

Beställare

REPROBESTÄLLNING

Lokalsignum

Urban Arietfjärd  
 Allegatan 108  
 621 51 Visby

Datum

93-06-28

Telefonnr

Reprokonto

0498 / R 484  
 / 2183 12

Till Tekniska Högskolans Bibliotek  
 Låneexpeditionen  
 100 44 STOCKHOLM

Beställs reproduktion av följande:

Beilstein Handbuch der Organischen  
 Chemie, Hauptwerk

Bd. 9, Sid. 615-6

Här angiven litteratur  
 finns ej i KTHB  
 Anhålls att

Källa (om sökt arbete inte kan beläggas, markera med  $\circ$  framför anlitade källor)

övertar fotobeställningen

Remitteras ej  Förstoringskopia A 4  
 Elstatkopia  Förstoringskopia A 5/A 3

Finns ej  
 Finns ännu ej  
 F n ej tillgängligt  
 Utlånat  
 Kan kopieras

Binds  
 Reserveras för Er  
 Kan beställas den

Långgivande biblioteks tjänsteanteckningar

ROTH, FEUCHTER, *B.* 36, 2253). — Drusige Prismen (aus Alkohol), Nadelchen oder Blättchen (aus Wasser). F: 136° (D., F.), 135° (O.; R., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser (O.). — Wird von  $\text{KMnO}_4$  zu Acetaldehyd und Phenylglyoxylsäure oxydiert (D., F.).

Äthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* s. o. bei der Säure. —  $\text{Kp}_{15}$ : 128–131°; mit Dampf flüchtig (D., F., *B.* 36, 2253).

[1-Menthyl]-ester  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ . *B.* Aus dem Chlorid der  $\beta$ -Methyl-atropasäure und l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, BUSOLT, *A.* 369, 315, 333). — Gelbliches Öl. Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum.  $[\alpha]_D^{20}$ : –46.13° (in Benzol;  $p = 10,00$ ).

6.  *$\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -propylen- $\beta$ -carbonsäure.  $\beta$ -Phenyl-methacrylsäure,  $\alpha$ -Benzal-propionsäure,  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure*  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Zur Struktur vgl. FITTIG, *A.* 195, 171; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 186, 193; F., JAYNE, *A.* 216, 98; F., *B.* 16, 1436. — *B.* Aus Benzalchlorid und Natriumpropionat bei 150° (H. ERDMANN, *A.* 227, 248; vgl. POSNER, *B.* 36, 4314). Aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumpropionat bei 100° (FITTIG, SLOCUM, *A.* 227, 57). Aus Benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat bei 180° (PERKIN, *Soc.* 31, 391; *J.* 1877, 789; KOHLER, *Am.* 36, 532). Aus Benzaldehyd, Natriumpropionat und Eisessig bei Abwesenheit von Wasser bei 200° (F., *B.* 16, 1437; STUART, *Soc.* 43, 406). Aus Benzaldehyd, Natriumacetat und Propionsäureanhydrid bei 130–135° (RUPE, BUSOLT, *A.* 369, 320; vgl. PERKIN; EDELEANU, *B.* 20, 617; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 188). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und isobornsteinsäurem Natrium mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (F., *B.* 16, 1437; STUART, *Soc.* 43, 404). Entsteht neben  $\alpha$ -Benzyl-propionsäure-benzylester, Toluol und Propionsäure bei der Einw. von Natrium auf Benzylpropionat bei 130° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 312). Durch Kochen des  $\alpha$ -Methyl-zimtaldehyds in wäbr.-alkoh. Lösung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (v. MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 527). Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 1074) durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Acetanhydrid bei 180° oder besser von überschüssigem Acetylchlorid bei 100° (DAIN, *Jk.* 29, 607, 609; *C.* 1898 I, 674). Durch Oxydation von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzal-aceton (Bd. VII, S. 373) mit  $\text{NaOCl}$  (STOERMER, WEHLN, *B.* 35, 3552).

$\alpha$ -Methyl-zimtsäure ist dimorph (LEHMANN, *Z. Kr.* 12, 387; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 624). Feine, diamantglänzende, biegsame Nadeln (aus Benzol,  $\text{CS}_2$ , Alkohol oder Wasser), die bei 74° schmelzen, bezw. warzenförmig vereinigte Prismen oder Tafelchen (aus Wasser, Eisessig, Äther oder Ligroin), die bei 81–82° schmelzen; durch wiederholtes Umkrystallisieren gehen die Tafelchen vollständig in die bei 74° schmelzenden Nadeln über (RAIKOW, *B.* 20, 3397; DAIN, *Jk.* 29, 610<sup>1</sup>).  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure siedet unzersetzt bei 288° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 190; DAIN); das Destillat erstarrt zu Krystallen der bei 74° schmelzenden Form (DAIN). Leicht löslich in Äther,  $\text{CS}_2$ , Benzol und Alkohol; 100 ccm der siedenden wäbr. Lösung enthalten 0,1191 g (C., B.). Verbindet sich mit Brom in  $\text{CS}_2$  zu  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 316).  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure wird in ätherischer, durch Eis-Kochsalz gekühlter Lösung von nitrosen Gasen in  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -phenyl-

<sup>1</sup>) Wie nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von STOERMER, VOHT (*A.* 409, 49) gezeigt worden ist, sind die bei 74° und 81° schmelzenden Formen konfiguratив identisch und entsprechen stereisch der gewöhnlichen (trans-)Zimtsäure.

**4-Nitro- $\beta$ -methyl-zimtsäure**  $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . Zur Stellung der Nitrogruppe vgl. VORLÄNDER, *B.* 40, 4535. — *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf die niedriger schmelzende  $\beta$ -Methyl-zimtsäure (SCHROETER, WÜLFING, *B.* 40, 1594). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 168–169° (SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 160° 4-Nitro-benzoessäure (SCH.).

**Methylester**  $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Nitrieren des  $\beta$ -Methyl-zimtsäure-methylesters (S. 614) (SCH., W., *B.* 40, 1595). — F: 121–122°.

**Äthylester**  $C_{12}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Nitrieren des  $\beta$ -Methyl-zimtsäure-äthylesters (S. 614) mit absol. Salpetersäure (SCH., W., *B.* 40, 1594). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74°.

**5.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -propylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Phenyl-crotonsäure,  $\beta$ -Methyl-atropasäure**  $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 50-stdg. Erhitzen auf 125° von 52 g phenylessigsäurem Natrium mit 20–25 g Paraldehyd und 100 g Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, *G.* 15, 514; *J.* 1885, 1531; RUPE, BUSOLT, *A.* 369, 332). Man trägt in 22 g Phenyl-propionyl-essigester die doppelte Menge Eis ein und tropft unter starker Kühlung 16 g Brom hinzu; dann neutralisiert man mit Soda und destilliert mit Dampf. Unter Abspaltung von CO und HBr geht der primär entstandene Phenyl-propionyl-bromessigester teilweise in den  $\beta$ -Methyl-atropasäure-äthylester über, den man durch Kochen mit 20%iger Salzsäure verseift; im Rückstand findet sich Methyl-phenyl-tetronsäure (Syst. No. 2479) (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* 36, 2253). — Drusige Prismen (aus Alkohol), Nadelchen oder Blättchen (aus Wasser). F: 136° (D., F.), 135° (O.; R., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser (O.). — Wird von  $KMnO_4$  zu Acetaldehyd und Phenylglyoxylsäure oxydiert (D., F.).

**Äthylester**  $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* s. o. bei der Säure. —  $Kp_{15}$ : 128–131°; mit Dampf flüchtig (D., F., *B.* 36, 2253).

**[l-Menthyl]-ester**  $C_{20}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Aus dem Chlorid der  $\beta$ -Methyl-atropasäure und l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, BUSOLT, *A.* 369, 315, 333). — Gelbliches Öl. Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum.  $[a]_D^{20}$ : –46.13° (in Benzol;  $p = 10,00$ ).

**6.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -propylen- $\beta$ -carbonsäure,  $\beta$ -Phenyl-methacrylsäure,  $\alpha$ -Benzal-propionsäure,  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Zur Struktur vgl. FITTIG, *A.* 195, 171; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 186, 193; F., JAYNE, *A.* 216, 98; F., B. 16, 1436. — *B.* Aus Benzalchlorid und Natriumpropionat bei 150° (H. ERDMANN, *A.* 227, 248; vgl. POSNER, *B.* 36, 4314). Aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumpropionat bei 100° (FITTIG, SLOCUM, *A.* 227, 57). Aus Benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat bei 180° (PERKIN, *Soc.* 31, 391; *J.* 1877, 789; KOHLER, *Am.* 36, 532). Aus Benzaldehyd, Natriumpropionat und Eisessig bei Abwesenheit von Wasser bei 200° (F., B. 16, 1437; STUART, *Soc.* 43, 406). Aus Benzaldehyd, Natriumacetat und Propionsäureanhydrid bei 130–135° (RUPE, BUSOLT, *A.* 369, 320; vgl. PERKIN, EDELEANU, *B.* 20, 617; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 188). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und isobornsteinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (F., B. 16, 1437; STUART, *Soc.* 43, 404). Entsteht neben  $\alpha$ -Benzyl-propionsäure-benzylester, Toluol und Propionsäure bei der Einw. von Natrium auf Benzylpropionat bei 130° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 312). Durch Kochen des  $\alpha$ -Methyl-zimtaldehyds in wäbr.-alkoh. Lösung mit  $Ag_2O$  (v. MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 527). Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 1074) durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Acetanhydrid bei 180° oder besser von überschüssigem Acetylchlorid bei 100° (DAIN, *Jk.* 29, 607, 609; *C.* 1898 I, 674). Durch Oxydation von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzal-aceton (Bd. VII, S. 373) mit NaOCl (STOERMER, WEHLN, *B.* 35, 3552).

$\alpha$ -Methyl-zimtsäure ist dimorph (LEHMANN, *Z. Kr.* 12, 387; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 624). Feine, diamantglänzende, biegsame Nadeln (aus Benzol,  $CS_2$ , Alkohol oder Wasser), die bei 74° schmelzen, bezw. warzenförmig vereinigte Prismen oder Tafelchen (aus Wasser, Eisessig, Äther oder Ligroin), die bei 81–82° schmelzen; durch wiederholtes Umkrystallisieren gehen die Tafelchen vollständig in die bei 74° schmelzenden Nadeln über (RAIKOW, *B.* 20, 3397; DAIN, *Jk.* 29, 610)<sup>1)</sup>.  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure siedet unzersetzt bei 288° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 190; DAIN); das Destillat erstarrt zu Krystallen der bei 74° schmelzenden Form (DAIN). Leicht löslich in Äther,  $CS_2$ , Benzol und Alkohol; 100 ccm der siedenden wäbr. Lösung enthalten 0,1191 g (C., B.). Verbindet sich mit Brom in  $CS_2$  zu  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl-isobuttersäure (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 316).  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure wird in ätherischer, durch Eis-Kochsalz gekühlter Lösung von nitrosen Gasen in  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -phenyl-

<sup>1)</sup> Wie nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von STOERMER, VOHT (*A.* 409, 49) gezeigt worden ist, sind die bei 74° und 81° schmelzenden Formen konfiguratив identisch und entsprechen stereisch der gewöhnlichen (*trans*-)Zimtsäure.

