

337. R. Stoermer und O. Kippe:

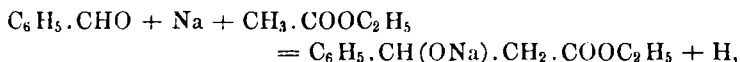
Condensation von Benzaldehyd und Phenoxy-essigsäureester;
ein Beitrag zur Kenntniss der Claisen'schen Zimmtsäure-
synthese mittels Natrium.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März 1905.)

Zum Vergleich mit dem 2-Phenylcumaran¹⁾ brauchten wir seiner Zeit das ω -Phenoxytyrol, das wir aus der schon bekannten α -Phenoxyzimmtsäure²⁾ relativ leicht darstellen konnten. Für die Darstellung dieser Säure suchten wir nach einer ergiebigeren Methode und fanden sie in der Condensation zwischen Benzaldehyd und Phenoxyessigester mittels Natrium nach Claisen. Dabei haben wir einige Beobachtungen gemacht, die uns für den Verlauf und die Einzelheiten dieser Synthese nicht ohne Bedeutung scheinen.

Claisen³⁾ nimmt als den wahrscheinlichsten Ausdruck für den Verlauf derselben folgende Gleichung an:



wonach dann aus dem durch Wasser freigemachten Phenyl- β -milchsäureester bei der Destillation Zimmtsäureester entstünde, eine Anschauung, die Michael⁴⁾ für nicht richtig erklärte, weil er bei der Wiederholung des Versuches nirgends Phenylmilchsäure auffinden konnte.

Dass die Annahme Claisen's gleichwohl sicher die richtige ist, glauben wir dadurch als bewiesen ansehen zu können, dass es uns geglückt ist, bei der Condensation zwischen Benzaldehyd und Phenoxyessigester das entsprechende Zwischenproduct, die α -Phenoxy- β -phenylhydracrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$, in reichlicher Menge aufzufinden.

Claisen hielt es für weniger wahrscheinlich, dass sich während der Condensation schon Natriumhydroxyd aus dem Zwischenproduct $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{ONa})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ abspalte, weil dies auf den Zimmtsäureester verseifend wirken müsse und Verseifungsproducte anscheinend nicht nachweisbar waren. Dass dem trotzdem aber so sein muss, ergibt sich daraus, dass die Phenoxyphenylhydracrylsäure sich nach dem Versetzen des Reactionsproductes mit Eisessig und Wasser

¹⁾ Diese Berichte 36, 3997, 4010 [1903].

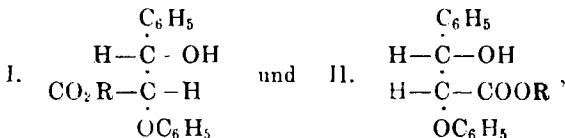
²⁾ Oglialoro, Jahresber. d. Chem. 1880, 376; Bakunin, Centralblatt 1900, II, 1278.

³⁾ Diese Berichte 23, 978 [1890]. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 3768 [1900].

stets in Form ihres relativ schwer löslichen Natriumsalzes ausscheidet, und dass nur eine geringe Menge des Esters dieser Säure neben dem unverseift gebliebenen α -Phenoxyzimmtsäureester sich in der ätherischen Lösung findet.

Eine ähnliche Erfahrung hat Erlenmeyer jun.¹⁾ gemacht, der bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Monochloressigester auch in dem Reactionsproduct das Natriumsalz der Phenylglycidsäure auffand, das sich in ganz ähnlicher Weise ausschied, wie bei uns das Salz der substituirten β -Milchsäure, und das auch nur in derselben Weise entstanden sein kann. Erlenmeyer hebt diese Auffindung des Natriumsalzes als bemerkenswerth hervor.

Wenn nun bei der Synthese der Zimmtsäure sich Phenylmilchsäure nicht auffinden liess, so dürfte das wohl seinen Grund darin haben, dass sich schon während des Verlaufes der Reaction das gesammte Natriumhydroxyd abscheidet, und dass dies auf den im grossen Ueberschuss vorhandenen Essigester verseifend wirkt²⁾. Es wird daher in der ätherischen Lösung sich nur Zimmtsäureester vorfinden können. Wenn dagegen in unserem Falle sich im Reactionsproduct eine Oxyssäure auffinden lässt, so kann das verschiedene Gründe haben, deren wahrscheinlichster nach unserer Meinung folgender ist. Die Säure $C_6H_5.CH(OH).CH(OC_6H_5).COOH$, die zwei ungleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, dürfte in zwei racemischen Modificationen auftreten:



deren eine die Elemente des Wassers bzw. der Natronlauge in zur Abspaltung begünstigter Form enthält (I), während bei der anderen dies nicht der Fall ist. Aus der Natriumverbindung von I würde sich spontan Natriumhydroxyd abspalten und sich dann der Phenoxyzimmtsäureester bilden, II könnte dann nur unter anderen, erschwerten Bedingungen und unter Umlagerung Phenoxyzimmtsäure geben. In der That führt die Wasserabspaltung über die Acetylverbindung hinweg nicht in glatter Weise zu dieser Säure, und es ist begreiflich, dass wegen des Auftretens der unbegünstigten Form II der Phenoxyzimmtsäureester sich in viel geringerem Betrage bildet als der Zimmt-

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 163 [1892].

²⁾ Bei der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Kresoxyzimmtsäuresynthese wird auch Kresoxyessigester verseift.

säureester bei Claisen. Das in unserem Falle abgespaltene Natriumhydroxyd wirkt auf den anscheinend leichter verseifbaren Hydracrylsäureester. Die Versuche hierüber werden fortgesetzt, zumal die aus einem Gemisch der beiden racemischen Säuren bestehende synthetische α -Methyl- β -phenylhydracrylsäure nach Daïn¹⁾ zwei stereoisomere α -Methylzimmtsäuren liefert.

Durch unsere Untersuchung ist jedenfalls zweifellos festgestellt, dass die Claisen'sche Auffassung vom Mechanismus seiner Synthese hinsichtlich des vorausgesetzten Zwischenproductes vollkommen zu Recht besteht, und dass wohl nur die Ansicht über das weitere Schicksal dieses Letzteren zu modificiren sein möchte²⁾. Der Einwand Michael's ist damit als hinfällig erwiesen.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenoxy-essigester.

Mischt man 36 g trocknen Phenoxyessigester mit 21.2 g Benzaldehyd und fügt 4.6 g Natrium in Drahtform hinzu, so findet nur eine sehr geringe Einwirkung statt, die aber sofort stürmisch wird und am Rückflusskühler durch Eiskühlung gemässigt werden muss, sowie man wasserfreien Aether (50 ccm) hinzufügt. Das Natrium geht bei häufigem Umschütteln bald in Lösung, und der Kolbeninhalt erstarrt über Nacht zu einem dicken, braunen Brei. Man fügt dann die berechnete Menge Eisessig hinzu und unter Umschütteln 60—75 ccm Wasser, wobei zuerst klare Lösung eintritt, aus der sich aber nach einigem Stehen eine beträchtliche Menge α -phenoxyphenylhydracrylsäures Natrium ausscheidet, das die ätherische und wässrige Schicht ganz durchsetzt. Man saugt nach 2 Stunden den Krystallbrei ab und wäscht mit Alkohol und Aether, wobei das Salz schon vollkommen weiss und analysenrein erhalten wird.

Die ätherische Schicht des Filtrats wurde getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Vacuumdestillation unterworfen, deren Vorlauf von 50—150° bei 20 mm Druck die Producte der Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd³⁾, Benzylalkohol, Benzoësäureäthylester und Benzoësäurebenzylester und etwas Phenol enthielt. Die nicht constant übergehende Hauptfraction von 210—230° bei 20 mm

¹⁾ Centralblatt 1898, I, 674.

²⁾ Wir befinden uns dabei in erfreulicher Uebereinstimmung mit Hrn. Geheimrath Claisen, der die Liebenswürdigkeit hatte, dem Einen von uns brieflich zu erklären, dass er sich den hier vorgebrachten Ausführungen durchaus anschliessen könne.

³⁾ Claisen, diese Berichte 20, 648 [1887].

Druck zeigt sich selbst bei wiederholter Destillation nicht als einheitlich, liefert aber bei der Verseifung glatt die gewünschte α -Phenoxyzimmtsäure. Lässt man das unverseifte Oel, dessen Ausbeute im besten Falle ca. 70 pCt. des angewandten Esters (d. i. 33 pCt. der Theorie) betrug, längere Zeit stehen, so scheiden sich schöne, derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 48.5° aus, die aus α -phenoxyzimmtsäurem Aethyl bestehen, wie der Vergleich mit dem aus der Säure hergestellten Ester zeigte. Bei der Verseifung des Esters mit kaltem, alkoholischem Kali entsteht die reine, bei 181° schmelzende α -Phenoxyzimmtsäure. Aus 18 g des von 210 — 230° im Vacuum siedenden Oeles wurden 14 g Säure erhalten. Der nach der gewöhnlichen Methode aus Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erhaltene Ester siedet unter 16 mm Druck constant bei 212 — 213° und erstarrt nach kurzem Stehen zu denselben rhombischen Krystallen vom Schmp. 48.5° wie oben¹⁾.

Für die Phenoxyzimmtsäure ist im Gegensatz zu der zugehörigen Milchsäure bemerkenswerth, dass sie in Benzol in der Kälte sehr schwer löslich ist, nämlich zu 0.5 pCt. Das Anilinsalz der Säure, erhalten durch Versetzen einer ätherischen Lösung derselben mit Anilin und etwas Gasolin, bildet schöne weisse Nadeln vom Schmp. 135 — 136° , schwer löslich in Wasser, Benzol und Petroläther.

0.2186 g Subst.: 8.4 ccm N (20° , 762 mm).

$C_{21}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.24. Gef. N 4.40.

Das oben erwähnte, bei der Condensation sich ausscheidende Natriumsalz des α -Phenoxy- β -phenyl-hydracrylsäure besitzt die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COO Na + 5 H_2O$ (s. u.). Es löst sich leicht in heissem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten kaum daraus wieder ab; starke Natronlauge dagegen fällt es wieder. Auch in Alkohol und Aether ist dies wasserhaltige Salz unlöslich. Versucht man, das Salz wasserfrei zu erhalten, indem man die freie Säure mit Natriumäthylatlösung versetzt, so bleibt die Lösung klar, auch auf Zusatz von Aether. Beim Erhitzen wird leicht das Krystallwasser abgegeben und das Salz, dessen Zersetzungspunkt bei ca. 340° liegt, zerfällt dabei in Benzaldehyd und Phenoxy-essigsäure. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid einen gelben, mit Bleiacetat und Mercuronitrat einen weissen und mit Kupferacetat einen hellgrünen Niederschlag. Durch Essigsäure nicht, wohl aber durch Mineralsäure wird die α -Phenoxy- β -phenylhydracrylsäure in Freiheit gesetzt, wobei sie ölig ausfällt. Trocknet man die ätherische Lösung scharf, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des

¹⁾ Vandeveldde beschreibt ihn als eine syrupartige Flüssigkeit. Centralbl. 1899, II, 92.

Aethers ein dickes, zähes, farbloses Oel, das beim längeren Aufbewahren farblose Krystalle ausscheidet, die bei 93—94° schmelzen. Das Oel lieferte noch nicht ganz scharf stimmende Analysenzahlen:

0.1348 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.77, H 5.42.

Gef. • 68.99, • 5.62.

Bessere wurden bei der krystallisirten Säure erhalten:

0.1524 g Sbst.: 0.3876 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

Gef. C 69.4, H 5.1.

Leichter bringt man die ölige Säure zum Erstarren, wenn man sie mit dem gleichen Volumen Benzol mischt, worin sie sehr löslich ist, und dann das gleiche Volumen Ligroin hinzufügt. Nach dem Impfen und Reiben mit dem Glasstab erhält man rasch weisse Krystalle, die aber häufig den Schmp. 93° noch nicht erreichen. Die Säure ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, auch in kaltem Wasser beträchtlich, zeigt aber beim Verdunsten des Lösungsmittels grosse Neigung zur Ueberschmelzung. Erbitzt man die Säure über 125°, so zersetzt sie sich unter Kohlensäure- und Wasser-Abgabe, beim Kochen mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure ist sie aber sehr beständig.

Kochen mit Acetylchlorid am Rückflusskühler führt sie nach einigen Stunden in die Acetylverbindung über, die nach Zusatz von Wasser sich in schönen weissen Krystalschuppen vom Schmp. 149° abscheidet und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol glänzende, breite Nadeln bildet. Erhitzt man diese mit Essigsäureanhydrid, so erhält man nach dem Eingiessen in Wasser weisse, glänzende Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei 181° schmelzen, also Phenoxyzimmtsäure sind. Ob daneben noch eine leichter lösliche stereoisomere Säure (vergl. Daïn, loc. cit.) entsteht, ist einstweilen noch nicht ermittelt. Glatt verläuft indessen die Wasserabspaltung durchaus nicht.

Versetzt man eine Benzol- oder Aether-Lösung der Hydracrylsäure mit Anilin, so fällt nach kurzer Zeit das Anilinsalz aus, das, aus heissem Benzol umkrystallisirt, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 162° bildet. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Benzol (0.06 g in 100), leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

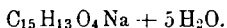
0.1457 g Sbst.: 5.1 ccm N (20°, 761 mm).

C₂₁H₂₁O₄N. Ber. N 4.00. Gef. N 4.06.

Die Analyse des oben beschriebenen Natriumsalzes gab folgende Zahlen:

H₂O-Bestimmung (Trocknen bei 105°) und Na-Bestimmung.

I. 0.1528 g Sbst.: 0.0371 g H₂O. — II. 0.2824 g Sbst.: 0.0688 g H₂O. —
 III. 0.1628 g Sbst.: 0.0308 g Na₂SO₄. — IV. 0.2044 g Sbst.: 0.0392 g Na₂SO₄.
 V. 0.2534 g Sbst.: 0.0618 g H₂O und 0.0186 g Na₂SO₄.



Ber. H₂O 24.32,

Na 6.22.

Gef. > I. 24.28, II. 24.36, V. 24.38, > III. 6.10, IV. 6.22, V. 6.22.

Die weitere Untersuchung der Säure wird vorbehalten.

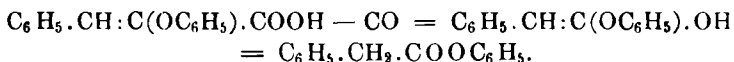
Rostock, im April 1905.

338. R. Stoermer und Th. Biesenbach: Kohlensäure- und Kohlenoxyd-Spaltung der α -Phenoxy-zimmtsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. Mai 1905.)

Das bei vorsichtiger Destillation der α -Phenoxyzimmtsäure entstehende ω -Phenoxystyrol ist bereits ganz kurz von R. Stoermer und O. Kippe¹⁾ beschrieben worden. Wir haben diesen Körper, der zugleich ein Phenoläther und ein Styrol ist, noch etwas genauer untersucht und ihn und sein Homologes, das ω -*p*-Kresoxystyrol, C₆H₅.CH:CH.O.C₆H₄.CH₃, in etwas grösseren Mengen dargestellt. Dabei haben wir, zuerst bei letzterer Verbindung, dann auch bei der ersteren. Beobachtungen gemacht, die bisher bei Zimmtsäuren von diesem Typus noch nicht wahrgenommen sind, nämlich, dass in nicht unbeträchtlicher Menge neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd abgespalten wird. Die dabei entstehenden Verbindungen lagern sich um:



Die entstehenden Ester der Phenylelessigsäure lassen sich nun nicht von den daneben entstandenen Styrolen trennen, da ihre Siedepunkte mit denen der Phenoxystryrole fast genau zusammenfallen; indessen lässt sich aus der Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds die Menge des Esters berechnen, und diese stimmt, an den Verseifungsproducten gemessen, mit der des Kohlenoxyds fast genau überein.

Bei der Kresoxyzimmtsäure führt die Kohlenoxydspaltung zu theilweise anderen Producten; auch hier lässt sich zwar die Bildung eines Esters der Phenylelessigsäure nachweisen, daneben wird aber ein krystallisirter, sich aus dem Kresoxystyrol ausscheidender, damit iso-

¹⁾ Diese Berichte 36, 4010 Anm. [1903].