

Das Baryumsalz bildet kleine, flache Prismen oder Blättchen (anscheinend rhombische Täfelchen), die in kaltem Wasser nicht grade leicht, jedenfalls viel schwerer löslich sind wie das entsprechende propionsaure Salz. Das lufttrockne Salz hat die Zusammensetzung $(C_3 H_5 O . COO)_2 Ba + H_2 O$ und verliert sein Wasser langsam schon über Schwefelsäure, rasch bei 100° .

	Gefunden	Berechnet	
Ba	38.37	38.39	38.44 pCt.
H ₂ O	5.04	4.77	— -

Die übrigen Salze sind grösstentheils in Wasser leicht löslich; eine Lösung von propionylameisensaurem Alkali giebt auf Zusatz von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Cadmium-, Zink- und Magnesiumsulfat, sowie von Calcium- und Quecksilberchlorid keine Fällung, Baryumchlorid scheidet nur aus einer ziemlich concentrirten Lösung und nach einigem Stehen krystallinisches Baryumsalz ab. Neutrales und basisches Bleiacetat geben weisse Niederschläge, Mercuronitrat fällt ein weisses, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes, in der Siedehitze sich wieder lösendes Quecksilberoxydulsalz. Zusatz von Eisenvitriol bewirkt eine hellviolette, Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Die wässrige Lösung der Säure, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, bleibt klar, während Brenztraubensäure unter diesen Bedingungen bekanntlich eine Fällung basischen Barytsalzes liefert.

Mit nascirendem Wasserstoff in Berührung verwandelt sich die Säure, wie alle Ketonsäuren, in die zugehörige Oxysäure; durch mehrtägige Einwirkung von Natriumamalgam und Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether erhielten wir eine anfangs ölarartige, im Exsiccator krystallisirende Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt ($42-43^\circ$) und ihre sonstigen Eigenschaften als identisch mit der α -Oxybuttersäure erwies.

494. L. Claisen und P. J. Antweiler: Ueber Cinnamylcyanid und Cinnamylameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Destillation des Zimmtsäurechlorids über Cyankalium oder Cyanquecksilber erhielt Cahours ¹⁾ eine an der Luft rasch sich bräunende und leicht in Blausäure und Zimmtsäure zerfallende Flüssigkeit, die er der Bildung und Analyse nach für Cinnamylcyanid hielt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 44.

Ein Vergleich seiner mit den nachfolgenden Angaben lässt kaum einen Zweifel, dass Cahours nur ein ganz unreines und durch Destillation theilweise zersetztes Produkt unter Händen hatte; das wirkliche Cinnamylcyanid, leicht durch Erhitzen des Säurechlorids mit Cyansilber zu erhalten, ist ein schön krystallisirender, erst bei 114—115° schmelzender, relativ beständiger Körper, der sich gegen Salzsäure ganz wie die anderen Säurecyanide verhält und sich damit unter Addition eines Moleküls Wasser in das Amid der Cinnamylameisensäure, $C_9H_7O.CO.NH_2$, umwandelt.

Cinnamylchlorid, $C_9H_7O.Cl$. Cahour's Angaben bezüglich dieses Körpers sind zum Theil schon von Rostoski¹⁾ berichtet worden. Durch Einwirkung gleicher Moleküle Zimmtsäure und Phosphorpentachlorid und nachheriges Abdestilliren des Phosphoroxychlorids auf dem Wasserbade im Vacuum erhielten wir ein bräunlich gefärbtes Oel, das sich bei stark vermindertem Drucke grötentheils unzersetzt überdestilliren liess und in der Vorlage sofort zu einer prismatisch-krystallinischen, schwach gelblich gefärbten, bei 35—36° schmelzenden Masse erstarrte. Das unter einem Drucke von 58mm sehr constant bei 170—171° übergegangene Produkt erwies sich, einer Chlorbestimmung gemäss, als fast reines Cinnamylchlorid (gefunden 20.80, berechnet 21.32 pCt. Chlor).

Cinnamylcyanid, $C_9H_7O.CN$, bildet sich leicht bei längerem Erhitzen des Säurechlorids mit Cyansilber auf 100°; durch öfteres Auskochen mit Aether und Abdestilliren desselben erhält man eine bräunlich gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus warmem Aether oder Chloroform leicht gereinigt werden kann. So dargestellt bildet das Cinnamylcyanid schöne, schwach gelblich gefärbte, bei 114—115° schmelzende, einseitige Prismen; seltener, und nur aus langsam verdunstenden Lösungen erhält man es in breiten Krystallen von mehr tafelförmigem Habitus. In warmem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es ziemlich leicht, in Petroläther nur wenig löslich; durch Wasser wird es nur sehr langsam, durch erwärmte Kalilauge rasch zersetzt unter Bildung von zimmtsäurem Salz und Cyankalium. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	76.43	76.16 pCt.
H_7	4.46	4.63 -
N	8.92	9.07 -

Amid der Cinnamylameisensäure, $C_9H_7O.CO.NH_2$. Rauchende Salzsäure wirkt auf das Cyanid nur sehr langsam ein, so dass selbst nach mehrtägigem Stehen noch reichliche Mengen des letzteren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 178, 214.

unzersetzt vorhanden sind. Rascher und vollständiger erfolgt die Umwandlung, wenn man zu der Lösung des Cyanids in Eisessig concentrirte Salzsäure hinzufügt und das Gemisch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Schon nach zwölfstündigem Stehen ist dann meist die Lösung zu einer compacten Krystallmasse, einem Gemisch des Ketonsäureamids mit etwas Zimmtsäure, erstarrt. Letztere kann durch öfteres Auswaschen mit Natriumcarbonat entfernt und das rückständige Amid durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus Chloroform gereinigt werden.

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₀	68.57	68.54	68.27 pCt.
H ₉	5.14	5.46	5.31 -
N	8.00	7.82	— -

Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bildet das Amid flache, bei 129—130° schmelzende Prismen und Blättchen von gelblicher Färbung, die in kaltem Wasser nur wenig, reichlicher in siedendem, sowie in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Es besitzt keine sauren Eigenschaften, löst sich nicht wie das Amid der Benzoylameisensäure in kalter verdünnter Kalilauge, sondern wird von dieser erst beim Erwärmen unter Zersetzung und Ammoniakentwicklung aufgenommen.

Die Cinnamylameisensäure selbst haben wir nicht in reinem Zustande zu erhalten vermocht. Erwärmt man das Amid mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade, so löst sich jenes zwar allmählig unter Ammoniakentwicklung auf; nebenbei aber bemerkt man deutlich den Geruch nach Zimmt- oder Benzaldehyd, so dass ein Theil des gebildeten Salzes sich weiter zu zersetzen scheint. Durch häufig wiederholtes Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether, oder Chloroform und Verdunsten dieser Lösungsmittel erhielten wir einen dickölgigen, in Wasser ziemlich löslichen Syrup, der selbst bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure nur unvollständig erstarrte. Da die Säure selbst nicht in analysirbarem Zustande zu erhalten war, wurde sie in das Silbersalz umgewandelt, das sich aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, schwer löslicher Niederschlag abschied; die Silberbestimmung dieses Salzes ergab 37.90 pCt. Silber, ziemlich genau dem Silbergehalt des cinnamylameisensauren Silbers (38.14 pCt. Ag) entsprechend.