

## Ueber ein Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther: $\alpha$ -Cyanzimmtsäureäther;

von

J. T. Carrick.

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

Zahlreiche Versuche sind angestellt worden, um Säuren sowie Ester derselben mit Aldehyden zu condensiren. Besonders die von Perkin<sup>1)</sup> ausgeführte Synthese der Zimmtsäure durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron gab zu den wichtigsten Versuchen in ähnlicher Richtung Veranlassung.

Nach verschiedenen Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern<sup>2)</sup> beruht diese Reaction bekanntlich auf der Vereinigung eines Aldehydes mit dem Natriumsalz einer Carbonsäure und auf nachheriger Abspaltung eines Mol. Wasser; als Condensationsmittel wirken die Anhydride von organischen Säuren.

In anderen Fällen sind als wasserentziehende Mittel Eisessig, sowie essigsaures Natrium zur Anwendung gelangt. — Bei der nachfolgend untersuchten Reaction vermag Natriumäthylat in geringer Menge die Condensation von Cyanessigäther und Benzaldehyd zu bewirken, ähnlich, wie dies bei der Condensation von Acetophenon<sup>3)</sup>, resp. Benzylcyanid<sup>4)</sup> mit Benzaldehyd beobachtet worden ist.

Auf Veranlassung von Herrn Professor von Meyer habe ich versucht, Benzaldehyd und Cyanessigäther zu condensiren, in der Absicht,  $\alpha$ -Cyanzimmtsäureäther zu gewinnen und weiter die noch unbekannte Cyanzimmtsäure kennen zu lernen.

Die Condensation beider Agentien vollzieht sich am besten bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Ueberlässt man eine solche,

---

<sup>1)</sup> Ber. 1877, S. 789.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 227, 48; 216, 115; 227, 53, 61.

<sup>3)</sup> Claisen, Ber. 20, 657.

<sup>4)</sup> V. Meyer, das. 21, 335.

die nur 0,02 Grm. Natrium (als Aethylat) auf je 5 Grm. Benzaldehyd und Cyanessigäther enthält, 24 Stunden lang sich selbst, so scheiden sich nach einiger Zeit prachtvolle Krystalle ab, die bei 50° schmelzen und die erwartete Elementarzusammensetzung  $C_{12}H_{11}NO_2$  besitzen<sup>1)</sup>.

0,1400 Grm. gaben 8,6 Ccm. = 7,37% N bei 10° und 762 Mm. B.

0,4401 Grm. gaben 1,1493 Grm.  $CO_2$  = 71,22% C und 0,2178 Grm.  $H_2O$  = 5,5% H.

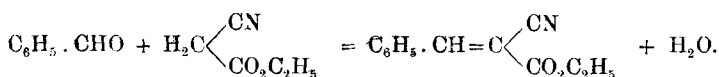
Berechnet für  $C_{12}H_{11}NO_2$ :

|   |       |
|---|-------|
| C | 71,64 |
| H | 5,47  |
| N | 7,0   |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 71,19 % |
| 5,5 „   |
| 7,37 „  |

Die Entstehung dieser Verbindung ergibt sich aus der Gleichung:



Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren von der Menge des gebrauchten Natriumäthylats abhängig. Wenn man mehr als 0,100 Grm. Natrium auf je 5 Grm. Benzaldehyd und Cyanessigäther braucht, so wird dieselbe mit Zunahme des Natriumäthylats immer schlechter. Bei Anwendung der äquivalenten Menge Natrium bekommt man nichts. Die Ausbeute scheint auch von der Zimmertemperatur abhängig zu sein; im Sommer ist sie kleiner als im Winter, trotz schliesslichen Abkühlens mit Eis- und Kochsalzgemisch.

Die grösste erhaltene Ausbeute betrug 80% der berechneten und ich bekam sie, als der Versuch bei sehr niedriger Zimmertemperatur angestellt wurde. Gewöhnlich macht sie 50% der berechneten Menge aus. Mit grossen Mengen der Componenten zu arbeiten ist ungünstig. Wenn man mehr als 10 Grm. Benzaldehyd und 10 Grm. Cyanessigäther anwendet, so gewinnt man immer weniger als mit kleineren Mengen.

Beim Eindampfen der Mutterlauge nach dem Ausfrieren scheiden sich kleine Mengen Esters und gleichzeitig ein hell-

---

<sup>1)</sup> Eine kurze Mittheilung über diesen Körper und einige Umwandlungen desselben habe ich vor 1½ Jahr veröffentlicht (dies. Journ. [2] 42, 159).

gelbes Oel aus. Dieses Oel riecht nach Benzaldehyd, wird aber nach wiederholtem Auswaschen mit 50procentigem Alkohol, worin es ziemlich unlöslich ist, davon befreit. Beim Trocknen dieses bittermandelölfreien Oeles an der Luft oder im Exsiccator geht es langsam in den festen Ester über.

Die Frage nach der Constitution dieses Oeles werde ich weiter unten berühren.

Darstellung des Esters mittelst Essigsäureanhydrid.

Um einen weiteren synthetischen Beweis für die Constitution des Esters zu bekommen, wurde versucht, denselben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd und Cyanessigester darzustellen.

5 Grm. Benzaldehyd und 5 Grm. Cyanessigäther wurden mit 20 Grm. Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohre auf 150°—160° erhitzt. Das Essigsäureanhydrid wurde dann auf dem Wasserbade mit Alkohol verdampft und der Schmelzpunkt der sehr geringen Menge zurückbleibender Krystalle bestimmt. Derselbe wurde bei 50° gefunden: es lag also der erwartete Ester vor. Die Ausbeute war jedoch sehr klein, was zum Theil durch die Fähigkeit des Esters, sich mit Alkoholdämpfen zu verflüchtigen, sehr leicht erklärlich ist.

Eigenschaften des Esters. Der  $\alpha$ -Cyanzimmmtsäureester schmilzt bei 50° und siedet unter Zersetzung gegen 360°. Die Zersetzungsprodukte beim Sieden des Esters sind sehr complicirt; sie besitzen einen äusserst widerwärtigen Geruch. Sie werden zum Theil sofort fest, zum Theil erst nach langem Stehen. Die festgewordenen Theile schmelzen bei 50°, sind also unveränderter Ester. Die öligen Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter untersucht. Benzaldehyd war, soweit ich dies nachweisen konnte, nicht darin enthalten.

Der Ester wird von heissem Alkohol sehr leicht, von Alkohol bei Zimmertemperatur in 8—9 Theilen, von Alkohol unter 0° sehr wenig gelöst. Von Wasser wird der Ester gar nicht, von Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht gelöst. Mit Alkoholdämpfen ist er leicht flüchtig. Beim Eindampfen von 100 Ccm. Alkohol, die 4 Grm. des Esters gelöst enthielten, blieben ungefähr 2 Grm. zurück. Ebenso ist er mit

Wasserdämpfen flüchtig und wurde daher beim Destilliren mit Wasser in einer Reihe von vorgelegten Flaschen gefunden, wo immer sich Wasser verdichtet hatte.

Chemisches Verhalten des Esters. Die Beständigkeit des Esters gegen Reagentien ist sehr verschieden. Mit ganz schwachen wässrigen Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron behandelt, wird er schon bei Zimmertemperatur in seine Componenten, Benzaldehyd und Cyanessigäther, zerlegt. Gegen heisses Wasser ist er sehr beständig und er lässt sich Tage lang damit kochen, ohne sich zu verändern. Eben solche Beständigkeit zeigt er gegen Säuren. So löst er sich in englischer Schwefelsäure ohne Zersetzung und wird durch Wasser ohne Verlust daraus gefällt. In kalter concentrirter Salzsäure bleibt er trotz mehrwöchentlichen Stehens unzersetzt.

4 Grm. des Esters mit 20 Ccm. concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenem Rohre 10 Stunden lang auf  $150^{\circ}$  erhitzt, lieferten  $\text{CO}_2$  und Benzaldehyd. Die unverdünnte saure Lösung blieb nach langem Stehen klar und gab, neutralisirt, mit Eisenchlorid eine braune Fällung. Beim Kochen eines Theiles mit Kalilauge wurde reichlich Ammoniak entwickelt. Der Ester war also zuerst in den Benzalmalonsäureester von Claisen und Crismer übergegangen und, genau wie diese Forscher nachgewiesen haben, in Malonsäure (schliesslich Essigsäure),  $\text{CO}_2$  und Benzaldehyd zerlegt. 2 Grm. des Esters wurden mit Eisessig am Rückflusskühler 3 Tage lang gekocht. Der mit Wasser ausgeschiedene Niederschlag war das unveränderte Ausgangsmaterial. Im zugeschmolzenen Rohre mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf  $155^{\circ}$  erhitzt, bleibt der Ester ebenfalls unverändert. 10 Grm. des Esters wurden in 9 Grm. englischer Schwefelsäure und 5 Grm. Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang auf  $150^{\circ}$ — $160^{\circ}$  erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich eine geringe Menge  $\text{CO}_2$ . Der Inhalt, der mit Wasser ausgefällt wurde, war ein wenig braun gefärbt, schmolz aber nach einfachem Abfiltriren und Auspressen gegen  $50^{\circ}$ , war also unveränderter Ester.

Um die freie  $\alpha$ -Cyanzimmersäure zu gewinnen, wurden 20 Grm. des Esters in einem Strom von Salzsäuregas 12 Stunden lang auf  $80^{\circ}$ — $90^{\circ}$  erhitzt. Jedoch trat auch hier keine Veränderung ein. Ueber  $90^{\circ}$  erhitzt, zersetzte er sich all-

mählich unter Entwicklung von widerwärtig riechenden Dämpfen. Aus dem Rückstande war nur wieder Ester zu gewinnen. Alle Versuche, aus diesem durch Säuren die  $\alpha$ -Cyanzimmersäure zu gewinnen, sind misslungen.

#### Einwirkung wässriger Basen auf den Ester.

Um die Natur der schon erwähnten Spaltung des Esters mit wässrigen Alkalien zu bestimmen, wurden 5 Grm. desselben mit überschüssiger, wässriger  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung in einem mit Steigrohr versehenen Fläschchen 4 Stunden lang gekocht. Sobald das Kochen anfang, zeigte sich Benzaldehyd in grossen Tropfen im Steigrohr. Zu Anfang der Reaction war kein Ammoniak zu bemerken, wenige Minuten aber nach dem Beginne des Siedens wurde es reichlich abgegeben. Aus der klaren Flüssigkeit, die sich in dem Fläschchen nach Beendigung der Reaction befand, wurde Malonsäure durch Eindampfen, Ansäuern und Ausziehen mit Aether nachgewiesen (Schmp.  $132^\circ$ , Krystallform, Reactionen mit Ag-, Fe-, Pb-, Cu-Salzlösungen). Die erste Einwirkung des  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  besteht also in der Spaltung des Esters in Benzaldehyd und Cyanessigäther; darauf wird der letztere in bekannter Weise verseift. Die Reaction ist eine sehr rapide, da wenige Minuten nach Beginn des Siedens die ganze Masse des Esters aufgelöst ist und durch Säuren nicht wieder ausgefällt wird. — 7 Grm. des Esters, mit  $5\frac{1}{2}$  Grm. NaOH im geschlossenen Rohre 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, ergaben ein Reactionsprodukt, in dem Ammoniak, Benzoësäure (Schmp.  $121^\circ$ ) und Malonsäure, resp. Essigsäure nachgewiesen wurden.

Nach diesen zwei Versuchen war die Natur der Spaltung des Esters durch Alkalien aufgeklärt. Er wird demnach zuerst in Benzaldehyd und Cyanessigester gespalten; ersterer geht dann in Benzoësäure (und Benzylalkohol) über, letzterer in Malonsäure unter  $\text{NH}_3$ -Entwicklung und schliesslich in Essigsäure unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.

Verhalten gegen Brom. Zur Untersuchung der Additionsfähigkeit des Esters gegen Brom wurden 3 Grm. Ester, in Chloroform gelöst, mit 2 Grm. Brom versetzt und 2 Wochen lang stehen gelassen. Nach dem Eindunsten des Chloroforms

und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser blieb nur der unveränderte Ester zurück.

Der Ester wurde dann direct in Brom aufgelöst und nach längerem Stehen mit Wasser ausgefällt, blieb aber auch hierbei unverändert.

Verhalten gegen Wasserstoff. 10 Grm. des Esters wurden 2 Tage lang mit überschüssigem Zinkstaub in Eisessig in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche gekocht. Der ursprüngliche Ester, der mit Wasser aus der abfiltrirten Flüssigkeit ausgefällt wurde, liess sich auch hierbei ohne wesentlichen Verlust wiedergewinnen. Ebenso blieb er, mit Natriumamalgam (2%) in Eisessig behandelt, unverändert.

#### Molekulargewichtsbestimmung des Esters.

Dieselbe wurde nach der Methode von Raoult und Beckmann ausgeführt.

0,6478 Grm. des Esters in 14,00 Grm. Eisessig gaben eine Depression von 0,880°. Daraus ergibt sich nach der Formel  $\frac{T \cdot G}{D \cdot L}$  (wo  $T = 39$ )  $M = 204$ .

0,8950 Grm. gaben in 14,00 Grm. Eisessig eine Depression von 1,1800°, entsprechend  $M = 213$ .

0,7105 Grm. gaben in 15,81 Grm. Benzol eine Depression von 1,13°, entsprechend  $M = 195$  gemäss der Formel  $\frac{T \cdot G}{D \cdot L}$  (wo  $T = 49$ ).

|   |                                    |                  |
|---|------------------------------------|------------------|
|   | Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$ : | Gefunden:        |
| M | 201                                | mittleres M 206. |

Diese Zahlen stimmen also mit der Zusammensetzung eines einfachen Abkömmlings der Zimmtsäure und nicht mit der einer polymerisirten Verbindung überein.

#### Verseifung des Esters: $\alpha$ -Cyanzimmtsäure und Salze.

Da die Verseifung des Esters mittelst wässriger Säuren und Alkalien nicht auszuführen war, so wurde eine normale alkoholische Kalilösung benutzt. Bei Anwendung stärkerer Lösungen blieben die Versuche erfolglos. Zu der äquivalenten Menge der normalen Lösung wurden also 10 Grm. des Esters hinzugefügt. Er wurde sofort von der Lösung aufgenommen unter Bildung einer hellgelben Flüssigkeit, die allmählich roth wurde und nach wenigen Minuten eine grosse Menge eines Kalisalzes ausschied. Die directe Ausbeute betrug 5 Grm.

Aus der Mutterlauge konnten nach einigen Tagen noch weitere 4 Grm. gewonnen werden. Das so erhaltene Kaliumsalz wurde abfiltrirt, mit Alkohol gut ausgewaschen und abgepresst. Eine Kaliumbestimmung ergab 19,96% K gegen 19,0% K theoretisch. Der Ueberschuss an Kalium ist nicht überraschend, da das Salz nicht leicht von alkoholischem Kali zu befreien ist. Beim Trocknen an der Luft wird es schon bei Zimmertemperatur sehr rasch braun und beginnt nach Benzaldehyd zu riechen. Infolge der zweifellos eingetretenen Zersetzung wurde eine zweite Kaliumbestimmung unterlassen.

$\alpha$ -Cyanzimmtsaures Silber. Aus der wässrigen Lösung des  $\alpha$ -cyanzimmtsauren Kaliums wurde mit  $\text{AgNO}_3$  in der Kälte das Silbersalz gefällt.

Bei der Analyse gaben 0,2192 Grm. Silbersalz 0,0836 Grm. Ag = 38,14 %.

|    | Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AgNO}_2$ : | Gefunden: |
|----|--|-----------|
| Ag | 38,57  | 38,14 %.  |

#### $\alpha$ -Cyanzimmersäure.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Kaliumsalz in Wasser von 60°—70° gelöst und nach dem Erkalten mit Essigsäure versetzt. In wenigen Secunden schied sich ein reichlicher Niederschlag von schneeweißen Krystallen aus. Dieselben erwiesen sich ganz unlöslich in Aether, der nach kräftigem Durchschütteln nur eine geringe Menge einer bei 178° schmelzenden Verbindung aufnahm. In Wasser dagegen war die krystallinische Fällung ziemlich löslich. Abfiltrirt und ausgepresst schmolz die Verbindung unter Zersetzung gegen 240°. Nach dem Eindampfen der wässrigen Mutterlauge auf dem Wasserbade bekam ich den Rest der gleichen Verbindung, schneeweiss in langen Nadeln auskrystallisirt, fast vollkommen rein. Die gewonnene Menge betrug 2—3 Grm. Weder in wässriger noch in verdünnter alkoholischer Lösung giebt diese bei 240° schmelzende Verbindung mit  $\text{AgNO}_3$  eine Fällung. In absolutem Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei  $\frac{2}{3}$  der Substanz in Lösung bleiben, war die Verbindung zweifellos einheitlich und analysenrein.

0.2168 Grm. gaben 13,8 Ccm. = 7,36% N bei 14° und 748 Mm. B.

0,1802 Grm. gaben 0,4074 Grm.  $\text{CO}_2 = 61,1\%$  C und 0,0582 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 3,59\%$  H.

Die gefundenen Zahlen stimmen gar nicht mit denen der  $\alpha$ -Cyanzimmtsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$  (berechnet C = 69,37, H = 4,08, N = 8,09), aber sehr gut mit denen ihres sauren Kaliumsalzes überein.

Berechnet für

$\text{C}_{20} - \frac{\text{C}}{2}$  (als  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zurückbleibend)

$-\text{H}_{13}\text{KN}_2\text{O}_4$ :

|   | Berechnet | Gefunden: |
|---|-----------|-----------|
| C | 60,94     | 61,1 %    |
| H | 3,4       | 3,59 „    |
| N | 7,3       | 7,36 „    |

Im Schiffchen blieb eine kleine Menge von Krystallen, die, mit Wasser angefeuchtet, stark alkalisch reagierten.

Die Verbindung wurde nun in warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Sofort entstand ein Niederschlag der schon erwähnten bei  $178^\circ$  schmelzenden Verbindung, die, wie sich aus der Analyse ergab, die gesuchte  $\alpha$ -Cyanzimmtsäure war.

0,2580 Grm. gaben 0,6582 Grm.  $\text{CO}_2 = 69,58\%$  C und 0,1020 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 4,4\%$  H.

0,2052 Grm. gaben 0,5230 Grm.  $\text{CO}_2 = 69,51\%$  C und 0,0755 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 4,1\%$  H.

0,1728 Grm. gaben 0,4402 Grm.  $\text{CO}_2 = 69,5\%$  C und 0,00656 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 4,2\%$  H.

0,2080 Grm. gaben 14,1 Ccm. =  $7,96\%$  N bei  $10^\circ$  und 746 Mm. B.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ :

Gefunden:

|   |       |        |       |        |
|---|-------|--------|-------|--------|
| C | 69,37 | 69,58  | 69,51 | 69,5 % |
| H | 4,08  | 4,4    | 4,1   | 4,2 „  |
| N | 8,09  | 7,96 % | —     | —      |

Die Thatsache, dass diese Säure sowohl ein neutrales als ein saures Kaliumsalz bildet, legt die Frage nahe, ob sie aus einem einfachen oder doppelten Molekül besteht. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes:

0,4270 Grm. der Säure gaben in 13,4013 Grm. Eisessig eine Depression  $D = 0,675^\circ$ . Nach der Formel  $\frac{T \cdot G}{D \cdot L}$  ergibt sich  $M = 162$ , berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$  ist  $M = 173$ .

Das saure Kaliumsalz der polymerisirten Säure ist also bloss ein Uebergangsprodukt bei der Darstellung der gewöhnlichen, einfachen Säure. Dass das polymerisirte Molekül ziem-



lich stabil war, wurde durch die Fähigkeit, ohne Zersetzung in kalter, verdünnter Salzsäure oder warmer Essigsäure zu existiren, und durch die Darstellung eines Silberkaliumsalzes bewiesen.

Da das saure Kaliumsalz in wässriger Lösung kein Silber-  
salz giebt, wurde der Versuch, das vermuthete Silber-Kalium-  
salz darzustellen, in absolutem Alkohol angestellt. 0,6166 Grm.  
des sauren Kaliumsalzes wurden in 5—600 Ccm. absoluten  
Alkohols durch mehrstündiges Kochen aufgelöst und mit  
0,1 Grm. Silber als Silbernitrat versetzt. Sofort fiel ein Nie-  
derschlag, der sich nach längerem Stehen nicht vermehrte.  
Selbst auf weiteren Zusatz von 0,1 Grm. Ag als  $\text{AgNO}_3$  trat  
keine Fällung mehr ein. Nach viertägigem Stehen wurde das  
so gewonnene Salz auf ein gewogenes Filterchen gebracht und  
gewogen. Es ergaben sich 0,0940 Grm., also noch nicht ein-  
mal die Hälfte des angewandten Silbers und nur 10% der  
berechneten Ausbeute.

Die Analyse von 0,0940 Grm. gab 0,0280 Grm.  $\text{AgCl}$  = 22,34 % Ag  
und 0,0129 Grm.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 6,51 % K.

|    | Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{KAgN}_2\text{O}_4$ : | Gefunden: |
|----|---|-----------|
| Ag | 22,0  | 22,34 %   |
| K  | 7,9   | 6,51 „    |

Die Verbindung bestand durchweg aus langen, seiden-  
glänzenden Nadeln, während das Silbersalz der  $\alpha$ -Cyanzimmtsäure  
amorph ist. Nur durch die Existenz der Verbindung  
in wässriger Lösung liess sich erklären, dass aus einer wäss-  
rigen Lösung des sauren Kaliumsalzes kein Silbersalz gefällt  
wird.

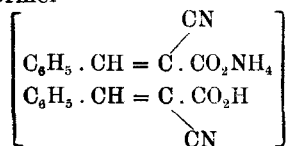
Aehnlich wie das Kaliumsalz verhält sich das Ammonsalz  
der  $\alpha$ -Cyanzimmtsäure. Versetzt man eine ätherische Lösung  
der letzteren mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man  
sofort das neutrale Ammonsalz in quantitativer Ausbeute.

Eine Stickstoffbestimmung von 0,3256 Grm. gab 40,4 Ccm. = 14,5 %  
N bei 15° und 760 Mm. B.

|   | Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ : | Gefunden: |
|---|--|-----------|
| N | 14,7   | 14,5 %.   |

Versetzt man die unter 0° abgekühlte wässrige Lösung  
dieses Salzes mit verdünnter Essigsäure, so entsteht neben  
einer kleinen Menge Säure 70%—80% der berechneten Menge

des sauren Ammonsalzes. Dieses lässt sich, nach Abfiltriren der ausgefällten Säure, durch Eindampfen der essigsauren Lösung auf dem Wasserbade gewinnen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Die Stickstoffbestimmung ergab eine mit der für die Formel



berechneten gut übereinstimmende Zahl. Mit Salzsäure geht das Salz sofort in die freie Säure über.

Mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung erhält man daraus das neutrale Baryumsalz.

0,0918 Grm. des letzteren gaben, 3–4 Stunden bei 105° getrocknet, 0,0403 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 30,5\%$  Ba, theoretisch 28,5%. — 0,3090 Grm. Baryumsalz, aus neutralem Ammonsalz dargestellt und nur 30 Minuten lang bei 105° getrocknet, gaben 0,1125 Grm.  $\text{BaCO}_3 = 28,0\%$  Ba, theoretisch 28,5%.

Beim Trocknen obiger Menge des Salzes wurden 0,0315 Grm  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben, was einem Krystallwassergehalt von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Das Salz ist also nach der Formel  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. In heissem Wasser ist es löslich. Mit Kupferacetat in essigsaurer Lösung versetzt, giebt das saure Kaliumsalz ein neutrales Kupferoxydsalz.

0,1215 Grm. des Kupfersalzes gaben 0,0235 Grm.  $\text{CuO} = 15,4\%$  Cu, gegen 15,3% Cu berechnet für  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2$ .

Das Salz ist malachitgrün und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Mit Bleiacetat erhält man aus dem sauren Kaliumsalz in neutraler Lösung ein neutrales Bleisalz. Die Analyse desselben ergab folgendes:

0,2760 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben beim Trocknen bei 105° im Luftbad 0,0093 Grm. = 3,37%  $\text{H}_2\text{O}$  ab.

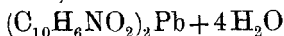
0,2667 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,1317 Grm.  $\text{PbSO}_4 = 33,45\%$  Pb

0,3837 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben bei weiterem Erhitzen auf 120° 0,0118 Grm. = 3,08%  $\text{H}_2\text{O}$  ab.

0,2832 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1536 Grm.  $\text{PbSO}_4 = 35,48\%$  Pb.

Ueber 120° erhitzt fängt das Salz an, sich zu zersetzen. Schon bei 105° bildet es eine porzellanähnliche Masse, die in

Salpetersäure sehr schwer zu lösen ist. Die obigen Zahlen stimmen auf ein Bleisalz, das lufttrocken die Zusammensetzung



besitzen muss. Beim Trocknen bei  $105^\circ$  verliert es ein Molekül Krystallwasser =  $2,89\%$  (gef.  $3,37\%$ ), beim weiteren Erhitzen auf  $120^\circ$  ein zweites Molekül Krystallwasser =  $2,98\%$  (gef.  $3,08\%$ ). Die Verbindung mit  $3\text{H}_2\text{O}$  enthält  $34,11\%$  Pb (gef.  $33,45\%$ ), die mit  $2\text{H}_2\text{O}$   $35,15\%$  Pb (gef.  $35,48\%$ ).

Mit Anilin in ätherischer Lösung behandelt, liefert die Säure ein neutrales, weisses, krystallinisches Anilinsalz.  $0,2788$  Grm. desselben gaben bei der Analyse<sup>1)</sup>  $10,56\%$  N, während die Formel  $(\text{C}_8\text{H}_6\text{CN})\text{COOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $10,6\%$  verlangt.

Die Versuche, ein saures Anilinsalz darzustellen, sind erfolglos geblieben.

Rückbildung des Esters aus dem Kaliumsalz.  $1\frac{1}{2}$  Grm. des neutralen Kaliumsalzes wurden mit  $20$  Grm. Bromäthyl  $8$  Stunden lang auf  $140^\circ$ — $150^\circ$  erhitzt. Nach Abfiltriren des gebildeten Bromkaliums und Eindampfen der klaren Flüssigkeit wurde eine kleine Menge des vollkommen reinen Cyanzimmtsäureäthers erhalten. Schmp.  $50^\circ$ .

Verhalten des Esters gegen alkoholisches Ammoniak.

Der Ester ist in alkoholischem Ammoniak unter Bildung einer gelben Flüssigkeit sehr leicht löslich. Aus dieser scheidet sich nach einiger Zeit eine weisse, in langen Fasern hübsch krystallisirende Verbindung von  $168^\circ$  Schmelzp. aus, die, schon auf dem Wasserbade mit demselben Reagens eingedampft, ein schmieriges, stark nach Benzaldehyd riechendes Oel bildet. Die Analyse der festen Verbindung ergab folgendes:

$0,2080$  Grm. gaben  $0,5374$  Grm.  $\text{CO}_2$  =  $70,46\%$  C und  $0,0973$  Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  =  $5,2\%$  H.

$0,1535$  Grm. gaben  $14,7$  Ccm. =  $11,0\%$  N bei  $17^\circ$  und  $650$  Mm. Druck.

$0,1266$  Grm. gaben  $12,2$  Ccm. =  $11,3\%$  N bei  $15^\circ$  und  $761$  Mm. Druck.

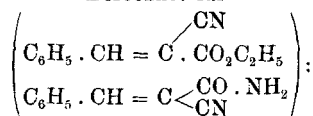
$0,2460$  Grm. gaben  $24,4$  Ccm. =  $11,6\%$  N bei  $15^\circ$  und  $759$  Mm. Druck.

<sup>1)</sup> Die beobachteten Zahlen (Vol. des N etc.) sind mir leider abhanden gekommen.

0,1612 Grm. gaben 0,4177 Grm.  $\text{CO}_2 = 70,6\%$  C und 0,0735 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 5,06\%$  H.

0,1021 Grm. gaben 0,2633 Grm.  $\text{CO}_2 = 70,33\%$  C und 0,0466 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 5,06\%$  H.

Berechnet für



Gefunden:

|   |       |       |       |        |
|---|-------|-------|-------|--------|
| C | 70,7  | 70,46 | 70,33 | 70,6 % |
| H | 5,1   | 5,2   | 5,06  | 5,06 „ |
| N | 11,26 | 11,0  | 11,3  | 11,6 „ |

Die Verbindung kann hiernach als den sauren oder Doppelsalzen der Cyanzimmersäure analog betrachtet werden, und zwar als Doppelmolekül, zusammengesetzt aus 1 Mol. Ester und 1 Mol. Amid der  $\alpha$ -Cyanzimmersäure. Der Kürze wegen mag sie als „Cyanzimmtaminsäureester“ bezeichnet werden. Eine von Hrn. Prof. Beckmann freundlichst ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung hat die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise bestätigt.

#### Resultate der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Lösungsmittel: Chloroform. Molekulare Erhöhung für 100 Grm. = 36,6°.

| Grm. Chloroform                         | Grm. Substanz | Beobachtete Erhöhung | Grm. Subst. auf 100 Grm. Chloroform | Gefundenes Mol.-Gew. |
|---|---------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 17,79                                   | 0,1130        | 0,056                | 0,64                                | 418                  |
| 17,79                                   | 0,3334        | 0,163                | 1,87                                | 420                  |
| 17,79                                   | 0,6610        | 0,306                | 3,72                                | 445                  |
| Bei grösster Verdünnung                 |               |                      |                                     | 390                  |
| 17,70                                   | 0,3536        | 0,178                | 2,00                                | 411                  |
| 17,70                                   | 0,7875        | 0,363                | 4,45                                | 449                  |
| Bei grösster Verdünnung                 |               |                      |                                     | 375                  |
| Das berechnete Molekulargewicht beträgt |               |                      |                                     | 373                  |

In Wasser ist die Verbindung unlöslich. In Aether ist sie in 270 Theilen, in heissem Alkohol in 50—60 Theilen löslich. In Chloroform löst sie sich sehr leicht. Benzol, Eissig und concentrirte Schwefelsäure nehmen sie in der Kälte nur in mässigen Mengen unter Bildung von Benzaldehyd auf.

Von Alkalien wird sie sofort zersetzt. Sie schmilzt unter Zersetzung gegen  $168^{\circ}$ .

Verhalten des Esters zu alkoholischem Methylamin.

Mit alkoholischem Methylamin bildet der Ester eine dem Aminsäureäthylester ähnliche Verbindung. Die Art und Weise der Darstellung ist genau dieselbe. Der Ester wird in der Kälte in alkoholischem Methylamin gelöst und liefert nach einigem Stehen eine dem Aminsäureäthylester ganz analoge Verbindung, deren Eigenschaften denen des Aminsäureäthylesters vollkommen ähnlich sind. Auf dem Wasserbade mit alkoholischem Methylamin erwärmt, liefert die Verbindung ein nach Benzaldehyd riechendes Oel. Mit Alkalien giebt sie in der Kälte den Geruch nach Benzaldehyd, in der Wärme Methylamin, resp. Ammoniak ab.

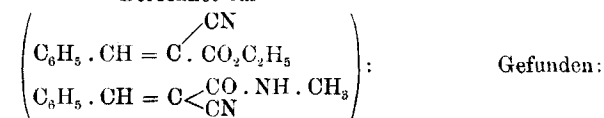
0,1242 Grm. gaben 0,3253 Grm.  $\text{CO}_2 = 71,4\%$  C und 0,0716 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 6,3\%$  H.

0,4720 Grm. gaben 1,2279 Grm.  $\text{CO}_2 = 71,02\%$  C und 0,2365 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 5,5\%$  H.

0,1498 Grm. gaben 15 Ccm.  $= 11,4\%$  N bei  $18^{\circ}$  und 751 Mm. Druck.

0,2660 Grm. gaben 26,8 Ccm.  $= 11,4\%$  N bei  $20^{\circ}$  und 755 Mm. Druck.

Berechnet für



Gefunden:

|   |      |      |         |
|---|------|------|---------|
| C | 71,3 | 71,4 | 71,02 % |
| H | 5,4  | 6,3  | 5,5 „   |
| N | 10,9 | 11,4 | 11,4 „  |

Die Verbindung besteht wahrscheinlich aus zwei Isomeren, die von einander nur durch Behandlung mit Eisessig getrennt werden können. Die erste obiger Stickstoffbestimmungen wurde mit einem Theil ausgeführt, der gegen  $157^{\circ}$  schmolz und in Eisessig unlöslich war, die zweite mit einem in Eisessig löslichen Theil, der gegen  $180^{\circ}$  schmolz. Beide Isomeren schmolzen unter Zersetzung.

Alle Versuche, das normale Amid der  $\alpha$ -Cyanzimmersäure darzustellen, sind erfolglos geblieben. Selbst bei tagelangem Durchleiten von Ammoniakgas durch Lösungen des Aminsäure-

äthylesters in Chloroform und Benzol resultirte immer wieder nur die unveränderte Verbindung, die bei  $168^{\circ}$  unter Zersetzung schmolz. Ebenso erfolglos blieben die Versuche, ein Anilid der Säure zu gewinnen.

#### Verhalten des Esters zu wässrigem Ammoniak.

Lässt man den Ester unter concentrirtem wässrigem Ammoniak 24 Stunden lang stehen, so verwandelt er sich in ein hellgelbes Oel, das sich in der überstehenden Flüssigkeit allmählich auflöst und sodann einen Niederschlag liefert, der in der ammoniakalischen Flüssigkeit unlöslich ist. Die ausgefällte Verbindung, die nur in sehr kleinen Mengen (2—3 Decigramm. aus 10 Grm. Esters) gewonnen wird, verhält sich wie eine sehr schwache Base. Sie ist in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Aether sehr schwer, hingegen in Chloroform oder concentrirten Mineralsäuren leicht löslich. Sie schmilzt ungefähr bei  $194^{\circ}$ . — Aus der ammoniakalischen Mutterlauge lässt sich beim Ansäuern eine weisse Verbindung ausfällen, die sich wie eine schwache Säure verhält. Sie ist ebenfalls in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht löslich. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung in dem Intervall von  $175^{\circ}$ — $200^{\circ}$ . Alle Versuche, diese Verbindung rein darzustellen, sind erfolglos geblieben. Nachdem ich 17 Analysen verschiedener Proben derselben ausgeführt hatte, hörte ich mit den Versuchen auf.

#### Untersuchung des Oels.

Bei der Darstellung des Esters durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd und Cyanessigäther wurde, wie schon erwähnt, eine je nach den Versuchsbedingungen verschieden grosse Menge eines Oels gebildet, dessen Constitution zu ermitteln von Interesse war. Die Trennung des Oels aber bot solche Schwierigkeiten dar, dass trotz sehr zahlreicher Versuche es mir nur einmal gelang, eine kleine Menge trockener, von Bittermandelöl freier Substanz darzustellen. Das ganz reine Oel erstarrte allmählich an der Luft, auch im fast luftleeren Raum zu einer weissen, krystallinischen Masse, die den Schmelzpunkt des festen Esters zeigte. Eine Stickstoffbestimmung des Oeles ergab den gleichen Stickstoffgehalt wie der feste Ester.

0,2080 Grm. gaben 13,1 Cem. = 7,2 % N bei 18° und 752 Mm. Druck.

|   | Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$ : | Gefunden: |
|---|------------------------------------|-----------|
| N | 7,0                                | 7,2 %.    |

Das Oel ist vielleicht eine dem festen Ester geometrisch isomere Verbindung. Gegen alkoholisches Kali und wässriges sowie alkoholisches Ammoniak verhält sich der ölige Ester wesentlich ebenso, wie der feste: die Produkte sind die gleichen, wenn auch die Ausbeute daran geringer ist.

### Schlussbetrachtung.

Bei der Entstehung des Cyanzimmtsäureesters aus Benzaldehyd und Cyanessigäther ist hervorzuheben, dass im Verhältniss zu den beiden in Wechselwirkung tretenden Körpern geringe Mengen Natriumäthylats im Stande sind, die Condensation zu bewirken, während diese ungünstig verläuft, wenn man die Menge Natriumäthylat vermehrt. Aus dieser fermentartigen Wirkung des letzteren darf man auf die Bildung eines unbeständigen Zwischenprodukts schliessen.

Die Widerstandsfähigkeit des Cyanzimmtsäureesters gegen Brom und nascirenden Wasserstoff, das Verhalten der Cyanzimmtsäure bei der Bildung von sauren und Doppelsalzen konnte die Ansicht bestärken, dass man es mit Verbindungen anderer Constitution zu thun habe. Jedoch lehrten die Molekulargewichtsbestimmungen jener Verbindungen, dass sie Abkömmlinge der Zimmtsäure sind. — Ein solches abnormes Verhalten ist übrigens auch bei anderen Derivaten der Zimmtsäure und bei dieser selbst beobachtet worden. So zeigt sich die Hydrocinnamylacrylsäure gegen Natriumamalgam<sup>1)</sup> und die Benzalmalonsäure von Claisen und Crismer gegen Brom sehr beständig.<sup>2)</sup> Die Zimmtsäure vermag, wie schon Perkin (1877) erkannte, ein saures Natriumsalz zu bilden.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 13, 122.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 218, 135.

<sup>3)</sup> Es ist mir gelungen, das saure Ammoniumsalz der Zimmtsäure darzustellen, und zwar durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure zu der kalten concentrirten, mit Aether überschichteten Lösung des neutralen zimmtsauren Ammons. Das als Krystallpulver ausgeschiedene Salz hatte den Stickstoffgehalt des sauren zimmtsauren Ammons.

0,413 Grm. gaben 15,8 Cem. = 4,47 % N bei 15° und 758 Mm. Druck.

|   | Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_4$ : | Gefunden: |
|---|------------------------------------|-----------|
| N | 4,47 %                             | 4,47 %.   |

Endlich sei an die verschiedenen Dizimmtsäuren erinnert, deren merkwürdige Beziehungen unter einander und zur Zimmtsäure Liebermann untersucht hat.

Nach Allem kann nicht bezweifelt werden, dass die aus Cyanessigäther und Benzaldehyd hervorgegangene Verbindung der Ester der  $\alpha$ -Cyanzimmtsäure ist. Als bemerkenswerth verdient die grosse Unbeständigkeit der letzteren gegen Alkalien hervorgehoben zu werden.

Leipzig, im October<sup>1)</sup> 1891.

---

## Beiträge zur Chemie des Mangans;

von

H. Schjerning.

Laspeyres erwähnt in einer Abhandlung vom Jahre 1877<sup>2)</sup> vier verschiedene phosphorsaure Mangansalze, welche sich durch Beständigkeit und Farbenschönheit auszeichnen. Laspeyres hat indessen keines von diesen Salzen näher untersucht; nur meint er, dass das eine — ein rothes krystallinisches Salz — mit einem früher dargestellten Manganidmetaphosphat analog ist. Laspeyres überlässt aber anderen die weiteren Untersuchungen dieser Salze.

Später hat O. T. Christensen<sup>3)</sup> drei Salze dargestellt, welche ohne Zweifel mit den drei von Laspeyres dargestellten Phosphaten identisch sind. Er hat jedoch nur die Formel für eines dieser Salze näher bestimmt — nämlich für das normale Manganidorthophosphat mit 2 Mol. Wasser. — Die weitere

---

<sup>1)</sup> Nach Abschluss obiger Arbeit ist von E. Fiquet (Bull. [3] 7, 11) dieselbe  $\alpha$ -Cyanzimmtsäure aus Cyanessigsäure und Benzaldehyd dargestellt und in Uebereinstimmung mit Carrick's Angaben beschrieben worden. Fiquet hat gezeigt, dass dieselbe durch Erhitzen in Kohlensäure und Zimmtsäurenitril zerfällt.

E v. Meyer.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 15, 320.

<sup>3)</sup> Das. 28, 20.