

Weisse Prismen vom Schmp. 167° , die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Die Bestimmung der Affinitätsgrösse nach Löwenherz gab folgende Resultate:

Die Base war in a) 0.005, b) 0.01 und c) 0.02 Normalität vorhanden.

Zur Titration verbrauchte ich zu je 400 ccm a) 22.5, b) 27.4 und c) 34.0 Barytlösung ($n = 0.0916$), welches einer Normalität bei a) 0.005153, b) 0.006275, c) 0.007786 entspricht.

$$a) \quad S' = 0.005153 - 0.00298 - 0.000152 = 0.002021.$$

$$B' = 0.002.$$

$$BOH = 0.005 - 0.002 - 0.000152 = 0.002848.$$

$$K = 1.74 \times 10^{-10}.$$

$$b) \quad S' = 0.006275 - 0.00298 - 0.00023 = 0.003065.$$

$$B' = 0.003045.$$

$$BOH = 0.010 - 0.003045 - 0.00023 = 0.006725.$$

$$K = 1.70 \times 10^{-10}.$$

$$c) \quad S' = 0.007786 - 0.00298 - 0.000336 = 0.00447.$$

$$B' = 0.00445.$$

$$BOH = 0.02 - 0.00445 - 0.000336 = 0.015214.$$

$$K = 1.60 \times 10^{-10}.$$

$$\text{Im Mittel } 1.68 \times 10^{-10}.$$

Diese Arbeit ist ein Auszug aus einer ausführlichen Abhandlung, auf welche mir am 2. September 1904 die Universität Kristiania »Kronprinsens Guldmedalje« zuertheilte.

Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. H. Goldschmidt, auf dessen Veranlassung die Arbeit ausgeführt ist, für seine liebenswürdige Hülfe meinen besten Dank aussprechen.

Kristiania. Universitätslaboratorium.

288. A. J. Uité: Ueber Keton-cyanhydrine.

(Eingegangen am 4. Mai 1906.)

Unter obigem Titel veröffentlichten H. Bucherer und André Grolée im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1224) eine Methode zur Darstellung von Oxynitrilen, welche in der Einwirkung wässriger, concentrirter Lösungen von Cyaniden auf die Bisulfitverbindungen der Ketone besteht.

Die nach diesem Verfahren von den Verfassern dargestellten Aceton- und Acetessigester-Cyanhydrine wurden als hellröthlich-gelbe, schwere Oele isolirt.

Schon seit längerer Zeit beschäftige ich mich auf Veranlassung des Hrn. Prof. van Romburgh mit der Reindarstellung und dem Studium von Keton- und Aldehyd-Cyanhydrinen, und die von mir schon vor Jahresfrist erhaltenen Resultate wurden am 24. Juni 1905 der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam vorgelegt. Da der Sitzungsbericht¹⁾ dieser Akademie vielleicht weniger leicht zugänglich ist, erlaube ich mir, die von mir befolgte Methode und die bis jetzt nach derselben erhaltenen Ketoncyanhydrine hier in aller Kürze zu beschreiben; die ausführliche Mittheilung wird im *Recueil des Trav. chim. d. Pays-Bas* demnächst erscheinen.

Schon 1896 hat Prof. van Romburgh bei der Untersuchung von Aceton und Blausäure führenden Hevea- und Manihot-Arten die Beobachtung gemacht, dass ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Aceton und Blausäure durch einen geringen Zusatz von Kaliumcarbonat sich unter lebhaftem Aufsieden bis 70° erhitzt. Es gelingt aber nicht, das zweifelsohne gebildete Acetoncyanhydrin durch fractionirte Destillation, selbst in vacuo, zu gewinnen. Dies ist aber ein Leichtes, wie sich bei weiterem Studium der Reaction ergab, wenn man das katalytisch wirkende Carbonat durch eine geringe Menge concentrirter Schwefelsäure unwirksam macht. Durch eine wiederholte Destillation in vacuo unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit und Spuren Alkali resultirte das völlig reine Aceton-cyanhydrin als farb- und geruchlose Flüssigkeit. Mit Silbernitrat und Salpetersäure giebt die reine Verbindung keine Fällung.

Das durch starke Kalilauge entstandene Cyanid wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat titirt.

0.3056 g Sbst.: 18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.5182 g Sbst.: 30.42 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

Ber. HCN 31.79. Gef. HCN 31.76, 31.86.

Durch Spuren Alkali wird das Cyanhydrin — jetzt unter geringem Sinken der Temperatur — wieder so weit in Aceton und Blausäure dissociirt, bis — *cet. par.* — dasselbe Gleichgewicht wie bei der Bildung aus äquimolekularen Mengen der Componenten erreicht ist.

Das Gleichgewicht wurde bestimmt, und es wurde gefunden, dass bei 0° 94.15 pCt. und bei 25° 88.60 pCt. der betreffenden Componenten sich im Reaktionsgemisch zu Cyanhydrin umsetzen.

Folgende Ketoncyanhydrine habe ich bis jetzt dargestellt und studirt:

¹⁾ Sitzungsbericht 1905, S. 121.

Aceton-cyanhydrin.

Schmp. -19.5° . Sdp. 82° bei 23 mm. $d_{19} = 0.9320$. $n_D^{19} = 1.40002$.

Mol.-Ref. Ber. 21.94. Gef. 22.13.

Methyläthylketon-cyanhydrin.

Sdp. 91° bei 20.5 mm. $d_{19} = 0.9303$. $n_D^{19} = 1.41525$.

Mol.-Ref. Ber. 26.54. Gef. 26.69.

Diäthylketon-cyanhydrin.

Sdp. 97.5° bei 18.5 mm. $d_{18.5} = 0.9300$. $n_D^{18} = 1.42585$.

Mol.-Ref. Ber. 31.14. Gef. 31.16.

Methylpropylketon-cyanhydrin.

Sdp. 100° bei 21 mm. $d_{19} = 0.9166$. $n_D^{19} = 1.42065$.

Mol.-Ref. Ber. 31.14. Gef. 31.27.

Methylisopropylketon-cyanhydrin.

Sdp. 97° bei 19 mm. $d_{13} = 0.9334$. $n_D^{13} = 1.42855$.

Mol.-Ref. Ber. 31.14. Gef. 31.15.

Dipropylketon-cyanhydrin.

Sdp. $119-120^{\circ}$ bei 21 mm. $d_{18} = 0.9077$. $n_D^{18} = 1.43366$.

Mol.-Ref. Ber. 40.35. Gef. 40.47.

Methylbutylketon-cyanhydrin.

Sdp. 114° bei 21 mm. $d_{13.5} = 0.9102$. $n_D^{13.5} = 1.42915$.

Mol.-Ref. Ber. 35.74. Gef. 36.03.

Methylisobutylketon-cyanhydrin.

Sdp. 109° bei 24 mm. $d_{20} = 0.9047$. $n_D^{21} = 1.42595$.

Mol.-Ref. Ber. 35.74. Gef. 36.01.

Monochloraceton-cyanhydrin.

Sdp. 110° bei 22 mm. $d_{15} = 1.2027$. $n_D^{11} = 1.45362$.

Mol.-Ref. Ber. 26.67. Gef. 26.69.

Pyrotraubensäureäthylester-cyanhydrin.

Sdp. $105-105.5^{\circ}$ bei 19 mm. $d_{16} = 1.0988$. $n_D^{17} = 1.42435$.

Mol.-Ref. Ber. 33.01. Gef. 33.19.

Acetessigester-cyanhydrin.

Schmp. 8.5° . Sdp. $127-128^{\circ}$ bei 16.5 mm. $d_{13.5} = 1.0886$. $n_D^{13.5} = 1.43557$.

Mol.-Ref. Ber. 37.62. Gef. 37.71.

Die Untersuchung von einigen anderen Ketocyanhydrinen und von Aldehydcyanhydrinen ist schon in Angriff genommen.

Utrecht, Org.-Chem. Institut der Universität.