

178. H. Bucherer und André Grolée:
Ueber Keton-cyanhydrate.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik
 der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 20. Februar 1906.)

Bis jetzt bestand wohl die gebräuchlichste Darstellung von Oxy-nitrilen aus Ketonen darin, dass man die Lösung des betreffenden Ketons in Aether (oder einem anderen, mit Wasser nicht mischbaren Mittel) über Cyankalium schichtete und alsdann sehr langsam unter Kühlung concentrirte Salzsäure einfliessen liess oder trocknes Chlorwasserstoffgas in das Gemisch einleitete. Nach dieser Methode lässt sich aber selten in wässrigen Lösungen arbeiten was für die Technik der Darstellung von Ketonycyanhydrinen eine Vertheuerung des Productes darstellt.

Auffallender Weise ist eine durch das D. R.-P. 85230 bekannt gewordene, für die Darstellung von Cyanhydrinen aus Aldehyden anwendbare Methode (abgesehen von einem einzelnen Falle) auf Ketone nicht übertragen worden, trotz des wenig glatten Verlaufs, den bei den oben angedeuteten Verfahren die Ketonycyanhydrin-Synthese in den meisten Fällen nimmt, wie nachstehend am Beispiel des Acetons gezeigt werden soll.

Die im D. R.-P. 85230 geschilderte Methode besteht in der Einwirkung von Cyankalium auf die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds. Es hat sich gezeigt, dass dieses Verfahren gerade für die Darstellung von Ketonycyanhydrinen ausgezeichnet geeignet ist. Es besteht also darin, dass man statt der Aldehyde (in analoger Weise) Ketone oder Ketone enthaltende Gemische¹⁾ mit concentrirter Bisulfatlösung versetzt und die so erhaltenen, vorher von Verunreinigungen getrennten Additionsproducte durch Einwirkung wässriger, concentrirter Lösungen von Cyaniden in die Nitrile überführt. Dieser Process verläuft nach der Gleichung:



Die hier beschriebene Methode zur Darstellung von Ketonycyanhydrinen hat sich als wohl brauchbar erwiesen. Die dabei in guter Ausbeute entstandenen Verbindungen besassen, wie durch die Analyse bewiesen werden konnte, die erwartete Zusammensetzung, was bei den bisherigen Methoden nicht der Fall war.

¹⁾ D. R.-P. 141509.

Urech¹⁾ ist der Erste gewesen, welcher sich mit der Isolirung solcher Verbindungen beschäftigt hat.

Zu diesem Zweck leitete dieser Forscher die Dämpfe völlig entwässerter Blausäure in reines Aceton; oder, um bessere Ausbeute zu erlangen, überschichtete er gepulvertes, reines, feuchtes Cyankalium mit Aceton und leitete dann einen langsamem Strom von Chlorwasserstoffgas in das Gemisch. Eine Änderung brachte er in seiner Darstellungsmethode später noch insofern an, als er das Chlorwasserstoffgas durch wässrige Salzsäure ersetzte. Der nach der letzteren Arbeitsweise erhaltene Körper erwies sich als das Diacetonylcyanoxydrin, welches beim Erhitzen der ätherischen Lösung als krystallinischer Rückstand hinterblieb. Das Acetonylcyanoxydrin selbst, welches er nach dem zuerst beschriebenen Verfahren erhielt, konnte er nicht vollkommen isoliren. Er schreibt hierüber: »An offener Luft verdunstet die ganze Flüssigkeit, ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen, in ziemlich kurzer Zeit. Das ganze Verhalten des Absorptionsproductes, namentlich bei der Destillation, stellt dasselbe zu den leicht dissociirbaren Verbindungen. Eine feste Vereinigung von Aceton und Blausäure tritt theilweise bei monatelangem Zusammenstehen und mehrständigem Erhitzen des Absorptionsproductes in zugeschmolzenen Glasröhrchen auf 100° ein. Läßt man die noch unverändert gebliebenen Ingredientien an freier Luft oder im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so hinterbleibt eine gelbliche, sirupöse Flüssigkeit, welche beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben Ammoniumsalz Acetonsäure liefert.«

Eine Analyse des Acetonylcyanoxydrins giebt Urech nicht.

Aceton-cyanhydrin.

Ein Mol.-Gew. Aceton wurde mit einem Mol. Gew. concentrirter Natriumbisulfitlösung kräftig zusammengeschüttelt. Dabei erwärmt sich das Gemisch erheblich, um nach dem Erkalten Krystalle von Acetonbisulfit auszuscheiden. Nach dem Erkalten wurde eine gesättigte, wässrige, äquimolekulare Cyankaliumlösung langsam zulaufen gelassen. Hatte man die Mischung dabei gut geschüttelt und war dieselbe wieder kalt geworden, so schied sich ein hellgelbes, acridinähnlich fluorescirendes Oel ab. Diese ölige Schicht wurde in einem Scheidetrichter von der wässrigen getrennt. Da das Acetonylcyanoxydrin wasserlöslich ist, so wurde die wässrige Lösung mehrmals mit Aether ausgezogen und diese zweite Portion Nitril zu der ersten hinzugefügt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 88, 255 [1872].

Zur Reinigung der ätherischen Acetonecyanhydrinlösung, das heisst, um das etwa noch vorhandene unveränderte Aceton zu entfernen, wurde das Reactionsproduct mit Natriumbisulfatlösung im Scheide-trichter kräftig geschüttelt. Die Bisulfitschicht wurde dann abgelassen. Die Entfernung des Bisulfits geschah dann durch wiederholtes Auswaschen der ätherischen Acetonecyanhydrinlösung mit gesättigter Kochsalzlösung, in der das Cyanhydrin unlöslich ist.

Um festzustellen, wieviel Aceton bei der ersten Bisulfitreaction unverändert geblieben war, und um ferner den Gehalt des ätherischen Acetonecyanhydrins zu bestimmen, wurden die sämmtlichen Bisulfitmutterlaugen mit Natronlauge titriert. Es ergab sich, dass die Ausbeute an Acetonecyanhydrin 96 pCt. betrug, und hieraus, dass die wässrig-ätherische Lösung ein Mol.-Gew. Acetonecyanhydrin in 175 ccm enthielt.

Das zur Analyse bestimmte Acetonecyanhydrin wurde nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuumexsiccatore vierzehn Tage lang über Chlorcalcium stehen gelassen, wobei sich eine geringe Menge von kleinen, glänzenden Prismen bildete. Sehr wahrscheinlich waren sie die von Urech untersuchte Chlorcalciumverbindung des Diacetonecyanhydrins, welches vielleicht nebenbei in kleinen Mengen entstanden war.

Das Acetonecyanhydrin wurde alsdann filtrirt und zwei Monate lang im Vacuumexsiccatore gehalten, dann erst der Analyse unterworfen. Der Körper stellt in diesem reinen Zustande ein hellrötlich-gelbes, nicht mehr fluorescirendes, schweres Oel dar, welches in organischen Lösungsmitteln, sowie in Wasser leicht löslich ist.

0.1664 g Sbst.: 0.3447 g CO₂, 0.1247 g H₂O. — 0.1016 g Sbst.: 14.4 ccm (20°, 746 mm).

C₄H₇ON. Ber. C 56.47, H 8.24, N 16.47.
Gef. » 56.48, » 8.39, » 15.92.

Acetessigester-cyanhydrin.

Demarçay¹⁾ und Morris²⁾ hatten diese Substanz durch Digestiren von Acetessigester mit wasserfreier Blausäure dargestellt, sie aber nicht völlig isolirt.

Schiller-Wechsler³⁾ trug in die ätherische Lösung des Acetessigesters die äquivalente Menge Cyankalium ein und liess dann die zur Zersetzung desselben erforderliche Salzsäure unter öfteren Um-schütteln hinzutropfen. Er giebt aber an, dass das so erhaltene Acet-

¹⁾ Bull. soc. chim. 17, 120. ²⁾ Journ. chem. Soc. 37, 6.

³⁾ Diese Berichte 18, 1038 [1885].

essigestercyanhydrin eine ungemein zersetzbare Verbindung sei, welche sich aus ihrer ätherischen Lösung nicht abscheiden lasse.

Diese Verbindung wurde nach derselben Methode dargestellt und gereinigt, wie dies für Acetoncyanhydrin oben geschildert wurde.

Die Ausbeute ergab sich zu 97 pCt. der theoretischen.

Erst zwei Monate nach der Darstellung wurde ein Theil über Chlorcalcium getrocknet, nach einigen Tagen abfiltrirt und im Vacuum-exsiccator zur Entfernung des Aethers einen Monat lang gehalten, dann der Analyse unterworfen.

Die dabei erhaltenen, im Folgenden mitgetheilten Resultate lassen zur Genüge erkennen, dass der Körper in dem reinen Zustande, wie man ihn nach der hier beschriebenen Methode erhalten kann, keineswegs so zersetzblich ist, wie es Schiller-Wechsler angiebt, und dass er sich auch gut und leicht vom Aether befreien lässt. Die reine Substanz stellt ein hellröhlichgelbes, schweres Oel dar, das absolut nicht mehr nach Blausäure riecht, sich in Aether, Benzol, Ligroin gut löst, hingegen in Wasser unlöslich ist.

0.1377 g Sbst.: 0.2704 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 8.3 ccm N (23°, 756 mm).

C₇H₁₁O₃N. Ber. C 53.50, H 7.01, N 8.92.
Gef. » 53.56, » 7.43, » 9.03.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf andere Ketone ausgedehnt werden.

Dresden, den 19. Februar 1906.

179. Carl Arnold: Ueber zwei neue Methoden der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers.

(Eingegangen am 14. März 1906.)

Unter obigem Titel veröffentlicht B. Glassmann unter No. 76 in diesen Berichten¹⁾ eine quantitative Bestimmung des Traubenzuckers, welche auf der titrimetrischen Bestimmung des aus alkalischer Quecksilbercyanid-, bezw. Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung ausgeschiedenen Quecksilbers beruht. Seit längerer Zeit mit der Ausarbeitung einer quantitativen Bestimmung des Kreatinins im Harn beschäftigt, welche darauf beruht, dass Kreatinin in der Kälte eine alkalische Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung unter Abscheidung von feinvertheiltem Quecksilber reducirt, dass also jeder Harn nach Fleischgenuss z. B. mit Nessler'schem Reagens fast momentan eine schwarze Fällung giebt, habe ich auch gefunden, dass Kreatinin beim Erwärmen eine alkali-

¹⁾ Diese Berichte 39, 503 [1906].