

Synthese von Zimtsäure nach Knoevenagel-Doebner-Verley

([140-10-3], trans-3-Phenylacrylsäure, (E)-3-Phenylpropensäure)

Zimtsäure ist ein interessantes Ausgangsprodukt für verschiedene Riechstoffe und ein "klassisches" Beispiel für eine Kondensationsreaktion einer Carbonylverbindung (Aldehyd) mit einer C-H-Aciden Komponente zu einer ungesättigten Verbindung. Hier wurden bereits zwei Varianten davon vorgestellt - einmal als Claisen-Kondensation mit Ethylacetat, einmal als Knoevenagel-Doebner Kondensation mit Malonsäure. Eine andere Variante ist die Perkin-Reaktion mit Essigsäureanhydrid.

Die Knoevenagel-Doebner Kondensation mit Malonsäure liefert grundsätzlich sehr gute Ausbeuten, das wesentlichste Hemmnis für den Hobbychemiker ist jedoch die Verwendung von Piperidin als basischer Katalysator - Piperidin ist als Precursor eine kontrollierte Substanz (Kat. 2 GÜG) und nicht ohne weiteres erhältlich. Ohne Piperidin sinken die Ausbeuten jedoch drastisch. Eine schöne Alternative ist dabei die Verley-Doebner Variante - dabei wird ebenfalls in Pyridin als basischem Lösungsmittel gearbeitet, als Katalysator kommt jedoch α -Alanin zum Einsatz. Auf youtube findet man diese Synthese auch bei NileRed sehr schön dokumentiert - ich bin nach seiner Vorschrift vorgegangen und konnte die Ergebnisse sehr gut reproduzieren.

Geräte:

250 ml Kolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer mit Heizbad, div. Bechergläser, Saugnutsche, Exsikkator

Chemikalien:

Benzaldehyd (Xi)



Malonsäure (C, Xi)



Pyridin (F, Xi)



Salzsäure (C, Xi)



Beta-Alanin



Durchführung:

In einem 250 ml Rundkolben wurden 50 ml Pyridin vorgelegt und darin 10 ml (0,098 mol) Benzaldehyd, 25 g (0,240 mol) Malonsäure und 2 g (0,022 mol) α -Alanin aufgelöst. Nun wurde ca. 90 Minuten unter kräftigem Rühren am Rückfluss gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr erkennbar war. Nach dem Auskühlen wurde die Reaktionsmischung in ein 400 ml Becherglas auf ca. 100 ml Wasser in dem einige Eiswürfel waren gegossen und 150 ml halbkonzentrierte Salzsäure (6 mol/l) hinzugegeben wodurch die rohe Zimtsäure ausgefällt wurde.

Das Rohprodukt wurde abgenutscht, mit etwas Wasser nachgewaschen und zur Umkristallisation in einem 2-liter Becherglas in ca. 1000 ml Wasser suspendiert. Das Becherglas wurde mit einem Uhrglas lose abgedeckt (wichtig - Zimtsäure ist wasserdampflich!), es wurde aufgeköcht und so lange weiteres Wasser zugegeben bis sich alles aufgelöst hatte. Insgesamt wurden dafür ca. 1500 ml Wasser benötigt. Der Großteil ging dabei recht rasch in Lösung, kleinere Klümpchen brauchten teils etwas länger - im Sinne einer guten Ausbeute ist es hier besser etwas Geduld zu haben statt rasch mehr Wasser zuzusetzen. Beim Auskühlen fiel die Zimtsäure in schönen glänzenden Nadeln bzw Flocken aus. Die ausgefallene Zimtsäure wurde wieder abgenutscht, gut trocken gesaugt und einen Tag an der Luft und 2 Tage im Exsikkator über Silica Gel getrocknet.

Ausbeute: 12,2 g (84,0 % d.Th.)

Schmelzpunkt: 133-135 °C (lit: 135 - 136 °C)

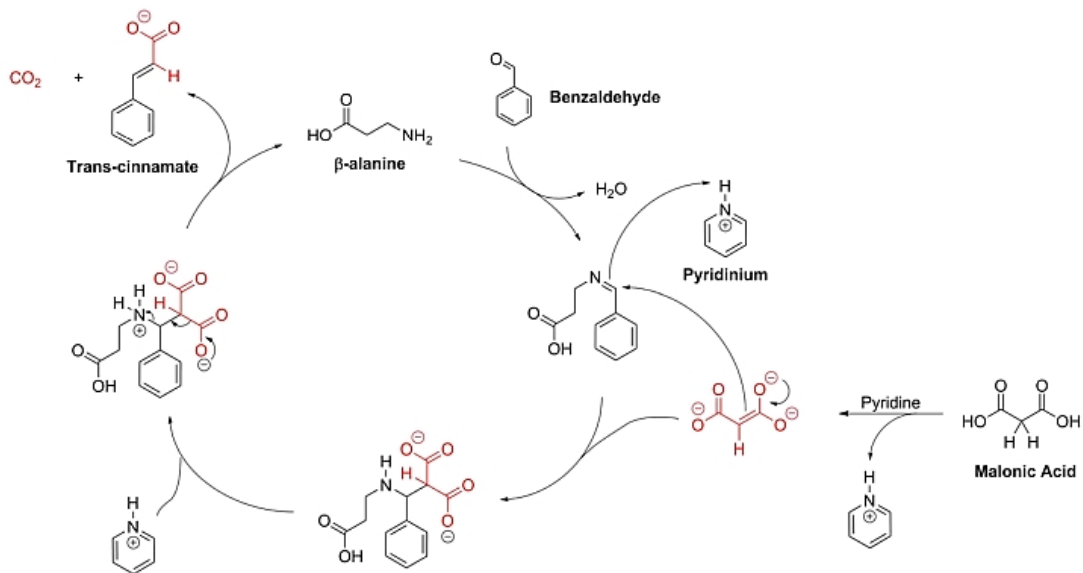
Entsorgung:

Alle Abfälle kommen in den organischen, halogenfreien Abfall.

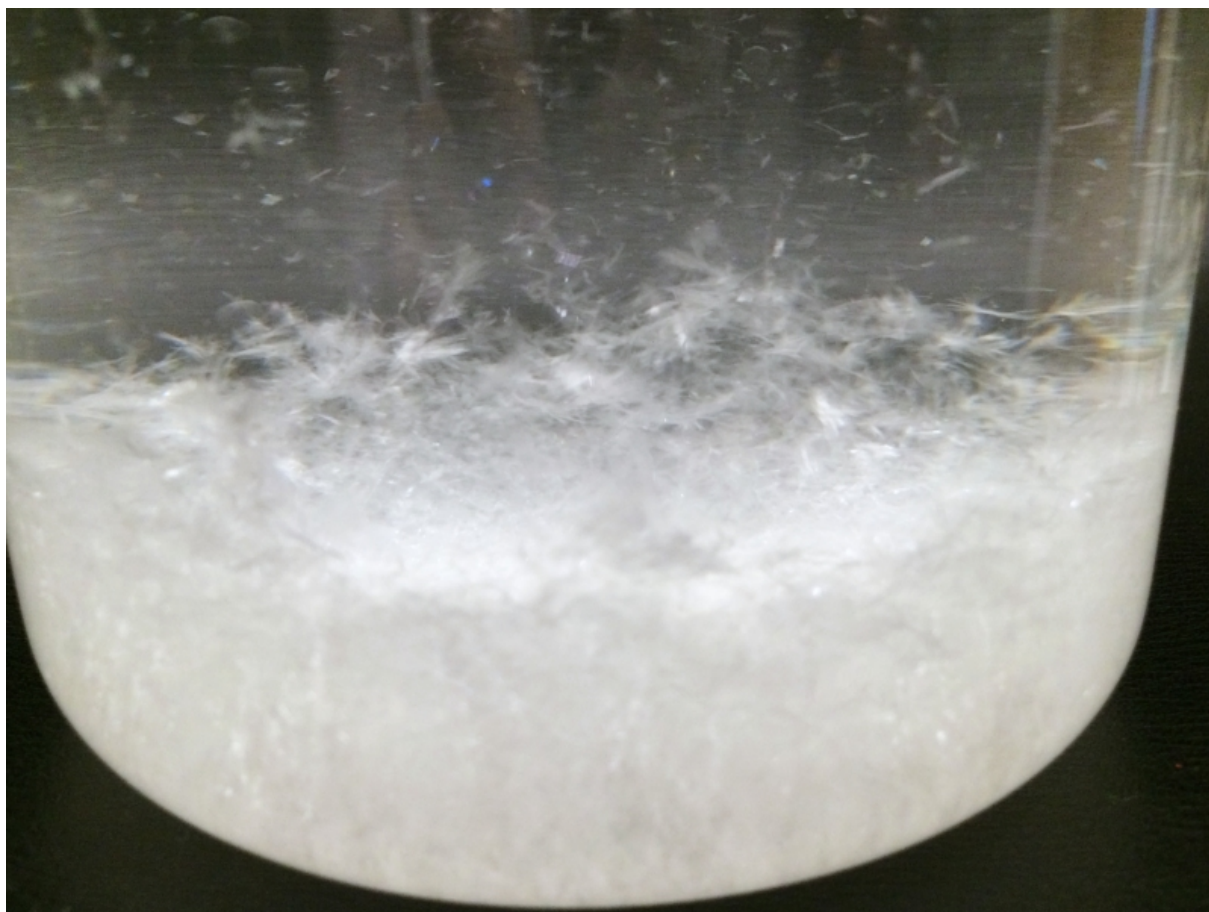
Erklärung:

α -Alanin reagiert mit dem Benzaldehyd zu einer Imin-Base. Diese kondensiert mit der Malonsäure die durch das basische Lösungsmittel Pyridin deprotoniert wurde unter Abspaltung von CO_2 zur Zimtsäure.

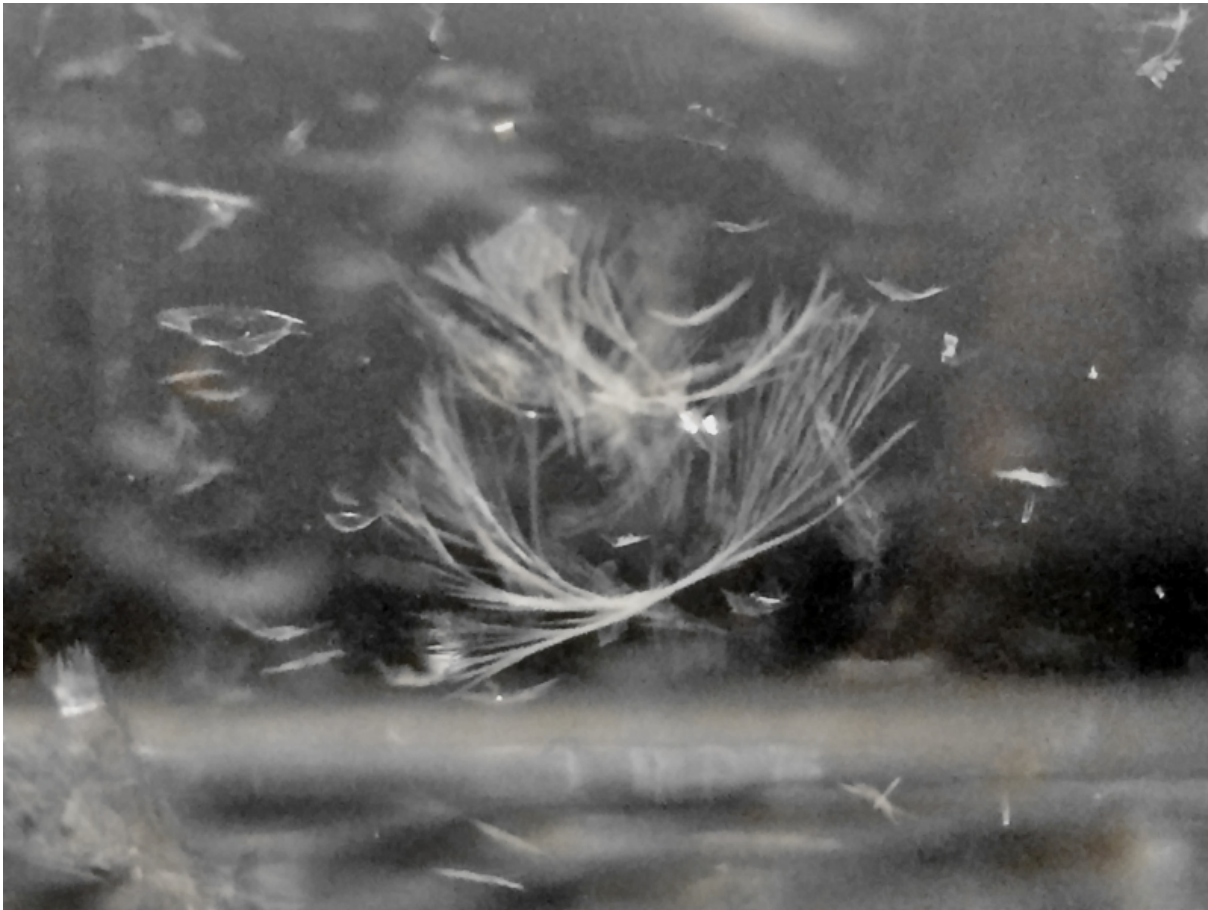
Nilered hat in seinem Video folgende, sehr gute (grafische) Erklärung des katalytischen Zyklus:



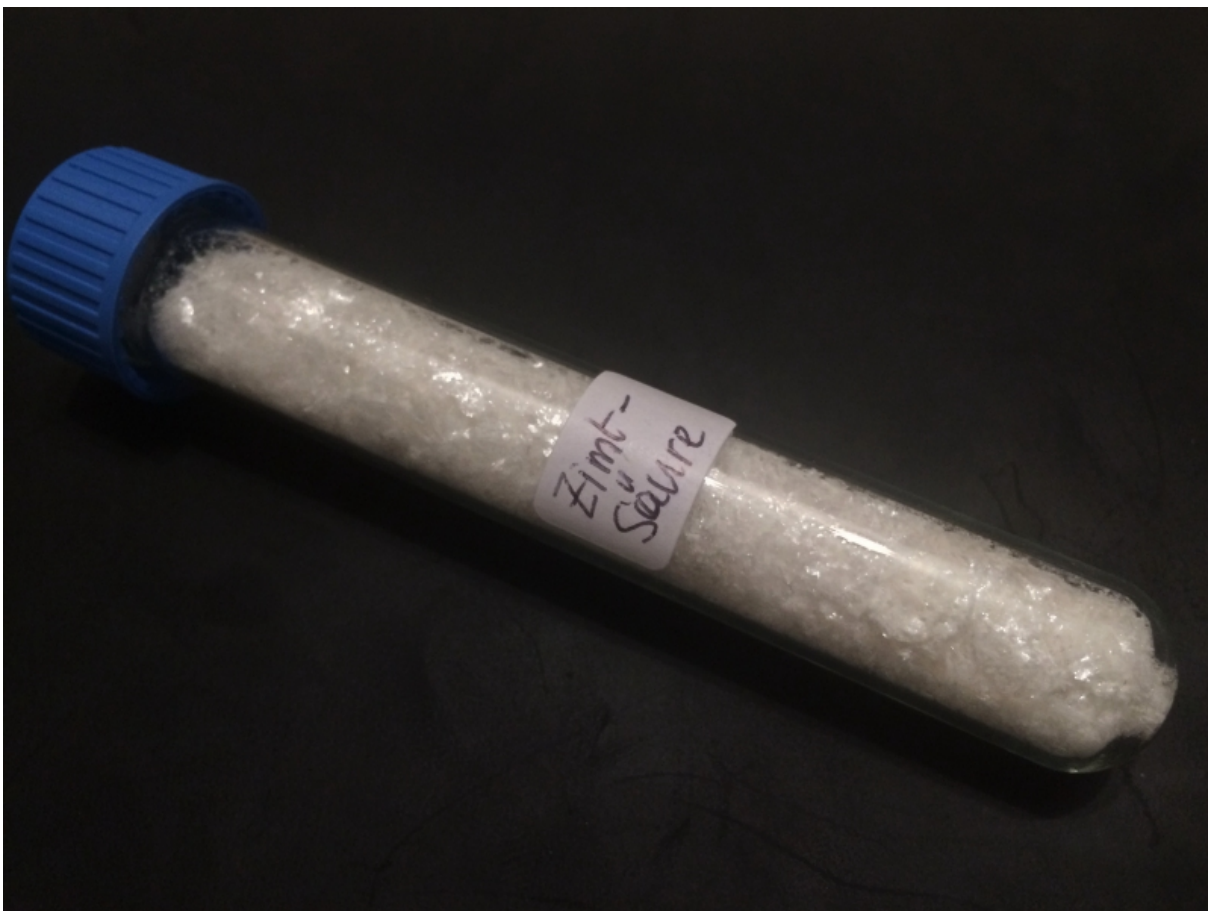
Bilder:



Umkristallisation der Zimtsäure: im Becherglas schneit es Zimtsäure



Detail der Umkristallisation: ein hübsches Kristallbündel hat sich an der Becherglas-Wand gebildet



Ein Teil des fertigen Produkts als Referenzprobe abgefüllt (der Rest wurde weiter verarbeitet)

Literatur:

Kolb, K. E., Field, K. W., & Schatz, P. F. (1990). A One-Step Synthesis of Cinnamic Acids Using Malonic Acid: The Verley-Doebner Modification of the Knoevenagel Condensation. *J. Chem. Educ.*, 1990, 67 (12), p A304