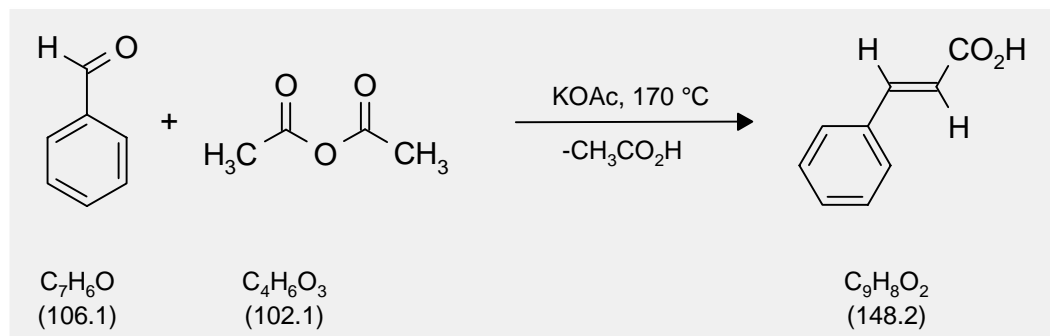


5.4 Reaktion von Benzaldehyd mit Acetanhydrid zu Zimtsäure (Perkin-Reaktion)



Arbeitsmethoden: Destillation im Wasserstrahlvakuum, Umkristallisation

Chemikalien

Benzaldehyd: R 22; S 24; Sdp 66°C / 18 hPa, d = 1.049; $n_D^{20} = 1.5450$.

Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid): R: 10-20/22-34; S: 26-36/37/39-45; Sdp. 140 °C; d = 1.08; $n_D^{20} = 1.3903$; Dampfdruck bei 20 °C: 5 hPa; Flammpunkt 40 °C; Explosionsgrenze 2-10.2 Vol %.

Kaliumacetat: R: -; S -; Schmp. 292 °C.

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, d = 0.74; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, d = 0.74; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten! Versuchsdurchführung im Abzug.

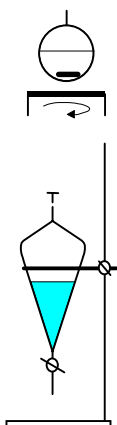
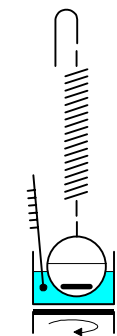
In einem 50 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler als Luftkühler (ohne Wasserkühlung!) und Trockenrohr werden 7.6 ml (7.95 g, 75 mmol) Benzaldehyd, 9.3 ml (12.8 g, 125 mmol) Acetanhydrid und 5.5 g wasserfreies, gepulvertes Kaliumacetat vorgelegt.

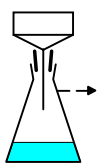
In einem Ölbad wird nun 1 h auf 160 °C Badtemperatur, anschließend 2 h auf 170 - 180 °C Badtemperatur erhitzt (Abzug!).

Isolierung und Reinigung

Die noch heiße, flüssige Reaktionsmischung wird nun in einen 250 ml Rundkolben NS 29 unter Rühren mit einem starken Magnetrührstab in 25 ml Wasser eingegossen. Man versetzt jetzt mit 0.2 ml alkoholischer Methylrotlösung und gibt 2 N Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion (Indikatorumschlag nach gelb!) zu. (Ungefäher Verbrauch: 125 ml 2 N NaOH.)

Die wässrige Lösung wird in einem 500 ml-Scheidetrichter mit 50 ml tert-Butylmethylether intensiv ausgeschüttelt ($\rightarrow E_1$), die wässrige Phase gibt man wieder in den 250 ml Rundkolben zurück. Zur Entfernung von im Wasser gelösten Ether wird der Kolben unter magnetischem Rühren über einen Vorstoß NS 29 direkt an der Vakuumleitung evakuiert.

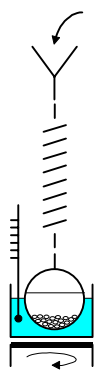




Zur Freisetzung der *trans*-Zimtsäure aus ihrem Natriumsalz gibt man unter Umschwenken konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion (Merck-Indikatorpapier) zu. (Verbrauch ca. 25 ml).

Man stellt zur Vervollständigung der Abscheidung noch 30 min in ein Eisbad und saugt über einen Büchnertrichter ab. Abpressen des Produkts mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel, nachwaschen mit 10 ml kaltem Wasser (\rightarrow E₂). Durch Durchsaugen von Luft (15 min) wird der Niederschlag weitgehend getrocknet, man überführt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet - über Nacht - im Exsikkator.

Ausbeute **Rohprodukt**: 7.0 - 7.9 g (63 - 72 %), Schmp. 129 - 131 °C;



Zur Reinigung wird in einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler in siedendem Ethanol (soviel als nötig, Zugabe durch den Rückflusskühler, etwa 10 ml) gelöst, dann gibt man unter Umschwenken heißes destilliertes Wasser mit der Tropfpipette solange zu, bis sich die Lösung trübt und die Kristallisation beginnt (ca. 1.5-2 ml). Zur vollständigen Kristallisation lässt man verschlossen noch 1 h im Eisbad stehen und saugt über einen Büchnertrichter ab (\rightarrow E₃), Niederschlag wie oben fest andrücken und an der Wasserstrahlpumpe lufttrocknen. In einer tarierten Porzellanschale wird im Exsikkator getrocknet.

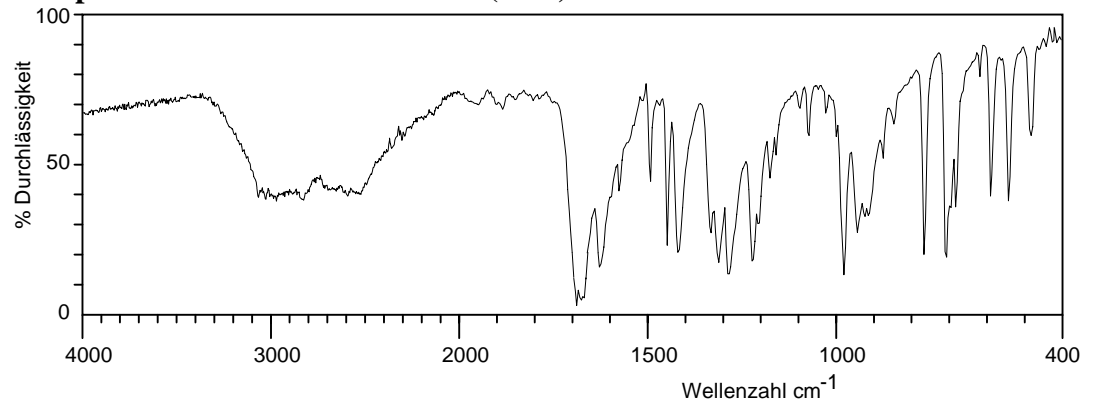
Ausbeute **Reinprodukt**: 6.2 - 7.0 g (57 - 63%), Schmp. 134 - 136 °C.

Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

E₁: Die organische Phase enthält nicht umgesetzten Benzaldehyd. Sie wird deshalb in den halogenfreien organischen Sonderabfall **A₂** gegeben.

E₂: Die wässrigen Phasen können in das Abwasser gegeben werden.

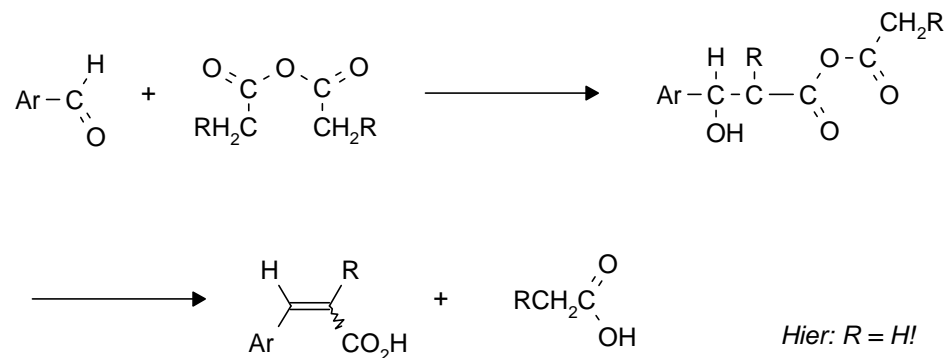
E₃: Die wässrige ethanolische Mutterlauge wird in den wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

IR-Spektrum von *trans*-Zimtsäure (KBr)

Valenzschwingungen: O-H (COOH): 2500 - 3200; C=O (COOH): 1660, 1670; C=C: 1610 cm^{-1} .

Ergebnis und Schlussfolgerung

- Bei der sogenannten Perkin-Reaktion werden aus aromatischen Aldehyden mit Carbonsäureanhydriden α,β -ungesättigte Carbonsäuren gebildet. Diese Methode ist also auf die Darstellung α -substituierter und kernsubstituierter Zimtsäuren beschränkt, allerdings können auch heterocyclische aromatische Aldehyde, z.B. Furfurol, eingesetzt werden:



Trotz der Einschränkungen ist diese Synthese wegen der preiswerten Edukte interessant.