

258. R. Stollé: Ueber Acetalbildung mit Oxysäurenitrilen.

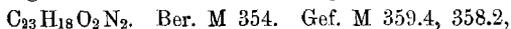
[Vorl. Mittheilung aus dem chemischen Institut Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. April 1902.)

Die Beobachtung, dass bei einem Versuche, aus der Natriumbisulfidverbindung des Benzaldehyds und Cyankalium dargestelltes Mandelsäurenitril durch Filtriren durch ein trocknes Filter von anhaftendem Wasser zu befreien, das Nitril sehr bald dickflüssig und endlich harzartig fest wurde, veranlasste eine Untersuchung des entstandenen Productes. Durch Behandeln desselben mit Aether, welcher unverändertes Nitril gut auflöst, gelang es, einen hellgelben, in Aether verhältnissmässig schwer löslichen Körper zu isoliren, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 196.5° zeigte.

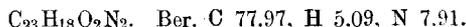
Hr. stud. Schätzlein stellte dann bei weiterer Untersuchung fest, dass beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure etwa ein Drittel Benzaldehyd und zwei Drittel Mandelsäure erhalten werden.

2.2162 g ergaben 0.594 g Benzaldehyd (als Benzalazin im Destillat bestimmt) und 1.5 g Mandelsäure (durch Ausäthern der sauren Flüssigkeit gewonnen). Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung der alkoholischen Lösung:



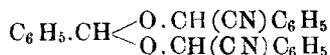
und Elementaranalyse:

0.2237 g Sbst.: 0.6407 g CO₂, 0.1051 g H₂O. — 0.2698 g Sbst.: 18.3 ccm N (11°, 765 mm).



Gef. » 78.11, » 5.26, » 8.14,

machten des weiteren die Zusammensetzung



wahrscheinlich. Der Körper würde also entstanden sein aus 3 Mol. Mandelsäurenitril durch Abspaltung von 1 Mol. Blausäure und 1 Mol. Wasser bezw. aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Mandelsäurenitril durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser.

Es gelang dann leicht, unter Anwendung der E. Fischer'schen Acetalisirungsmethode¹⁾ grössere Mengen zu gewinnen.

Ein Gemisch von 120 g Benzaldehydhydrin und 50 g Benzaldehyd — mit 360 g 1 pCt. Salzsäure enthaltendem Alkohol versetzt, ergab eine sofortige Ausscheidung von 53 g Acetal vom Schmp. 196.5°.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3053 [1897], 31, 545 [1898]. Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine ätherische Lösung von Benzaldehydhydrin und Benzaldehyd, vergl. E. Fischer, diese Berichte 29, 207 [1896], über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine ätherische Lösung von Benzaldehydhydrin Minovici, diese Berichte 32, 2206 [1899].

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, in concentrirter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe löslich.

Aus Toluylaldehydcyanhydrin schieden sich nach 5-tägigem Stehen im Vacuum gelbe Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 178° zeigten, und dem aus Benzalcyanhydrin entstehenden Körper entsprechende Zusammensetzung besitzen dürften.

0.2315 g Sbst.: 14.05 ccm N (10.5°, 758 mm).

$C_{26}H_{24}O_3N_2$. Ber. N 7.07. Gef. N 7.22.

Aus einem Gemisch von 35 g Benzalcyanhydrin, 17 g Anisaldehyd und 100 g 1 pCt. Salzsäure enthaltendem Alkohol schieden sich 12 $\frac{7}{8}$ g feiner Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 224° zeigten.

0.2177 g Sbst.: 0.599 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.2458 g Sbst.: 15.6 ccm N (11°, 755 mm).

$C_{26}H_{20}O_3N_2$. Ber. C 75.00, H 5.29, N 7.30.

Gef. » 75.04, » 5.36, » 7.52.

Die Untersuchungen werden fortgeführt.

Eine ebenfalls mehr oder weniger zufällige Beobachtung ergab, dass sich Benzaldehyd, ebenso Toluylaldehyd und wohl auch die übrigen Aldehyde, wie mit Natriumbisulfit, so auch mit Quecksilberchlorid zu einem wenig beständigen Additionsproduct verbinden.

100 ccm in der Kälte gesättigter Quecksilberchloridlösung wurden mit 30 Tropfen Benzaldehyd geschüttelt, worauf sich ein weisser, flockiger Körper ausschied, der getrocknet stark nach Benzaldehyd roch und beim Aufbewahren sich nach einiger Zeit schwach rosa färbte. Derselbe wird beim Kochen in wässriger Lösung vollständig in Quecksilberchlorid und Benzaldehyd zerlegt.

3.652 g Sbst.: 0.9311 g Benzalazin (Benzaldehyd bei Wasserdampfdestillation in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen), 2.2546 g HgS.

$C_6H_5.CHO$, HgCl₂. Ber. $C_6H_5.CHO$ 28.12, HgCl₂ 71.78.

Gef. » 25.99, » 72.11.

259. Julius Meyer: Das Atomgewicht des Selens.

(Vorläufige Mittheilung).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen].

(Eingegangen am 18. April 1902).

Von den Atomgewichtsbestimmungen des Selens ist diejenige von Pettersson und Ekman¹⁾ mit dem Werthe 79.08 bisher als die zuverlässigste betrachtet worden. Eine neuere Untersuchung von Victor Lenher²⁾ hat die bedeutend grösseren Werthe 79.329 und 79.285 ergeben.

¹⁾ Pettersson und Ekman, diese Berichte 9, 1210.

²⁾ Victor Lenher, Journ. Amer. chem. Soc. 20, 555; chem. Centralblatt 1898 II, 657.