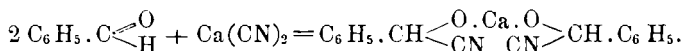


483. Hartwig Franzen: Über eine allgemeine Reaktion der Aldehyde und Ketone.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. August 1909.)

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von Calciumcyanid mit Benzaldehyd, so verwandelt sich letzterer in ein farbloses, kristallines Pulver. Der neue Körper entsteht einfach in der Weise, daß sich 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Cyancalcium unter Bildung der Calciumverbindung des Mandelsäurenitrils zusammenlagern.



Diese Bildung von Calciumverbindungen der Cyanhydrine scheint eine ganz allgemeine Reaktion zu sein. Bei vorläufigen qualitativen Versuchen zeigte es sich, daß eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen ebenfalls feste kristalline Verbindungen mit Calciumcyanid geben. Derartige Verbindungen wurden erhalten mit Salicylaldehyd, *m*-Nitro-benzaldehyd, Cuminol, *p*-Methyl-benzaldehyd, Formaldehyd, Önanthol, Aceton, Acetessigester, Benzoyl-essigester, Acetyl-aceton und Acetonyl-aceton; Acetophenon scheint keine feste Verbindung mit Calciumcyanid zu liefern. Außer mit Calciumcyanid wurden derartige feste Verbindungen noch mit Bariumcyanid, Strontiumcyanid und Magnesiumcyanid erhalten.

Calciumverbindung des Mandelsäurenitrils, [C₆H₅.CH(CN).O]₂Ca.

Eine Lösung von 33 g Cyankalium (0.5 Mol.) in 100 ccm Wasser und eine Lösung von 28 g wasserfreiem Calciumchlorid (0.25 Mol.) in 100 ccm Wasser werden mit einander gemischt und von etwas ausgeschiedenem Calciumcarbonat abfiltriert. Die so erhaltene klare Lösung von Calciumcyanid wird mit 27 g frisch destilliertem Benzaldehyd (0.25 Mol.) versetzt und 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt; wobei sich ein dicker farbloser Niederschlag bildet; dann wird noch 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, scharf abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Nach dem Trocknen riecht die Masse noch stark nach Benzaldehyd; sie wird fein gepulvert, in einem Kolben mit Äther übergossen und längere Zeit stehen gelassen; dann wird abgesaugt, gut mit Äther nachgewaschen und wiederum im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 30 g.

1.0576 g Sbst.: 0.5076 g CaSO₄. — 1.1251 g Sbst.: 0.5259 g CaSO₄. — 1.0380 g Sbst.: 0.5004 g CaSO₄. — 1.0116 g Sbst.: 0.4704 g CaSO₄. — 0.2349 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2Ca$. Ber. Ca 13.19, N 9.23.
Gef. » 14.14, 13.77, 14.31, 13.70, » 8.85.

Die Calciumverbindung des Mandelsäurenitrils ist ein feines, hellorange gelbes Pulver, welches schwach nach Blausäure riecht. Schon durch kaltes Wasser tritt teilweise Spaltung in Benzaldehyd und Cyankalium ein, denn beim Schütteln mit Wasser tritt Geruch nach Benzaldehyd auf; beim Erwärmen mit viel Wasser geht zunächst anscheinend ein Teil in Lösung, bei weiterem Erhitzen spaltet sich dann massenhaft Benzaldehyd ab (siehe auch weiter unten). In heißem Alkohol ist der Körper unlöslich; bei längerem Kochen mit Alkohol wird er nur in geringfügiger Weise verändert (siehe auch weiter unten). Wird der trockne Körper in einem Reagensglase über freier Flamme erhitzt, so destilliert ein gelbliches, eigentümlich riechendes Öl ab, welches wohl zum größten Teile aus Benzaldehyd besteht, denn beim Schütteln mit Hydrazinsulfatlösung gibt es einen gelben Niederschlag von Benzaldazin. Durch verdünnte Säuren wird aus dem Körper Mandelsäurenitril frei gemacht; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv roter Farbe.

Verhalten gegen heißes Wasser.

Um zu sehen, ob durch Kochen mit Wasser eine glatte Spaltung des Körpers in Benzaldehyd und Cyancalcium eintritt, wurden ca. 1.5 g mit ca. 100 ccm Wasser übergossen und der Wasserdampf-Destillation unterworfen; der übergehende Benzaldehyd wurde in kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung aufgefangen. — In dem Destillationskolben wurde die Flüssigkeit auch bei längerer Destillation nicht ganz klar; es blieb wenig eines festen Körpers, der nicht weiter untersucht wurde, zurück. — Die Hydrazinsulfatlösung mit dem Benzaldehyd wurde 1 Tag lang stehen gelassen, das ausgeschiedene Benzaldazin auf Gooch-Tiegeln abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen.

1.6488 g Sbst.: 0.7854 g Benzaldazin. — 1.7900 g Sbst.: 0.8956 g Benzaldazin.

Ber. $C_6H_5.CH < 59.19$. Gef. $C_6H_5.CH < 41.21, 43.29$.

Die Spaltung des Körpers beim Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und Cyancalcium ist also nicht ganz quantitativ.

Verhalten beim Kochen mit absolutem Alkohol.

5 g der Calciumverbindung und 50 ccm absoluter Alkohol wurden 2 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet; wiedergewonnen 4 g. Der Alkohol war

gelb gefärbt, gab aber auf Zusatz von Wasser nur eine ganz geringfügige Trübung.

0.9676 g Sbst.: 0.5458 g CaSO_4 .

Gef. Ca 16.52.

Der Körper ist durch das Kochen mit Alkohol nur wenig verändert worden: der Körper enthielt vor dem Kochen mit Alkohol 13.70% Calcium.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt

484. Wilhelm Traube:

Über die beim Erwärmen der Glyoxylsäure mit Bariumhydroxyd eintretende Wasserstoff-Entwicklung.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

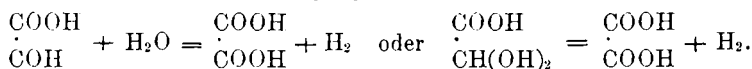
(Eingegangen am 27. Juli 1909.)

Bekanntlich wird die Glyoxylsäure durch Alkalien in der Weise zersetzt, daß aus zwei Molekülen je ein Molekül Oxalsäure und Glykolsäure entstehen:



Ich teilte nun vor einiger Zeit mit, daß beim Erwärmen des Glyoxylsäureesters und der löslichen Salze der Glyoxylsäure mit Bariumhydroxyd an Stelle der Alkalien beim Siedepunkt des Wassers und bereits bei noch tieferer Temperatur Wasserstoffgas in erheblicher Menge auftritt.

Wie ich inzwischen feststellen konnte, verdankt dieser freie Wasserstoff offenbar einer neuen, nach der folgenden Gleichung verlaufenden Zersetzung der Glyoxylsäure seine Entstehung:



Diese Spaltung erfolgt indessen beim Erwärmen der Glyoxylsäure mit Bariumhydroxyd nicht quantitativ, sondern neben derselben geht die bekannte Zersetzung der Glyoxylsäure in gleiche Moleküle Oxalsäure und Glykolsäure einher.

Bei der quantitativen Bestimmung der beim Behandeln einer bestimmten Menge Glyoxylsäure mit Baryt entstandenen Oxalsäure ergab sich, daß von letzterer erheblich mehr gebildet wird, als ein Molekulargewicht auf zwei Molekulargewichte angewandten glyoxylsauren Salzes.

¹⁾ Diese Berichte 40, 4954 [1907].