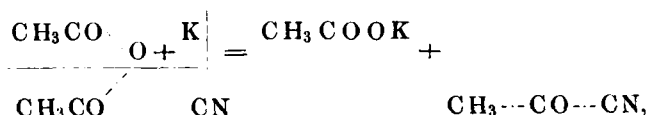


42. S. Kleemann: Ueber eine Darstellungsmethode des Di-Acetylcyanids.

(Eingegangen am 30. Januar.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar von Hrn. Liebermann.)

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf festes Cyankalium liegen bis jetzt in der Literatur noch keine Angaben vor. Da es nicht unwahrscheinlich war, dass beide Körper im Sinne der Gleichung:



also unter Bildung des von Hübner¹⁾ aus Acetylchlorid mittelst Cyansilbers zuerst dargestellten und von Claisen und Shadwell²⁾ zur Synthese der Pyrotraubensäure verwendeten Acetylcyanids auf einander reagiren würden, unternahm ich in dieser Richtung einige Versuche.

Uebergiesst man pulverförmiges Cyankalium mit der obiger Gleichung entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid, so tritt momentan Erwärmung ein und das Cyankalium färbt sich braun. Die Erwärmung nimmt rasch zu, und nach kurzer Zeit lässt sich eine heftige Reaktion beobachten, die sich durch Abkühlung nicht mehr mildern lässt und in deren Verlauf die ganze Masse unter Ausstossen von Essigsäure und Blausäure und Acetamid ähnlich riechenden Dämpfen verkohlt.

Um die Heftigkeit der Reaktion zu mässigen, empfiehlt es sich daher, entweder einen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid oder ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Dann bildet sich neben brauner, schmieriger Substanz essigsaures Kalium und das Polymere des Acetylcyanids, welches Hübner durch die Bestimmung der Dampfdichte als Di-Acetylcyanid erkannt hat, während in keinem Falle, auch beim sorgfältigsten Fraktioniren das einfache, flüssige Acetylcyanid beobachtet werden konnte.

Dieser Weg eignet sich daher sehr zu einer bequemen und billigen Darstellungsweise des Di-Acetylcyanids, von dem man die relativ günstigste Ausbeute enthält (25 pCt. der theoretischen Menge), wenn man Portionen von je 32 g Cyankalium in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben mit der 6—8fachen Menge Benzol über-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 334.

²⁾ Diese Berichte 1878, 620 und 1563.

giesst, 50 g Essigsäureanhydrid zusetzt und das Benzol während 5 Stunden unter häufigem Umschütteln des Kolbens in schwachem Sieden erhält. Durch Filtration der Reaktionsmasse erhält man eine braune Lösung und einen ebenso gefärbten Rückstand, der nach mehrmaligem Waschen mit Benzol nur aus unangegriffenem Cyankalium, essigsauerm Kalium und etwas schmieriger Substanz besteht. Aus dem Filtrat resultirt nach dem Abdestilliren des Benzols ein braunes, noch stark nach Essigsäureanhydrid riechendes Oel, das nach einigem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt. Man thut gut, diese Krystalle auf porösem Porzellan abzusaugen und sie dann der Destillation mit Wasserdämpfen zu unterwerfen. Schon im Kühlrohr und noch reichlicher in der Vorlage erscheinen dann fettglänzende Krystalltäfelchen, die sofort nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse geeignet sind und dabei die für Acetylcyanid berechneten Zahlen liefern.

	Ber. für C_3H_3ON	Gefunden
C	52.18	52.35 pCt.
H	4.30	4.74 »
N	20.29	20.41 »

Den Schmelzpunkt fand ich mit den Angaben Hübner's übereinstimmend bei 69° , den Siedepunkt, den Hübner zu $208-209^{\circ}$ wohl uncorrigirt angiebt, bei 210° (corr.). Zwei nach V. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben die Zahlen 4.44 und 4.70, während sich für Di-Acetylcyanid die Zahl 4.77 berechnet.

In Alkohol, Aether, Benzol ist das Di-Acetylcyanid leicht, in heissem Wasser etwas löslich. Der Geruch der Dämpfe erinnert gleichzeitig an Blausäure und Essigsäure. Mit Silbernitratlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, wurde krystallinisches Cyansilber in Form feiner, weisser, glänzender Nadeln erhalten.

Durch Salzsäure wird die Verbindung in Blausäure und Essigsäure gespalten; mit Kali entwickelt sie schon in der Kälte Ammoniak, daneben lassen sich ebenfalls Blausäure und Essigsäure nachweisen.

Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten anderer Säureanhydride zu Cyankalium zu studiren.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.