

$C_8H_{10}ON_4$. Ber. C 53.93, H 5.61, N 31.45.
Gef. » 53.95, » 5.41, » 31.60.

Die wässrig-alkoholische Lösung giebt, mit Silbernitrat und überschüssigem Ammoniak versetzt und aufgekocht, einen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet bei der Analyse nur annähernd auf das Silbersalz stimmenden Silbergehalt ergab.

0.2035 g Sbst.: 0.0738 g Ag.

$C_8H_{10}ON_4$ Ag. Ber. Ag 37.89. Gef. Ag 36.26.

Bei Ausführung der vorstehenden Versuche bin ich von den Herren Dr. A. Busch und Dr. A. Weindel auf das beste unterstützt worden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

533. R. Stoermer und O. Kippe:

Der Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäuresynthese.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

R. Stoermer und Kippe haben vor kurzem¹⁾ gelegentlich der Mittheilung der Phenoxyzimmtsäuresynthese eine Vermuthung über den Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäureestersynthese ausgesprochen, die darauf hinauslief, dass schon während des Verlaufs der Reaction zwischen Benzaldehyd, Essigester und Natrium sich das gesammte Natriumhydroxyd aus dem intermediär anzunehmenden Natrium-phenyl- β -milchsäureester, $C_6H_5 \cdot CH(O Na) \cdot CH_2 \cdot COO C_2H_5$, abspalte. Diese Ansicht ist neuerdings von A. Michael²⁾ auf Grund älterer, bereits vor 5 Jahren von ihm publicirter Anschauungen, bekämpft worden. Michael hatte schon früher³⁾ nachgewiesen, dass Phenyl- β -milchsäureester selbst dabei intermediär nicht entsteht, da nach Behandlung des Reactionsproductes mit Säure der Zimmtsäureester schon im nicht destillirten Rohproduct vorhanden war, und nimmt an, dass das entstandene natriumhaltige Product durch Zusammenbringen mit viel Wasser in Natriumhydroxyd und Zimmtsäureester zerfallen würde, eine Annahme, die nach unserer Meinung offenbar unhaltbar ist, und die wir allein in unserer ersten Mittheilung haben anfechten wollen. Uns erschien ein solcher Zerfall von vornherein wenig wahrscheinlich, denn ein solches Product, $C_6H_5 \cdot CH(O Na) \cdot CH_2 \cdot COO C_2H_5$, könnte durch Wasser wohl nicht anders als hydrolytisch gespalten werden

¹⁾ Diese Berichte 38, 1955 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 2523 [1905].

³⁾ Diese Berichte 33, 3769 [1900].

in Natriumhydroxyd und $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COO C_2H_5$, da, soviel uns bekannt, bisher kaum ein Fall vorliegen dürfte, in welchem ein solches Alkoholat durch blosse Berührung mit Wasser in ein ungesättigtes System übergeht.

Wir erbringen im Folgenden den Beweis, dass die von uns vertretene Annahme, nämlich die Abspaltung von Natriumhydroxyd während des Verlaufs der Condensation, die richtige ist.

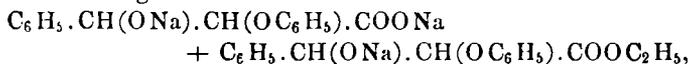
Wenn wir bei der Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd und Phenoxyessigester nach Behandlung des Rohproductes mit Säure und Wasser das Salz einer Oxysäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COONa$, isoliren konnten, so schlossen wir daraus, dass es entstanden sein müsse durch die verseifende Wirkung des während der Condensation theilweise abgelösten Natriumhydrats, und dass auch bei der Claisen'schen Synthese ein ebensolches Zwischenproduct auftreten müsse, nur dass man seiner hier nicht mehr habhaft werden könne, weil die Verhältnisse für die Abspaltung hier günstiger lägen, und dass das frei werdende Aetzalkali den überschüssigen Essigester verseifen dürfte.

Wir haben zur weiteren Bestätigung unserer Meinung beide Synthesen wiederholt ausgeführt und die dabei entstehenden Producte unter sorgfältigem Ausschluss von Wasser von einander getrennt und untersucht. Stellt man die Claisen'sche Synthese genau nach Claisen's Angaben an (wir nahmen das 10-fache der berechneten Menge Essigester), saugt das dabei sich ausscheidende bräunliche Salz nach 3—12-stündigem Stehen unter Ausschluss von Feuchtigkeit ab und wäscht es wiederholt mit wasserfreiem Aether, so enthält das Filtrat nach dem Verdunsten des Aethers und überschüssigen Essigesters neben etwas Vorlauf direct viel reinen Zimmtsäureester, und zwar in derselben Ausbeute, die Claisen bei der Gesamtverarbeitung des Reactionsproductes mit Wasser und Säure erhielt, nämlich mindestens 100 pCt. des angewandten Benzaldehyds (Claisen 100—110 pCt.)¹⁾.

Schon diese Thatsache allein, dass ohne Berücksichtigung des entstandenen Salzniederschlages die Menge des Zimmtsäureesters ebenso gross ist, wie sie nach Claisen's Verfahren überhaupt erreichbar ist, beweist, dass eben in dem Niederschlag keine Natriumverbindung des intermediär anzunehmenden Phenyl- β -milchsäureesters mehr vorliegen kann. In der That besteht das nicht hygroskopische, zurückbleibende Salz durchschnittlich zu fast 80 pCt. aus essigsäurem Natrium neben Harz und zimmtsäurem Natrium, das bei früheren Versuchen offenbar übersehen wurde. Fast genau so verhält es sich bei der Synthese des Phenoxyzimmtsäureesters, nur dass hier die

¹⁾ Diese Berichte 23, 978 [1890].

ätherische Lösung noch Natriumverbindungen gelöst enthält, die durch wasserfreien Petroläther entfernt werden müssen. Danach lässt sich in der Petrolätherlösung auch sofort reiner Phenoxyzimmtsäureester nachweisen, ohne dass das ursprüngliche Reactionsproduct mit Wasser zusammengebracht worden wäre. Das hierbei ausgeschiedene Salz verhält sich insofern etwas anders, als es hygroskopisch ist und weniger Natrium enthält, als man für $C_6H_5 \cdot CH(O Na) \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COONa$ erwartet; sein Natriumgehalt entspricht einem Gemisch oder einer Verbindung von



die aber beim Auflösen in Wasser keine nennenswerthen Mengen von Phenoxyzimmtsäure mehr liefert. Diese Verhältnisse bedürfen aber noch genauerer Untersuchung.

Lässt man metallisches Natrium auf den leicht erhaltlichen, gut kristallisirenden Ester $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ ¹⁾ in absolut-ätherischer Lösung einwirken, so erhält man unter Wasserstoffentwicklung ein weisses Salz, das ganz die Eigenschaften des obigen Gemisches zeigt. Die von dem Salz unter Ausschluss von Feuchtigkeit abgesogene, ätherische Lösung enthält reinen Phenoxyzimmtsäureester.

Aus diesen Thatsachen folgt mit Sicherheit, dass ohne Hinzubringen von Wasser oder Säure schon während des Verlaufs der Condensation und während der Einwirkung des metallischen Natriums auf den α -Phenoxy- β -phenyl- β -milchsäureester Natriumhydroxyd abgespalten wird, das dann sofort auf den betreffenden leichter verseifbaren Ester verseifend einwirkt, genau, wie wir es in der von Michael angefochtenen Mittheilung vorhergesagt haben.

Es liess sich auch voraussehen, dass, wenn bei der Claisen'schen Zimmtsäuresynthese die Menge des Essigesters, der ja theilweise als Verdünnungsmittel dient, verringert würde, auch mehr des entstandenen Zimmtsäureesters der Verseifung anheimfallen würde. Nimmt man nur die berechnete Menge Essigester, so enthält das ausfallende Salz recht beträchtliche Mengen zimmtsauren Natriums, wie der unten mitgetheilte Versuch (V) beweist.

Experimentelles.

Im Folgenden führen wir einige der verschiedenen, von uns angestellten Versuche an.

I. 2.3 g Natrium wurden in 88 g (statt 8.8 g) mit Eis gekühlten, reinsten Essigesters gepresst und allmählich mit 10.6 g destillirtem

¹⁾ Der Ester lässt sich im Vacuum nur theilweise unzersetzt destilliren; die Producte der Zersetzung sind Benzaldehyd und Phenoxyessigester, kein Phenoxyzimmtsäureester.

Benzaldehyd versetzt. Nach dreistündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Salz abgesogen, wiederholt mit wasserfreiem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Erhalten 10.5 g. Die ätherische Lösung lieferte nach dem vorsichtigen Abdestilliren des Aethers und Essigesters bei der Destillation etwas Vorlauf, jedenfalls aus den Producten der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Benzaldehyd bestehend, und dann 10.9 g reinen Zimmtsäureester vom Siedepunkt 260–264°. 10 g des erhaltenen Salzes wurden in Wasser gelöst, wobei sich eine braune Harzmasse ausschied (0.6 g); beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel etwas Zimmtsäure aus (0.9 g = 1.0 g Natriumcinnamat). Die mit Kalilauge wieder versetzte Lösung wurde zur Trockne verdampft und dann mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wobei 5.8 g Essigsäure (= 7.9 g Natriumacetat) vom richtigen Siedepunkt gewonnen wurden. Dabei schieden sich noch geringe Mengen von Zimmtsäure aus. Die Essigsäure wurde in üblicher Weise identificirt (Ester, Kakodylreaction).

Die wässrige Lösung des obigen Salzes (10 g) reagirt schwach alkalisch. Bei Gegenwart von Phenolphthaleïn wurden 4.2 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure verbraucht, entsprechend 0.017 g Natriumhydroxyd. Es sind also nur sehr geringe Mengen von mit Wasser zerfallenden Natriumverbindungen des Benzaldehyds, Benzylalkohols u. s. w. zugegen.

II. Dieselben Mengen wie oben ergaben 10.1 g trocknes Salz und 10.5 g Zimmtsäureester.

III. Dieselben Mengen Natrium, Benzaldehyd und Essigester werden in Reaction gebracht und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Erhalten 10.5 g Salz und 10.4 g Zimmtsäureester. Aus 10 g des Salzes wurden erhalten 1.1 g Zimmtsäure = 1.3 g Natriumcinnamat, 5.5 g Essigsäure = 7.5 g Natriumacetat, 0.6 g unlösliches Harz.

IV. 150 g Essigester (die reichlich 5-fache Menge), 6.9 g Natrium und 31.8 g Benzaldehyd ergaben nach 12-stündigem Stehen 33 g Zimmtsäureester und 31.5 g Salz. Die Menge der in Letzterem enthaltenen Zimmtsäure war nicht grösser als früher, die der Essigsäure ebenso gross.

V. 2.3 g Natriumdraht wurden mit 75 g wasserfreiem Aether übergossen und mit einem Gemisch von 8.8 g Essigester (1 Mol.) und 10.6 g Benzaldehyd in Reaction gebracht. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Salz wie vorher behandelt und ergab nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern 6.1 g Zimmtsäure.

Die Untersuchung der Producte bei der Phenoxyzimmtsäureestersynthese wird später von dem Einen von uns und Hrn. stud. Asser, der dieselben bearbeitet, eingehender mitgetheilt werden.

Wenn wir als Grund für den etwas verschiedenen Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäure- und unserer Phenoxyzimmtsäure-Synthese gewisse stereochemische Gründe anführten, die Michael als »sehr

zweifelhafte Speculationen« bezeichnet, so wollen wir das einstweilen ruhig dahingestellt sein lassen. Es spricht manches für die Richtigkeit dieser Annahme, manches auch, wie wir uns auch ohne den Hinweis Michael's auf seine Arbeiten bewusst sind, dagegen. Wir haben übrigens diese Anschauung ausdrücklich als einen von verschiedenen Gründen bezeichnet, die die Ursache für die leichtere Abspaltung von Natriumhydrat bei der Claisen'schen Synthese sein könnten. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock und Berlin, August 1905.

534. Ludwig Wolff: Ueber das Azin des Acetessigesters.

[Mitarbeitet von H. Kopitzsch.]

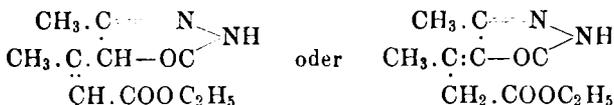
(Eingegangen am 15. August 1905.)

Vor Jahresfrist habe ich gezeigt¹⁾, dass entgegen der früheren Annahme Acetessigester sich mittels Hydrazin in das Azin überführen lässt. Die grosse Reactionsfähigkeit verdankt dieser Körper seiner Neigung, in Methylpyrazolon und Acetessigester zu zerfallen, die dann je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise auf einander einwirken können.

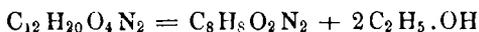
Das Azin wird beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol nach der Gleichung:



in einen Ester (Schmp. 186°) zersetzt, der auch direct aus Methylpyrazolon und Acetessigester gewonnen werden kann. Da nach Knorr's Untersuchungen²⁾ die Pyrazolone sich in Stellung 4 mit Aldehyden und Ketonen unter Abspaltung von Wasser condensiren, so wird man dem Ester die folgende Constitution zusprechen dürfen:



Andererseits verwandelt sich das Azin bei 170° nach der Gleichung:



in ein bei 246° schmelzendes Product, welches auch entsteht, wenn man den Ester zum Schmelzen erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2827 [1904]. ²⁾ Ann. d. Chem. 238, 179.