und verarbeitet. Das resultirende Tricyanid schmolz nach der Krystallisation aus Alkohol bei ca. 38° und destillirte unter 15 mm bei $292-294^{\circ}$.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{29}N_3$
C	80.43	80.23 pCt.
H	8.29	8.08 »
N	11.61	11.69 »

In beifolgender Tabelle sind die bisher dargestellten Tricyanide mit ihren Schmelz- und Siedepunkten übersichtlich geordnet; daneben sind des Vergleichs halber die Fettsäuren, wie sie als Ausgangsmaterial für die einzelnen Tricyanide gedient haben, mit aufgeführt.

Normale Fettsäuren	Normale Triacylide, $(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot C_2H_{2n+1}$	Normale Fettsäuren
—	—	CH_3O_2 Schmp. + 6.8°
$C_2H_4O_2$ Schmp. + 16.7°	$(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot CH_3$ Sdp. 227° (15 mm); Schmp. 110°	$C_3H_6O_2$ Schmp. — 23°
$C_4H_8O_2$ Schmp. — 2°	$(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot C_3H_7$ Sdp. 239° (15 mm); Schmp. 78.5°	—
$C_6H_{12}O_2$ Schmp. — 1.5°	—	$C_7H_{14}O_2$ Schmp. — 10°
$C_8H_{16}O_2$ Schmp. + 16.5°	$(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot C_7H_{15}$ Sdp. 274 — 275° (15 mm); Schmp. 28 — 29°	$C_9H_{18}O_2$ Schmp. + 12.5°
$C_{10}H_{20}O_2$ Schmp. + 31.4°	$(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot C_9H_{19}$ Sdp. 292 — 294° (15 mm); Schmp. 38°	$C_{11}H_{22}O_2$ Schmp. + 28.5°
$C_{16}H_{32}O_2$ Schmp. + 62°	$(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot C_{15}H_{31}$ Sdp. 330° (15 mm); Schmp. 64°	$C_{17}H_{34}O_2$ Schmp. + 59.8°

Aus der Zusammenstellung ersieht man sofort, dass die Schmelzpunktcurve in der homologen Tricyanidreihe einen ähnlichen Verlauf nimmt, wie für die normalen Fettsäuren, welche als eines der Ausgangsmaterialien dienten und die, neben Benzoëssäure, aus den Tricyaniden durch Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht wieder zurück entstehen. Besonders deutlich sieht man den Verlauf der Curve für die aus Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl gewonnenen Tricyanide, deren Schmelzpunkte vom Methyldiphenyltricyanid (110°) bis zum Heptyldiphenyltricyanid ($28 - 29^{\circ}$) fallen, um dann wieder langsam zu steigen; ausserdem findet in der Tricyanidreihe eine ähnliche Periodicität der Schmelztemperaturen für gerade und ungerade Glieder statt, wie man solche in der Fettsäurereihe antrifft. Die homologe Reihe der Normalparaffine zeigt bekanntlich ein sehr gleichmässiges Steigen der Schmelzpunkte; umgekehrt weist die Oxalsäurereihe noch verwickeltere, aber doch leicht übersichtliche Verhältnisse in Betreff der Schmelztemperaturen auf. Man konnte somit bisher von drei für die Schmelzpunktsfrage besonders hervortretenden Reihen sprechen: den Normalparaffinen, den Fettsäuren und der Oxalsäurereihe. Nachdem sich nun eine immerhin complicirt zusammengesetzte Reihe, wie diejenige der Tricyanide, mit ihrer Curve einer der schon bekannten merklich nähert, kann man kaum mehr im Zweifel darüber sein, dass durch fortgesetzte Forschungen die zur Zeit noch schwierige Schmelzpunktsfrage nicht verwickelter, sondern vielmehr vereinfacht werden wird. — Endlich beobachtet man in der Tricyanidreihe, was man auch in anderen Reihen wahrnimmt: wie die Siedepunkte mit dem Moleculargewicht ziemlich regelmässig steigen, trotz der verwickelten Verhältnisse für die Schmelztemperaturen.

Methyldiparatolyltricyanid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_3 \cdot \text{CH}_3$.

Zur Darstellung dieses Tricyanids wurden 38.6 g *p*-Tolunitril mit 15.5 g käuflichem Acetylchlorid gemischt und zu der Mischung bei 0° allmählich 15.5 g Aluminiumchlorid zugegeben. Die Reaction vollzieht sich in diesem Falle besonders leicht, indem Salzsäure entweicht. Nach einiger Zeit wurde im Wasserbad langsam erwärmt, zuletzt etwa 12 Stunden auf ca. 70° . Die sehr zähflüssige, theilweise krystallinische Reactionsmasse schied beim Eingiessen in Eiswasser ein schwach gelbliches, wachstartiges Product ab, dessen ölige Beimengungen durch Waschen mit Aether entfernt werden konnten. Hierbei blieb ein weisser, pulveriger Körper zurück, welcher sich nur wenig in heissem Alkohol, leicht dagegen in siedendem Isobutylalkohol löste und beim Erkalten dieser Lösung fast vollständig in seidenglänzenden Nadelchen auskrystallisirte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 159° . Dieser Körper, das Methyldiparatolyltricyanid, lässt sich auch durch Fractionirung des Rohproductes im stark luftverdünnten

Raume isoliren, nachdem unverändertes Paratolunitril und Paratoluylsäure übergegangen sind steigt das Thermometer rasch und unter 15 mm geht bei ca. 245⁰ ein Product über, welches nach dem Auskochen mit Alkohol bei 159⁰ schmilzt. Die Ausbeute war eine sehr reichliche.

	Gefunden	Ber. für C ₁₈ H ₁₇ N ₃
C	78.33	78.55 pCt.
H	6.47	6.18 »
N	15.09	15.27 »

Aethylentetraphenylhexacyanid,
 (C₆H₅)₂ . C₃N₃ . (CH₂ . CH₂) . C₃N₃ . (C₆H₅)₂.

Wie die Chloride der Fettsäuren lassen sich auch diejenigen der zweibasischen Säuren mit Nitrilen condensiren. Eine Mischung von 25 g Benzonitril mit 10 g Succinylchlorid und 10 g Aluminiumchlorid zeigte in der Kälte keine besondere Reaction; wohl aber trat eine solche unter lebhafter Salzsäureentwicklung ein, als das Gemisch während eines Tages nach und nach stärker im Wasserbade erwärmt und schliesslich einige Zeit auf 100⁰ gehalten wurde. Es bildete sich dabei eine braune wachsartige Masse, die bei der Behandlung mit Eiswasser hart wurde. Nach dem Waschen und Trocknen wurde mit Aether behandelt, der 6 g eines krystallinischen, hochschmelzenden, in Aethyl- und Isobutylalkohol kaum löslichen Pulvers hinterliess. Von mässig erwärmtem Nitrobenzol wird dasselbe jedoch aufgenommen, und scheidet sich nach dem Erkalten, besonders auf Aetherzusatz, in feinen silberglänzenden Blättchen wieder aus. Macht man die nicht unberechtigte Annahme, dass bei Anwendung von Succinylchlorid die Reaction in gleicher Weise verlaufe, wie mit Fettsäurechloriden, so ist im Hinblick auf das Ergebniss der Analyse dieses Präparat als Aethylentetraphenylhexacyanid, (C₆H₅)₂ . C₃N₃ . (CH₂ . CH₂) . C₃N₃ . (C₆H₅)₂ aufzufassen. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 245⁰, mithin der bedeutenden Moleculargrösse entsprechend ungleich höher wie bei den übrigen Tricyaniden.

	Gefunden	Ber. für C ₃₂ H ₂₄ N ₆
C	77.44	78.05 pCt.
H	5.07	4.86 »
N	17.15	17.09 »

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.