

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation

Seeligmann, Franz

1906

I. Darstellung des Zimmtsäureallylester

[urn:nbn:de:bsz:31-276090](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276090)

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Zimmtsäureallylester.



Der bei der Darstellung von Zimmtsäureallylester benötigte Allylkohol wurde nach den Angaben von B. Tollens und A. Henninger¹⁾ erhalten. Diese Forscher gewinnen Allylkohol, indem sie Glycerin und Oxalsäure im Sandbade erhitzen; dabei geht — wie sie beschreiben — die zuerst von Berthelot, wie Lorin beobachtete Reaktion vor sich: es entweicht Kohlensäure in Strömen und das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer hält sich lange Zeit unterhalb 130°. Bei dem hierauf erfolgenden langsamen Steigen des Thermometers wird die Gasentwicklung langsamer und hört zuweilen fast ganz auf. Bei ca. 195° geht dann das den Allylkohol enthaltende Gemisch über.

Diese Arbeitsmethode lässt sich vorteilhaft dahin abändern, dass man anstatt im Fraktionskolben den ganzen Prozess auszuführen, die Bildung des Monoformins in einem offenen Gefäss vor sich gehen lässt. Durch diese Aenderung umgeht man das unangenehme Schäumen der Flüssigkeit, welche durch die stürmische Kohlensäure- und Wasserentwicklung verursacht wird. Sonst verfuhr ich bei der Darstellung des Allylkohols genau nach den Angaben oben erwähnter Forscher.

Es war nicht ratsam, bei der Darstellung des Zimmtsäureallylesters den Weg einzuschlagen, den Weger²⁾ bei der Gewinnung des Zimmtsäuremethyl- und äthylesters gewählt hat. Dieser leitet in eine Lösung der Säure in der

¹⁾ Ann 156, 135 (1870). 167, 223 (1873).

²⁾ Ber. 11. 1220.

doppelten oder dreifachen Menge des entsprechenden Alkohols gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Das Gemisch, das sich dabei stark erwärmt, überlässt er 1—2 Stunden sich selbst, scheidet dann den Ester mit Kochsalzlösung ab und rektifiziert ihn nach dem Waschen mit Wasser.

Da aber bei der Darstellung des bislang noch unbekanntem Allylesters eine Salzsäureaddition an die ungesättigte Bindung des Alkoholrestes nicht ausgeschlossen ist, so habe ich, um eine Verunreinigung durch chlorierte Produkte zu vermeiden, statt mit Salzsäure mit Schwefelsäure esterifiziert. Diese Methode hat den einzigen Nachteil, dass man nur sehr reinen Allylalkohol verarbeiten kann, weil sonst durch die Schwefelsäure Braunfärbung und Zersetzung unvermeidlich sind. Eine Mischung von 750 gr. Allylalkohol und 150 gr. konzentrierter Schwefelsäure wurden mit 500 gr. Zimmtsäure versetzt und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur — besser bei 40° C — sich selbst überlassen. Die Mischung von Allylalkohol und Schwefelsäure muss in der Weise geschehen, dass die letztere tropfenweise, am besten mit einer Pipette unter fortwährendem Schütteln des Alkohols zu diesem gebracht wird, da sonst Braunfärbung durch Verkohlung eintritt. Ich will hier erwähnen, dass der Allylalkohol, den ich von Kahlbaum bezogen oder selbst hergestellt hatte, bei einiger Vorsicht während dieser Operation stets klar blieb, indessen bei einem aus anderer Quelle erhaltenen Produkt ebenso regelmässig eine Schwarzfärbung, trotz aller Vorsicht, nicht zu verhüten war.

Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und hierauf durch Wasser der Ester zur Abscheidung gebracht.

Entweder kann man nun den überschüssigen Allylalkohol durch einen sehr schwachen Dampfstrom abtreiben und zur Entfernung der Zimmtsäure das durch Aether verdünnte Gemisch mit Natriumcarbonat schütteln, oder man behandelt, um den teuren Alkohol nicht zu verlieren, das Rohprodukt mit

konzentrierter Kochsalzlösung. Dadurch wird nur die Schwefelsäure abgestumpft, und der gebildete Ester bleibt neben der unveränderten Zimmtsäure im Alkohol gelöst. Die dabei frei werdenden Salzsäuremengen sind allzu gering, als dass eine Anlagerung an die ungesättigte Bindung des Allylkohols zu befürchten wäre. Nach dem Trennen und Trocknen wird das Rohprodukt einer Destillation auf dem Wasserbad unterworfen. Ist der Allylkohol überdestilliert, so nimmt man das ganze Reaktionsprodukt in Aether auf. Die aetherische Lösung wird nach Entfernung der Zimmtsäure durch Sodaauslösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt der rohe Ester zurück und kann direkt im Vakuum fraktioniert werden. Unter 15 mm Druck geht der Ester bei 150—152° über. Bei wiederholter Destillation erhält man eine fast farblose Flüssigkeit von sehr starkem Lichtbrechungsvermögen und von anfangs esterartigem, süßlichem, nach längerem Einatmen aber unangenehmem Geruch.

A n a l y s e:

0,2196 gr Substanz gaben
0,6159 gr Kohlensäure und
0,1290 gr Wasser

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{12}O_2$:	
76,59 % C	76,49 % C
6,40 % H	6,50 % H.

Während der Verbrennung polymerisiert der Ester und verdickt sich im Schiffchen.

Bei der Erwärmung des Esters im Oelbad unter gewöhnlichem Luftdruck verliert derselbe nach und nach seine wasserhelle Farbe, um immer mehr in ein bernsteinartiges Gelb überzugehen; dabei verdickt sich der Ester ohne Dämpfentwicklung.