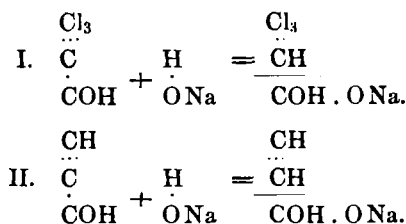


lonsäure) hat Hr. Driessen dargestellt und wird über diese Abkömmlinge später berichtet werden.

Von erheblichem Interesse ist das Verhalten der vorbeschriebenen beiden Aldehyde gegen verdünnte wässrige Alkalien. In der wässrigen Lösung des Propargylaldehyds wird durch jeden zugefügten Tropfen Natronlauge ein starkes Aufbrausen von reinem Acetylen bewirkt und in der Flüssigkeit ist nach beendeter Zersetzung nur Ameisensaures Salz enthalten. Entsprechend wird Phenylpropargylaldehyd durch Schütteln mit wässrigem Natron glatt auf in Phenylacetylen und Natriumformiat gespalten. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Spaltungen können einigermaßen mit dem bekannten Zerfall des Chlorals durch Alkalien in Chloroform und Ameisensaures Salz verglichen werden:



Die Versuche, über welche ich im Vorstehenden berichtet habe, sind auf meine Veranlassung von den HHrn. Levy und Driessen ausgeführt worden. Das Studium des Gegenstandes wird fortgesetzt.

172. L. Claisen: Notiz über eine neue Bildungsweise der organischen Säurecyanide.

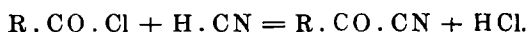
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Mehrfach habe ich in der letzten Zeit darauf hingewiesen¹⁾, dass es zweckmässig ist, bei der Acylierung von organischen Verbindungen (Alkoholen, Phenolen, Aminen, Ketonsäureestern, Diketonen u. s. w.) mittelst Acylchloriden Substanzen zuzufügen, welche die austretende Salzsäure binden. Als besonders geeignet für diesen Zweck empfahl ich trockne Alkalicarbonate und die tertiären organischen Basen, wie Chinolin, Pyridin und Dimethylanilin.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3182; Ann. d. Chem. 291, 61 und 106, 297, 64 und 67. Soviel mir erinnerlich, sind die tertiären Basen schon von Anderen als salzsäureentziehende Mittel angewandt worden; leider ist mir jetzt in den Ferien die Literatur nicht zur Hand.

Es schien mir von Interesse festzustellen, ob auch die Blausäure unter solchen Bedingungen direct acylirt werden kann:



Dies würde für die Darstellung der Säurecyanide ein bequemerer Verfahren sein, als das bisherige, bei welchem man Säurechloride auf die Schwermetallsalze der Blausäure (namentlich Silber- und Quecksilber-Cyanid) einwirken liess. Diese frühere Methode ist theuer, sie ist auch umständlich in den nicht seltenen Fällen, wo man zur Herbeiführung der Umsetzung im geschlossenen Rohr erhitzen muss, und endlich sind die Ausbeuten, welche sie gewährt, ott recht mangelhaft. Diesen Unbequemlichkeiten ist es wohl zuzuschreiben, dass die vor etwa 20 Jahren von mir aufgefundene Synthese der α -Ketonsäuren aus den Säurecyaniden bisher nur geringe Verallgemeinerung gefunden hat.

Es war mir deshalb erfreulich zu finden, dass beim Zusammenmischen von Blausäure, Benzoylchlorid und Pyridin in ätherischer Verdünnung reichlich und schon in der Kälte Benzoylcyanid gebildet wird:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + H \cdot CN + C_5H_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CN + C_5H_5N \cdot HCl.$$

Gleich bei dem ersten Versuche wurden aus 42 g absoluter Blausäure 133 g Benzoylcyanid erhalten, ausserdem noch 55 g von einer schön krystallisirenden Verbindung, welche sich durch Analyse und Schmelzpunkt (95°) als das kürzlich von Wache¹⁾ entdeckte Dibenzoyldicyanid erwies.

Bei diesem Versuche wurde das Pyridin der ätherischen Lösung von Blausäure und Benzoylchlorid langsam zugefügt. Verfuhr man umgekehrt, vermischte man also die Blausäure zuerst mit dem Pyridin, sodass letzteres von Beginn der Reaction an vorwaltete, und gab das Säurechlorid zuletzt zu, so wurde fast nur das dimere Cyanid erzeugt.

Ich glaube, dass diese Methode sich auch für andere Säurecyanide gut bewähren wird und möchte weitere Versuche darüber mir vorbehalten.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 39, 260.