

### 179. Gunther Lock und Erwin Bayer: Zur Kenntnis der Perkinschen Zimtsäuresynthese.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]  
(Eingegangen am 21. April 1939.)

Über den Einfluß von Substituenten auf den quantitativen Verlauf der Perkinschen Zimtsäuresynthese liegen Angaben bezüglich Halogenatomen, Nitro- und Methylgruppen vor<sup>1) 2) 3) 4)</sup>. Halogenatome verursachen unter den von H. Meyer und R. Beer<sup>2)</sup> angegebenen Bedingungen höhere Ausbeuten an Zimtsäuren, wie folgende Zusammenstellung zeigt<sup>4)</sup>:

| Stellung d. Chloratome: | 2 | 3 | 4 | 2.3 <sup>5)</sup> | 2.5 | 2.6 | 2.3.6 | unsubst.<br>Benzaldehyd: |
|-------------------------|---|---|---|-------------------|-----|-----|-------|--------------------------|
|-------------------------|---|---|---|-------------------|-----|-----|-------|--------------------------|

Ausbeute an Zimtsäuren in

|           |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| % d. Th.: | 71 | 63 | 52 | 62 | 78 | 82 | 66 | 49 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|

(Außer der Zahl und Stellung der Chloratome ist aber auch noch die Löslichkeit von Einfluß, denn der schwerlösliche Pentachlorbenzaldehyd setzt sich nur sehr schwierig zur entsprechenden Zimtsäure um<sup>6)</sup>. Ähnlich verhalten sich Nitro-benzaldehyde:

|   |    |    |    |
|---|----|----|----|
| Stellung der Nitrogruppe: .....         | 2  | 3  | 4  |
| Ausbeute an Zimtsäuren in % d. Th. .... | 75 | 75 | 82 |

Polynitro-benzaldehyde reagieren so energisch, daß unter den oben genannten Bedingungen vollständige Zersetzung eintritt; unter milderer Umständen werden Dinitro-zimtsäuren erhalten, die Herstellung der 2.4.6-Trinitro-zimtsäure gelingt auf diese Weise nicht. Zum Unterschied von diesen beschleunigend wirkenden Substituenten hemmen Dimethylamino<sup>-7)</sup> und Methylgruppen<sup>4)</sup>:

|  |    |    |                  |       |
|--|----|----|------------------|-------|
| Stellung der Methylgruppe: .....         | 2  | 3  | 4                | 2.4.6 |
| Ausbeute an Zimtsäuren in % d. Th.: .... | 15 | 33 | 15 <sup>8)</sup> | 0.5   |

Durch Vergrößerung der Reaktionsdauer von 8 auf 50 Std. kann die Ausbeute an 2.4.6-Trimethyl-zimtsäure auf etwa 8% d. Th. erhöht werden.

In dieser Arbeit werden weitere Wirkungen von Substituenten auf die Zimtsäure-Ausbeute geprüft und zwar: Aufhebung der hemmenden Wirkung von Methylgruppen durch Einführung von Nitrogruppen, der Einfluß von verschiedenartigen Halogenatomen in *p*-Halogen-benzaldehyden, der des Molekulargewichtes in homologen Derivaten und der von Methoxylgruppen. Schließlich wird noch untersucht, ob Substituenten auf die Knoevenagelsche Zimtsäuresynthese mittels Malonsäure ähnliche Wirkungen ausüben, wie auf die Perkinsche Synthese.

Die Aufhebung des hemmenden Einflusses von Methylgruppen durch Einführung von Nitrogruppen wird am Mesitylaldehyd versucht, der, wie oben bereits erwähnt worden ist, bei der Perkinschen Synthese unter den üblichen Bedingungen nur etwa 0.5% d. Th. Ausbeute gibt. Durch Nitrierung des Mesitylaldehydes wird das Dinitroderivat erhalten, das unter

<sup>1)</sup> R. Weitzenböck, Monatsch. Chem. **34**, 210 [1913].

<sup>2)</sup> H. Meyer u. R. Beer, Monatsch. Chem. **34**, 649 [1913].

<sup>3)</sup> S. Reich, R. Salzmann u. M. D. Kawa, Bull. Soc. chim. France [4] **21**, 217 [1917]. <sup>4)</sup> F. Böck, G. Lock u. K. Schmidt, Monatsh. Chem. **64**, 399 [1934].

<sup>5)</sup> Unveröffentlichter Versuch. <sup>6)</sup> G. Lock, B. **72**, 300 [1939].

<sup>7)</sup> L. Weil, Monatsh. Chem. **29**, 896 [1908].

<sup>8)</sup> Im Gegensatz zu einer früheren Angabe (23%) ist bei wiederholten Versuchen nur eine Ausbeute von 15% d. Th. gefunden worden.

analogen Bedingungen 60% d. Th. an der nicht beschriebenen 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-zimtsäure liefert. Durch die Gegenwart der beiden Nitrogruppen ist also der hemmende Einfluß der Methylgruppen aufgehoben worden, die Ausbeute ist besser als die bei Verwendung von unsubstituiertem Benzaldehyd.

Über den Einfluß verschiedenartiger Halogenatome liegen außer den schon erwähnten Angaben über Chlor-benzaldehyde nur noch eine quantitative Angabe über die Perkinreaktion von *o*-Jod-benzaldehyd vor, nach der unter milderer Bedingungen als oben angegeben worden ist, eine Ausbeute von 85% erhalten wird<sup>1)</sup>. Der Einfluß von Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodatomen auf die Geschwindigkeit der Perkinreaktion, der an den *para*-Halogen-benzaldehyden geprüft worden ist, ist nicht sehr groß. Eine starke Ausbeutesteigerung, wie sie am *o*-Jod-benzaldehyd beobachtet worden ist, kann hier nicht festgestellt werden. Nur das Fluoratom bewirkt eine starke Abnahme der Ausbeute auf etwa 18% d. Th. Bei dem Brom- und besonders bei dem Jod-Derivat treten neben der Zimtsäure beträchtliche Mengen harzartiger Reaktionsprodukte auf, so daß die Ausbeuten bei diesen Derivaten keine Vergleichsmöglichkeiten bieten.

Der Einfluß des Molekulargewichtes wird am *p*-Äthyl- und *p*-Phenyl-Derivat studiert. *p*-Äthyl-benzaldehyd ist von M. Fournier<sup>9)</sup> vergeblich aus Äthylbenzol nach der Gattermann-Kochschen Methode herzustellen versucht worden, während J. von Braun und H. Engel<sup>10)</sup> ihn auf diese Weise erhalten und durch Disproportionierung identifiziert haben. Auch wir haben trotz mehrmaliger Versuche auf diese Weise nur ein Isomeren-gemisch erhalten, aus dem kein reiner Aldehyd abgetrennt werden kann. Auch eine weitere Synthese aus *p*-Chlor-acetophenon über *p*-Chlor-äthylbenzol, *p*-Cyan-äthylbenzol ist erfolglos gewesen, da es nicht gelungen ist, *p*-Chlor-äthylbenzol mittels Kupfercyanat und Chinolin<sup>11)</sup> in *p*-Cyan-äthyl-benzol überzuführen. Hingegen gibt die von M. Fournier<sup>9)</sup> angegebene Herstellungsweise aus Äthylbenzol über *p*-Äthyl-phenyl-glyoxylsäure nach der im Versuchsteil angeführten Vorschrift ein gutes Ergebnis. Eine *para*-ständige Methylgruppe vermindert die Ausbeute an Zimtsäure um etwa zwei Drittel gegenüber unsubstituiertem Benzaldehyd<sup>4,8)</sup>, bei *p*-Äthyl- und *p*-Phenyl-benzaldehyd werden nur mehr etwa 0.2—0.4% an Zimtsäuren erhalten. Die Hemmung durch eine Äthyl- und eine Phenylgruppe ist also bedeutend größer als durch eine Methylgruppe und entspricht etwa der bei *symm.*-Trimethyl-benzaldehyd beobachteten<sup>4)</sup>.

Über die Perkinsche Zimtsäuresynthese bei Methoxy-benzaldehyden liegt eine verhältnismäßig große Anzahl von Arbeiten vor, die aber untereinander nicht vergleichbar sind. Es werden daher die 3 Methoxy-benzaldehyde und 2.3- und 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd unter den H. Meyer und R. Beerschen Bedingungen<sup>2)</sup> kondensiert. *o*- und *m*-Methoxy-benzaldehyd geben fast gleich große und gegenüber unsubstituiertem Benzaldehyd etwas erniedrigte Ausbeuten an Zimtsäuren (44 und 39%, gegenüber 49%). Hingegen bewirkt eine *para*-ständige Methoxygruppe in Übereinstimmung mit K. C. Pandy und T. A. Vahidy<sup>12)</sup>, die unter ähnlichen Bedingungen kondensiert haben,

<sup>9)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 557 [1903].

<sup>10)</sup> A. **436**, 304 [1924].

<sup>11)</sup> A. Pongratz, Monatsh. Chem. **48**, 586 [1927]; K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz, Journ. prakt. Chem. [2] **144**, 270 [1936]; G. Lock, B. **70**, 928 [1937].

<sup>12)</sup> C. **1937** I, 2768 (Proceed. Indian Acad. Sci. Sect. A **4**, 134 [1937]).

ein starkes Absinken der Ausbeute auf 20%. 2.3- und 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd geben 15 bzw. 19% Zimtsäuren. Die Methoxylgruppe verringert also allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Perkinschen Zimtsäurekondensation. Die Frage ob sie durch gleichzeitige Gegenwart von 2 *orthoständigen* Halogenatomen, ähnlich wie bei Benzaldehyd selbst, erhöht werden kann, wird am Beispiel des 2.6-Dibrom-3.4-dimethoxybenzaldehyd wegen gleichzeitiger starker Harzbildung vergeblich zu beantworten versucht.

Schließlich werden noch Versuche über die Beeinflussung der Knoevenagschen Zimtsäuresynthese<sup>13)</sup> durch Substituenten unternommen, um zu sehen, ob hier ähnliche Regelmäßigkeiten gelten. Untersucht werden 2.6-Dichlor-, Mesityl- und *p*-Äthyl-benzaldehyd. Als Katalysator werden Pyridin und Piperidin unter ähnlichen Bedingungen wie sie von S. Dutt<sup>13)</sup> angegeben werden, verwendet. Benzaldehyd gibt 95%, 2.6-Dichlor-benzaldehyd 30%, Mesitylaldehyd 10% und *p*-Äthyl-benzaldehyd 83% d. Th. der entsprechenden Zimtsäure. Daraus folgt, daß auch hier eine starke Beeinflussung der Ausbeute durch Substituenten bewirkt wird und daß diese mit der bei der Perkinsschen Synthese zu beobachtenden nicht gleichartig verläuft. Der nach Perkins Synthese sich besonders leicht umsetzende 2.6-Dichlor-benzaldehyd gibt hier schlechte Ausbeuten, während umgekehrt 2.4.6-Trimethyl- und *p*-Äthyl-zimtsäure nach Knoevenagel leicht, nach Perkin aber nur schwierig erhältlich sind. Übrigens ist von F. Böck, G. Lock und K. Schmidt<sup>4)</sup> gefunden worden, daß sich Mesitylaldehyd auch nach der Claisenschen Zimtsäureester-Kondensation<sup>14)</sup> leicht umsetzt. In letzter Zeit hat man bei der Herstellung substituierter Zimtsäuren fast allgemein der Knoevenagschen Malonsäure-Methode den Vorzug gegeben, aus dem obigen ergibt sich aber, daß das nicht immer berechtigt ist, denn es gibt auch Zimtsäuren, die mittels der Perkinsschen Synthese in weitaus besseren Ausbeuten entstehen als mittels der Knoevenagschen Zimtsäure-Synthese.

#### Beschreibung der Versuche.

Die Ausführung geschieht wie bereits in einer früheren Mitteilung<sup>4)</sup> beschrieben worden ist. Das Verhältnis der Komponenten ist: 1 Mol. Aldehyd : 0.7 Mol. Natriumacetat : 2.1 Mol. Acetanhydrid. Die Ausgangsmenge Aldehyd beträgt, wenn nicht anders vermerkt wird, 0.1 Mol., die Badtemperatur 180—200°, die Reaktionsdauer 8 Stdn. Benzaldehyd gibt unter diesen Bedingungen in Übereinstimmung mit früheren Angaben<sup>2), 4)</sup> 49.3 und 48.6% d. Th. Zimtsäure.

#### 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-zimtsäure.

Ausgangsmenge: 0.005 Mol. 3.5-Dinitro-mesitylaldehyd<sup>15)</sup>. Die Abtrennung des Aldehydes und verharzter Stoffe von der Zimtsäure erfolgt hier wegen der geringen Flüchtigkeit des Aldehydes nicht durch Wasserdampfdestillation, sondern durch Ausäthern und Filtrieren der alkalischen Lösung. Ausb. 0.9 g bzw. 0.84 g (64 bzw. 60% d. Th.). 0.2 g bzw. 0.3 g Aldehyd werden unverbraucht zurückhalten (Schmp. 166°).

3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-zimtsäure krystallisiert in farblosen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol, Ligroin und Benzol

<sup>13)</sup> E. Knoevenagel, B. **31**, 2596 [1898]; S. Dutt, C. **1925** II, 1852.

<sup>14)</sup> L. Claisen, B. **23**, 977 [1890].

<sup>15)</sup> L. E. Hinkel, E. E. Ayling u. W. H. Morgan, Journ. chem. Soc. London **1931**, 1170.

schwer, in Essigsäure und Chloroform in der Siedehitze leicht löslich sind. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Essigsäure zeigen sie den Schmp. 294° (korr.; unt. Zers.).

3.786 mg Sbst.: 0.336 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{12}H_{12}O_6N_2$ . Ber. N 10.0. Gef. N 10.18.

**3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl- $\alpha$ . $\beta$ -dibrom-dihydro-zimtsäure:** 0.1862 g Säure werden in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 0.1064 g Brom in 4 ccm Chloroform versetzt. Nach 3-stdg. Stehenlassen ist die Lösung entfärbt. Nach Abdampfen und Krystallisation des Rückstandes aus verd. Alkohol wird ein farbloses Krystallpulver erhalten, das bei etwa 212° sich zerstetzt, nach vorherigem undeutlichen Schmelzen.

0.0724 g Sbst.: 0.0611 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_6N_2Br_2$ . Ber. Br 36.36. Gef. Br 35.91.

**3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-zimtsäure-äthylester:** 0.3 g Säure werden mit 20 ccm 1.5-proz. äthylalkohol. Salzsäure 6 Stdn. gekocht, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen, abgedampft und der erstarrende Rückstand aus Äthanol krystallisiert. Ausb. 0.24 g (73% d. Th.). Der Ester bildet glänzende, schwach gelbliche Tafeln vom Schmp. 121° (korr.), die in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol und in Äther leicht löslich sind.

2.481 mg Sbst.: 0.201 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{14}H_{16}O_6N_2$ . Ber. N 9.09. Gef. N 9.25.

#### Zimtsäuresynthesen der *p*-Halogen-benzaldehyde.

*p*-Fluor-, *p*-Chlor- und *p*-Brom-benzaldehyd werden durch Bromieren der *p*-Halogen-toluole zu den Benzalbromiden und Verseifung derselben hergestellt, wie es von G. H. Coleman und G. E. Honeywell<sup>16)</sup> für das Brom-derivat beschrieben worden ist. Die Aldehyde sind vor der Verarbeitung

| Halogenatom ...                       | Fluor                              | Chlor                            | Brom                               | Jod                                |
|---------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Zimtsäureausb. .<br>in g und % d. Th. | 0.56 g (16.8 %)<br>0.65 g (19.6 %) | 1.86 g (51.4 %)<br>1.81 g (50 %) | 2.21 g (48.6 %)<br>2.39 g (52.6 %) | 2.95 g (53.6 %)<br>2.72 g (49.5 %) |
| Schmp. d. Zimtsäure (korr.) .         | 208°                               | 247°                             | 264°                               | 270—271° <sup>17)</sup>            |

durch Schütteln ihrer ätherischen Lösungen mit Sodalösung von sauren Anteilen befreit worden. *p*-Fluor-benzaldehyd: Sdp.<sub>754</sub> 178°; *p*-Chlor-benzaldehyd: Schmp. 49° (aus Alkohol); *p*-Brom-benzaldehyd

<sup>16)</sup> Org. Syntheses **17**, 20.

<sup>17)</sup> Die vorliegenden Angaben über den Schmp. der *p*-Jod-zimtsäure stimmen nicht miteinander überein. Nach M. Herzberg u. S. Gabriel (B. **16**, 2036 [1883]) zerstetzt sie sich ohne zu schmelzen gegen 255°, R. L. Datta u. N. R. Chatterjee (Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 295) geben den Schmp. 225° und Ch. W. Shoppee (Journ. chem. Soc. London **1930**, 968) den Schmp. 264° (unter Zers.) an. Wir haben den Schmp. 270 bis 271° (korr.) gefunden, ohne daß dabei wesentliche Zersetzung zu bemerken gewesen ist. Da die Schmpp. von *p*-Jod-zimtsäure und *p*-Jod-benzoësäure, die aus dem Aldehyd durch Luftoxydation leicht gebildet wird, fast gleich sind, ist eine Misch-Schmp.-Bestimmung durchgeführt worden, die starke Erniedrigung ergab (etwa auf 235°). Der Schmp. der *p*-Jod-benzoësäure ist meist mit 267—268° angegeben, wir haben nach Vakuumsublimation 272° (korr.) gefunden.

Schmp. 56° (aus Alkohol); *p*-Jod-benzaldehyd wird aus *p*-Amino-benzaldehyd hergestellt (Schmp. 78°)<sup>18)</sup>. Die Ausgangsmenge für die Zimtsäuresynthese beträgt 0.02 Mol. Aldehyd.

Beträchtliche Mengen Aldehyd werden zurückgewonnen, bei dem Brom- und insbesondere bei dem Jodderivat werden außerdem noch wesentliche Mengen verharzter Stoffe beobachtet.

### *p*-Äthyl-zimtsäure.

*p*-Äthyl-benzaldehyd: Versuch zur Herstellung aus Äthylbenzol: Bei 2-maliger Durchführung der Gattermann-Koch-Methode, wie es für *p*-Toluyl-aldehyd beschrieben ist<sup>19)</sup>, werden aus 50 g Äthylbenzol (Schering-Kahlbaum, Sdp.<sub>752</sub>, 135—136°) 16 g eines gelblichen Öles vom Sdp.<sub>750</sub>, 221—226° und 18 g vom Sdp.<sub>750</sub>, 226—235° erhalten. Die als *p*-Äthyl-benzaldehyd in Betracht kommende niedriger siedende Fraktion gibt keine feste Bisulfitabscheidung, kein krystallisiertes Oxim und Anil. Das krystallinisch erhaltene Semicarbazone zeigt nach wiederholter Krystallisation nur einen unscharfen und zu niedrigen Schmp. etwa 170° (anstatt 199°)<sup>9)</sup>. Die Analyse zeigt für Äthylbenzaldehyd stimmende Werte, Aldehydcharakter ist durch Bildung eines Silberspiegels nachweisbar.

Versuch zur Herstellung aus *p*-Chlor-acetophenon<sup>20)</sup>: 75 g Keton werden mit amalgamiertem Zink (aus 190 g Zinkschnitzel und 200 g 5-proz. Sublimatlösung), 500 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) und 1 l Wasser 1.5 Std. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wird ausgeäthert, der Auszug mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet abgedampft und der Rückstand im Vak. destilliert: Sdp.<sub>18</sub>, 75—80° Sdp.<sub>750</sub>, 178—179°, Ausb. 18.5 g (27 % d. Th.).

0.1836 g Sbst.: 0.1882 g AgCl.

$C_8H_9Cl$ . Ber. Cl 25.26. Gef. Cl 25.36.

Die Umsetzung des *p*-Chlor-äthylbenzols zu *p*-Cyan-äthylbenzol mittels Kupfercyanürs gelingt nicht, es entsteht ein dunkles Pulver, das nicht krystallin zu erhalten ist.

Darstellung über die *p*-Äthyl-phenyl-glyoxylsäure: 31.2 g Äthylbenzol werden mit 34 g gepulv. Aluminiumchlorid und 75 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und unter Röhren und Kühlen 40 g Äthoxalyl-chlorid<sup>21)</sup> zutropfen gelassen. Nach Aufgießen auf 300 g Eis, das mit 50 ccm Salzsäure versetzt worden ist, Ausäthern, Abdampfen und Vakuumdestillation des Rückstandes werden 25 g *p*-Äthyl-phenyl-glyoxylsäure-äthylester vom Sdp.<sub>18</sub>, 164—167° (41 % d. Th.) erhalten. Der Ester wird mit 50 ccm 10-proz. Natronlauge 10 Min. rückfließend gekocht und mit 100 ccm Wasser verdünnt. Nach 2-maligem Ausäthern wird die alkalische Lösung angesäuert und die ölig ausgefallene *p*-Äthyl-phenyl-glyoxylsäure ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und abgedampft. Der Ätherrückstand wird mit 25 g Anilin versetzt, wobei unter Wärmeentwicklung Anilbildung vor sich geht. Die nach dem Abkühlen erstarrende Masse wird im Ölbad auf 180° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist (etwa 1 Stde.). Durch Zugabe von 200 ccm 20-proz. Schwefel-

<sup>18)</sup> C. Willgerodt u. A. Ucke, Journ. prakt. Chem. [2] 86, 276 [1912].

<sup>19)</sup> Gattermann-Wieland, Praxis d. organ. Chemikers [1925], S. 318.

<sup>20)</sup> R. Adams u. C. R. Noller, Organ. Syntheses (Vieweg u. S. 1937), S. 104.

<sup>21)</sup> R. Anschiütz, B. 19, 2158 [1886]; A. Peratoner u. B. Strazzeri, Gazz. chim. Ital. 21, 301 [1891].

säure zum erkalteten Reaktionsprodukt und vorsichtigem Erwärmen wird das Anil gespalten und der gebildete Aldehyd ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird im Stickstoffstrom fraktioniert: Sdp.<sub>760</sub> 221° (korrig.) Ausb. 9 g *p*-Äthylbenzaldehyd (23% d. Th., bezogen auf Äthylbenzol als Ausgangsprodukt).

Semicarbazon: 0.67 g Aldehyd werden mit ber. Mengen Semicarbacidhydrochlorid und Soda in verd. Alkohol aufgekocht, abgedampft und der Rückstand aus verd. Alkohol umkristallisiert: Schmp. 199° (korrig.), Ausb. 0.9 g (94% d. Th.).

Perkinsche Synthese: Aus 2.68 g (0.02 Mol) *p*-Äthyl-benzaldehyd werden 0.0125 g bzw. 0.0107 g *p*-Äthyl-zimtsäure (Schmp. 143°, 0.3% d. Th.) gewonnen. 2.32 g bzw. 2 g *p*-Äthylbenzaldehyd werden in Form des Semicarbazons zurückerhalten (Schmp. 199°).

Knoevenagelsche Synthese: Die später bei 2.6-Dichlor- und 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd näher beschriebene Methode ergibt aus 1.34 g (0.01 Mol) *p*-Äthyl-benzaldehyd 1.44 g bzw. 1.32 g *p*-Äthylzimtsäure (81 bzw. 75% d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. mit nach Perkin erhaltenen Säure 143°. Die Reinigung der Säure erfolgt entweder durch Krystallisation aus verd. Alkohol und aus Ligroin oder durch Überführung mit Bariumhydroxyd in das Bariumsalz, aus dem es durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt wird.

0.1138 g Sbst.: 0.3118 g CO<sub>2</sub>, 0.0691 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 6.81. Gef. C 74.73, H 6.79.

*p*-Äthyl-zimtsäure bildet farblose Krystalle vom Schmp. 143° (korrig.), die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Ligroin, Chloroform und Eisessig in der Hitze leicht, in Petroläther schwer löslich sind.

*p*-Äthyl- $\alpha$ . $\beta$ -dibrom-dihydro-zimtsäure: 0.3614 g *p*-Äthyl-zimtsäure werden in 50 ccm Chloroform gelöst und in kleinen Anteilen mit einer Lösung von 0.3285 g Brom in 10 ccm Chloroform versetzt. Nach 24 Stdn. ist Röntfärbung eingetreten, worauf das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus verd. Alkohol mehrmals umkristallisiert wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 130°.

0.0835 g Sbst.: 0.0930 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 47.62. Gef. Br 47.40.

#### *p*-Phenyl-zimtsäure.

Die Darstellung des *p*-Phenyl-benzaldehyds erfolgt nach I. Gattermann<sup>22)</sup>, die Reinigung des rohen Aldehydes geschieht über das Anil: 10 g Rohaldehyd (Schmp. 51°) (aus 30 g Diphenyl) werden mit 10 g Anilin einige Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, abgeküllt und das erstarrte Reaktionsprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 10 g Anil vom Schmp. 151°. Das Anil wird durch 2-stdg. Kochen mit 160 ccm Salzsäure ( $d = 1.13$ ) am Rückflußkühler gespalten und der Aldehyd ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand gibt nach Krystallisation aus Ligroin 7.5 g *p*-Diphenyl-aldehyd vom Schmp. 60° (21% d. Th.).

Die Zimtsäure-Kondensation nach Perkin gibt aus 1.82 g (0.01 Mol) *p*-Phenyl-benzaldehyd 0.0064 g, 0.0056 g und 0.007 g *p*-Phenyl-zimtsäure vom Schmp. 224° (0.25—0.3% d. Th.)<sup>23)</sup>. Etwa 1 g Aldehyd wird unverbraucht

<sup>22)</sup> A. 347, 381 [1906].

<sup>23)</sup> D. H. Hey, Journ. chem. Soc. London 1931, 2476; D. Vorländer, B. 68, 453 [1935].

zurückerhalten. Da die *p*-Phenyl-zimtsäure bei 224° krystallin-flüssig wird und die *p*-Phenyl-benzoësäure, die durch Oxydation des Aldehydes entstehen kann, ebenfalls bei 224° schmilzt, wird eine Misch-Schmp.-Bestimmung durchgeführt, die starke Depression ergibt. Auch Permanganatlösung wird von ersterer, im Gegensatz zu letzterer entfärbt.

### Zimtsäuresynthesen von Methoxy-benzaldehyden.

*o*- und *m*-Methoxy-benzaldehyd werden aus den Oxy-benzaldehyden nach Th. Curtius<sup>24)</sup> hergestellt, Ausb. 85% bzw. 77% d. Th. 2,3-Dimethoxy-benzaldehyd wird aus *o*-Vanillin (Schuchardt) nach E. Späth und E. Moosettig<sup>25)</sup> und 2,6-Dibrom-3,4-dimethoxy-benzaldehyd nach G. Lock<sup>26)</sup> aus 2,6-Dibrom-vanillin<sup>27)</sup> erhalten. Von Anisaldehyd wird ein käufliches Produkt verwendet (Schimmel). Veratrumaldehyd wird durch Methylieren von Vanillin hergestellt<sup>28)</sup>. Die Reinigung der Methoxy-zimtsäuren erfolgt durch Krystallisation aus verd. Alkohol.

| Stellung der<br>Methoxylgruppen                        | 2                      | 3                        | 4                      | 2.3                    | 3.4                  | 2.6-Dibrom-<br>3,4-di-<br>methoxy-<br>benzaldehyd |
|--|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|---|
| Ausgangsmenge . . .                                    | 0.05                   | 0.05                     | 0.1                    | 0.01                   | 0.025                | 0.005   |
| Aldehyd in Mol   | 0.05                   | 0.05                     | 0.05                   | 0.01                   | 0.025                | 0.005   |
| Ausbeute an Zimtsäure in g bzw.<br>in % d. Th. . . . . | 3.9 (43.8)<br>4 (44.9) | 3.6 (40.4)<br>3.4 (38.2) | 3.5 (19.6)<br>2 (22.6) | 0.31 (15)<br>0.34 (16) | 1.1 (21)<br>0.9 (17) | 0.1 (5.5)<br>0.12 (6.5)                           |
| Schmp. d. Methoxy-zimtsäure . . . . .                  | 185°                   | 117°                     | 171°                   | 181°                   | 181°                 | 175.5°  |

Bei der Zimtsäuresynthese des 2,6-Dibrom-3,4-dimethoxy-benzaldehyds wird außerdem noch 1 g verharztes Reaktionsprodukt erhalten.

2,6-Dibrom-3,4-dimethoxy-zimtsäure krystallisiert aus verd. Alkohol in Form eines farblosen, sandigen Pulvers vom Schmp. 175.5° (korrig.). Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser schwer, in siedendem Alkohol, Äther und Ligroin leicht löslich.

0.0728 g Sbst.: 0.0759 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_4Br_2$ . Ber. Br 43.71. Gef. Br 44.36.

### Zimtsäuresynthesen nach Knoevenagel.

Molare Mengen (je 0.01 Mol) Aldehyd, Malonsäure und Pyridin werden mit 2 Tropfen Piperidin (Piperidinbasen, Merck) in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler auf dem siedenden Wasserbad 2 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit verd. Salzsäure (1:1) angesäuert und aus-

<sup>24)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **85**, 423 [1912]; vergl. A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 3023 [1902] und A. Katschalowsky u. St. v. Kostanecki, B. **37**, 2347 [1904].

<sup>25)</sup> A. **433**, 144 [1923].

<sup>26)</sup> Monatsh. Chem. **64**, 341 [1934].

<sup>27)</sup> L. C. Raiford u. W. C. Stoesser, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2556 [1928].

<sup>28)</sup> G. Barger u. R. Silberschmidt, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2919.

geätheriert. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Sodalösung von der Säure befreit, die alkalische Lösung angesäuert und filtriert. Die erhaltenen Zimtsäuren sind sogleich farblos und rein.

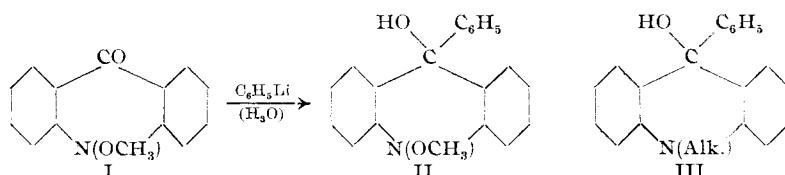
|                                       | Ausbeute an Zimtsäuren<br>in g | in % d. Th.            | Schmp. d.<br>Zimtsäure | Zurückgew.<br>Aldehyd in g |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|
| Benzaldehyd . . . . .                 | { 1.4<br>1.37<br>1.38          | { 94.6<br>92.6<br>93.2 | { 135°                 | 0.03                       |
| 2.6-Dichlor-benzaldehyd . . . . .     | { 0.73<br>0.62<br>0.68         | { 33.7<br>28.6<br>31.3 | { 196°                 | 0.9                        |
| 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd . . . . . | { 0.3<br>0.19                  | { 16<br>10             | { 176°                 | 0.125                      |

### 180. Kurt Lehmstedt und Franz Dostal: Über quartäre N-Methoxy-acridiniumbasen (XXI. Mitteil. über Acridin\*)).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig u. d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. April 1939. )

Das *N*-Methoxy-acridon (I)<sup>1)</sup> wird durch Lithiumphenyl in das 9-Oxy-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin (II) übergeführt. Diese Verbindung entspricht in ihrem Aufbau den Pseudobasen des Acridins, z. B. III, ist aber zugleich als ein cyclischer Abkömmling des Hydroxylamins aufzufassen. Denn sie enthält ja anstatt der Alkylgruppe der Pseudobase III ein an Stickstoff gebundenes Methoxyl. Dieses ist wesentlich negativer und



umsetzungsfähiger als beispielsweise eine Methylgruppe in III. Daher erschien es interessant, das Verhalten der Substanz II mit dem der Pseudobasen III zu vergleichen. Verd. Salzsäure löst die Verbindung II mit intensiv gelber Farbe auf, die von dem *N*-Methoxy-acridinium-Ion IV herröhrt. Fällt man diese Lösung mit Natronlauge, so erhält man das Ausgangsmaterial II zurück. Macht man aber die saure Flüssigkeit ammoniakalisch, so scheidet sich das 9-Amino-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin (V) in

\* ) XX. Mitteil.: B. 72, 804 [1939].

<sup>1)</sup> A. Kliegl u. A. Fehrle, B. 47, 1629 [1914].