

# Über die Perkin'sche Zimtsäuresynthese

Von

FRIEDRICH BOCK, GUNTHER LOCK und KARL SCHMIDT

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule  
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1934)

Die Beeinflussung der Geschwindigkeit der PERKIN'SCHEN Zimtsäuresynthese durch Substituenten ist nur wenig untersucht worden und auch dann nur bezüglich orthoständiger Substituenten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind miteinander gut vergleichbar, da die verschiedenen Autoren unter einander sehr ähnlichen Bedingungen arbeiten. MEYER und BEER<sup>1</sup> verwenden auf 1 Mol Aldehyd 0·7 Mole Natriumacetat und 2·1 Mole Essigsäureanhydrid und erhitzen dieses Gemisch im Ölbad bis zum Reaktionseintritt (bei zirka 150°) und weitere 7—8 Stunden auf 180 bis 200° (im Bade)<sup>2</sup>. Sie stellen auf Grund der bisherigen Literaturangaben<sup>3</sup> folgende Tabelle auf:

Substituent in ortho-Stellung:	H	NO <sub>2</sub>	Cl	J
Ausbeute an Zimtsäure in Prozenten der Theorie. . . . .	48	51	66	85 S

Später untersucht REICH<sup>4</sup> zwei diortho-substituierte Aldehyde, den 2, 6-Dinitro-benzaldehyd und den 2, 6-Dichlor-benzaldehyd. Ersterer ist nach zweistündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 150° vollständig, letzterer nur zu 30—40% in Reaktion getreten. Unter den früher genannten Bedingungen wird aber auch bei letzterem 80%iger Umsatz beobachtet. Schließlich müssen noch die allerdings vergeblichen Versuche von WEIL<sup>5</sup>, VIKTOR MEYER<sup>6</sup> und REICH<sup>4</sup>, *p*-Dimethylamino- bzw. 2, 4, 6-Tri-

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 649, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 122, 1913, S. 649.

<sup>2</sup> Die Ausbeutenangabe an *o*-Jod-Zimtsäure bezieht sich auf die Reaktionstemperatur 150°. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß sich bei 180° die Ausbeute noch etwas erhöhen dürfte.

<sup>3</sup> WEITZENBÖCK, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 210, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 122, 1913, S. 210.

<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 804, Bull. soc. chim. (4) 21, 1917, S. 217.

<sup>5</sup> Monatsh. Chem. 29, 1908, S. 896, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 117, 1908, S. 896.

<sup>6</sup> Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 1267.

methyl-benzaldehyd unter den genannten Bedingungen der PERKIN-Reaktion zu unterwerfen, erwähnt werden.

Außer den bereits genannten, von MEYER und BEER angegebenen günstigsten Bedingungen liegen keine näheren Angaben über den Einfluß von Reaktionszeit, Temperatur und Mengenverhältnissen der Komponenten bei der PERKIN'SCHEN Reaktion vor. Aus der im Versuchsteil sich befindlichen Tabelle über den Einfluß der Reaktionsdauer geht hervor, daß die Ausbeute an Zimtsäure davon sehr stark abhängig ist. Anfangs steigt die Ausbeute mit Erhöhung der Reaktionsdauer sehr rasch an, während bei über 24 Stunden dauernden Versuchen nur mehr unwesentliche Steigerungen der Ausbeute erzielt werden. (Die Umsätze bei 50 bzw. 100 Stunden unterscheiden sich nur mehr um 0·5%.) Hierbei spielt auch die bei steigender Reaktionstemperatur und bei zunehmender Reaktionsdauer immer mehr ins Gewicht fallende Harzbildung eine Rolle, welche nach PERKIN<sup>7</sup> durch Einwirkung von Azetanhydrid auf Natriumazetat verursacht wird:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2$ . Dadurch tritt aber Verarmung an Azetanhydrid und damit Stillstand der Reaktion ein.

Ähnlich dem Einfluß der Reaktionszeit ist der Einfluß der Temperatur. FITTIG<sup>8</sup> und MICHAEL<sup>9</sup> haben festgestellt, daß bei 100° keine Zimtsäurebildung zu beobachten ist, Selbst bei 120° ist die Ausbeute an Zimtsäure noch sehr gering, steigt dann aber zwischen 150—180° rasch an, um bei einer Badtemperatur von 180° den Höhepunkt zu erreichen. Bei weiterer Steigerung sinkt die Ausbeute aus den oben genannten Gründen, bei gleichzeitiger starker Harzbildung. Die Angabe FITTIG'S<sup>8</sup>, daß die günstigste Reaktionstemperatur bei zirka 150° liegt, kann insoferne bestätigt werden, als Messungen der Innentemperatur bei verschiedenen Badtemperaturen ergeben, daß erstere nicht wesentlich höher sind als der Siedepunkt des Azetanhydrides. Bei Badtemperaturen von 186 bis 212° werden Innentemperaturen von 142—152° beobachtet.

Bezüglich des Verhältnisses der angewandten Mengen der drei Reaktionspartner ist eine große Empfindlichkeit der Ausbeuten von deren Mengenverhältnissen zu bemerken. Sowohl ein großer Überschuß an Azetanhydrid (Versuch 4 und 5) als auch ein Mangel an Natriumazetat (Versuch 6 und 7) sind für die Bildung von Zimtsäure sehr nachträglich, während überschüssiger Benzaldehyd

<sup>7</sup> PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 49, 1886, S. 318.

<sup>8</sup> FITTIG, Liebigs Ann. 227, 1885, S. 57.

<sup>9</sup> MICHAEL, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 918.

keinen wesentlichen Einfluß ausübt, denn bei den Versuchen 6 und 7 sind bei gleichem Verhältnis von Natriumazetat und Azetanhydrid (1 : 10) zehnmal mehr Benzaldehyd als bei den Versuchen 4 und 5 vorhanden und die Ausbeute an Zimtsäure ist in beiden Fällen gleich. Die ungünstigsten Verhältnisse sind anscheinend die bei mangelndem Azetanhydrid (Versuche 8 und 9). Das der Einfachheit halber angenommene Verhältnis der drei Komponenten 1 : 1 : 1, bei welchem unter sonst gleichen Bedingungen eine 52%ige Ausbeute erhalten wird, ist etwas günstiger wie das sonst benützte von MEYER und BEER (0·7 : 2·1 : 1), welches 45—48% Zimtsäure liefert.

HANZLIK und BIANCHI<sup>10</sup> finden bei der PERKIN-Reaktion von 3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd und REICH<sup>4</sup> bei der des 2, 6-Dichlorbenzaldehydes die entsprechenden Benzaldiazetate und nehmen in Übereinstimmung mit PERKIN<sup>7</sup> und NEF<sup>11</sup> diese als Zwischenprodukte bei der PERKINSCHEN Zimtsäuresynthese an<sup>9</sup>. Tatsächlich ergeben nach Versuchen dieser Autoren die Perkinisierungen dieser Benzaldiazetate die erwarteten Zimtsäuren. Angaben über Reaktionsbedingungen und Ausbeuten liegen nur von NEF<sup>11</sup> bezüglich des unsubstituierten Benzaldiazetates selbst vor. Um zu entscheiden, ob die Benzaldiazetate tatsächlich Zwischenprodukte bei der PERKIN-Reaktion oder nur die Ausbeute schädigende Nebenprodukte sind, werden Versuche mit Benzaldiazetat und 2, 6-Dichlorbenzaldehyd nach den Reaktionsbedingungen von MEYER und BEER in quantitativer Hinsicht unternommen. Unsubstituiertes Benzaldiazetat gibt unter den MEYER- und BEERSCHEN Bedingungen nur etwa 1·4% an Zimtsäure (NEF beobachtet zirka 6%) gegenüber 45—48% beim Benzaldehyd; das 2,6-Dichlorbenzaldehyd gibt 4·6% 2, 6-Dichlorzimtsäure gegenüber 80—82% beim 2, 6-Dichlorbenzaldehyd. Die Ausbeuten an Zimtsäure bei der Perkinisierung von Benzaldiazetaten sind also derart geringfügig, daß die intermediäre Bildung von Benzaldiazetat bei der PERKINSCHEN Zimtsäuresynthese von Benzaldehyden als Zwischenprodukt nicht in Frage kommt, sondern nur als eine die Ausbeute schädigende Nebenreaktion.

Um den Einfluß von Substituenten auf die Ausbeuten bei der PERKIN-Reaktion kennen zu lernen, insbesondere in den bisher nicht untersuchten *m*- und *p*-Stellungen, werden die drei Mono-

<sup>10</sup> HANZLIK und BIANCHI, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 2286.

<sup>11</sup> NEF, Liebigs Ann. 298, 1897, S. 309.

chlor-benzaldehyde, 2, 5- und 2, 6-Dichlor-, 2, 3, 6-Trichlor-benzaldehyd, die drei Mononitro-benzaldehyde, 2, 4-Dinitro-, 2, 4, 6-Trinitro-benzaldehyd, die drei Monomethyl-benzaldehyde, der 2, 6-Dimethyl- und der 2, 4, 6-Trimethyl-benzaldehyd unter den von MEYER und BEER angegebenen Bedingungen untersucht. Die Ausbeuten bezüglich des unsubstituierten Benzaldehydes und des *o*-Chlorbenzaldehydes werden mit geringen Abweichungen bestätigt, 45—46% bzw. 71% gegenüber 48% bzw. 66% der Literatur. Merkwürdigerweise beschleunigt auch *m*-ständiges Chloratom, während *p*-ständiges fast keinen Einfluß ausübt. Bei Einführung eines weiteren Chloratoms werden erhöhte Ausbeuten beobachtet. 2, 3, 6-Trichlor-benzaldehyd nimmt eine Mittelstellung zwischen Mono- und Dichlorderivaten ein. Die Angaben REICHS<sup>4</sup> bezüglich des 2, 6-Dichlorderivates werden bestätigt; 82% gegen 80%<sup>12</sup>. Die folgende Tabelle gibt die bei den Chlorderivaten erhaltenen Ergebnisse wieder.

Stellung des Chloratoms . . .	2	3	4	2, 5	2, 6	2, 3, 6
Ausbeute an Zimtsäure . . . .	71	63	52	78	82	66

Es geben also alle untersuchten Chlorderivate höhere Ausbeuten als der unsubstituierte Benzaldehyd selbst; die höchsten Ausbeuten geben die *o*- bzw. *o*'-substituierten Derivate, doch ist der die Reaktion fördernde Einfluß der *o*-Substitution recht gering, wie man am Vergleich des 2, 5- mit dem 2, 6-Derivat ersehen kann.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Nitroderivaten, welche noch schneller reagieren als die Chlorderivate. Die beim *o*-Nitro-benzaldehyd von MEYER und BEER angegebene Ausbeute von 51% kann nicht bestätigt werden, es werden vielmehr 75%,

<sup>12</sup> Vgl. WILLSTÄDT, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 2688. Die in dieser Arbeit, „Über Bromaddition an substituierte Zimtsäuren“, gemachte Angabe, daß die 2, 6-Dichlor-zimtsäure neu dargestellt wurde, entspricht nicht den Tatsachen. 2, 6-Dichlor-zimtsäure wurde schon früher von REICH (l. c.) synthetisiert. WILLSTÄDT erhielt bei der Darstellung der 2, 6-Dichlor-zimtsäure nach PERKIN unter den üblichen Bedingungen nur 18% der Theorie an dieser Säure, gegenüber der von REICH angeführten Ausbeute von 80%, welche letztere Angabe wir bestätigen konnten. Außerdem wurde schon von REICH u. a. auch an dieser *o*-substituierten Zimtsäure eine stark geminderte Geschwindigkeit der Bromaddition beobachtet. (Vgl. auch die Beobachtungen über die verminderte Geschwindigkeit der Bromaddition an *o*-substituierten Zimtsäuren bezüglich *o*-Nitro-, 2, 4-Dinitro- und 2, 6-Dinitro-zimtsäure; REICH, Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 804; FRIEDLÄNDER und FRITSCH, Monatsh. Chem. 23, 1902, S. 535, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 111, 1902, S. 535.

selbst bei halber Reaktionszeit (4 Stunden) werden noch 61% Zimtsäure erhalten. Damit ist auch der augenfällige Widerspruch in den Literaturangaben, daß 2,6-Dinitro-benzaldehyd schneller reagiert als das 2,6-Dichlorderivat, das *o*-Nitroderivat aber langsamer als das *o*-Chlorderivat (66%), aufgeklärt. Bei den Nitroderivaten wird sowohl mit halber Reaktionsdauer als auch bei niedrigerer Badtemperatur (150°) gearbeitet. Diese Versuchsreihen geben durchaus nicht gleichartige Ergebnisse.

Stellung der Nitrogruppe. . .	0	2	3	4	2, 4
Ausbeute (Bedingungen nach MEYER und BEER) . . . . .	45	75	75	82	0
Bei halber Reaktionszeit . . .	21	61	70	76	19
Bei niedrigerer Badtemperatur (150°, 8 Stunden). . . . .	18	63	50	74	70

Während bei den Mononitro-benzaldehyden die Kondensation bei 180° ohne wesentliche Harzbildung vor sich geht, zersetzt sich der 2,4-Dinitro-benzaldehyd unter den üblichen Bedingungen fast vollständig. Bei halber Reaktionszeit werden 19% der Theorie an Säure erhalten. Besser sind die Ergebnisse bei niedrigerer Temperatur (150°), wie schon FRIEDLÄNDER und FRITSCH<sup>13</sup> beobachteten. 2,4,6-Trinitro-benzaldehyd kann der PERKIN-Reaktion überhaupt nicht unterworfen werden, da das Reaktionsgemisch schon bei 80° verpufft. Alle Versuche, die Trinitro-zimtsäure auf anderem Wege zu gewinnen, mißlingen, die Auswahl der Reaktionen ist beschränkt, da schon schwache Alkalien aus dem Aldehyd die Formylgruppe abspalten. Versucht wird die PERKIN-Reaktion von 2,4,6-Trinitro-benzaldiazetat, die Kondensation mit Malonsäure, mit Essigester und Natrium und schließlich die Umsetzungsmöglichkeit zwischen Trinitrotoluol und Glyoxylsäure.

Die bisher untersuchten Substituenten beschleunigen in allen Stellungen die PERKIN-Reaktion. Es sind bisher keine hemmend wirkenden Substituenten bekannt geworden, wenn man von den Versuchen mit Dimethylamino-benzaldehyd und Mesitylaldehyd absieht, welche unter den MEYER- und BEERSCHEN Bedingungen diese Reaktion überhaupt nicht eingehen. Dagegen kann bei der Untersuchung der drei Toluylaldehyde die hemmende Wirkung der Methylgruppe beobachtet werden. Die Ausbeuten schwanken zwischen 15 und 33% gegenüber 45% beim unsubstituierten Benz-

<sup>13</sup> FRIEDLÄNDER und FRITSCH, Monatsh. Chem. 23, 1902, S. 535, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 111, 1902, S. 535.

aldehyd, sind also durchwegs tiefer. Aber auch beim symmetrischen Trimethyl-benzaldehyd handelt es sich nicht um eine vollständige Verhinderung der Reaktion, wie V. MEYER<sup>6</sup> und REICH<sup>4</sup> angeben, sondern nur um eine starke Hemmung, was wir durch Vergrößerung der Reaktionsdauer erweisen können. Unter den MEYER- und BEERSCHEN Bedingungen werden nur etwa 0·5% Trimethyl-zimtsäure erhalten, während bei einer 50stündigen Versuchsdauer, wobei zur Vermeidung von Luftoxydation in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet wird, 7—8% Trimethyl-zimtsäure beobachtet werden. Zur präparativen Herstellung dieser Säure eignet sich besonders die CLAISENSCHE Zimtsäureesterkondensation<sup>14</sup>. 2, 4, 6-Trimethyl-zimtsäure gibt bei der wie üblich ausgeführten Bromaddition kein Dibromprodukt, es kann bloß in untergeordneter Ausbeute aus dem Reaktionsprodukt Trimethyl-bromstyrol isoliert werden, welches wahrscheinlich aus zuerst gebildeter Dibromdihydro-zimtsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff entstanden ist.

Hingegen kann beim 2,6-Dimethyl-benzaldehyd weder unter den gewöhnlichen Bedingungen noch bei verlängerter Reaktionsdauer (50 Stunden) eine Zimtsäure erhalten werden.

### Experimenteller Teil.

Die Ausführung der Kondensationen geschah in einem 75 *cm*<sup>3</sup> Jenaer Rundkolben, auf den ein 1 *m* langes Steigrohr eingeschliften war, das in halber Höhe einen 20 *cm* langen Kühler trug. Die Erwärmung erfolgte im Ölbad, die angegebenen Temperaturen wurden im Bade gemessen. Vor der Erwärmung des Reaktionsgemisches wurde die Apparatur mit Stickstoff gefüllt und während der ganzen Versuchsdauer ein langsamer, durch alkalische Pyrogallol-lösung und konzentrierte Schwefelsäure gewaschener Stickstoffstrom hindurchgeleitet. Die Sauerstofffreiheit der Apparatur ist wesentlich für die Erzielung der richtigen Ausbeute, besonders bei kleinen Ansätzen und bei langer Versuchsdauer. Bei einem Probeversuch wurde in einem Rundkolben reiner Benzaldehyd 8 Stunden am Steigrohr zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Brei benzoensäurehaltigen Benzaldehydes. Die Reaktionsbedingungen waren, falls nicht anders vermerkt, die von MEYER und BEER angegebenen: auf 0·1 Mol Benzaldehyd (10·6 *g*) wurden 0·07 Mole Natriumazetat (5·74 *g*) und 0·21 Mole

<sup>14</sup> CLAISEN, Ber. D. ch. G. 23, 1890, S. 977.

Essigsäureanhydrid (21.42 g) angewandt, dieses Reaktionsgemisch wurde 8 Stunden auf 180—200° erhitzt.

Käuflicher Benzaldehyd (Merck) enthält der Analyse nach 10—12% Benzoesäure, von welcher er durch einfache Destillation nicht vollständig getrennt werden kann. Die Reinigung erfolgt durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung und nachfolgende Destillation. Das wasserfreie Natriumazetat wurde durch Erhitzen des kristallisierten Salzes in einer Nickelschale bis zum zweiten Schmelzen erhalten und im Exsikkator aufbewahrt. Das verwendete Azetanhydrid war ein Mercksches Produkt „pro analysi“.

Die Aufarbeitung der Kondensationen geschah in der üblichen Weise durch Wasserdampfdestillation der verdünnten, sodaalkalischen Lösung (1 l Destillat). Der Rückstand wurde mit Tierkohle aufgeköcht, heiß filtriert, und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der kalt abgesaugte Niederschlag wurde auf der Glasnutsche je dreimal mit 100 cm<sup>3</sup> kalt gesättigter Zimtsäurelösung gewaschen und über Schwefelsäure und Ätznatron zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## Einfluß der Reaktionsdauer:

Zeit in Stunden:	2	4	6	8	10	14	24	50	100
Ausbeute in % d. Th. . . . .	6.1	21	35.2	44.8	52.6	60	71	76.4	77
	6.1	21	35.2	45	52.7	62	73	76.6	77
				45.2					
Mittlere Ausbeute . . . . .	6.1	21	35.2	45	52.65	61	72	76.5	77

## Einfluß der Reaktionstemperatur:

Temperatur in Graden:	120	150	180	210
Ausbeute in % d. Th. . . . .	4.7	18.2	51.4	49.4
	5.4	18.2	49.4	51.4
Mittlere Ausbeute . . . . .	5.1	18.2	50.4	45.2

Einfluß der Mengenverhältnisse der Komponenten  
(bezogen auf 1 Mol Benzaldehyd):

Versuchs- bezeichnung . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mole Natrium- azetat . . . . .	1	1	1	1	1	0.1	0.1	1	1	10	10
Mole Acetan- hydrid . . . . .	1	1	1	10	10	1	1	0.1	0.1	1	10
Ausbeute in % d. Th. . . . .	50.0	54	52	27.8	28.4	28.4	27.0	2.7	2.7	10	17
Mittlere Ausbeute	52			28.1		27.7		2.7		10	17

*Zimtsäurekondensationen mit Benzaldiazetaten.*

Benzaldiazetat wurde nach KNOEVENAGEL<sup>15</sup> hergestellt. 2, 6-Dichlor-benzaldiazetat wurde durch Versetzen von 5·3 g 2, 6-Dichlor-benzaldehyd mit 5 g Azetanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hergestellt, wobei unter Erwärmung Reaktion eintrat. Nach Eingießen in Wasser schied sich ein bald erstarrendes Öl aus (72% der Theorie). Nach zweimaliger Kristallisation aus Ligroin schmolzen die Kristalle scharf bei 89°, während REICH<sup>4</sup> 85° angibt.

Aus 0·05 Mol Benzaldiazetat (10·4 g) wurden unter analogen Bedingungen wie früher bei zwei Parallelversuchen je 0·1 g Zimtsäure vom Schmp. 135° erhalten, d. s. 1·4% der Theorie. Ebenso wurden aus je 0·01 Mol 2, 6-Dichlor-benzaldiazetat (2·77 g) je 0·1 g 2, 6-Dichlor-zimtsäure vom Schmp. 184° erhalten, d. s. 4·6% der Theorie.

*Zimtsäuresynthesen von Chlor-benzaldehyden*<sup>16</sup>.*o-Chlor-zimtsäure:*

Die Herstellung des *o*-Chlor-benzaldehydes erfolgte sowohl aus *o*-Nitro-benzaldehyd über *o*-Amino-benzaldehyd<sup>17</sup>, als auch aus *o*-Toluidin über *o*-Chlortoluol und *o*-Chlor-benzalchlorid<sup>18</sup>.

Aus je 0·02 Mol Aldehyd (2·81 g) wurden je 2·6 g *o*-Chlor-zimtsäure vom Schmp. 211° erhalten, d. s. 71% der Theorie.

*m-Chlor-zimtsäure:*

*m*-Chlor-benzaldehyd wurde aus Benzaldehyd über *m*-Nitro- und *m*-Amino-benzaldehyd<sup>18</sup> hergestellt.

Aus 0·1 Mol (14·05 g) bzw. 2 g *m*-Chlor-benzaldehyd wurden 11·5 g bzw. 1·6 g *m*-Chlor-zimtsäure vom Schmp. 165° erhalten, d. s. 63 bzw. 61·5% der Theorie.

<sup>15</sup> KNOEVENAGEL, Liebigs Ann. 402, 1913, S. 117.

<sup>16</sup> Die Versuche mit Halogen-benzaldehyden wurden von A. EITEL mitbearbeitet.

<sup>17</sup> FRIEDLÄNDER, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 2572; BAMBERGER und DEMUTH, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 1329; vgl. STUART, Journ. Chem. Soc. London 53, S. 140.

<sup>18</sup> Vgl. LOCK und ASINGER, Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 152, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1932, S. 580; Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 323, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 129.



*p*-Chlor-Zimtsäure:

*p*-Chlor-benzaldehyd wurde analog dem *o*-Chlorderivat hergestellt.

Aus je 0.02 Mol Aldehyd (2.81 g) wurden je 1.9 g *p*-Chlor-zimtsäure vom Schmp. 247° erhalten, d. s. 52% der Theorie.

## 2, 5-Dichlor-zimtsäure:

2, 5-Dichlor-benzaldehyd wurde durch Chlorierung von Benzaldehyd hergestellt<sup>18, 19</sup>.

Aus 0.05 Mol Aldehyd (8.75 g) bzw. 0.01 Mol (1.75 g) Aldehyd wurden 8.5 g bzw. 1.7 g 2, 5-Dichlor-zimtsäure erhalten, d. s. 79 bzw. 78% der Theorie. Dieses Derivat ist bisher nicht beschrieben worden.

0.1455 g Substanz gaben 0.1918 g AgCl (Carius).

Ber. für  $C_9H_6O_2Cl_2$ : Cl 32.69%.

Gef.: Cl 32.61%.

0.8015 g Substanz verbrauchten 36.6 cm<sup>3</sup> *n*/10 KOH, Mol.-Gew.

Ber.: 217.

Gef.: 219.

2, 5-Dichlor-zimtsäure kristallisiert in farblosen Kristallen (aus verdünntem Alkohol, aus Essigsäure) vom Schmp. 194.5° (korr.).

## 2, 5-Dichlor-dibrom-dihydro-zimtsäure:

2.17 g (0.01 Mol) 2, 5-Dichlor-zimtsäure wurden mit 1.6 g Brom in 100 cm<sup>3</sup> Chloroform gelegentlich geschüttelt. Erst nach einer Woche ist vollständige Lösung und Aufhellung (von rot auf gelblich) eingetreten. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde aus Benzolpetroläther, schließlich aus Benzol allein die 2, 5-Dichlor-dibrom-dihydro-zimtsäure in farblosen Kristallen vom Schmp. 181° (korr.) erhalten.

0.1269 g Substanz gaben 0.2228 g (AgCl + AgBr) und 0.1929 g AgCl (CARIUS ROSE<sup>20</sup>).

Ber. für  $C_9H_6O_2Cl_2Br_2$ : Cl 18.82, Br 42.42%.

Gef.: Cl 18.81, Br 42.35%.

## 2, 6-Dichlor-zimtsäure:

0.05 Mol (8.75 g) bzw. 0.02 Mol (3.5 g) 2, 6-Dichlor-benzaldehyd (Geigy<sup>21</sup>) gaben 8.9 g. 3.6 g bzw. 3.5 g 2, 6-Dichlor-zimt-

<sup>18</sup> GNEHM und BÄNZIGER, Liebigs Ann. 296, 1897, S. 62.

<sup>20</sup> Vgl. BÖCK und LOCK, Beitrag zur Bestimmung von Chlor neben Brom in organischen Substanzen, Z. ang. Chem. 1934 (im Druck).

<sup>21</sup> 2, 6-Dichlor- und 2, 3, 6-Trichlor-benzaldehyd wurden uns von der Firma Geigy in Basel in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen. Die technischen Produkte sind nach einmaliger Kristallisation aus Ligroin rein.

säure vom Schmp. 196° (aus Essigsäure, REICH und WILLSTÄDT geben 184° bzw. 193° an), d. s. 82%, 83% bzw. 81% der Theorie.

*2, 3, 6-Trichlor-zimtsäure:*

0·01 Mol (2·09 g) 2, 3, 6-Trichlor-benzaldehyd (Geigy<sup>21</sup>) gaben 1·6 g bzw. 1·7 g 2, 3, 6-Trichlor-zimtsäure, d. s. 64% bzw. 68% der Theorie. Auch dieses Derivat ist bisher nicht beschrieben worden.

0·1272 g Substanz gaben 0·2177 g AgCl.

Ber. für  $C_9H_5O_2Cl_3$ : Cl 42·30%.

Gef.: Cl 42·34%.

0·8837 g Substanz verbrauchten 34·8 cm<sup>3</sup> n/10 KOH, Mol.-Gew.

Ber.: 251·5.

Gef.: 254.

2, 3, 6-Trichlor-zimtsäure kristallisiert aus Essigsäure in farblosen Kristallen vom Schmp. 189°.

*Zimtsäuresynthesen von Nitro-benzaldehyden.*

*o-Nitro-zimtsäure:*

o-Nitro-benzaldehyd (Merck) 0·02 Mol (3·02 g) gaben 2·9 g o-Nitro-zimtsäure vom Schmp. 242°, d. s. 75·1% der Theorie; bei halber Reaktionszeit (4 Stunden) wurden 2·4 g bzw. 2·3 g erhalten, d. s. 62% bzw. 60% der Theorie. Versuche, bei denen 8 Stunden auf 150° (im Bade) erhitzt wurde, gaben 2·4 g bzw. 2·45 g o-Nitro-zimtsäure vom Schmp. 242°, d. s. 62·2% bzw. 63·5% der Theorie.

Bei den Nitroderivaten mußte wegen der geringen Flüchtigkeit mit Wasserdampf die übliche Aufarbeitung etwas abgeändert werden. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser eingegossen, mit Soda übersättigt, mit Tierkohle gekocht, filtriert, und das Filtrat angesäuert.

*m-Nitro-zimtsäure:*

m-Nitro-benzaldehyd wurde durch Nitrieren<sup>18</sup> von Benzaldehyd und durch Umkristallisieren aus Ätherpetroläther rein erhalten, Schmp. 58°.

0·02 Mol (3·02 g) Aldehyd gaben 2·9 g Säure vom Schmp. 201° (schon nach dem Ausfällen mit Säure, ohne Umkristallisieren), d. s. 75% der Theorie, bei halber Reaktionszeit 2·7 g, d. s. 70% und nach achtstündigem Erhitzen auf 150° 1·9 g bzw. 1·95 g m-Nitro-zimtsäure, d. s. 49·3 bzw. 50·5% der Theorie.

*p-Nitro-zimtsäure:*

0·02 Mol (3·02 g) p-Nitro-benzaldehyd (Kahlbaum) gaben 3·2 bzw. 3·1 g p-Nitro-zimtsäure vom Schmp. 288°, d. s. 83% bzw.

80·4% der Theorie, bei halber Reaktionszeit 2·9 bzw. 3 *g*, d. s. 75·2% bzw. 77·7% der Theorie, und nach achtstündigem Erhitzen auf 150° 2·8 bzw. 2·9 *g*, d. s. 72·5 bzw. 75·2% der Theorie.

### 2, 4-Dinitro-benzaldehyd:

Dieser Aldehyd wurde nach SACHS und KEMPF<sup>22</sup> hergestellt. Zur Vereinfachung wurde statt von der Nitroso-dimethylanilinbase vom bequemer zugänglichen Chlorhydrat ausgegangen, wobei die angewandte Sodamenge entsprechend erhöht werden mußte. 50 *g* 2, 4-Dinitro-toluol, 55 *g* *p*-Nitroso-dimethylanilin-chlorhydrat und 47 *g* kalziierte Soda wurden mit 450 *cm*<sup>3</sup> 96%igem Alkohol übergossen und langsam 70 *cm*<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt und 4 Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Alkohol und mit kochendem Wasser gewaschen (Ausbeute 47 *g*). Die Spaltung des Kondensationsproduktes wurde nach einer Angabe von SECAREANU<sup>23</sup> mit konzentrierter Salzsäure durchgeführt. Das Kondensationsprodukt wurde mit 150 *cm*<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure übergossen, ½ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, schließlich 15 Minuten am Wasserbade erwärmt, kalt filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, der Benzolrückstand mit der Hauptmenge des Produktes vereinigt, einmal aus Benzol umkristallisiert und dann vorsichtig im Vakuum destilliert, denn bei geringer Überhitzung trat Verpuffung ein. Falls der Aldehyd vor der Destillation nicht umkristallisiert wurde, erfolgte immer gegen Ende der Destillation heftige Verpuffung. Die Ausbeute an reinem Aldehyd vom Schmp. 71—72° betrug 35 *g*, d. s. 65% der Theorie.

Die bei den Kondensationen erhaltene 2, 4-Dinitro-zimtsäure wurde durch Kristallisation aus Wasser mit Tierkohle rein erhalten. Die Ausbeuten aus 0·02 Mol (3·92 *g*) Aldehyd betragen bei halber Reaktionszeit (4 Stunden) je 0·9 *g* 2, 4-Dinitro-zimtsäure vom Schmp. 179°, d. s. 18·9% der Theorie, und bei achtstündiger Versuchsdauer bei 150° aus 0·01 Mol (1·96 *g*) bzw. 0·02 Mol (3·92 *g*) 1·65 bzw. 3·36 *g* Säure, d. s. 69·4 bzw. 70·5% der Theorie.

### Versuche zur Herstellung von

#### 2, 4, 6-Trinitro-zimtsäure:

2, 4, 6-Trinitro-benzaldehyd wurde nach SACHS und KEMPF<sup>22</sup> bzw. SECAREANU<sup>23</sup> hergestellt. Auch hier wurde wie beim 2, 4-Dinitroderivat

<sup>22</sup> SACHS und KEMPF, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 1224.

<sup>23</sup> S. SECAREANU, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 834.

nicht von der Nitroso-dimethylanilinbase, sondern vom salzsauren Salz ausgegangen; die Ausbeuten betragen 30—40% der Theorie. Besser ist die von SECAREANU<sup>23</sup> angegebene Verwendung von Pyridin und Jod. Wir verwendeten dabei ebenfalls das *p*-Nitroso-dimethylanilinchlorhydrat, aus welchem durch das Pyridin die Base in Freiheit gesetzt wird; darum wurde auch die Pyridinmenge etwas größer gewählt, als SECAREANU angibt. Die Ausbeuten betragen 70% der Theorie.

Als besonders günstiges Lösungsmittel erwies sich verdünnte Essigsäure, wodurch der sonst nur als mehliges, bei 119° schmelzendes Pulver erhaltene Aldehyd in Form goldgelber Nadeln vom Schmp. 121° erhalten werden konnte.

Ein Ansatz von 0·05 Mol unter den üblichen Reaktionsbedingungen verpuffte nach zirka 10 Minuten langem Anheizen bei zirka 80° Badtemperatur. Ein weiterer Versuch mit 0·005 Mol gab bei 120° lebhaft Gasentwicklung; schließlich wurde 5 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine braunschwarze, in der Kälte nicht erstarrende Paste, aus welcher nach der üblichen Aufarbeitung keinerlei definiertes Produkt abgetrennt werden konnte. Weitere Versuche bei milderer Bedingungen, z. B. Arbeiten bei 100° oder bei Verdünnung mit der zehnfachen der sonst angewandten Menge Essigsäureanhydrid, oder in Benzollösung mit einigen Tropfen Pyridin (200 Stunden im Einschlußrohr bei 54°), verliefen ebenso. Auch die Zimtsäuresynthesen nach KNOEVENAGEL und nach CLAISEN verliefen negativ, ebenso die Perkinisierung von Trinitro-benzaldiazetat (8 Stunden bei 100°) und die Kondensation von Glyoxylsäure mit Trinitrotoluol.

#### *o*-Methyl-zimtsäure:

*o*-Toluylaldehyd wurde aus *o*-Toluidin über *o*-Brom-toluol und dessen Magnesiumverbindung mit Ameisensäureester nach GATTERMANN und MAFFEZZOLI<sup>24</sup> und noch weit vorteilhafter nach der ETARDSCHEN Reaktion<sup>25</sup> aus *o*-Xylol mit Chromylchlorid hergestellt.

Aus 0·05 Mol (6 g) Aldehyd wurden in 3 Versuchen je 1·2 g *o*-Methyl-zimtsäure vom Schmp. 169° erhalten, d. s. 14·8% der Theorie.

#### *m*-Methyl-zimtsäure:

*m*-Toluylaldehyd wurde aus *m*-Nitrotoluol über *m*-Toluidin und *m*-Tolunitril durch Reduktion mit Zinnchlorür nach STEPHEN<sup>26</sup> hergestellt. *m*-Tolunitril wurde analog dem *p*-Derivat, dessen Herstellung in GATTERMANN'S

<sup>24</sup> GATTERMANN und MAFFEZZOLI, Ber. D. ch. G. 36, 1904, S. 4152.

<sup>25</sup> BORNEMANN, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 1464.

<sup>26</sup> STEPHEN, Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 1874.

„Praxis des organischen Chemikers“<sup>27</sup> beschrieben ist, in 44%iger Ausbeute erhalten. Bei der Reduktion des Nitrils wurden aus 60 g 28 g zurück-erhalten und 8 g Aldehyd gebildet, d. s. 23% der Theorie.

Die Darstellung des *m*-Toluylaldehydes geht viel weniger glatt als die des *para*-Isomeren, so daß auch hier die ETARDSCHÉ Oxydation von *m*-Xylol mit Chromylchlorid mit Vorteil angewandt wurde. In drei Versuchen wurde aus je 0.05 Mol (6 g) Aldehyd 2.64, 2.6 g bzw. 2.7 g *m*-Methyl-zimtsäure vom Schmp. 118° erhalten, d. s. 32.6%, 32.1% bzw. 33.4% der Theorie.

#### *p*-Methyl-zimtsäure:

*p*-Toluylaldehyd wurde analog dem *m*-Derivat hergestellt. Aus 124 g *p*-Tolunitril wurden 23 g unverbraucht zurückerhalten, neben 66 g Aldehyd (Ausbeute 65% der Theorie).

In drei Versuchen wurde aus je 0.05 Mol (6 g) Aldehyd 1.8, 2.0 bzw. 1.9 g *p*-Methyl-zimtsäure vom Schmp. 199° erhalten, d. s. 22.2%, 24.7% bzw. 23.5% der Theorie.

### Versuche zur Herstellung der

#### *2, 6-Dimethyl-zimtsäure:*

2, 6-Dimethyl-zimtsäure konnte nach PERKIN nicht erhalten werden. Selbst bei 50stündiger Reaktionsdauer war keine Säure faßbar. Der 2, 6-Dimethyl-benzaldehyd wurde aus dem entsprechenden Säurechlorid durch katalytische Reduktion erhalten<sup>28</sup>.

#### *2, 4, 6-Trimethyl-zimtsäure:*

Der 2, 4, 6-Trimethyl-benzaldehyd wurde nach der Kohlenoxyd-*methode* von GATTERMANN<sup>29</sup> dargestellt.

Dieser Aldehyd wurde bereits von REICH<sup>4</sup> der PERKINSCHEN Zimtsäurekondensation unterworfen, doch wurde nur „eine Spur einer Säure“ erhalten. Wir erhielten nach den Bedingungen von MEYER und BEER 0.3—0.7% einer Substanz vom Schmp. 174°. Da aus dem vorherigen hervorgeht, daß die Ausbeute an Zimtsäure im allgemeinen von der Reaktionsdauer abhängt und mit Verlängerung derselben steigt, wurde die Kondensation im Stickstoffstrom während 50 Stunden durchgeführt, wobei die Ausbeute an dieser Substanz auf 7—8% steigt. Bei achtstündiger Reaktions-

<sup>27</sup> 21. Auflage, 1928, S. 273.

<sup>28</sup> G. LOCK und K. SCHMIDT, J. prakt. Chem. [3] 140, 1934, S. 229.

<sup>29</sup> GATTERMANN, Liebig's Ann. 347, 1906, S. 374.

dauer wurden aus je 0·05 Mol (7·4 g) Aldehyd 0·067 g bzw. 0·0315 g Substanz erhalten, d. s. 0·7% bzw. 0·33% der Theorie; bei 50stündiger Reaktionsdauer wurden aus 0·05 Mol (7·4 g) bzw. 0·025 Mol (3·7 g) 0·7 g bzw. 0·4 g, d. s. 7·35% bzw. 8·4% der Theorie erhalten; der Schmp. betrug in allen Fällen 174°.

Die Substanz vom Schmp. 174° erwies sich den Eigenschaften und der Analyse nach als Trimethyl-zimtsäure. Um diese auf bequemere Art präparativ herzustellen, wurde die CLAISENSCHE<sup>14</sup> Methode zur Herstellung von Zimtsäureestern benützt.

#### *2, 4, 6-Trimethyl-zimtsäure-äthylester:*

14·8 g (0·1 Mol) Mesitylaldehyd wurden zu einem, durch eine Kältemischung abgekühlten Gemisch von 2·3 g Natriumdraht und 200 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Essigester langsam hinzugefügt. Das Natrium verschwand langsam unter Bildung gelbbrauner Flocken, das Reaktionsgemisch wurde immer dickflüssiger und erstarrte schließlich zu einem dicken braungelben Brei. Nach dreistündigem Stehen in der Kälte wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser versetzt, wobei teilweise Lösung eintrat. Die aufschwimmende Schichte wurde abgetrennt, mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert. Nach Abtrennung eines aus Essigester bestehenden Vorlaufes ging die Hauptfraktion bei 260—300° im Gewicht von 15·5 g, d. s. 71% der Theorie, über.

#### *2, 4, 6-Trimethyl-zimtsäure:*

15·5 g roher Ester wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd und 80 cm<sup>3</sup> Alkohol unter Rückfluß gelinde zum Sieden erhitzt. Aus diesem Gemenge wurde durch Wasserdampfdestillation ein hellgelbes Öl abgetrennt, welches im Kühler zu feinen Nadelchen erstarrte und nach einmaliger Kristallisation aus Benzol bei 87° schmolz. Sie erwiesen sich durch den Mischschmelzpunkt als 2, 4, 6-Trimethyl-benzylalkohol. Die Bildung dieses Derivates ist auf die Reduktionswirkung der alkoholischen Lauge auf beigemengten Aldehyd zurückzuführen, denn auch beim Kochen von Mesitylaldehyd mit alkoholischer Kalilauge allein entsteht Trimethylbenzylalkohol<sup>30</sup>.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert und aus der wässerigen Lösung mit 50%iger Schwefelsäure die Säure in gelbbraunen Flocken gefällt. Die Ausbeute betrug 10·2 g, d. s. 54% der Theorie. Nach mehrmaliger Kristalli-

<sup>30</sup> Unveröffentlichte Versuche von G. Lock.

sation aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure mit Tierkohle wurde der Schmp.  $174^{\circ}$  beobachtet, welcher durch eine Kristallisation aus Benzol auf  $176^{\circ}$  stieg.

0·2268 g Substanz gaben 0·6293 g  $\text{CO}_2$  und 0·1496 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : C 75·74, H 7·42 %.

Gef.: C 75·68, H 7·38 %.

Titration mit  $n/10$  NaOH: 0·3244 g Substanz verbrauchten  $17\cdot1$   $\text{cm}^3$ , Mol.-Gew.

Ber.: 190 %.

Gef.: 190 %.

Die 2, 4, 6-Trimethyl-zimtsäure bildet farblose Kristalle vom Schmp.  $176^{\circ}$ , welche in Alkohol, Äther, Essigsäure sowie Benzol und Toluol leicht löslich sind, schwer dagegen in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Aus verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure fällt sie in feinen Nadeln, aus heißem Benzol oder Toluol als sandiges Kristallpulver. Die über den Ester hergestellte Säure ist immer stark gelb gefärbt und nur schwierig farblos zu erhalten, während die nach der PERKINSCHEN Kondensation gebildete Säure sofort in farblosem Zustand erhältlich ist. Beide Produkte sind nach der Mischprobe identisch.

#### *Bariumsalz:*

0·5 g Trimethyl-zimtsäure wurden mit 0·37 g kristallisiertem Bariumhydroxyd in wässriger Lösung erwärmt und filtriert. Beim Erkalten des Filtrates kristallisierte das Bariumsalz in großen farblosen Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 0·58 g.

0·2590 g Substanz gaben 0·1168 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ba}$ : Ba 26·64 %.

Gef.: Ba 26·54 %.

#### *Äthylester:*

2 g Trimethyl-zimtsäure wurden in 50  $\text{cm}^3$  Alkohol gelöst, die Lösung unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Durch Destillation im Vakuum wurde bei 16 mm bei  $170^{\circ}$  der Äthylester als farbloses, in der Kältemischung erstarrendes Öl im Gewichte von 1·8 g erhalten, das sind 78·5% der Theorie. Der unscharfe Schmp.  $36\text{--}39^{\circ}$  stieg nach mehrmaliger Kristallisation aus verdünntem Alkohol oder Petroläther auf  $40^{\circ}$ .

0·1215 g Substanz gaben 0·3433 g  $\text{CO}_2$  und 0·0919 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : C 77·02, H 8·31 %.

Gef.: C 77·06, H 8·46 %.

Der 2, 4, 6-Trimethyl-zimtsäure-äthylester schmilzt bei 40° und ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Ligroin, Essigester und Essigsäure äußerst leicht löslich. Dieser Ester wurde auch aus dem nach der CLAISENSCHEN Kondensation durch Vakuumdestillation erhaltenen Rohprodukt durch Ausfrieren in gelben Kristallen erhalten. Sie wurden durch wiederholtes Ausfrieren ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Kochen mit Tierkohle in Petrolätherlösung farblos erhalten und zeigten ebenfalls den Schmp. 40°.

Die *Bromaddition* an 2, 4, 6-Trimethyl-zimtsäure wurde in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig vorgenommen und geht sehr rasch vor sich. Aus dem Reaktionsgemisch konnte nach Abdunsten des Lösungsmittels, bzw. beim Eingießen in Wasser, Ausäthern und Abdunsten, in keinem Falle ein Dibromprodukt erhalten werden, sondern nur schmierige Produkte, die manchmal geringe Kristallansätze zeigten. Unter großen Verlusten konnte durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure eine in Alkalien unlösliche Substanz vom Schmp. 53° isoliert werden, deren Analyse auf ein Trimethyl-bromstyrol hinwies.

Menge Säure	Menge Lösungsmittel	Brom	Lösungsmittel	Ausbeute an Substanz vom Schmelzpunkt: 53°
1 g	300 cm <sup>3</sup> CCl <sub>4</sub>	0·842 g	11 cm <sup>3</sup> CCl <sub>4</sub>	0·05 g
1 g	50 cm <sup>3</sup> CHCl <sub>3</sub>	0·842 g	11 cm <sup>3</sup> CHCl <sub>3</sub>	0·1
2 g	180 cm <sup>3</sup> CS <sub>2</sub>	1·684 g	22 cm <sup>3</sup> CS <sub>2</sub>	0·2
1 g	70 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	0·842 g	11 cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	0·3

Die besten Ausbeuten an Trimethyl-bromstyrol wurden bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff bzw. Essigsäure erhalten. Bei ersterem wurde eine nicht unerhebliche Menge an Trimethyl-zimtsäure zurückerhalten (0·5 g vom Schmp. 174°, also 25%), obwohl die berechnete Menge Brom angewandt wurde.

2, 4, 6-Trimethyl-bromstyrol kristallisiert in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 53° und ist in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich. Als Kristallisationsmittel eignen sich verdünnter Alkohol und verdünnte Essigsäure.

0·2435 g Substanz gaben 0·5227 g CO<sub>2</sub> und 0·1258 g H<sub>2</sub>O

0·1231 g „ „ 0·1023 g AgBr (Carius).

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Br.: C 58·66, H 5·82, Br 35·52%.

Gef.: C 58·54, H 5·78, Br 35·37%.