

dünnung mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 2 der Firma Beckman aufgenommen.

Wenn in 0.2 *n* methanol. Kalilauge oder in Natriumsulfidlösung gemessen werden sollte, wurde 1 ccm der dioxanischen Stammlösung der Substanz mit dem jeweiligen entsprechend stärker konzentrierten Lösungsmittel, also z. B. 0.22 *n* KOH, auf 10 ccm aufgefüllt und das Spektrum unter Kompensation mit einer analog hergestellten Blindlösung registriert.

GÜNTER PAULUS SCHIEMENZ¹⁾ und HERMANN ENGELHARD

Trimethoxyphenylverbindungen, VI²⁾

Die Synthese von Cyanmethylen-triphenyl-phosphoran und seine Umsetzung mit aromatischen Aldehyden

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 28. Juli 1960)

Triphenylphosphin reagiert mit Bromacetonitril — wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt mit fünfbindigem Phosphor — zu Cyanmethyl-triphenyl-phosphoniumbromid, das in das entspr. Ylen übergeführt wird. Dieses gibt mit aromatischen Aldehyden in sehr guten Ausbeuten Zimtsäurenitrile.

In der WITTIG-Reaktion von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd (Ia) mit Cyanmethylen-triphenyl-phosphoran (II) realisierten wir eine weitere^{3,4)} Einstufensynthese des 3.4.5-Trimethoxy-zimtsäurenitrils (IIIa). Das Ylen II synthetisierten wir durch Alkylierung von Triphenylphosphin (IV) mit Bromacetonitril (V) und Umsetzung des Cyanmethyl-triphenyl-phosphoniumbromids (VI) mit wäßriger Natronlauge. Bei der Alkylierung glauben wir Hinweise auf ein Zwischenprodukt mit fünfbindigem Phosphor gefunden zu haben, dessen Existenz bereits mehrfach für möglich gehalten wurde^{5,6)}.

Die Umsetzung von IV mit V zu VI lief in absolutem Benzol bereits bei Raumtemperatur glatt ab und wurde durch Erwärmen stark beschleunigt. In Gegenwart von Wasser/Methanol bildete sich das Phosphoniumsalz nur noch in untergeordnetem Maße, während als Hauptprodukte Triphenylphosphinoxid (VII) und Bromwasserstoff auftraten; unter analogen Bedingungen setzen sich Triphenylphosphin und Bromessigsäure-methylester glatt zum Carbomethoxymethyl-triphenyl-phosphonium-

¹⁾ Jetzige Anschrift: Department of Chemistry, The University of Wisconsin, Madison/Wis./USA.

²⁾ V. Mitteil.: G. P. SCHIEMENZ und H. ENGELHARD, Chem. Ber. **94**, 353 [1961].

³⁾ G. P. SCHIEMENZ und H. ENGELHARD, Chem. Ber. **93**, 1751 [1960].

⁴⁾ G. P. SCHIEMENZ, Angew. Chem. **72**, 578 [1960].

⁵⁾ R. N. HASZELDINE und B. O. WEST, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3631.

⁶⁾ F. RAMIREZ und N. MCKELVIE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5829 [1957].

sprechenden Phosphoniumsalz¹¹⁾ neben II erhebliche Mengen VII, auch wenn p_H 6 nicht überschritten wurde. Da sich II unter diesen Bedingungen als stabil erwies, muß es sich bei der Bildung von VII um eine Konkurrenzreaktion zur Entstehung von II handeln. Das Phosphoniumhydroxyd X kann sowohl zum Ylen II als auch zum kovalenten IX weiterreagieren; letzteres zerfällt wie in ähnlichen Fällen^{9,12)} rasch in VII und Acetonitril.

Die Ursache des ungewöhnlichen Verhaltens bei Bildung und Umsetzung von VI (besonders im Vergleich zum Carbomethoxy-Analogen) wird man in der starken Positivierung des α -ständigen C-Atoms ($CN > COOR$ ¹³⁾) zu suchen haben, wodurch induktiv auch die Elektronendichte am Phosphor verkleinert wird; dies sollte sich in kleineren Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von VIII zu VI und derjenigen von IX zu X ausdrücken, so daß die Bildung von IX aus VIII sowie diejenige von VII aus IX stärker zum Zuge kommt. In Übereinstimmung mit dieser Deutung bildet sich aus IV in Gegenwart von Wasser mit Brom-malonsäure-diäthylester bzw. Äthyl-brom-malonsäure-diäthylester nur noch VII. Bei Ausschluß von Wasser erhielten wir unpolare, höchst feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, die sich nicht mehr in die Phosphoniumsalze umlagern ließen und deren Hydrolyse zu VII und HBr führte.

In seiner Bereitschaft zur Umsetzung mit den aromatischen Aldehyden Ia—i verhielt sich II normal. Die entsprechenden Zimtsäurenitrile (IIIa—i) entstanden in 66—99-proz. Ausbeute. Im Falle IIIa wurde nachgewiesen, daß lediglich das *trans*-Nitril entstand. Der Befund steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß bei WITTIG-Reaktionen häufig bevorzugt die *trans*-Verbindungen entstehen¹⁴⁾.

Mit Hilfe des Alkoholatverfahrens¹⁴⁾ ließen sich Bildung und Umsetzung von II im Einpotfverfahren durchführen, jedoch gelang es auch so nicht, die Bildung von VII zu unterdrücken. Am Beispiel der Darstellung von Zimtsäure-methylester aus Benzaldehyd (Ii) konnten wir zeigen, daß sich auch alle drei Reaktionsstufen (Phosphoniumsalz-Bildung, Ylen-Synthese und Olefinierung der Carbonylverbindung) präparativ brauchbar zusammenfassen lassen.

Die Gaschromatographie wurde in der Abteilung Strahlenchemie des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. Hierfür sowie für wertvolle Anregungen danken wir Herrn Prof. Dr. G. O. SCHENCK. Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, und der Firma DRAGOCO, Holzminden, danken wir für die freundliche Überlassung von Chemikalien.

¹¹⁾ O. ISLER, H. GUTMANN, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER und P. ZELLER, *Helv. chim. Acta* **40**, 1242 [1957].

¹²⁾ J. MEISENHEIMER, J. CASPER, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT und W. SAMUEL, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 [1926]; L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. HASSEL, *Chem. Ber.* **91**, 52 [1958].

¹³⁾ F. KLAGES, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Bd. 2, S. 375, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1954.

¹⁴⁾ U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem.* **71**, 260 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Bestimmung der Schmelzpunkte und die Messung der UV-Spektren geschah, wie früher beschrieben³⁾.

1. *Umsetzung von Triphenylphosphin (IV) mit Bromacetonitril (V) in wasserfreiem Benzol:* 35.43 g (135 mMol) IV wurden in Benzol gelöst, die Lösung auf 120 ccm aufgefüllt (Lösung A). 15.19 g (126.5 mMol) V (hergestellt in 90-proz. Ausb. aus Bromacetamid¹⁵⁾ durch Erhitzen mit P₂O₅ auf 180° und Abdestillieren aus der Mischung bei 25 Torr) wurden in Benzol gelöst, die Lösung auf 60 ccm aufgefüllt (Lösung B). Zu den folgenden Versuchen wurden je 20 ccm Lösung A und 10 ccm Lösung B eingesetzt. In allen Fällen begann die Abscheidung von VI wenige Min. nach der Vereinigung der Lösungen.

a) *Ohne Zusätze bei Raumtemp. im Dunkeln ohne intermediäres Abfiltrieren des Niederschlags:* Nach 2 wöchigem Stehenlassen wurden 7.69 g VI (95% d. Th.) abfiltriert, aus denen durch mehrtägige Heißextraktion mit Petroläther aus der Hülse nur Spuren VII isoliert wurden.

b) *Wie a), jedoch mit gelegentlichem Abfiltrieren des Niederschlags:* Vgl. die folgende Tabelle.

Reaktionszeit (Stdn.)	0.25	16	39	63	159	209	2 Wochen (Endwert)
Menge VI (g)	0.51	4.96	6.28	6.74	7.11	7.15	7.17 (89% d. Th.)

Der Vergleich mit a) zeigt, daß der Ablauf der Reaktion nicht von der Menge des Bodenkörpers abhängt¹⁶⁾.

c) *Wie a), jedoch mit Abbruch der Reaktion nach 185 Min.* Es wurden 2.44 g VI abfiltriert.

d) *Im Jenaer-Glas-Kolben unter Bestrahlung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Hanau S 300 in etwa 7 cm Abstand von der Kolbenwand:* Die Innentemp. wurde durch Berieseln des Kolbens mit Wasser zwischen 14 und 19° gehalten. Nach 185 Min. wurde die Belichtung abgebrochen und das Produkt abfiltriert. Ausb. 2.53 g VI. (In Anbetracht des starken Temperatureffektes nach f) sehr gute Übereinstimmung mit c), da lokale Erwärmungen an der dem Licht zugekehrten Kolbenwand wahrscheinlich sind.)

e) *Mit Hydrochinon-Zusatz im Dunkeln:* Da sich 0.44 g (4 mMol = 19 Mol-%) Hydrochinon in der kalten Reaktionsmischung nicht lösten, wurde kurz gelinde erwärmt (Wasserbad). Nach 185 Min. bei Raumtemp. wurde das ausgeschiedene VI abfiltriert: Ausb. 3.55 g (mehr als c) und d) wegen des Erwärmens, vgl. f)).

f) *Zur siedenden Lösung A wurde die Lösung B gegeben:* Schon nach 11½ Min. hatten sich große Mengen VI abgeschieden. Nach 14 Min. langem Sieden wurde rasch abgekühlt und filtriert: Ausb. 5.20 g VI (dagegen bei Raumtemp. nach 15 Min. 0.51 g VI, vgl. b)).

Schmp. von VI 256–258°, Analyse ohne Umkristallisation.

C₂₀H₁₇BrNP (382.3) Ber. Br 20.91 N 3.66 Gef. Br (ionogen) 20.8 N 3.40

2. *Umsetzung von Triphenylphosphin (IV) mit Bromacetonitril (V) in Benzol in Gegenwart wasserhaltigen Methanols:* Zu der Lösung von 15.00 g (59.7 mMol) IV und 6.7 g (55.8 mMol) V in 200 ccm Benzol wurde techn. Methanol gegeben, so daß die zunächst beginnende Trübung wieder verschwand. Nach 4 Tagen wurde die klare Lösung eingedampft (im Destillat ließ sich gaschromatographisch kein Acetonitril nachweisen); es hinterblieben 19.50 g eines krist. Rückstandes. Nach erschöpfender Extraktion aus der Hülse mit Petroläther verblieben 3.30 g (16% d. Th.) VI (Schmp. 247–250°); extrahiert wurden 10.46 g V (entspr. 63% des eingesetzten IV; Schmp. 156–158° (aus Benzol/Petroläther)).

¹⁵⁾ W. STEINKOPF, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2694 [1905]; **41**, 2540 [1908].

¹⁶⁾ Vgl. dazu den auffallenden Befund in loc. cit.⁵⁾

3. *Carbomethoxymethyl-triphenyl-phosphoniumbromid*: Lösung A: 100 ccm einer Lösung von 26.93 g (102 mMol) IV in Benzol. Lösung B: 50 ccm einer Lösung von 15.54 g (102 mMol) Bromessigsäure-methylester in Benzol.

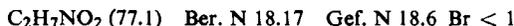
a) *Bei Raumtemp. im Dunkeln, ohne Wasser*: Bei der Vereinigung von 20 ccm Lösung A und 10 ccm Lösung B entstand sofort eine Trübung. Die allmählich ausfallenden Kristalle wurden gelegentlich abfiltriert (vgl. die folgende Tabelle).

Reaktionszeit (Stdn.)	1.5	8.5	22.5	31	46	71	142	2 Wochen (Endwert)
Menge Phosphoniumsalz (g)	5.00	6.64	7.08	7.32	7.38	7.45	7.49	7.53 (89% d. Th.)

b) *Wie a), jedoch in Gegenwart von Wasser*: Der trüben Mischung von 20 ccm Lösung A, 10 ccm Lösung B und 0.36 ccm (20 mMol) Wasser wurden 13 ccm Methanol bis zum Entstehen einer homogenen Lösung zugesetzt. Nach 24 Stdn. wurde die Lösung eingedampft und der krist. Rückstand erschöpfend mit Petroläther extrahiert. Zurück blieben 7.68 g Phosphoniumsalz (90% d. Th.); extrahiert wurden 0.27 g VII, die jedoch aus dem eingesetzten IV stammen dürften, da das unter Ausschluß von Wasser hergestellte Salz ähnliche Mengen VII enthielt.

c) Aus 20 ccm Lösung A⁺ und 10 ccm Lösung B fielen bei 100° Badtemp. in 5 Min. 5.93 g Phosphoniumsalz (70% d. Th.).

4. *Umsetzung von Triphenylphosphin (IV) mit Bromacetamid*: 1/2 Stde. nach Vereinigung der Lösung von 6.34 g (46 mMol) Bromacetamid in 200 ccm techn. Chloroform mit der von 13.09 g (50 mMol) IV in 100 ccm Chloroform begann die Abscheidung farnkrautartiger, leicht wasserlöslicher Kristalle, die nach 24 Stdn. abfiltriert wurden; Ausb. 1.60 g (Gemisch von Ammoniumacetat und Ammoniumbromid). Das Filtrat wurde eingedampft, der krist. Rückstand in Benzol aufgenommen; als Rückstand verblieben 0.33 g *Ammoniumacetat*.



Aus dem nach Abdestillieren des Benzols verbleibenden Rückstand löste Petroläther 0.62 g (5% der eingesetzten Menge) IV (Schmp. 79–80°); längere Heißeextraktion des Rückstandes mit Petroläther lieferte 12.32 g (89% d. Th.) VII vom Schmp. 143–145° (Rohprodukt; Misch-Schmp. mit reinem VII 143–156°).

5. *Cyanmethylen-triphenyl-phosphoran (II)*

a) *Mit wäbr. Natronlauge bis Erreichung des Neutralpunktes*: Beim Zutropfen der Lösung von 7.44 g NaOH in 120 ccm Wasser zur turbinierten Lösung von 27.5 g (72 mMol) VI in 700 ccm Wasser fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus, der bei Erreichen des Neutralpunktes sofort abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde; Ausb. 19.01 g.

b) *Wie a), jedoch unter Abtrennung der bei niedrigem p_H gefällten Anteile*: Aus der Lösung von 43.98 g (113 mMol) VI in 2 l Wasser fiel bei der Zugabe verd. Natronlauge ein farbl. Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, als die Lösung noch den ursprünglichen p_H-Wert 5–6 zeigte; Ausb. 22.13 g vom Schmp. 140°. Aus der einen Hälfte des Filtrats wurde durch Zugabe von NaOH bis p_H 7 weiteres Produkt gefällt, das sofort abfiltriert und gewaschen wurde; Ausb. 4.47 g vom Schmp. 138° (Reste höher). Die zweite Hälfte wurde in überschüss. Natronlauge gegossen; Ausb. an Niederschlag 3.95 g vom Schmp. 135°. Bei allen drei Portionen handelte es sich um Gemische von II und VII. Aus 27.00 g der nach a) und b) hergestellten Rohprodukte löste Petroläther bei erschöpfender Heißeextraktion aus der Hülse 16.77 g VII, so daß das Rohprodukt 38-proz. an Ylen war. In weiteren Ansätzen schwankte der Gehalt an II in den Rohprodukten zwischen 9 und 70%.

c) *Mit Natriumhydrogencarbonat*: Bei der Zugabe der ersten Tropfen einer Lösung von 1.11 g NaHCO₃ in 15 ccm Wasser zur Lösung von 4.40 g (11.5 mMol) VI in 150 ccm Wasser

fiel ein farbl. Niederschlag aus, jedoch hörte die Ausscheidung von Kristallen erst einige Stdn. nach Beendigung der Zugabe auf. Aus dem Rohprodukt extrahierte Petroläther 2.53 g (79% d. Th.) VII, während wenig Ylen zurückblieb.

Schmp. von II 186–187° (aus Benzol/Petroläther).

C₂₀H₁₆NP (301.3) Ber. N 4.65 Gef. N 4.33

6. *Umsetzung von Triphenylphosphin (IV) mit Äthyl-brom-malonsäure-diäthylester*: Lösung A: 100 ccm einer Lösung von 26.23 g (100 mMol) IV in Benzol. Lösung B: 25 ccm einer Lösung von 13.37 g (50 mMol) Äthyl-brom-malonsäure-diäthylester in Benzol.

a) *In Gegenwart von Wasser*: Beim Vereinigen von 20 ccm Lösung A, 10 ccm Lösung B, 0.36 g (20 mMol) Wasser und der zur Bildung einer homogenen Lösung notwendigen Menge Methanol trat Selbsterwärmung ein. Nach 28 stdg. Stehenlassen wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert; es hinterblieben 5.72 g reines VII (100% d. Th., Schmp. 157–159° ohne Umkrist.). — Ebenso verhielt sich ein gleichartiger Ansatz mit Brom-malonsäure-diäthylester (93% d. Th. VII).

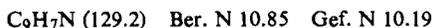
b) *Unter Wasserausschluß*: Beim Vereinigen von 20 ccm Lösung A und 10 ccm Lösung B entstand unter Selbsterwärmung von 22 auf 27° eine Trübung. Bald fielen gelbliche Kristalle aus. Die Lösung rauchte an der Luft und reagierte sauer (HBr). Die nach 23 Stdn. im getrockneten N₂-Strom abfiltrierten Kristalle (0.87 g, Schmp. 100–125°) waren im Exsikkator über H₂SO₄ haltbar, zerflossen jedoch an der Luft sofort unter Entwicklung saurer Nebel (HBr). Eine mit Wasser gekochte Probe gab eine saure Lösung sowie Kristalle von VII (Schmp. 157–158°). Die Substanz löste sich in heißem Benzol und Ligroin; aus der Ligroinlösung kristallisierten beim Stehenlassen lediglich kleine Mengen VII aus. Weder bei längerem Stehenlassen bei Raumtemp. noch bei 3 stdg. Erhitzen der Ligroinlösung auf 175° entstand das Phosphoniumsalz (kein Niederschlag außer einigen Nadelchen von VII). — Ebenso verhielt sich ein gleichartiger Ansatz mit Brom-malonsäure-diäthylester; nur färbte sich die Lösung im Gegensatz zum Ansatz mit Wasser dunkelrotbraun, und die ausgefallenen Kristalle waren schmierig.

7. *trans-3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure-nitril (IIIa)*: 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd (Ia) wurde wie früher¹⁷⁾ hergestellt, jedoch ließ sich die Ausbeute an *N-p-Toluolsulfonyl-N'-(3.4.5-trimethoxybenzoyl)-hydrazin* durch Verlängerung der Reaktionszeit von 3 auf 30 Stdn. von 73 auf 100% d. Th. steigern. Bei der Zersetzung des Hydrazids entstand Ia mit 80% d. Th. 4.00 g (20.3 mMol) Ia und 6.12 g (20.3 mMol) II wurden in 150 ccm Benzol 6½ Stdn. unter N₂ zum Sieden erwärmt. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. wurde die Lösung filtriert und eingeengt. Aus der Lösung des Rückstandes in Petroläther kristallisierten bei –8° erst 3.60 g derbe Balken von VII (Schmp. 151–154°). Bei der Zugabe weiteren Petroläthers fiel ein Öl, das sich durch Aufnehmen in Äther von 0.11 g Harz trennen ließ und nach Abdunsten des Äthers 1.30 g kristallisiertes IIIa vom Schmp. 90–97° (2mal aus Ligroin) ergab. Aus der Petrolätherlösung fielen bei weiterem Stehenlassen farblose, mehrere Millimeter große Sechsecke: 1.95 g IIIa, Schmp. 98–100° (Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat aus Ia und Cyansäure³⁾ vom Schmp. 95–97°: 95–98°). Bei erneutem Verdünnen mit Petroläther fielen zunächst weitere 1.78 g VII vom Schmp. 155–157° (aus Ligroin Misch-Schmp. ohne Depression), während nach Eindunsten des Filtrats erneut 1.18 g krist. IIIa zurückblieben, nach Umkristallisieren aus Ligroin typische derbe Sechsecke vom Schmp. 95–98°. Ausb. an IIIa insgesamt 4.43 g (99% d. Th.), an VII insgesamt 5.38 g (95% d. Th.).

8. *Zimtsäurenitril (IIIi)* (Versuch mit präparativer Aufarbeitung; vgl. auch 7.): 0.77 g (7.3 mMol) Ii und 1.82 g (6.0 mMol) II erwärmten sich bei der Vereinigung. Nach 3½ Stdn.

¹⁷⁾ G. P. SCHIEMENZ und H. ENGELHARD, Chem. Ber. 92, 1336 [1959].

Erwärmen mit 25 ccm Benzol zum Sieden unter N_2 wurde die Lösung mit wäbr. Natriumhydrogensulfitlösung (aus der mit Natriumcarbonat 0.06 g Ii freigemacht wurden), dann mit Natriumcarbonatlösung (aus der durch Ansäuern 0.01 g Benzoesäure gefällt wurde), und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach Entfernung des Benzols i. Vak./100° Badtemp. gingen mit Sdp.₁₂ 123° (wahrscheinlich zu tiefe Anzeige wegen der kleinen Menge) 0.32 g (41 % d. Th.) *Zimtsäurenitril* (IIIi) über; Analyse des rohen Destillats.



Als Destillationsrückstand verblieben 1.63 g (97 % d. Th.) VII; Schmp. und Misch-Schmp. 155–157° (aus Ligroin).

9. *Nitrile IIIb–i*: 0.75 g (2.5 mMol) II und 2.5 mMol eines Aldehyds (Ib–i) wurden in 20 ccm Benzol 4 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach Filtration, Auswaschen der Lösung mit Natriumhydrogensulfit- und Natriumcarbonatlösung und Vertreiben des Benzols i. Vak./100° Badtemp. wurde der Rückstand in Methanol aufgenommen, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und zweimal 1:50 verdünnt. Bei 100-proz. Ausb. ergäbe sich so eine 10^{-5} -molare Lösung, so daß sich aus der gefundenen Extinktion eines bestimmten UV-Maximums $E_{gef.}$ und der Extinktion desselben Maximums einer 10^{-5} -molaren Lösung der reinen Nitrile (aus Ib–i und

Cyanessigsäure) E_{100} die Ausb. in % d. Th. = $\frac{E_{gef.} \cdot 100}{E_{100}}$ ergibt. Die VII-Maxima waren

daneben teils als Maxima, teils als Schultern zu erkennen. Bei IIIf wurde zur Entfernung von im Spektrum störenden Verunreinigungen 7 mal mit Natriumhydrogensulfitlösung, 7 mal mit Natriumcarbonatlösung, 3 mal mit Natronlauge und 2 mal mit Wasser gewaschen. Die gegenüber den anderen Fällen merklich niedrigere Ausbeute dürfte auf diesem starken Auswaschen beruhen. Bei IIIg und IIIi störte das Spektrum von VII die Ausbeutebestimmung im Maximum; die Angabe stützt sich daher hier auf $\lambda = 280 \text{ m}\mu$ (im Anstieg der UV-Bande von IIIg und IIIi, keine Absorption von VII). Die Genauigkeit der spektroskopischen Ausbeute-

	Lage der VII-Maxima ($m\mu$)	Lage der III- Maxima ($m\mu$)	Maxima der reinen Nitrile III b–i λ ($m\mu$)	ϵ	Ausb. (% d. Th.)
reines VII	273, 266, 259, (254)				
III b	273, 267, 261	302	302	23 500	72
III c	273, 266, 261	318	320	17 000	91
		292	292	14 800	92
III d	273, 267, 259	325	325	16 800	76
		289	289	14 000	82
III e	273, 267, 259	320	320	16 200	85
		293	293	12 200	76
III f	273, 267, (261)	306	306	26 000	66
		292	292	25 000	71
III g	272 (schief, aus 270 + 273), 266, (261), (255)	überdeckt von VII-Max.	270	17 000	73
III h	273, (267)	279	279	26 000	78
III i	273, 266, (261)	273	273	20 000	84

bestimmung läßt sich aus der Übereinstimmung der aus verschiedenen Maxima berechneten Ausbeuten abschätzen (vgl. die Tabelle).

10. 3.4-Methylendioxy-zimtsäurenitril (III d) nach dem Alkoholatverfahren: 0.38 g (2.5 mMol) Id und 1.00 g (2.6 mMol) VI wurden in die Lösung von 0.20 g Natrium in 20 ccm Methanol

eingetragen. Nach 4stdg. Sieden wurde das Methanol abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und, wie unter 9. beschrieben, weiterverarbeitet. Spektroskopisch bestimmte Ausbeute an III d 37% d. Th.; Maxima bei 325 (III d), 284 (III d) sowie 273, 266, 260 μ (alle von VII).

11. Zimtsäure-methylester

a) *Eintopfverfahren*: 26.40 g (100 mMol) IV, 15.67 g (102 mMol) Bromessigsäure-methylester, 10.93 g (103 mMol) Benzaldehyd und 4.10 g (102 mMol) Natriumhydroxyd wurden in 150 ccm Methanol 3 Stdn. bei 150° Badtemp. zum Sieden erhitzt. Dabei fiel Natriumbromid aus. Nach Entfernung des Methanols i. Vak. bis 100° Badtemp. wurde der Rückstand in Wasser und Benzol aufgenommen, die Benzolphase 2 mal mit Natriumhydrogensulfidlösung und 1 mal mit Wasser gewaschen und destilliert. Ausb. 8.75 g Zimtsäure-methylester (54% d. Th.) vom Sdp.₁₄ 131–137°, Schmp. 36–37° (Lit.¹⁸⁾: 36°). — Zum Vergleich wurde die Reaktion als 2- und 3-Stufenreaktion durchgeführt:

b) *2-Stufen-Reaktion*: Phosphoniumsalz 90% d. Th. (vgl. 3. b)), Zimtsäure-methylester nach dem Alkoholatverfahren (analog 10., jedoch mit NaOH in Methanol) 55% d. Th., Gesamtausb. 50% d. Th.

c) *3-Stufen-Reaktion*: Phosphoniumsalz 90% d. Th., Ylen¹¹⁾ 97% d. Th., Zimtsäure-methylester (unter den Bedingungen wie a)) 72% d. Th., Gesamtausb. 63% d. Th.

¹⁸⁾ F. WEGER, Liebigs Ann. Chem. 221, 61 [1883].

HANS MUSSO und HERMANN BEECKEN

Über Orceinfarbstoffe, XII¹⁾

Synthesen des α -Oxy-orceins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 30. August 1960)

Die Konstitution des α -Oxy-orceins (I) wird durch mehrere Synthesen bestätigt. Die Isolierung des isomeren ψ . α -Oxy-orceins (XVI) gibt einen Einblick in den Mechanismus bei der Kondensation des Hydroxy-chinons IX mit Amino-orcin X.

Bei α -Oxy-orcein, einem Bestandteil der Orcein²⁾- und Lackmusfarbstoffe³⁾, führte die Konstitutionsermittlung zu den tautomeren Formeln I \rightleftharpoons II²⁾. Die vorliegende Arbeit berichtet über Synthesen dieser Verbindung.

¹⁾ XI. Mittel.: H. MUSSO, H.-G. MATTHIES, H. KRÄMER und P. HOCKS, Chem. Ber. 93, 1782 [1960].

²⁾ H. MUSSO und H. KRÄMER, Chem. Ber. 91, 2001 [1958].

³⁾ H. MUSSO und C. RATHJEN, Chem. Ber. 92, 751 [1959].