Ueber die Condensation von Aldehyden und Cyaniden;

von

C. Bechert.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium von E. von Meyer.)

Die folgenden Versuche sind auf Anregung des Hrn. Prof. von Meyer und im Anschluss an die mannigfaltigen Untersuchungen über die Condensation von Aldehyden und Säuren, insbesondere an die in dieser Zeitschrift veröffentlichte Arbeit von Carrick über Cyanzimmtsäure¹⁾ ausgeführt worden.

I.

Einwirkung von Formaldehyd auf Aethylencyanid:

Statt Formaldehyd wurde der polymere Paraformaldehyd angewandt, der unter den obwaltenden Bedingungen leicht, sobald die Reaction beginnt, in Formaldehyd zerfällt und so im nascirenden Zustande wirkt.

10 Grm. Aethylencyanid wurden zugleich mit 12 Grm. Paraformaldehyd in ca. 40 Grm. Eisessig gelöst, und zu der mässig warmen Flüssigkeit einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure gefügt. Versetzt man die gekühlte Lösung mit kalter Schwefelsäure, so geht die Reaction ziemlich langsam von

¹⁾ Bd. 45, 500.

2 Bechert: Ueb. d. Condensat. von Aldehyden u. Cyaniden.

statten, und es dauert 2—3 Tage, ehe sich unter langsamem Entweichen von Formaldehyd Krystalle abscheiden. Giebt man jedoch zu der heissen Eisessiglösung die Schwefelsäure von etwa 15° — 20° , oder dieselbe gar heiss hinzu, so geht die Reaction in heftigster Weise vor sich, wobei unter starker Bräunung der Lösung der Formaldehyd auf einmal in Reaction tritt. Es empfiehlt sich daher, die Versuche bei Zimmertemperatur anzusetzen und nach einiger Zeit ein Mal gelinde zu erwärmen. Dadurch erreicht man, dass die Reaction in etwa zwei Stunden beendet ist, wobei sich grosse, wohl ausgebildete Krystalle aus der Lösung ausscheiden. Dieselben wurden auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, das einen Theil derselben löste; sowohl in diesem Waschwasser, als auch in der ursprünglichen Mutterlauge konnte Ammoniak, an Schwefelsäure gebunden, nachgewiesen werden. Der auf dem Filter zurückbleibende Körper, der sich in Alkohol und heissem Wasser leicht löst, wird aus letzterem umkrystallisirt und scheidet sich dabei in monoklinen Pyramiden, die zum Theil mit basischem Pinakoid versehen sind, aus. Er reagirt neutral, schmilzt bei 270° noch nicht und ist, auf Platin erhitzt, scheinbar unzersetzt flüchtig.

0,1900 Grm. Substanz gaben bei 11° und 753 Mm. Druck 22,1 Ccm. = 13,76 % N.

0,2466 Grm. Substanz gaben bei 13° und 757 Mm. Druck 28,2 Ccm. = 13,46 % N.

0,1502 Grm. Substanz gaben 0,2832 Grm. CO_2 = 51,39 % C und 0,0682 Grm. H_2O = 5,06 % H.

Die gefundenen Zahlenwerthe stimmen mit denen der Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ überein.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,43	51,39 %
H	4,76	5,06 „
N	13,33	13,46 %—13,76 %.

Zur Ermittlung der Constitution des Körpers wurde derselbe mit verdünnter Schwefelsäure, 1 Theil conc. Schwefelsäure + 2 Theile Wasser, destillirt, wobei in der Vorlage Formaldehyd, in Wasser absorbirt, durch Geruch und seine reducirenden Wirkungen nachzuweisen war. Die im Destillationskolben zurückbleibende Flüssigkeit schied beim Erkalten Krystalle ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 181°

schmelzen. Dieselben geben, mit Ammoniak versetzt und durch Eindampfen von überschüssigem Ammoniak befreit, mit Eisenchlorid die charakteristische Fällung von bernsteinsäurem Eisenoxyd. Die ausgeschiedenen Krystalle waren demzufolge Bernsteinsäure. Im Filtrat dieser Krystalle wurde Ammoniak, an Schwefelsäure gebunden, nachgewiesen.

Nach der Entstehung und Zersetzung des Körpers ist an der oben angenommenen Constitution kaum zu zweifeln. Seine Entstehung erklärt sich durch die Annahme, dass das aus Aethylencyanid durch Eintritt von Wasser und Ausscheidung von Ammoniak entstandene Succinimid sich mit Formaldehyd condensirt:

Das Methylendisuccinimid ist ein äusserst beständiger Körper: Chromsäure, sowohl in wässriger, wie in Eisessiglösung, vermag dasselbe nicht anzugreifen. Desgleichen wird es von rauchender Salpetersäure selbst beim Erhitzen nicht zerstört, und beim Einleiten von salpetriger Säure in seine Lösung, resp. Suspension in Eisessig, konnten nur Spuren von entstandener Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Brom wirkt in der Kälte nicht auf dasselbe ein; erst im Rohr zugleich mit Wasser erhitzt, zerlegt es das Imid, wie nachgewiesen wurde, in Bernsteinsäure, Bromammonium und Kohlensäure.

Auch durch diese Zersetzung dürfte nachgewiesen sein, dass hier wirklich Methylendisuccinimid vorliegt.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Aethylencyanid.

Molekulare Mengen von Aethylencyanid (6 Grm.) und Benzaldehyd (7 Grm.) wurden in 50—60 Ccm. absolutem Alkohol gelöst und dazu ca. 1,5 Grm. Natrium, in Form von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung nach und nach hinzugefügt. Nach etwa zwei Tagen schied sich eine salbenartige Masse ab, und im Filtrat dieses Produktes schieden sich auf weiteren Zusatz von Benzaldehyd geringe Mengen eines graubraunen, feinen, hartkörnigen Niederschlages aus. Dieser wurde aus heissem Alkohol, in welchem er sich schwer löst, umkrystalli-

sirt, wobei er sich in grauen, durchsichtigen Blättchen abschied, die bei 225° unter Zersetzung schmolzen.

Da mehrere Ansätze verschiedene Resultate lieferten, indem sich manchmal nur geringe Mengen dieses salbigen Niederschlages bildeten, manchmal der oben erwähnte bei 225° sich zersetzende Körper gar nicht entstand, ein drittes Mal sich zugleich faserig verflochtene, feine, gelbe Nadelchen bildeten, und da diese Versuche bei verschiedenen Temperaturen angesetzt worden waren, so musste durch besondere Versuche der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Reaction ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurden molekulare Mengen von Aethylencyanid, Benzaldehyd und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einmal in Eis gekühlt zur Reaction gebracht, das andere Mal wurde das Natriumäthylat heiss zu der angewärmten alkoholischen Lösung gebracht. In beiden Fällen verlief die Reaction ganz verschieden von einander, und daher mögen sie auch getrennt von einander behandelt werden.

a) Condensation in der Kälte.

Verbindung: $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Wie schon oben bemerkt, wurden molekulare Mengen von Aethylencyanid und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung bei 0° mit einem Molekül Natriumäthylat in alkoholischer Lösung von 0° nach und nach versetzt. Aus der gelb bis roth gefärbten Lösung schieden sich nach zweitägigem Stehen geringe Mengen von blumenkohlartig angehäuften, schmutziggelben Krystalldrüsen ab, die sich unter dem Mikroskop als ganz feine, filzartig verflochtene Nadelchen erwiesen. Die Ausbeuten an Rohmaterial sind sehr gering; sie betrugen, selbst wenn die Mutterlauge noch Wochen lang stand, und Benzaldehyd noch hinzugefügt wurde, höchstens 15% der berechneten Ausbeuten. Der so gewonnene Körper ist in Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Alkohol schwerer, in Wasser unlöslich. Am besten lässt sich der Körper aus 70procentigem Alkohol umkrystallisiren, wobei er sich in schönen, seideglänzenden, gelben, filzartig verflochtenen Nadelchen abscheidet. Er reagirt neutral und schmilzt bei 214° .

Der Körper ist sehr schwer verbrennbar; zur Erzielung guter Resultate mussten die Analysen im Bajonettrohr ausgeführt werden.

0,1226 Grm. Substanz gaben bei 12° und 761 Mm. Druck 8,5 Cem.
= 8,24 % N.

0,1040 Grm. Substanz gaben bei 13° und 757 Mm. Druck 7,5 Cem.
= 8,49 % N.

0,2261 Grm. Substanz gaben bei 12° und 751 Mm. Druck 16 Cem.
= 8,30 % N.

0,1473 Grm. Substanz gaben 0,4084 Grm. CO₂ = 75,61 % C und
0,0898 Grm. H₂O = 6,77 % H.

0,1762 Grm. Substanz gaben 0,4900 Grm. CO₂ = 75,75 % C und
0,1087 Grm. H₂O = 6,85 % H.

Aus diesen Zahlenwerthen berechnet sich die Formel C₂₁H₂₂N₂O₂.

	Berechnet für C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ :		Gefunden:	
C	75,45	—	75,75	75,61 %
H	6,59	—	6,85	6,77 „
N	8,38	8,24	8,49	8,30 „.

Beim Erhitzen des Körpers mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° konnte nur Benzaldehyd und Ammoniak bestimmt nachgewiesen werden. Um einen weiteren Anhalt für die Zusammensetzung dieser Verbindung zu erhalten, wurde versucht, in dem durch Salzsäure entstandenen Zersetzungsprodukte etwa entstandene Bernsteinsäure nachzuweisen; doch gelang es, trotz der sorgfältigsten Untersuchungen, nicht, auch nur eine Spur davon zu erhalten. Deshalb dürfte wohl anzunehmen sein, dass das Aethylencyanid gar nicht als solches in Reaction getreten ist, sondern nur das daraus resultirende Ammoniak. Die Verbindung C₂₁H₂₂N₂O₂ erscheint daher als ein Condensationsprodukt von drei Molekülen Benzaldehyd mit zwei Molekülen Ammoniak, die sich unter Wasseraustritt vereinigt haben:

Eine Bestimmung des Molekulargewichts dieses Körpers konnte den besten Aufschluss darüber geben, ob in der angegebenen Weise die beiden Ingredienzien sich vereinigt hätten. In Folge dessen wurden nach der Methode Raoult-Beckmann die Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Als Lösungsmittel konnte Eisessig nicht verwandt werden, da sich der Körper wohl darin löst, sich aber vor dem Gefrieren des

6 Bechert: Ueb. d. Condensat. von Aldehyden u. Cyaniden.

Eisessigs wieder ausscheidet. Nur Nitrobenzol liess sich als Lösungsmittel gut anwenden. Die Lösungen wurden annähernd einprocentig hergestellt.

0,2324 Grm. Substanz gaben in 23,3508 Grm. Nitrobenzol eine Depression von $0,195^{\circ}$, wonach sich für $M = 361$ ergibt. 0,1956 Grm. Substanz gaben in 19,4800 Grm. Nitrobenzol eine Depression von $0,205^{\circ}$, welcher $M = 348$ entspricht. — Die obige Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ verlangt $M = 334$, während im Mittel gefunden wurde $M = 354$.

Um über die Constitution der Verbindung Aufschluss zu erhalten, wurde versucht, Derivate desselben darzustellen. Es wurde sowohl Acetylchlorid als auch Benzoylchlorid darauf einwirken gelassen; doch konnte ein positives Resultat nicht erzielt werden. Auch mit Acetanhydrid bildete der Körper nur schmierige Produkte, die nicht weiter verarbeitet werden konnten.

Vielleicht ist die obige Verbindung durch Condensation von einem Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen des Additionsproduktes von Ammoniak und Benzaldehyd entstanden:

b) Condensation von Aethylencyanid und Benzaldehyd in der Wärme:

α -Benzal- β -Cyanpropionsäureamid.

6 Grm. Aethylencyanid wurden mit 7 Grm. Benzaldehyd in absolutem Alkohol von 50° gelöst, und zu der warmen Flüssigkeit 1,5 Grm. Natrium als Natriumäthylat, unmittelbar nach der Lösung in Alkohol, auf ein Mal zugefügt, wobei unter starker Erwärmung und Bräunung der Lösung heftige Reaction eintrat. Nach einiger Zeit schied sich der Eingangs erwähnte salbige Niederschlag ab, der mit hartkörnigen, grauen Krystalldrusen durchsetzt war; die letzteren wurden von ersterem durch Auftragen auf Thonplatten befreit. Unterm Mikroskop erwiesen sie sich als eine Anhäufung von schmutzig grauen, durchsichtigen, quadratischen Blättchen. Dieselben sind in Wasser, Aether, Petroläther und Benzol unlöslich, in

heissem Alkohol äusserst schwer löslich und werden aus demselben nicht rein, sondern wieder als graues Krystallpulver erhalten. In heissem Eisessig dagegen sind sie leicht löslich und krystallisiren aus demselben in weissen, seideglänzenden Nadelchen aus, die sich in der Mutterlauge schneeballartig zusammenlagern. Der so rein erhaltene Körper verkohlt bei etwa 260°.

Zur Analyse wurde der getrocknete Körper sorgfältig von dem fest anhaftenden Eisessig befreit, indem er acht Tage im Exsiccator über Kalilauge stehen gelassen wurde. Diese Verbindung ist in noch höherem Maasse schwer verbrennbar als die vorher beschriebene, weshalb bei den langandauernden Verbrennungen im geschlossenen Rohr der Wasserstoff zu hoch gefunden wurde, während im offenen Rohr der Kohlenstoffgehalt um 1^o/_o—1,5^o/_o zu gering ausfiel, der Wasserstoffgehalt jedoch richtig ermittelt wurde.

0,2416 Grm. Substanz gaben bei 17° und 749 Mm. Druck 37,7 Ccm. = 15,0^o/_o N.

0,1709 Grm. Substanz gaben bei 17° und 749 Mm. Druck 22,8 Ccm. = 15,25^o/_o N.

0,1134 Grm. Substanz gaben 0,2989 Grm. CO₂ = 71,88^o/_o C und 0,0630 Grm. H₂O = 6,16^o/_o H.

0,1896 Grm. Substanz gaben 0,5002 Grm. CO₂ = 71,93^o/_o C und 0,0988 Grm. H₂O = 5,75^o/_o H.

Im offenen Rohr gaben:

0,1800 Grm. Substanz 0,0908 Grm. H₂O = 5,61^o/_o H.

0,2074 Grm. Substanz 0,1028 Grm. H₂O = 5,5^o/_o H.

Die gefundenen Zahlenwerthe entsprechen am besten der Formel C₁₁H₁₀N₂O.

	Berechnet:		Gefunden:		
C	71,61	71,88	71,93 ^o / _o	—	—
H	5,88	6,16	6,75	5,61	5,5 ^o / _o
N	15,05	15,00	15,25 ^o / _o	—	—

Die so empirisch ermittelte Formel kommt einem Condensationsprodukt von je einem Molekül Aethylencyanid und Benzaldehyd zu, indem diese sich unter Wasseraustritt condensiren, dann aber die Elemente des Wassers wieder aufnehmen, gemäss folgender Gleichung:

Dieser Körper sollte nach seiner Zusammensetzung im Gegensatz zu dem in der Kälte gewonnenen leicht verseifbar sein und dabei Bernsteinsäure liefern. Deshalb wurde er mit Kalilauge erwärmt, wobei er Ammoniak abgab. Ausserdem entstand ein Oel, das bald verharzte und intensiv nach Benzaldehyd roch. Salzsäure fällte aus der alkalischen Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Er schmolz bei 131° und erwies sich dem Aussehen und allen Reactionen nach als Bernsteinsäure.

Gegen verdünnte Säuren ist das obige Produkt beständiger, denn es löst sich in verdünnter Salzsäure und scheidet sich beim Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak wieder in feinen Nadeln aus, welcher Umstand auch zum Reinigen von Rohmaterial benutzt werden kann.

Durch concentrirte Säuren, zumal durch Salpetersäure, wird er zersetzt, wobei Ammoniak und Bernsteinsäure nachgewiesen werden konnten. Auch durch salpetrige Säure, die in die Eisessiglösung eingeleitet wurde, um das vorliegende Amid in die zugehörige Säure überzuführen, wurde die Verbindung gänzlich zersetzt.

Molekulargewichtsbestimmung des Condensationsproduktes.

0,2000 Grm. Substanz gaben in 20,0588 Grm. Eisessig eine Depression von $0,17^{\circ}$, was $M = 229$ ergibt.

0,1653 Grm. Substanz gaben in 16,4224 Grm. Eisessig eine Depression von $0,17^{\circ}$, wonach $M = 231$ berechnet wird.

Da das erwartete Molekulargewicht aber 186 ist, so kann man annehmen, dass das gefundene Molekulargewicht das der Verbindung + 1 Mol. Lösungsmittel ist, welches alsdann zu 246 berechnet wird. Derartige Fälle kommen bekanntlich öfters vor.

Ein Derivat der Verbindung darzustellen, gelang hier ebenso wenig, wie bei der vorigen Verbindung.

Condensation von Anisaldehyd und Aethylencyanid:

p-Methoxybenzalsuccinamid.

Bei diesen Versuchen empfiehlt es sich, mit kleinen Quantitäten, etwa 3—5 Grm. zu arbeiten. Molekulare Mengen von

Aethylencyanid und Anisaldehyd wurden in Alkohol gelöst, und dazu nach und nach ein Molekül frisch bereitete Natriumäthylatlösung heiss zugefügt. Nach längerem Stehen setzt sich aus der dunkelbraun gefärbten Lösung ein gelbbrauner, salbiger Niederschlag ab, der nach und nach compacter wird, so dass er abgesaugt werden kann. Derselbe ist in Wasser und Aether nicht, in Alkohol und Eisessig leicht löslich und wurde aus letzterem umkrystallisirt, wobei er sich in weissen, seideglänzenden Nadelchen abschied. Der kaum basisch reagirende Körper schmilzt bei 255°.

0,1352 Grm. Substanz gaben bei 18° und 754 Mm. Druck 14,6 Ccm. = 12,37 % N.

0,2446 Grm. Substanz gaben bei 17° und 754 Mm. Druck 25,8 Ccm. = 12,14 % N.

0,1190 Grm. Substanz gaben 0,2708 Grm. CO₂ = 62,01 % C und 0,0648 Grm. H₂O = 6,06 % H.

0,2066 Grm. Substanz gaben 0,4674 Grm. CO₂ = 61,7 % C und 0,1156 Grm. H₂O = 6,21 % H.

Die gefundenen Zahlenwerthe genügen der Formel: C₁₂H₁₄N₂O₃.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	61,54	62,01	61,7 %
H	5,98	6,06	6,21 „
N	11,96	12,37	12,14 „

Man kann aus dieser empirisch gefundenen Formel schliessen, dass ein Condensationsprodukt von einem Molekül Aethylencyanid und einem Molekül Anisaldehyd vorliegt, die sich unter Wasseraustritt vereint haben, dafür aber zwei Moleküle Wasser aufgenommen haben.

Die manchen primären Amiden zukommende Eigenschaft, mit verdünnten Säuren Additionsprodukte zu bilden, kommt auch dem vorliegenden Körper zu. Mit verdünnter Salpetersäure mässig erwärmt, geht er in Lösung, und beim Erkalten derselben scheiden sich hellgelbe, feine Nadelchen von 181° Schmelzpunkt aus. Durch Wasser, zumal bei Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, wird daraus die ursprüngliche Verbindung zurückgebildet.

10 Bechert: Ueb. d. Condensat. von Aldehyden u. Cyaniden.

0,1633 Grm. Substanz gaben bei 15° und 751 Mm. Druck 20,2 Ccm. = 14,31 % N.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_3$, HNO_3 :	Gefunden:
N	14,14	14,31 %.

Mit verdünnter Salzsäure in gleicher Weise behandelt, bildet das Amid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salzsäureadditionsprodukt von 240° Schmelzpunkt.

0,3932 Grm. Substanz gaben 0,2066 Grm. $AgCl$ = 12,86 % Cl.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_3$, HCl :	Gefunden:
Cl	13,12	12,86 %.

Weitere Derivate darzustellen, gelang nicht; doch dürfte auf Grund der vorliegenden Zahlen an der oben angeführten Constitution kaum zu zweifeln sein.

Versuche, Aethylencyanid mit anderen Aldehyden, z. B. Zimmt- und Acetaldehyd, sowie mit Acetophenon zu condensiren, blieben erfolglos.

II.

Condensation von Aldehyden und Cyanessigester.

Zur Anwendung gelangten Anisaldehyd, Zimmtaldehyd, Furfurol, Piperonal und Salicylaldehyd; insbesondere mit letzterem wurden bemerkenswerthe Resultate erzielt. Man kann die dabei erhaltenen Condensationsprodukte, mit Ausnahme des mit Salicylaldehyd entstandenen, als Derivate der α -Cyanacrylsäure, resp. deren Aethylester betrachten, in welchen ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch die verschiedenen Aldehydradikale substituirt ist.¹⁾

Condensation von Anisaldehyd und Cyanessigester:

p-Methoxyphenyl- α -cyanacrylsäureester.

2 Grm. Cyanessigester und 2,5 Grm. Anisaldehyd wurden in ca. 20 Grm. absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung

¹⁾ Es möge bemerkt werden, dass die Wahrnehmung Carrick's, wonach die besten Ausbeuten beim Arbeiten mit kleinen Quantitäten der Ingredienzien, etwa 5—5 Grm., erzielt werden, auch von mir bestätigt worden ist.

wurden 0,01—0,02 Grm. Natrium als frisch bereitete Natrium-äthylatlösung tropfenweise hinzugegeben. Nachdem die Lösung einen Tag gestanden hatte, waren aus derselben deutlich triklin ausgebildete Krystalle von lichtgelber Farbe ausgeschieden. Die Ausbeute war bei allen Ansätzen gut; sie betrug 80%—85% der berechneten. Der entstandene Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Der Schmelzpunkt des neutral reagirenden Esters, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde, liegt bei 85°. Durch Kochen mit Wasser wird er in seine Componenten zerlegt.

0,1784 Grm. Substanz gaben bei 18° und 757 Mm. Druck 9,8 Ccm. = 6,26 % N.

0,1580 Grm. Substanz gaben 0,3904 Grm. CO₂ = 67,38 % C und 0,0824 Grm. H₂O = 5,79 % H.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ :	Gefunden:
C	67,53	67,38 %
H	5,63	5,79 „
N	6,06	6,26 „

Hieraus ergibt sich, dass das erwartete Condensationsprodukt, aus gleichen Molekülen Anisaldehyd und Cyanessigester entstanden, vorliegt.

Darstellung der p-Methoxyphenyl- α -Cyanacrylsäure:

Um aus dem Ester die freie Säure zu erhalten, wurde zunächst das Kaliumsalz der letzteren durch Verseifen des ersteren dargestellt. Hierzu wurde derselbe in der genügenden Menge absoluten Alkohols gelöst, und in die heisse Lösung die auf ein Molekül Ester berechnete Menge alkoholischen Kalis heiss zugegeben. Es schied sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der beim Erkalten der Lösung zunahm. Dass nur das Carboxäthyl COO · C₂H₅ verseift worden ist, die Cyangruppe also intact geblieben ist, zeigt schon die Zusammensetzung des Silbersalzes, welches aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch salpetersaures Silber gefällt wurde.

0,4554 Grm. Silbersalz gaben 0,1600 Grm. Ag = 35,1 % Ag.

12 Bechert: Ueb. d. Condensat. von Aldehyden u. Cyaniden.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3Ag$:	Gefunden:
Ag	34,84	35,1 %.

Um aus dem Kaliumsalz die freie Säure zu erhalten, wurde dasselbe in Wasser von etwa 80° gelöst, und zu dieser Lösung Essigsäure hinzugefügt. Die Säure schied sich darauf sofort als honiggelber, flockiger Niederschlag aus, welcher mit Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei sich die reine Säure in schön ausgebildeten gelben Nadeln von 226° Schmelzpunkt ausschied. Die Säure ist sehr schwer verbrennbar; daher mussten die Analysen im Bajonettrohr vorgenommen werden.

0,2826 Grm. Substanz gaben bei 16° und 758 Mm. Druck 17,4 Ccm. = 7,14 % N.

0,3267 Grm. Substanz gaben 0,2128 Grm. CO_2 = 65,14 % C, und 0,1390 Grm. H_2O = 4,72 % H.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$:	Gefunden:
C	65,02	65,14 %
H	4,43	4,72 „
N	6,89	7,14 „.

Die vorliegende Säure ist im Gegensatz zum Ester in Chloroform schwer löslich. Rauchende Salpetersäure führt dieselbe in Nitransäure über, was durch den Schmelzp. 186° und durch das Aussehen derselben nachgewiesen wurde.

Aus dem Kaliumsalz lässt sich leicht eine Reihe von Metallsalzen darstellen; so erhält man durch essigsäures Blei ein weisses Bleisalz, durch Chlorbaryum ein weisses Baryumsalz, durch Eisenchlorid ein orangefarbenes Eisensalz, durch schwefelsäures Kupfer ein lichtgrünes Kupfersalz; ferner wurden das Zinnsalz, das Quecksilber- und Kalksalz in Form weisser amorpher Fällungen gewonnen.

Verhalten des p-Methoxyphenyl- α -cyanacrylsäure-esters gegen Brom.

Da sich der von Carrick dargestellte α -Cyanzimmtsäure-ester gegen Brom unerwarteter Weise ganz indifferent verhielt, so lag es natürlich nahe, auch den vorliegenden Ester auf sein Verhalten gegen Brom zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde derselbe in der genügenden Menge kalten Chloroforms gelöst, und zwei Moleküle Brom, gleichfalls in wenig Chloro-

form gelöst, hinzugefügt. In dem verschlossen gehaltenen Gefäß zeigte sich reichliche Bromwasserstoffentwicklung. Als das Gemisch etwa 12 Stunden lang gestanden hatte, schieden sich aus demselben weisse Nadeln aus. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisiert und so als weisse, seideglänzende Nadeln von 185° Schmelzpunkt erhalten.

0,2258 Grm. Substanz enthielten 0,05902 Grm. Br = 26,14 % Br.

0,2010 Grm. Substanz enthielten 0,0529 Grm. Br = 26,01 % Br.

Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_3Br$:		Gefunden:	
Br	25,81	26,14	26,01 %

Jedenfalls hat sich zuerst das Additionsprodukt

gebildet, welches dann durch Abspaltung von Bromwasserstoff in

übergegangen ist.

Im Gegensatz zu obigem Ester verhält sich die p-Methoxyphenyl- α -cyanacrylsäure gegen Brom unter gleichen Bedingungen indifferent. Da dieselbe in Chloroform fast unlöslich ist, so wurde absoluter Alkohol bis zur Lösung zugefügt, und dann Brom auf sie einwirken lassen. Obgleich das Gemisch lange Zeit stehen gelassen wurde, konnte doch nur die ursprüngliche Säure aus der Lösung durch Eindampfen wiedergewonnen werden.

Condensation von Zimmtaldehyd und Cyanessigester:

Cinnamenyl- α -cyanacrylsäureester:

Molekulare Mengen von Zimmtaldehyd (6 Grm.) und Cyanessigester (5 Grm.) wurden in ca. 25 Grm. absolutem Alkohol gelöst, und hierzu, wie im vorigen Falle, ganz geringe Gewichtsmengen Natrium als Aethylat in alkoholischer Lösung zugefügt. An der Einfallsstelle trat Trübung und geringe Bräunung ein, die beim Schütteln wieder verschwand. Sobald die Trübung eine bleibende war, wurde der Zusatz von Natriumäthylatlösung unterbrochen. Nach kurzer Zeit schieden sich in der Lösung gelbe Nadeln aus, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind. Aus absolutem Alkohol

14 Bechert: Ueb. d. Condensat. von Aldehyden u. Cyaniden.

umkrystallisirt, schmilzt das neutral reagirende Condensationsprodukt bei 114°.

0,2402 Grm. Substanz gaben bei 16° und 755 Mm. Druck 12,8 Ccm. = 6,17 % N.

0,1872 Grm. Substanz gaben 0,5066 Grm. CO₂ = 73,8 % C und 0,1010 Grm. H₂O = 5,99 % H.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ :	Gefunden:
C	74,01	73,8 %
H	5,72	5,99 „
N	6,16	6,17 „ .

Es liegt also auch in diesem Falle das erwartete Condensationsprodukt, der Cinnamenyl- α -cyanacrylsäureester, vor.

Darstellung der Cinnamenyl- α -cyanacrylsäure.

Zu der etwa 60° heissen alkoholischen Lösung des Esters wurde die berechnete Menge heisser alkoholischer Kalilauge zugefügt, wobei intensive Rothfärbung der Lösung eintrat. Beim Erkalten derselben schied sich ein rothgelb gefärbtes Kaliumsalz ab, das durch Waschen mit absolutem Alkohol von den Verunreinigungen befreit wurde. Dass nur der Ester, nicht auch das Cyan verseift ist, wurde schon durch die Silberbestimmung des aus der wässrigen Kaliumsalzlösung durch salpetersaures Silber dargestellten Silbersalzes bewiesen.

0,1758 Grm. Silbersalz gaben 0,0620 Grm. = 35,27 % Ag.

	Berechnet für C ₁₂ H ₉ NO ₂ Ag:	Gefunden:
Ag	35,29	35,27 %.

Die freie Säure wurde aus der wässrigen Kaliumsalzlösung durch verdünnte Essigsäure gefällt. Beim Zusatz der letzteren trübt sich die gelbgefärbte Lösung; nach kurzer Zeit, zumal beim Umrühren, ballt sich ein fein vertheilter, Anfangs gelber Niederschlag zusammen, der allmählich sich intensiv roth färbt. Derselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich und wird am vortheilhaftesten aus ca. 50procent. Alkohol umkrystallisirt. Dabei löst sich die Säure zuerst wieder klargelb auf und scheidet sich darauf in rothen Flocken wieder ab, die bei 196° schmelzen. Die Analysen dieser Säure verursachten in Folge der schweren Verbrennbarkeit derselben grosse Schwierigkeiten; deshalb differirten die gefundenen

Werthe für Kohlenstoff, ausser den unten angeführten, fast immer um 0,5^o/_o—0,8^o/_o von den berechneten Zahlen.

0,2430 Grm. Substanz gaben bei 16° und 756 Mm. Druck 14,8 Ccm. = 7,05^o/_o N.

0,1382 Grm. Substanz gaben 0,3652 Grm. CO₂ = 72,07^o/_o C und 0,0622 Grm. H₂O = 4,98^o/_o H.

	Berechnet für C ₁₂ H ₉ NO ₂ :	Gefunden:
C	72,36	72,07 ^o / _o
H	4,52	4,98 „
N	7,03	7,05 „

Aus dem Kaliumsalz wurde mittelst essigsäuren Bleis das gelbe Bleisalz, durch Chlorbaryum das weisse Baryumsalz, durch Eisenchlorid das braune Eisensalz, durch essigsäures Kupfer das grüne Kupfersalz, und durch Chlorcalcium das weisse Calciumsalz dargestellt.

Verhalten des Cinnamenyl- α -cyanacrylsäureesters gegen Brom.

Der in Chloroform gelöste Ester wurde mit zwei Molekülen Brom versetzt, und das Gefäss verschlossen gehalten. In diesem Falle schieden sich keine Krystalle, wie beim p-Methoxyphenyl- α -cyanacrylsäureester, aus, selbst nach tagelangem Stehen nicht, obgleich das Brom nach und nach verschwand. Erst nachdem das Chloroform an der Luft verdunsten konnte, erstarrte das Ganze zu einem schmutzigweissen Krystallgefüge. Bei dem ganzen Verlauf der Reaction war eine Entwicklung von Bromwasserstoff nicht zu bemerken, welcher Umstand auf eine glatte Addition des Broms schliessen lässt. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der in weissen, glänzenden Blättchen sich abscheidende Bromkörper bei 95°.

0,2256 Grm. Substanz gaben 0,09301 Grm. = 41,23^o/_o Br.

	Berechnet für	Gefunden:
	C ₈ H ₅ .CHBr.CHBr.CH=C.(CN).COOC ₂ H ₅ :	
Br	41,34	41,23 ^o / _o .

In dem vorliegenden Falle ist also nicht, wie beim vorigen, Bromwasserstoff nach der Addition von Brom abgespalten worden, sondern es ist analog dem Verhalten der Zimmtsäure selbst Brom aufgenommen worden, jedoch nur ein Molekül desselben. Wie durch die obige Formel ausgedrückt werden

16 Bechert: Ueb. d. Condensat. von Aldehyden u. Cyaniden.

soll, ist die eine Doppelbindung ebenso intact geblieben, wie dies beim α -Cyanzimmtsäureester der Fall ist.

Merkwürdiger Weise nimmt die aus dem Ester dargestellte Säure unter denselben Bedingungen kein Brom auf; selbst nach einem Zeitraum von drei Wochen war das Brom noch unverändert in der Chloroformlösung vorhanden. Beim Verdunsten derselben ging das Brom weg, und das zurückbleibende Gemisch verharzte.

Condensation von Furfurol und Cyanessigester:

Furfur- α -cyanacrylsäureester.

Bei der Condensation dieser beiden Körper wurde wie oben verfahren. Die Menge des angewandten Natriums, als Aethylat in alkoholischer Lösung, betrug auch hier nur 0,02 Grm. auf etwa 10 Grm. des Gemisches. An der Einfallsstelle des Natriumäthylats trat eine intensive violette Färbung auf, die beim Umschütteln der Lösung wieder verschwand. Nach einigen Minuten trat starke Erwärmung und zugleich Abscheidung von rosaroth gefärbten Nadeln ein. Die Ausbeuten sind fast quantitativ. Die Verbindung ist in Chloroform und Alkohol löslich, und aus letzterem umkrystallisirt, scheidet sie sich in weissen, glänzenden Nadeln von 94° Schmelzpunkt ab.

0,3232 Grm. Substanz gaben bei 19° und 749 Mm. Druck 21,3 Ccm. = 7,47 % N.

0,1763 Grm. Substanz gaben 0,4048 Grm. CO_2 = 62,62 % C und 0,0782 Grm. H_2O = 4,93 % H.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_3$:	Gefunden:
C	62,62	62,62 %
H	4,71	4,93 „
N	7,33	7,47 „

Furfur- α -cyanacrylsäure: $(C_4H_3O).CH \equiv C.(CN).COOH$.

Der oben beschriebene Ester wurde mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift. Zunächst trat intensive Blaufärbung der alkoholischen Lösung ein, aus welcher sich beim Erkalten ein rothbraunes Kaliumsalz abschied. Die Ausbeute ist sehr gering. Das von der bald sich schwarzbraun färbenden Mutterlauge durch Waschen mit absolutem

Alkohol befreite Kaliumsalz wurde behufs der Darstellung des Silbersalzes in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es schied sich dabei ein schmutzigbrauner, flockiger Niederschlag aus, der in Folge seiner raschen Zersetzbarkeit auf seinen Silbergehalt nicht mit Erfolg geprüft werden konnte.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es schied sich ein schwarzgrüner Niederschlag ab, der durch Waschen mit Wasser sich olivengrün färbte. Derselbe ist in heissem Wasser, sowie kaltem Alkohol leicht löslich. Um ihn zu reinigen und umzukrystallisiren, wurde er in ca. 40 procent. alkoholischer Lösung mit Thierkohle mehrere Male ausgekocht und daraus in goldgelben Nadeln von 218° Schmelzpunkt erhalten.

0,2208 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. Druck 17,3 Ccm. = 8,76% N.

0,1376 Grm. Substanz gaben 0,2970 Grm. CO_2 = 58,85% C und 0,0414 Grm. H_2O = 3,34% H.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3$:		Gefunden:
C	58,9	58,85 %
H	3,07	3,34 „
N	8,58	8,76 „

Die Ausbeute an dieser Säure ist in Folge der Zersetzbarkeit des Kaliumsalzes eine sehr geringe, denn aus 10 Grm. Ester wurden nur 0,6 Grm. reine Säure gewonnen.

Verhalten des Furfur- α -cyanacrylsäureesters gegen Brom.

Der Ester wurde in kaltem Chloroform gelöst, und dazu Brom (2 Mol.), gleichfalls in Chloroform gelöst, gefügt. Die Lösung färbte sich dunkelbraun, wobei Entwicklung von Bromwasserstoff eintrat. Da sich aus der Lösung nach einigen Tagen noch nichts ausgeschieden hatte, so wurde das überschüssige Chloroform zum Verdunsten gebracht; die sich alsdann ausscheidende Bromverbindung war sehr verunreinigt durch schmierige Beimengungen, die aber durch öfteres Behandeln der ersteren mit Thierkohle sich entfernen liessen. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung lag zwischen 80° und 83° . Zwei Brombestimmungen ergaben 19,7%, resp. 19,5%, während bei der erwarteten Verbindung 29,63% Brom

hätten gefunden werden müssen. Ähnliche ungünstige Ergebnisse traten ein, wenn man die Lösung länger stehen liess.

Mit Berücksichtigung dieser Erfahrung, dass in Chloroform die Umsetzung so schwer von statten ging, wurde nun als Lösungsmittel heisser Eisessig zur Anwendung gebracht. In der eben genügenden Menge desselben aufgelöst, wurde der Ester mit dem gleichfalls in Eisessig gelösten Brom zusammengebracht, wobei starke Bräunung der Lösung eintrat. Nach einigen Stunden hatte sich ein Niederschlag abgeschieden, der aus feinen, durch eine schmierige Beimengung sehr verunreinigten Nadeln bestand. Aus der Mutterlauge schied sich beim Zusatz von Wasser eine grosse Menge feiner Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden, wobei sie sich als goldgelbe Nadeln von 111° Schmelzpunkt absetzten. Der direct entstandene Niederschlag wurde durch Auswaschen mit Eisessig von der schmierigen Beimengung befreit und dann gleichfalls aus Alkohol umkrystallisirt. Er erwies sich als identisch mit dem durch Wasser ausgefällten Produkte.

0,2829 Grm. Substanz gaben 0,08449 Grm. = 29,86 % Br.

0,3153 Grm. Substanz gaben 0,09424 Grm. = 29,88 % Br.

Berechnet für $(C_6H_5O)CBr \equiv C.(CN).COOC_2H_5$: Gefunden:

Br	29,63	29,86	29,88 %.
----	-------	-------	----------

Der Erfolg der Einwirkung von Brom auf den Furfur- α -cyanacrylsäureester ist also ein gleicher wie beim p-Methoxyphenyl- α -cyanacrylsäureester.

Condensation von Piperonal und Cyanessigester:

Methylendioxyphenyl- α -cyanacrylsäureester.

2,5 Grm. Piperonal wurden mit 2 Grm. Cyanessigester in 10 Grm. absolutem Alkohol gelöst und dazu 0,04 Grm. Natrium als Aethylat hinzugefügt. Unter anfänglich geringer Erwärmung trat nach wenigen Minuten eine Abscheidung von gelben Krystallblättchen ein. Dieselben sind in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich; aus erstgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, schmelzen sie bei 106° .

0,2590 Grm. Substanz gaben bei 17° und 755 Mm. Druck 13,2 Cem. = 5,87 % N.

0,1119 Grm. Substanz gaben 0,2600 Grm. CO_2 = 63,45 % C und 0,0478 Grm. H_2O = 4,73 % H.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_4$:	Gefunden:
C	63,67	63,45 %
H	4,5	4,73 „
N	5,71	5,88 „

Methylendioxyphenyl- α -cyanacrylsäure.

Bei der Darstellung dieser Säure wurde wie bei der Gewinnung der vorher beschriebenen Säuren verfahren, indem das Kaliumsalz, das sich beim Verseifen des Esters aus der heissen alkoholischen Lösung als weisser Niederschlag absetzte, durch verdünnte Essigsäure zerlegt wurde. Die Zusammensetzung des aus dem Kaliumsalze dargestellten Silbersalzes zeigte, dass auch hier die Cyangruppe nicht angegriffen worden ist.

0,2418 Grm. Silbersalz gaben 0,0804 Grm. = 33,26 % Ag.

	Berechnet für $C_{11}N_6NO_4Ag$:	Gefunden:
Ag	33,33	33,26 %

Die Methylendioxyphenyl- α -cyanacrylsäure, die in Alkohol, Benzol und Aether löslich ist, scheidet sich aus ersterem Lösungsmittel in gelben Nadeln von 230° Schmelzpunkt ab.

0,3528 Grm. Substanz gaben bei 12° und 758 Mm. Druck 19,6 Ccm. = 6,55 % N.

0,1564 Grm. Substanz gaben 0,3470 Grm. CO_2 = 60,59 % C und 0,0466 Grm. H_2O = 3,31 % H.

	Berechnet für $C_{11}H_7NO_4$:	Gefunden:
C	60,83	60,59 %
H	3,22	3,31 „
N	6,43	6,55 „

Verhalten des Methylendioxyphenyl- α -cyanacrylsäureesters gegen Brom.

Bei der Behandlung dieses Esters in Chloroformlösung mit Brom wurden dieselben negativen Resultate beobachtet wie beim Furfur- α -cyanacrylsäureester, und deshalb wurde, wie bei jenem, Eisessig als Lösungsmittel angewandt. Die entstandene Bromverbindung schied sich aus dem Eisessig in gut ausgebildeten gelben Krystallen aus, die bei 131° schmolzen.

0,3660 Grm. Substanz gaben 0,08979 Grm. = 24,51 % Br.

0,4232 Grm. Substanz gaben 0,10349 Grm. = 24,45 % Br.

Berechnet für $C_6H_3(O_2CH_2)CBr \equiv C.(CN).COOC_2H_5$:		Gefunden:	
Br	24,69	24,51	24,45 %.

Mit der Darstellung dieser Bromverbindung schliesst die Reihe der Condensationsprodukte ab, die sich, an die Arbeit von Carrick anschliessend, als Abkömmlinge der α -Cyanacrylsäure betrachten liessen.

Ein grosser Unterschied tritt zwischen den obigen Estern und dem α -Cyanzimmtsäureester hervor, und zwar in ihrem Verhalten gegen Brom; während letzterer gar nicht angegriffen wird, wie durch mehrfache von mir angestellte Versuche bestätigt wurde, reagirt Brom mit den oben beschriebenen Estern leicht, wenn auch nicht in gleicher Weise.

Die folgenden Versuche zeigen, dass Salicylaldehyd sich mit Cyanessigester in anderer Weise condensirt, als die vorher angewandten Aldehyde, und dass das Produkt der Reaction sich ganz eigenthümlich verhält.

Condensation von Salicylaldehyd und Cyanessigester: o-Oxybenzaldicyanessigester.

Molekulare Mengen von Salicylaldehyd und Cyanessigester wurden, in wenig Alkohol gelöst, mit geringen Quantitäten Natriumäthylat versetzt. Die erst schwachgelb gefärbte Lösung nahm eine intensiv weinrothe Färbung an, die, je nach der angewandten Menge Natriumäthylats, sich bald dunkelroth bis braun färbte. Nach einiger Zeit erfolgte intensive Wärmeentwicklung und zugleich Abscheidung von Krystallen. Sie wurden mit Alkohol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des neutral reagirenden, in weissen, hartkörnigen Krystallen sich abscheidenden Körpers liegt bei 140° . Ausser in Alkohol ist er noch in Chloroform, Benzol, Aether und Eisessig löslich.

Auch in dem vorliegenden Falle war ein einfaches Condensationsprodukt erwartet worden; aber da in den angestellten Analysen der Kohlenstoffgehalt um etwa 6% von dem auf ein solches Produkt berechneten differirte, und da bei der Bildung des Körpers stets unverbrauchter Salicylaldehyd in der Mutter-

lauge sich vorfand, so lag die Vermuthung nahe, dass die Reaction verschieden von den oben beschriebenen verlaufen war. Um den überschüssigen Salicylaldehyd zur Wirkung zu bringen, wurden nun zwei Moleküle Cyanessigester auf ein Molekül Salicylaldehyd angewandt, und dabei die Wahrnehmung gemacht, dass diese Menge Salicylaldehyd vollständig in Reaction getreten war. Auch die Thatsache, dass früher bei Anwendung von einem Molekül Cyanessigester die Ausbeuten nur etwa 60% der berechneten betrugen, jetzt aber fast quantitativ ausfielen, berechnigte zu der Annahme, dass sich ein Molekül Salicylaldehyd mit zwei Molekülen Cyanessigester unter Wasseraustritt condensirt hatten. Doch auch für diese Verbindung konnten keine stimmenden Analysen erhalten werden. Wegen des geringen Kohlenstoffgehaltes lag die Vermuthung nahe, dass der Ester wasserhaltig sei; die in Folge dessen angestellten Wasserbestimmungen bestätigten die Annahme; es ergab sich, dass der Ester ein halbes Molekül Wasser, also auf zwei Moleküle Ester ein solches, enthält. Obgleich nun dieses Verhältniss etwas befremdend war, so muss doch bemerkt werden, dass gerade Salicylaldehydverbindungen öfters mit einhalb Molekül, ja sogar mit dreiviertel Molekül Wasser krystallisiren.

0,4644 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0120 Grm. $H_2O = 2,59\%$ H_2O .

0,4786 Grm. Substanz verloren unter denselben Bedingungen 0,0132 Grm. = 2,74% H_2O .

	Berechnet für $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O :	Gefunden:
H_2O	2,65	2,59 2,74 %.

0,1666 Grm. des wasserhaltigen Esters gaben 0,3672 Grm. $CO_2 = 60,12\%$ C und 0,0856 Grm. $H_2O = 5,70\%$ H.

0,1554 Grm. Substanz gaben 0,3414 Grm. $CO_2 = 59,92\%$ C und 0,0852 Grm. $H_2O = 6,01\%$ H.

0,2470 Grm. Substanz gaben 0,5436 Grm. $CO_2 = 60,02\%$ C und 0,1230 Grm. $H_2O = 5,54\%$ H.

0,1548 Grm. Substanz gaben 0,3424 Grm. $CO_2 = 60,45\%$ C und 0,0804 Grm. $H_2O = 5,77\%$ H.

0,5150 Grm. Substanz gaben bei 17° und 755 Mm. Druck 37,4 Ccm. = 8,37% N.

0,5882 Grm. Substanz gaben bei 12° und 760 Mm. Druck 42,8 Ccm. = 8,6% N.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{17}H_{13}N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$:				
C	60,18	60,12	59,92	60,02	60,45 %
H	5,60	5,70	6,01	5,54	5,77 „
N	8,26	8,37	8,6 %	—	—

Durch diese Reihe von Analysen dürfte die Zusammensetzung dieses Esters wohl erwiesen sein.

Als Argument für die Richtigkeit der Constitution des o-Oxybenzaldicyanessigesters möge Folgendes angeführt sein:

Ein Körper, der die beiden Carboxäthylgruppen in solcher Function wie der obige enthält, sollte mit alkoholischem Ammoniak ein Imid liefern. Zur Prüfung dieser Vermuthung wurde der Ester in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak versetzt. In der Kälte trat keine Reaction ein. Nachdem jedoch die Lösung ein Mal aufgeköcht worden war, schied sich ein blättrig-krystallinischer Niederschlag aus der heissen Lösung ab. Derselbe ist in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser unlöslich, in Alkohol nur spurenweise, in Eisessig dagegen äusserst leicht löslich. Daher wurden beim Umkrystallisiren zu dem absoluten Alkohol einige Tropfen Eisessig zugesetzt; das Imid schied sich in grauweissen Flocken aus; es schmolz bei 280° noch nicht.

0,1500 Grm. Substanz gaben bei 20° und 760 Mm. Druck 21,8 Ccm. = 16,63 % N.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_6H_4(OH).CH \begin{matrix} \swarrow CH.(CN).CO \\ \searrow CH.(CN).CO \end{matrix} > NH$:	
N	16,47	16,63 %.

Auch die folgenden Versuche haben Ergebnisse geliefert, die mit obiger Annahme in Einklang stehen.

Kalium- und Silbersalz der o-Oxybenzaldicyanessigsäure. — Um die obigem Ester entsprechende Säure zu erhalten, wurde, analog der Darstellung der früher erhaltenen Säuren, zunächst das Kaliumsalz dargestellt. Aus der heissen alkoholischen Lösung, die sich beim Versetzen mit der berechneten Menge heissen alkoholischen Kalis intensiv roth färbte, schied sich das Kaliumsalz als gelbes Krystallpulver aus. Stehenlassen an einem warmen Orte begünstigt die Ausbeute. Das Kaliumsalz liefert mit salpetersaurem Silber ein gelbes Silbersalz.

0,0430 Grm. Silbersalz gaben 0,0192 Grm. = 44,66 % Ag.

0,1606 Grm. Silbersalz gaben 0,0718 Grm. = 44,70 % Ag.

0,2912 Grm. Silbersalz gaben 0,1290 Grm. = 44,29 % Ag.

Berechnet für

Gefunden:

Ag	44,28	44,66	44,70	44,29 %.
----	-------	-------	-------	----------

Nur eine Carboxäthylgruppe zu verseifen, gelang nicht, vielmehr wurde bei diesen Versuchen nur die Ausbeute beeinträchtigt.

Da bei der Zerlegung des Kaliumsalzes durch verdünnte Säure nicht die erwartete Säure zu gewinnen war, so wurde auch die Verbrennung des Silbersalzes vorgenommen, um zu sehen, ob es wirklich, wie oben angegeben, zusammengesetzt sei.

0,1366 Grm. Silbersalz gaben 0,1576 Grm. CO_2 = 31,46 % C und 0,0148 Grm. H_2O = 1,2 % H

0,2594 Grm. Silbersalz gaben 0,3015 Grm. CO_2 = 31,73 % C und 0,0406 Grm. H_2O = 1,77 % H.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}_2$:

Gefunden:

C	31,96	31,46	31,73 %
H	1,63	1,2	1,77 „.

Zersetzungsprodukt des Kaliumsalzes durch verdünnte Säure:

Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, so entfärbt sich die gelbe Lösung, und es scheidet sich ein in Nadeln krystallisirter grauweißer Niederschlag aus. Dieser neutral reagirende Körper, der sich am besten aus absolutem Alkohol umkrystallisiren lässt, schmilzt bei 182°. Er ist löslich in Benzol und lässt sich aus der Benzollösung durch Petroläther ausfällen. Das so erhaltene leichte, flockige, amorphe Produkt wird beim Reiben stark elektrisch. Wird die alkoholische Lösung des Körpers mit Eisenchlorid versetzt, so tritt keine Violettfärbung ein, was darauf schliessen lässt, dass das Hydroxyl des Salicylaldehyds nicht mehr in der Verbindung enthalten ist.

24 Bechert: Ueb. d. Condensat. von Aldehyden u. Cyaniden.

0,2378 Grm. Substanz gaben bei 14° und 764 Mm. Druck 17 Ccm. = 8,45% N.

0,1440 Grm. Substanz gaben bei 13° und 758 Mm. Druck 10,2 Ccm. = 8,34% N.

0,2203 Grm. Substanz gaben bei 21° und 753 Mm. Druck 16,0 Ccm. = 8,2% N.

0,1666 Grm. Substanz gaben 0,4306 Grm. CO₂ = 70,46% C und 0,0468 Grm. H₂O = 3,12% H.

0,1478 Grm. Substanz gaben 0,3806 Grm. CO₂ = 70,23% C und 0,0418 Grm. H₂O = 3,19% H.

Die gefundenen Werthe stimmen mit denen der Formel C₁₀H₅NO₂ überein.

	Berechnet:		Gefunden:	
C	70,18	—	70,46	70,23 %
H	2,92	—	3,12	3,19 „
N	8,18	8,2	8,34	8,45 „.

Die aus dem Kaliumsalz erwartete Säure hätte 56,93% C und 3,65% H enthalten müssen.

Um die Constitution dieser Verbindung zu ergründen, wurde zunächst versucht, ihr Silbersalz darzustellen. Doch gelang dies auf keine Weise. Beim Veraschen des Körpers auf dem Platinblech machte sich ein intensiver Cumaringeruch geltend, und dieser zuerst unbeachtete Umstand leitete auf den richtigen Weg zur Erkenntniss der Constitution obiger Verbindung. Die empirisch für dieselbe abgeleitete Formel unterscheidet sich von der des Cumarins nur dadurch, dass in letzterer ein Wasserstoffatom durch die Cyangruppe substituiert anzunehmen ist. Die Entstehung dieses Cyancumarins aus dem o-Oxybenzaldicyanessigester wird leicht verständlich, wenn man annimmt, dass aus der dem Ester entsprechenden, für sich nicht beständigen Säure Cyanessigester und Wasser abgespalten wird.

Wenn nun das Cyancumarin vorlag, so musste dasselbe, zweckmässig mit Kalilauge behandelt, das Kaliumsalz der Cumarincarbonsäure¹⁾ liefern. Zu diesem Zwecke wurde das Cyancumarin mit wässrigem Kalihydrat gekocht, und zwar nur 5—10 Minuten lang, da sonst weitergehende Zersetzung erfolgt. Beim Abkühlen scheidet sich dann ein gelbgefärbtes Kaliumsalz ab, das in wässriger Lösung durch verdünnte

¹⁾ Ber. 19, Ref. 350.

Schwefelsäure zerlegt wird, und dabei einen weissen, krystallinischen Niederschlag giebt, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt bei 187° schmilzt. Dieser so entstandene Körper ist den Reactionen und dem Aussehen nach zweifellos Cumarincarbonensäure (siehe unten).

Directe Darstellung der Cumarincarbonensäure aus dem o-Oxybenzaldicyanessigester.

Eine einfache Ueberlegung musste zu dem Ergebniss führen, dass der o-Oxybenzaldicyanessigester mit einem genügenden Ueberschuss von Alkali behandelt das Salz der Cumarincarbonensäure direct liefern sollte. Zu diesem Zwecke wurde der Ester mit etwas mehr als der berechneten Menge, z. B. der anderthalbfachen, wässriger Kalilauge verseift, wobei starke Ammoniakentwicklung auftrat. Je nach der Länge der Einwirkung von dem Alkali und der angewandten Menge desselben schieden sich geringere oder grössere Mengen eines Kaliumsalzes ab, das sich aber noch als saures Salz erwies. Aus der Mutterlauge desselben wurde durch verdünnte Schwefelsäure ein sauer reagirendes Produkt ausgeschieden, das mit dem Körper, der durch Zerlegung des erwähnten Kaliumsalzes mittelst verdünnter Säure erhalten wurde, identisch war. Da diese Produkte beim Veraschen auf Platin noch Alkali hinterliessen, so wurden sie durch Kochen mit halbverdünnter Salzsäure vollends verseift, und es schieden sich beim Erkalten der Salzsäurelösung weisse Nadeln aus, die sich alkalifrei erwiesen. Dieselben sind in Aether, Benzol, Petroläther unlöslich, werden durch Kochen mit Wasser nicht verändert und lassen sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren, wobei sie sich in weissen Nadeln von 187° — 188° Schmelzpunkt absetzen. Der Körper reagirt in absolutem Alkohol schwach sauer, in verdünntem aber stark sauer. Die durch die Elementaranalyse gefundenen Zahlenwerthe stimmen mit denen der Cumarincarbonensäure überein.

0,1936 Grm. Substanz gaben 0,4468 Grm. CO_2 = 62,94% C und 0,0594 Grm. H_2O = 3,41% H.

0,1732 Grm. Substanz gaben 0,3994 Grm. CO_2 = 62,87% C und 0,0524 Grm. H_2O = 3,36% H.

26 Bechert: Ueb. d. Condensat. von Aldehyden u. Cyaniden.

	Berechnet für $C_{10}H_6O_4$:	Gefunden;	
C	63,15	62,94	62,87 %
H	3,15	3,41	3,36 „.

Bei der Bildung dieser Säure ist also ein Molekül Cyanessigester, resp. Kaliumsalz abgespalten und zu Malonsäure verseift worden; das vorübergehend entstehende Salz der o-Oxybenzalcyanessigsäure ist sodann in o-Oxybenzalmalonsäure übergeführt worden, welche, in Freiheit gesetzt, sich unter Abspaltung von Wasser in Cumarincarbonsäure umsetzt:

Daraus entsteht durch weiteres Verseifen und Behandeln mit Salzsäure:

das durch Wasserabspaltungen in

übergeht.

Die abgespaltene Malonsäure konnte sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als auch durch ihre Metallsalze nachgewiesen werden.

Von der Cumarincarbonsäure wurde aus ihrer durch Ammoniak neutralisirten Lösung das Silbersalz dargestellt.

0,2184 Grm. Silbersalz gaben 0,0800 Grm. Ag = 36,6 %

	Berechnet für $C_{10}H_6O_4\text{Ag}$:	Gefunden:
Ag	36,36	36,6 %.

Mittelst Chlorbaryum wird ein Baryumsalz gefällt.

0,4157 Grm. Baryumsalz gaben 0,1885 Grm. BaSO_4 = 26,66 % Ba.

	Berechnet für	Gefunden:
$ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O} - \text{CO} & \text{CO} - \text{O} \\ \text{CH} = \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{Ba} \cdot \text{OOC} \cdot \text{C} = \text{CH} \end{cases} \text{C}_6\text{H}_4 : $	26,60	26,66 %.
Ba		

Das Amid der Cumarincarbonsäure, aus letzterer durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak erhalten, ist in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich und kann nur aus Alkohol, dem Eisessig beigemischt ist, umkrystallisirt werden. Die dabei erhaltenen grauweißen, flockigen Massen schmelzen bei 236°.

Die Stickstoffbestimmung von dem nur mit Alkohol gewaschenen direct gewonnenen Amid ergab 7,03%, während 7,40% berechnet sind.

Verhalten des o-Oxybenzaldicyanessigesters gegen Brom.

Der in Chloroform gelöste Ester wurde mit Brom (Ueberschuss schadet nicht) versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ohne Bromwasserstoffentwicklung ein orangerotes Krystallpulver aus, das auf dem Filter mit Chloroform ausgewaschen wurde. In Alkohol, heissem Chloroform ist der erhaltene Bromkörper sehr leicht löslich, desgleichen in Aether und Benzol. Am besten lässt er sich aus Eisessig umkrystallisiren. Durch Kochen mit Wasser wird er zerstört. Der Schmelzpunkt des neutral reagirenden Körpers liegt zwischen 125° und 128°.

Von zahlreichen Analysen, die mit verschiedenen Präparaten vorgenommen wurden, seien nur die Endergebnisse mitgetheilt.

Am besten stimmen die gefundenen Werthe auf die empirische Formel $C_{11}H_8NO_3Br_3$.

Für dieselbe wurden

	berechnet:		Gefunden:	
C	29,86	—	29,73	28,88 %
H	1,85	—	2,47	2,70 „
N	3,16	2,96	2,90	2,87 „
Br	54,3	54,8	54,47	54,91 „.

Eine Constitutionsformel zu finden, ist trotz aller angestellten Versuche, den Körper durch Reduction in ein bromfreies Produkt zu verwandeln, bis jetzt noch nicht möglich gewesen.

Wie aus den vorliegenden Resultaten zu ersehen, verlaufen die Condensationen von Aethylencyanid und Aldehyden je nach den Bedingungen verschieden, in keinem Falle sind Produkte von der erwarteten Zusammensetzung

entstanden, sondern es hat sich gezeigt, dass stets Aufnahme von Wasser neben der Condensation mit dem betreffenden Aldehyd stattfindet.

Cyanessigester dagegen condensirt sich in den meisten Fällen leicht mit den angewandten Aldehyden so, wie erwartet war; nur bei Anwendung von Salicylaldehyd machen sich andere Verhältnisse geltend, da erstens 2 Mol. Cyanessigester, statt 1 Mol., sich mit 1 Mol. Salicylaldehyd vereinigen, und zweitens bei der Weiterverarbeitung des erhaltenen p-Methoxyphenyldi-Cyanessigesters weitere intramolekulare Veränderungen erfolgen.

Zum Schluss möge noch das verschiedene Verhalten der gleichartig zusammengesetzten Condensationsprodukte aus Cyanessigester mit den verschiedenen Aldehyden gegen Brom hervorgehoben werden. Bei dem einfachsten Vertreter dieser Körperreihe, dem α -Cyanzimmtsäureester,

tritt Brom merkwürdiger Weise nicht in die Verbindung ein, wie von Carrick gezeigt, und auch von mir durch eine Reihe diesbezüglicher Versuche bestätigt worden ist. Ist jedoch das Phenyl jenes Esters durch p-Methoxyphenyl ersetzt, so tritt Brom glatt in Reaction, indem es zuerst unter Lösung der doppelten Bindung ein Additionsprodukt bildet, das aber unter Bromwasserstoffabspaltung und Wiederherstellung der doppelten Bindung in ein Substitutionsprodukt übergeht. Ebenso verhält es sich, wenn statt des Phenyls das Radikal des Furfurols $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ und das des Piperonals $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$ in die Verbindung eingeführt sind. Nur in einem Falle, bei dem Cinnamenyl- α -cyanacrylsäureester, verhält es sich anders. Derselbe addirt, gleich dem Zimmtsäureester, 1 Mol. Brom. Die zweite in ihm anzunehmende doppelte Bindung bleibt von der Wirkung des Broms ebenso unberührt, wie die des α -Cyanzimmtsäureesters.

Das Bromprodukt des o-Oxybenzaldehydcyanessigesters dürfte, wie die Analysen ergeben haben, ein Spaltungsprodukt sein, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt worden ist.

Leipzig, im October 1893.