

316. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Einwirkung von Benzylcyanid auf Zimmtsäureester.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Im Jahre 1889 habe ich durch Condensation von Benzylcyanid und Oxalester den Phenylcyanbrenztraubensäureester erhalten¹⁾ und damit gezeigt, dass sich auch Ester mit Cyaniden condensiren können. Etwas später habe ich, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Früstück, auch andere Ester mit dem Benzylcyanid in Reaction gebracht, während Fleischhauer²⁾ in dem Laboratorium von E. v. Meyer die Reactionsfähigkeit anderer Cyanide mit Estern untersuchte. Durch den Weggang des Einen von uns blieb diese Arbeit jedoch liegen. Vor drei Jahren ist nun eine Abhandlung von Walther und Schickler³⁾ erschienen, in der die Condensation des Benzylcyanids mit einer Reihe von Estern beschrieben wird. Unter diesen befindet sich auch der Zimmtsäureester, auf den ich seiner Zeit mein Hauptaugenmerk gerichtet hatte, da er bisher noch nicht in Condensationsreactionen hereingezogen worden war.

Die genannten Autoren erhielten durch Condensation des Zimmtsäureesters mit Benzylcyanid ein Product vom Schmp. 162--163°, dessen Analyse auf die Formel:



stimmende Werthe ergab. Das Wasser liess sich bei längerem Erhitzen auf 150° nicht verjagen.

Die thatsächlichen Angaben der Autoren sind nicht unrichtig, wohl aber ist die Auffassung des erhaltenen Condensationsproductes unzutreffend. Besonders ist darauf hinzuweisen, dass dasselbe nicht das primäre Reactionsproduct vorstellt, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Zur Vereinigung von Zimmtsäureester und Benzylcyanid brachte ich 6 g des Ersteren und 4 g des Letzteren zusammen und trug in die Mischung allmählich 2.3 g trocknes, fein gepulvertes Natriumalkoholat ein. Es findet eine lebhafte Reaction unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung statt, und es ist daher zweckmässig, von Anfang an mit Eis zu kühlen. Das so zu erhaltende, gelb gefärbte Reactionsproduct wurde unter Luftabschluss 48 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit erschien die Masse noch dunkler gefärbt. In Wasser ist dieselbe nur sehr wenig löslich; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich ein Oel ab, welches jedoch bald krystallinisch wird. Nach 12 Stunden wird der Krystallkuchen zer-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1483.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 44, 571; 47, 375.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 55, 347.

drückt und abgesaugt, sodann zuerst mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Alkohol von 50 pCt. gedeckt. Die so erhaltene Masse wurde öfters aus 90-proc. Alkohol krystallisirt. Aus demselben erhält man die Verbindung in schönen, farblosen Nadelchen, die bei 99—100° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen, welche auf die Formel $C_{19}H_{19}O_2N$ stimmen, gefunden:

$C_{19}H_{19}O_2N$.	Ber. C 77.81,	H 6.48,	N 4.77.
	Gef. » 77.80, 78.11,	» 6.75, 6.78,	» 4.79, 4.92, 4.88.

Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn man die Reaction in absolutem Aether vor sich gehen lässt, nach der Reaction direct verdünnte Salzsäure zusetzt und den sich abscheidenden Körper in Aether aufnimmt.

Anders dagegen verläuft die Reaction, wenn man den Versuch nicht mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln ausführt.

Setzt man das Natriumäthylat auf einmal zu der Mischung von Benzylcyanid und Zimmtsäureester hinzu und tritt der Wärmeentwicklung nicht entgegen, sondern erwärmt im Gegentheil noch auf dem Wasserbad, so erhält man nach dem Erkalten eine braune, hornartige Masse, die in Wasser unlöslich ist und durch verdünnte Salzsäure kaum verändert wird. Uebergiesst man dieselbe mit conc. Salzsäure, so erhält man nach 24 Stunden ein gelbes Product von syrupartiger Beschaffenheit, das jedoch im Verlauf weiterer Stunden vollständig fest wird. Dasselbe wurde zerkleinert, abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann mit 50-proc. Alkohol gewaschen und endlich mit 96-proc. Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt. Ein Theil des Productes geht dabei ziemlich leicht in Lösung, während ein schwer löslicher Theil zurückbleibt. Der Letztere wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in schönen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 206—207° schmelzen. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid, besonders in der Wärme, eine braunrothe Färbung, die beim Stehen dunkler wird und mehr in Roth übergeht. Die beobachteten Farbenercheinungen machen den Eindruck, dass der Körper in Lösung leicht aus der Keton- in die Enol-Form übergeht. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aether, leichter löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

Bei der Verbrennung wurden Zahlen erhalten, welche auf die Formel $C_{28}H_{25}O_3N$ stimmen:

$C_{28}H_{25}O_3N$.	Ber. C 79.43,	H 5.91,	N 3.31.
	Gef. » 79.38, 79.59,	» 6.24, 6.19,	» 3.43, 3.51.

Die erste alkoholische Lösung enthält eine ziemliche Menge der Substanz vom Schmp. 99—100°, welche sich durch wiederholtes Lösen in Alkohol in den Mutterlaugen anreichern lässt, während daneben ein schwerer lösliches Product erhalten wird, welches je nach Umständen einen zwischen 175—185° wechselnden Schmelzpunkt zeigt. Dasselbe giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung. Die Krystalle sind jedoch nicht einheitlich. Offenbar liegt hier ein Gemisch vor, und ich werde versuchen, dasselbe weiter zu trennen.

Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich, dass bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Benzyleyanid und Zimmtester zum mindesten 2 Producte entstehen, die jedoch auf Grund der Analysen und ihrer Eigenschaften verschieden sind von dem von Walther und Schickler beschriebenen Product.

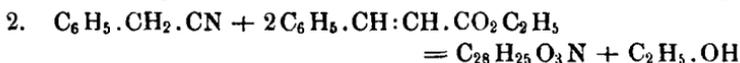
Von den Condensationsproducten anderer Ester mit Benzyleyanid unterscheiden sich die hier vorliegenden principiell dadurch, dass sie beim Erwärmen mit Alkalien keine Abspaltung von Benzyleyanid erleiden. Dieser Unterschied brachte mich gleich bei der ersten Untersuchung auf den Gedanken, dass es sich hier nicht um Condensationsproducte handeln könne mit der Gruppe:



Durch die Analyse ist festgestellt, dass die Bildung des Körpers vom Schmp. 99—100° durch die Gleichung:



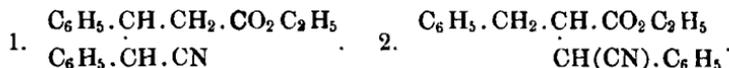
und die des Körpers vom Schmp. 206—207° durch die Gleichung:



anzusdrücken ist.

Die Gleichung 1 zeigt, dass der niedrig schmelzende Körper entstanden ist durch Addition von einem Molekül Benzyleyanid an ein Molekül Zimmtsäureester.

Da der Körper kein Brom addirt, so muss die Addition des Benzyleyanids an der $.CH:CH$ -Gruppe des Zimmtsäureesters stattgefunden haben, und es ergeben sich somit die beiden folgenden Formeln:



Mit diesen Formeln steht im Einklang die Unfähigkeit, bei der Behandlung mit Natronlauge Benzyleyanid abzuspalten und der Mangel einer Eisenchloridreaction. Entsprechend diesen Formeln lässt sich der Körper sehr leicht durch alkoholisches Natron verseifen. Bei kurzem Erwärmen desselben mit alkoholischem Natron auf dem Wasserbad entsteht eine Lösung, die auf Zusatz von Wasser nichts abscheidet. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure aber erhält man - erst ölig, aber bald

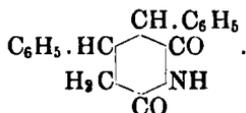
erstarrend — eine aus Benzol in weichen, verfilzten Nadelchen krystallisirende Säure vom Schmp. 162—163°, welche den Stickstoff noch enthält und durch die Formel $C_{17}H_{15}O_2N$ ausgedrückt werden muss. Auf Grund des Schmelzpunktes und der Löslichkeit, besonders aber auf Grund der Analyse dürfte diese Säure identisch mit dem von Walther und Schickler als Cinnamylbenzylcyanid beschriebenen Körper sein.

Analyse von Walther und Schickler:

$C_{17}H_{15}NO_2$. Ber. C 76.98, H 5.66, N 5.20.
Gef. » 76.92, 76.62, » 6.00, 5.81, » 5.42.

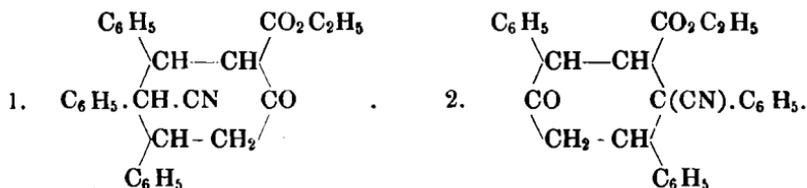
Bei der Analyse des Silbersalzes fand ich 29 statt 29.19 pCt. Silber. Daraus ergibt sich, dass bei den von Walther und Schickler angewandten Reactionsbedingungen der primär entstandene Ester verseift worden ist.

Da die Substanz nur eine sehr schwache Säure ist, so halte ich es für nicht unwahrscheinlich, dass sie nicht die dem Ester zu Grunde liegende Carbonsäure, sondern vielmehr das Imid der Diphenylglutarsäure,



vorstellt.

Der hochschmelzende Körper ist auf Grund der Gleichung 2 entstanden durch Addition von einem Molekül Benzylcyanid an zwei Moleküle Zimmtsäureester und darauffolgenden Austritt von einem Molekül Alkohol. Die für diesen Körper in Betracht kommenden Formeln sind die folgenden:

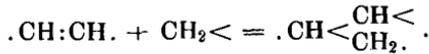


Beide Formeln tragen den beobachteten Reactionsweisen des Körpers Rechnung; eine sichere Entscheidung hoffe ich durch ein weitergehendes Studium der beschriebenen Körper und ihrer Umwandlungsproducte erzielen zu können. Die bisherigen Erfahrungen bei der Addition an Zimmtsäure sprechen bei beiden Körpern für die jedesmal zuerst angeführte Formel.

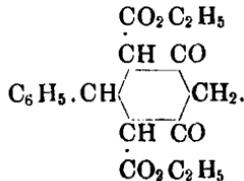
Diese Reaction zeigt also, dass ein Körper mit einer reactionsfähigen CH_2 -Gruppe an die Doppelbindung des Esters einer unge-

sättigten Säure angelagert werden kann. Fälle dieser Art sind aber bereits in beträchtlicher Zahl vorhanden.

Alle hierher gehörigen Reactionen lassen sich durch das allgemeine Schema ausdrücken:



Die erste Reaction dieser Art beobachtete Komnenos¹⁾, ein Schüler Claisen's, im Jahre 1883, nämlich die Addition von Malonsäureester an Aethylidenmalonsäureester. Im Jahre 1887 studirte A. Michael²⁾ die Addition von Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester an Zimmtsäureester. 1891 gewann Auwers³⁾ durch Addition nach dem obigen Schema eine Reihe von Substanzen und im selben Jahre constatirte Bredt⁴⁾ die Addition von Natriumacetessigester an Benzalmalonsäureester. Neben der Addition findet auch hier in zweiter Linie ein Austritt von Alkohol statt und der von Bredt beschriebene Körper dürfte wohl durch die Formel:



auszudrücken sein. In den Jahren 1893 und 1894 wurde von Knoevenagel und Weissgerber⁵⁾ die Addition von Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn studirt; dieselben konnten auch an den letzteren Körper Benzylcyanid anlagern.

Im Jahre 1894 endlich gelang Vorländer⁶⁾ die Addition von Natriummalonsäureester an Benzalaceton, wobei ähnlich wie bei der Reaction von Bredt und bei der Bildung des weiter oben beschriebenen Körpers $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$ in zweiter Linie eine Abspaltung von Alkohol unter Bildung eines Hexahydrobenzolderivates erfolgt. Neuerdings hat Henze⁷⁾ einige Versuche mitgetheilt, welche ebenfalls das Additionsvermögen von Benzylcyanid an ungesättigte Verbindungen darthun.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 161; cf. auch Claisen, Journ. für prakt. Chem. 35, 413.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 349.

³⁾ Diese Berichte 24, 307.

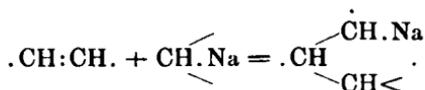
⁴⁾ Diese Berichte 24, 603.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 436.

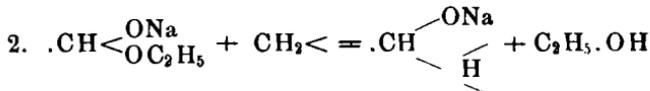
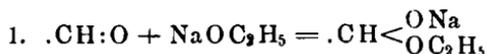
⁶⁾ Diese Berichte 27, 2053.

⁷⁾ Diese Berichte 33, 966.

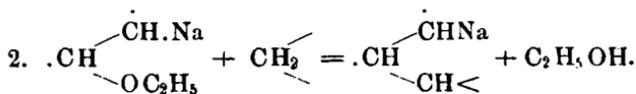
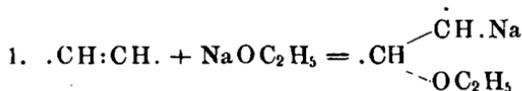
Knoevenagel spricht sich über den Vorgang der Addition aus und nimmt an, dass dieselbe in der folgenden Weise erfolge:



Da aber bei der Reaction Natriumäthylat oder secundäre Basen als Condensationsmittel dienen, so kann man den Process sich auch ähnlich vorstellen, wie den der Condensation von Aldehyden mit Körpern, welche eine reactionsfähige CH_2 -Gruppe enthalten:



analog dazu:



Welcher der beiden Reactionsweisen der Vorzug zu geben ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass je nach dem reagirenden Material bald die eine, bald die andere Reactionsweise stattfindet.