

wasserstoff, zu einer Probe der Flüssigkeit gegossen, auch nicht Spuren eines Niederschlages.

Versuche, das Zinn durch Eisen zu fällen, nachdem die Zinnlösung in anderer Weise z. B. durch Zufügung von Natriumcarbonat oder von Natronlauge u. a. möglichst genau neutralisirt ist, haben fast stets ein negatives Ergebniss, wohl, weil einerseits der Neutralisirungspunkt niemals ganz genau getroffen wird, andererseits die Zinnoxidullösungen ohne separate Reducirung fast stets Spuren von Zinnoxidlösung enthalten, deren Vorhandensein die Fällung durch Eisen verhindern mag.

Trotha, den 26. März 1890.

#### 144. L. Claisen: Zur Darstellung der Zimmtsäure und ihrer Homologen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 31. März.)

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> habe ich erwähnt, dass Natriumäthylat (in trockenem Zustande oder in alkoholischer Lösung) ein sehr geeignetes Mittel bietet, um manche Condensationen zu bewirken, zu deren Ausführung man sich bisher anderer Agentien (concentrirter Mineralsäuren, des Chlorzinks, concentrirter und verdünnter Alkalien u. s. w.) bediente. Es schien mir von Interesse, auch ein Gemenge von Benzaldehyd und Essigäther dieser Behandlung mit Natriumäthylat zu unterziehen und festzustellen, ob dabei nach der Gleichung:  $C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O$ , Zimmtsäureäther gebildet wird. Dahin zielende Versuche, welche auf meinen Wunsch von Hrn. Dr. Walker begonnen und nach dessen Weggang von Hrn. Dr. Zedel weiter geführt wurden, haben denn in der That zu einem Verfahren geführt, welches gestattet, den Zimmtsäureäther direct aus Benzaldehyd und Essigäther in so glatter und ausgiebiger Weise darzustellen, dass diese Methode mit der bekannten Perkin'schen Bereitungsweise der Zimmtsäure wohl concurriren kann. Ob sie ebenso allgemeiner Anwendung fähig ist wie die letztere Reaction, müssen weitere Versuche zeigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 657. Ueber die Anwendung dieser Reaction vergl. auch die Abhandlung von Frost, Ann. Chem. Pharm. 250, 156.

Die ersten Versuche, mit alkoholischem Natriumäthylat angestellt, gaben nur wenig befriedigende Resultate. Allerdings konnte aus der Mischung, nachdem sie längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, durch geeignete weitere Behandlung etwas Zimmtsäure abgeschieden werden, die aber mit Benzoësäure verunreinigt und daher schwer zu reinigen war. Während des Erwärmens der Mischung auf dem Wasserbade war starker Geruch nach Benzoëäther bemerkbar; es scheint also, dass unter diesen Bedingungen der grösste Theil des Benzaldehyds, ohne an der Condensation theilzunehmen, durch das Natriumäthylat in der früher geschilderten Weise <sup>1)</sup> zu Benzoëäther und Benzylalkohol zersetzt wird.

Bessere Resultate ergab schon die Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat. Dasselbe wurde mit Aether übergossen und unter guter Abkühlung die Mischung von Benzaldehyd und Essigäther (je 1 Molekül auf 1 Molekül angewandtes Natriumäthylat) zugegeben.

Nach mehrtägigem Stehen wurde die berechnete Menge Eisessig und darauf Wasser zugefügt und die ätherische Schicht, welche den Zimmtsäureäther enthalten musste, von der wässrigen Lösung getrennt. Nach Waschen derselben mit Sodalösung und Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel, welches der Hauptsache nach bei 260—270° siedete und alle Eigenschaften des Zimmtsäureäthers besass. Neben letzterem, dessen Menge etwa 30—40 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzaldehyds betrug, wurde noch eine niedriger (bei 200—215°) siedende Fraction erhalten, welche aus einem Gemisch von Benzoëäther und Benzylalkohol bestand; auch unter diesen Bedingungen kann also die directe Einwirkung des Natriumäthylats auf den Benzaldehyd nicht ganz vermieden werden.

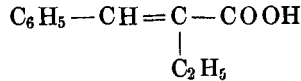
Mit überraschender Leichtigkeit dagegen und ohne merkliche Bildung von Nebenproducten kann die gewünschte Condensation durch metallisches Natrium bewirkt werden. Zu überschüssigem reinem (d. h. alkoholfreiem) Essigäther bringt man unter Eiskühlung drahtförmiges Natrium und lässt unter fortgesetzter guter Kühlung den Benzaldehyd (1 Molekül auf 1 Atom Natrium) allmählich zufließen. Wenn alles Natrium verschwunden ist, lässt man noch einige Zeit stehen, fügt alsdann die erforderliche Menge Eisessig und darauf Wasser hinzu und trennt die aufschwimmende Essigätherschicht von der wässrigen Lösung. Dieselbe wird mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Abdestilliren des Essigäthers rückständige Oel rectificirt. Letzteres siedet fast vollständig bei 260—270° und durch Verseifung kann daraus reine, bei 132—133° schmelzende Zimmtsäure erhalten werden. Die Ausbeute an Zimmt-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 646.

säureäther beträgt ungefähr 100—110 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzaldehyds.

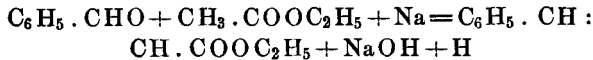
In derselben Weise, allerdings mit weniger guter Ausbeute, konnte aus Normalbuttersäureäther und Benzaldehyd Benzalbuttersäureäther und daraus durch Verseifung Benzalbuttersäure:



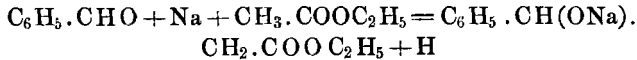
erhalten werden. Letztere Säure schmolz wie die von Perkin<sup>1)</sup> aus Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid dargestellte bei 103—104° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C	75.11	75.00 pCt.
H	6.80	6.82 »

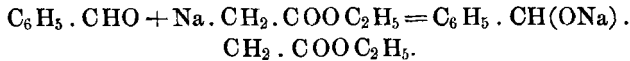
Ueber den Verlauf dieser Reaction und etwa dabei entstehende Zwischenproducte möchte ich mir weitere Untersuchungen vorbehalten. Die directe Bildung des Zimmtsäureäthers aus Benzaldehyd und Essigäther nach folgender Gleichung:



halte ich für wenig wahrscheinlich, da das entstehende wasserfreie Alkali doch auf den Zimmtsäureäther einwirken und denselben zu zimmtsäurem Natron verseifen sollte. Eher glaube ich, dass Benzaldehyd, Essigäther und Natrium zunächst zu Natrium-Phenylmilchsäureäther zusammentreten:



oder:



Der nachher zugefügte Eisessig würde dann zunächst Phenylmilchsäureäther in Freiheit setzen, welcher beim Destilliren in Wasser und Zimmtsäureäther zerfällt.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1877, 789. Vergl. auch Slocum, Ann. Chem. Pharm. 227, 53. Aus Butyrylchlorid und Benzaldehyd erhielt Fittig eine Säure, welche viel niedriger als die obige, schon bei 81°, schmilzt. (Ann. Chem. Pharm. 153, 364.)