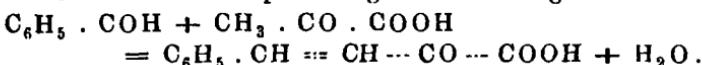


460. L. Claisen und A. Claparède: Ueber eine neue
Bildungsweise der Cinnamylameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. November.)

Die Cinnamylameisensäure $C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot CO \cdot COOH$, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Antweiler¹⁾ aus Cinnamylcyanid erhielt, lässt sich, wie wir neuerdings gefunden haben, sehr leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Brenztraubensäure darstellen. Der Vorgang ist leicht verständlich und entspricht folgender Gleichung:



Um die Säure auf diesem Wege darzustellen, sättigt man das Gemisch (1 Molekül Benzaldehyd auf 1 Molekül Brenztraubensäure enthaltend) unter starker Abkühlung mit Salzsäuregas und lässt es einige Tage gut verstopt stehen. Das schliesslich sehr dickflüssige und bräunlich gefärbte Produkt wird mit Eiswasser übergossen und die Säure durch vorsichtiges Zufügen von Natriumcarbonat in Lösung gebracht. Die anfangs ziemlich klare Lösung trübt sich nach langerem Stehen, indem sich ein gelblicher, gelatinöser, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslicher Niederschlag abscheidet. Die hiervon abfiltrirte Salzlösung wird zunächst, zur Entfernung etwa noch gelösten Benzaldehyds, mit Aether ausgeschüttet; darauf versetzt man mit Salzsäure, wobei sich die Säure theilweise als hellgelbes Oel am Boden abscheidet. Man nimmt sie mit Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und lässt sie verdunsten; es hinterbleibt ein dickes, stark sauer reagirendes Oel, das im Exsiccator allmäthlich zu einer hellgelblichen, gummiartigen und in Wasser wenig löslichen Masse eintrocknet. Dieselben unerquicklichen Eigenschaften zeigt, wie wir früher angaben, auch die Cinnamylameisensäure.

Da die Säure an sich wenig Interesse bietet, haben wir sie nicht näher untersucht und uns damit begnägt, durch Analyse des Silbersalzes ihre Zusammensetzung festzustellen. Die Salze sind, mit Ausnahme der Alkalien, fast alle in Wasser schwer oder unlöslich; selbst Calcium- und Baryumchlorid bewirken in einer Lösung des Ammoniaksalzes weisse, erst in der Siedhitze allmäthlich sich lösende Niederschläge; Bleiacetat giebt eine weisse, Kupfersulfat eine blaugrüne, Eisenchlorid eine hellbräunlichgelbliche Fällung; nur mit Quecksilberchlorid entsteht kein Niederschlag. Auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Ammoniaksalzes fällt ein gelblich weisses, selbst

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2128.

in siedendem Wasser schwer lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt mit dem des cinnamylameisensauren Silbers übereinstimmte:

| | Berechnet | Gefunden |
|----------------|-----------|----------|
| $C_{10}H_7O_3$ | 61.84 | — pCt. |
| Ag | 38.16 | 38.23. - |

Im Allgemeinen scheint die Säure wenig beständig zu sein. Die Lösungen der Alkalisalze trüben sich schon in der Kälte bei längerem Stehen und lassen deutlich den Geruch nach Benzaldehyd hervortreten. Schon früher erwähnten wir, dass bei der Darstellung der Cinnamylameisensäure, speciell beim Erwärmen des Amids mit verdünnten Alkalien stets ein Geruch nach aromatischen Aldehyden sich bemerkbar mache, den wir damals einem partiellen Zerfallen der Salze in Zimmtaldehyd und Alkalicarbonat zuschrieben, der aber tatsächlich wohl nur durch eine theilweise Spaltung der Säure in Bittermandelöl und Brenztraubensäure bedingt war.

481. L. Claisen: Zur Kenntniss des Benzoylbromids.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. November.)

Bezüglich des Benzoylbromids liegen nur wenige Angaben vor. Nach Liebig und Wöhler¹) entsteht es als weiche, bräunliche, leicht schmelzbare, blätterig krystallinische Masse beim Vermischen von Brom und Benzaldehyd. Später erhielt es Paternò²) zugleich mit Benzaldehyd und Aethyl- und Benzylbromid bei der Einwirkung von Brom auf Aethylbenzyläther; nach seiner Beschreibung ist es eine weisse, blätterige Krystallmasse, die bei 80° schmilzt und bei 220—250° unter partieller Zersetzung siedet. Auch durch Destillation von Chlorbenzoyl über Bromkalium soll sich, wie manche Lehrbücher angeben, das Bromid darstellen lassen.

Keine einzige dieser Angaben ist richtig. Beim Destilliren von Benzoylchlorid über Bromkalium bildet sich keine Spur des Bromids; in dem Destillat ist, wie man sich durch Siedepunkts- und Halogenbestimmung leicht überzeugen kann, nur unverändertes Benzoylchlorid enthalten. Als ebenso unrichtig erweisen sich auch die von Liebig und Wöhler und von Paternò gemachten Angaben, wenigstens bezüglich der Zusammensetzung des von ihnen erhaltenen Produktes; dasselbe ist gar kein Benzoylbromid, sondern eine Doppelverbindung von diesem mit Benzaldehyd, die, wie ich im Folgenden zeigen werde,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 8, 266.

²⁾ Gazz. chim. ital. I, 586.