

441. Arthur Michael: Zur Frage über den Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäureestersynthese.

(Eingegangen am 8. Juli 1905.)

Zur Erklärung der Reaction nahm Claisen¹⁾ an, dass der Zimmtsäureester entweder direct gebildet wird oder dass zunächst Natrium-Phenylmilchsäureester entsteht und beim Destilliren des in Freiheit gesetzten Esters sich Zimmtsäureester und Wasser bilden. Erstere Ansicht hielt Claisen für wenig wahrscheinlich, da das gleichzeitig entstehende Alkali den Zimmtsäureester verseifen sollte.

Gelegentlich einer Untersuchung über das Verhalten von A^{23} -Estern gegen Natrium unterzog ich²⁾ die Annahme der Wasserabspaltung bei der Destillation einer Prüfung, wobei es sich ergab, dass der Zimmtsäureester, nach der Behandlung des Reactionsproductes mit Säure, schon im nicht destillirten Rohproduct vorhanden ist. Indem ich der dritten Ansicht von Claisen, daher »dass zunächst der Natriumessigester entsteht, der mit dem Carbonyl des Aldehyds sofort reagirt«³⁾, zustimmte, gab ich weiter an, »die Frage, ob das entstandene natriumhaltige Product diese Verbindung darstellt, ist wohl einer experimentellen Beantwortung zugänglich; es ist aber sicher, dass das Product selbst in diesem Falle durch Zusammenbringen mit viel Wasser in Zimmtsäureester und Aetznatron zerfallen würde«.

Stoermer und Kippe⁴⁾ haben die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Phenoxyessigester untersucht; neben Phenoxyzimmtsäureester erhielten sie das Natriumsalz der α -Phenoxy- β -hydroxyhydrozimmtsäure. Aus diesem Resultat wird geschlossen, dass bei der Claisen'schen Synthese Aetznatron schon während der Condensation abgespalten wird, und dass mein Einwand hinfällig ist. Dass Hydroxyderivate bei den Perkin'schen und ähnlichen Synthesen entstehen können, ist eine seit längerer Zeit bekannte Thatsache, aber aus diesem Verhältniss oder aus der Bildung des oben erwähnten Natriumsalzes zu schliessen, dass bei der Claisen'schen Zimmtsäureestersynthese eine Aetznatronabspaltung schon während der Condensation stattfindet, ist offenbar unhaltbar. Wie Stoermer und Kippe mir die Ansicht unterschieben konnten, dass bei dieser Reaction Zimmtsäureester direct gebildet wird, ist um so mehr befremdend, als ich seit Jahren stets die Ansicht vertreten habe, dass alle solche Conden-

¹⁾ Diese Berichte 23, 978 [1890].

²⁾ Ebenda 33, 3765 [1900].

³⁾ Michael, ebenda 33, 3768 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 3769 [1900], vergl. Anmerk.

⁵⁾ Diese Berichte 38, 1953 [1905].

sationen eine vorherige Aldolisirung durchlaufen. Von einer Hinfälligkeit meines Einwandes kann nicht die Rede sein, da ich, wie aus den oben citirten Stellen hervorgeht, nur die Claisen'sche Annahme einer bei der Destillation vor sich gehenden Wasserabspaltung beanstandet und die Richtigkeit dieses Einwandes durch Versuche bewiesen habe. Zur Aufklärung der Frage, in welchem Stadium der Reaction die Wasser-, resp. Aetznatron-Abspaltung stattfindet, haben die Versuche von Stoermer und Kippe nichts beigetragen¹⁾.

442. F. v. Lepel: Zur Oxydation des Luftstickstoffes mit Hülfe des elektrischen Flammenbogens.

(Eingegangen am 21. Juni 1905.)

In meiner letzten Notiz über dieses Thema (diese Berichte 37, 13, 3470 [1904]) habe ich die Rotation der Anode und damit die Theilung der Flamme im Hochspannungs-Ofen als vortheilhaft bezeichnet, diese Behauptung durch Zahlen bestätigt und nun noch einen Schritt weiter gethan, indem ich beide Elektroden in entgegengesetztem Sinne rotiren lasse. Ueber die Apparate und Versuche des letzten Winters möchte ich Folgendes mittheilen:

A. Apparate.

I. Die Flamme bildet einen Kegelmantel von verticaler Axenrichtung. Die Anodenspitzen, bisher oxydirte Kupferdrähte, und die Kathoden — z. B. Braunsteinstücke — rotiren (cf. Skizze), weil die kleineren Rädchen R und R_1 auf den entsprechenden rotirenden Rädern r und r_1 der horizontalen, sorgfältig isolirten Antriebswellen mit ihrem ganzen Gewicht aufliegen.

¹⁾ Der z. Th. verschiedene Verlauf ihrer Synthese ist wohl durch eine grössere Beständigkeit des α -Phenoxy- β -hydroxy-hydrozimmtsäureesters gegen Wasserabspaltung und eine leichtere Verseifbarkeit als bei dem β -Hydroxy-hydrozimmtsäureester bedingt. Wenn Stoermer und Kippe (S. 1954) zur Erklärung des Unterschiedes sehr zweifelhafte, stereochemische Speculationen hineinziehen wollen, so sollten sie jedenfalls berücksichtigen, dass die Willconus'sche Annahme, es findet beim Uebergang von gesättigten in ungesättigte Körper eine »cis«-Abspaltung leichter als eine »trans«-Abspaltung statt, unhaltbar ist, da alle bis jetzt angestellten Versuche gerade das entgegengesetzte Verhältniss aufweisen (Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 305).