

GOTTFRIED MÄRKL

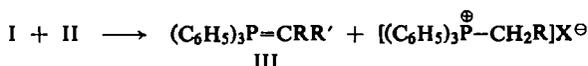
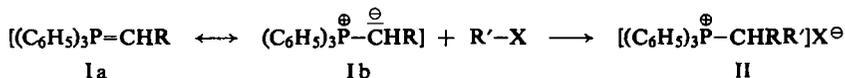
Synthese von α -halogenierten, α,β -ungesättigten Carbonsäuren mit Triphenylphosphin-halogen-carbomethoxy-methylenen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

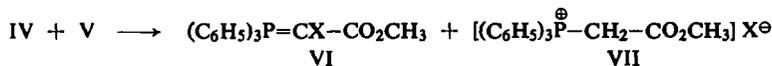
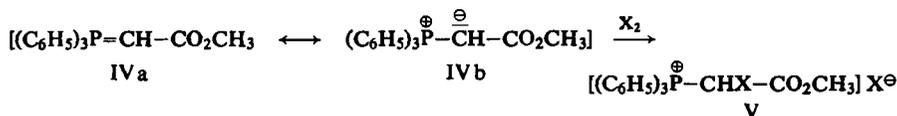
(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Es werden verschiedene Verfahren zur Darstellung von Triphenylphosphin-halogen-carbomethoxy-methylenen beschrieben. Die Chlor- und Bromverbindungen eignen sich vorzüglich zur direkten Synthese von bisher nicht oder nur sehr schwer zugänglichen α -halogenierten, α,β -ungesättigten Carbonsäuren.

Die von G. WITTIG¹⁾ entdeckte Methode der Carbonyl-Olefinierung mit Triphenylphosphin-methylenen²⁾ hat unlängst durch die Umsetzung von Phosphor-Yliden mit Carbonsäurechloriden³⁾ und Alkylhalogeniden⁴⁾ eine neue präparative Ausweitung erfahren. Diese Halogenide lagern sich an die Ylide Ia \leftrightarrow Ib primär zu den Phosphoniumsalzen II an, die unter der Wirkung von weiterem I Halogenwasserstoff verlieren und so in die substituierten Ylide III übergehen:



Eine ähnlich verlaufende Reaktion mit Chlor, Brom und Jod wurde nunmehr am Triphenyl-phosphin-carbomethoxy-methylen (IV)⁵⁾ aufgefunden. Wahrscheinlich findet zunächst eine elektrophile Halogenierung am nucleophilen α -Kohlenstoffatom des Carbomethoxy-Ylids (IVb) statt; das unter den Reaktionsbedingungen nicht faßbare Halogenphosphoniumhalogenid (V) reagiert mit IV in der oben beschriebenen Weise weiter:



a: X = Cl b: X = Br c: X = J

Behandelt man eine benzolische Lösung von IV unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen mit Chlor oder Brom, so beginnt augenblicklich die Abscheidung

1) G. WITTIG und G. GEISSLER, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 [1953].

2) Zusammenfassung: U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959].

3) H. J. BESTMANN, Tetrahedron Letters [London] **1960**, Nr. 4, S. 7.

4) H. J. BESTMANN, Tetrahedron Letters [London] **1960**, Nr. 4, S. 5.

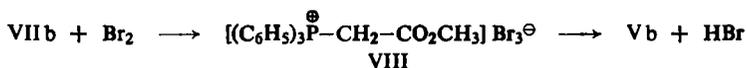
5) G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. **88**, 1654 [1955].

der Salze VIIa bzw. VIIb; das Triphenylphosphin-chlor-carbomethoxy-methylen (VIa) bzw. das Triphenylphosphin-brom-carbomethoxy-methylen (VIb) sind aus dem Filtrat als farblose Kristalle mit sehr guter Ausbeute isolierbar.

Bei der Darstellung des Chlor-Ylids VIa muß in Stickstoffverdünnung gearbeitet werden, um die Bildung von Triphenylphosphinoxid durch lokale Überchlorierung einzuschränken. Die auftretenden Schwierigkeiten lassen sich mit Phenyljodidchlorid, einem milden, genau dosierbaren Chlorierungsmittel⁶⁾, leicht umgehen.

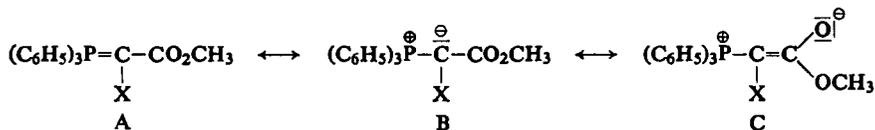
Die Umsetzung von IV mit Jod in benzolischer Lösung führt alsbald zu einem Stillstand der Halogenaufnahme und zur Abscheidung schmieriger Produkte. Die Darstellung von Triphenylphosphin-jod-carbomethoxy-methylen (VIc) gelingt jedoch durch Jodierung von IV in Methanollösung oder durch Substitution des Brom-Ylids VIb mit Kaliumjodid in Aceton oder Methanol.

Das geschilderte zu Triphenylphosphin-halogen-carbomethoxy-methylenen führende Verfahren hat den Nachteil, daß jeweils die Hälfte des Ausgangs-Ylids IV in Form des Phosphoniumsalzes VII der beabsichtigten Halogenierung entzogen wird. Deshalb wurde versucht, das als Vorstufe von IV bei dessen Darstellung aus Triphenylphosphin mit Bromessigester anfallende Phosphoniumsalz VIIb direkt in der Methylen-Gruppe zu halogenieren. Seine Chlorierung in wäßriger Lösung scheiterte allerdings an der unvermeidlichen chlorolytisch-hydrolytischen Spaltung zu Triphenylphosphinoxid. Dagegen ist die gewünschte Bromierung von VIIb mit Bromwasser oder besser noch mit einem Bromid/Bromat-Gemisch unter bestimmten Bedingungen glatt zu bewerkstelligen. Bei der zunächst abgeschiedenen gelben Verbindung handelt es sich wahrscheinlich um das Perbromid VIII, das unter Autobromierung und HBr-Abspaltung rasch in das Phosphoniumsalz Vb übergeht:



Aus der wäßrigen Lösung von Vb wird das Brom-Ylid VIb durch Zugabe von Natronlauge in rund 90-proz. Ausbeute ausgefällt.

Die Halogen-Ylide VIa und VIb zeigen alle typischen Eigenschaften des Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylens IV. Sie lösen sich in Halogenwasserstoffsäuren zu den Halogenphosphoniumhalogeniden V, aus denen sie mit Natronlauge zurückgewonnen werden. Die Einbeziehung der Carbonestergruppe in die Ylid-Ylen-Mesomerie $\text{A} \leftrightarrow \text{B} \leftrightarrow \text{C}$ drückt sich auch im IR-Spektrum aus und hat eine erhöhte Hydrolysebeständigkeit zur Folge.



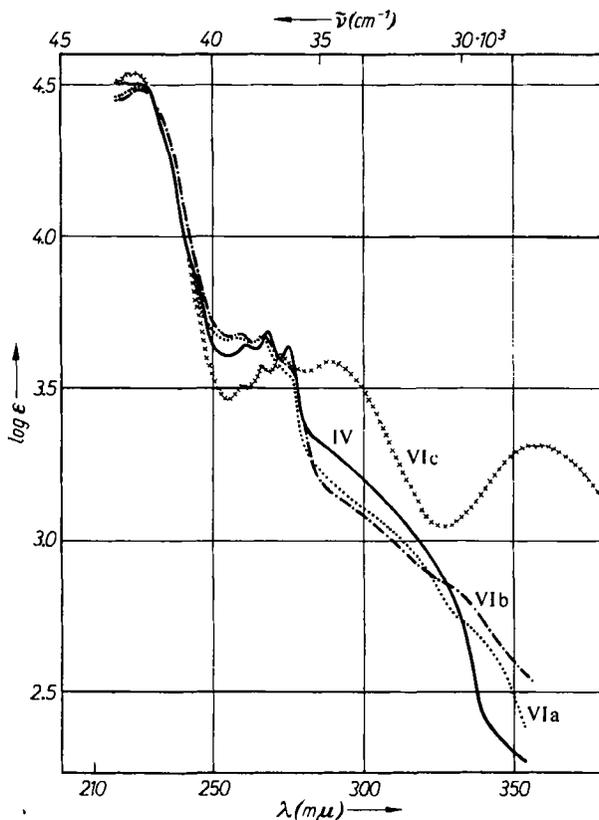
Die starke Beteiligung der Phosphonium-Betain-Grenzformel C und die dadurch bewirkte Schwächung des Doppelbindungscharakters der Carbonylgruppe kommt in einer ausgeprägten Verschiebung der Carbonyl-Valenzschwingungsbande zu langen Wellen zum Ausdruck⁷⁾.

⁶⁾ A. ROEDIG und R. KLOSS, Liebigs Ann. Chem. **612**, 2 [1958].

⁷⁾ Lage der Carbonyl-Valenzschwingungsbanden in KBr: IV = 6.17 μ (1621/cm); VIa = 6.09 μ (1642/cm); VIb = 6.03 μ (1658/cm).

Die UV-Spektren von IV, VIa und VIb (Abbild.) sind überaus ähnlich.

Wie erwartet, sind die Halogen-Ylide VIa und VIb der Olefinierungsreaktion ohne weiteres zugänglich. Damit ergibt sich die Möglichkeit einer direkten Synthese der α -Chlor- und der α -Brom-Derivate von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern. Alde-



Absorptionsspektren von Triphenylphosphin-halogen-carbomethoxy-methylenen (VIa–c) und Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylen (IV) in $4.5 \cdot 10^{-5}$ molarer Methanollösung

hyde mit stark elektrophiler Carbonylgruppe, wie z. B. Chloral und Trichloracrolein, reagieren mit den Halogen-Yliden schon bei Raumtemperatur augenblicklich. In allen übrigen Fällen läßt sich die Reaktion durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten in Benzol ohne Schwierigkeit herbeiführen (siehe Tab.).

Zum Teil sind die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen neu und nach keinem anderen Verfahren erhältlich. Dies gilt insbesondere für die hochchlorierten Carbonsäuren IX und XII. Die XI entsprechende Carbonsäure war bisher nur auf sehr umständlichem Wege zugänglich⁸⁾. Die Bromcarbonsäuren XX, XXI und XXIII lassen sich nicht durch Bromierung und Dehydrobromierung der zugehörigen ungesättigten Säuren gewinnen. Polyencarbonsäuren vom Typus der Sorbinsäure nehmen das Brom

⁸⁾ A. ROEDIG und H. J. BECKER, Chem. Ber. 89, 1726 [1956].

nach dem Prinzip von der Erhaltung einer möglichst weitgehenden Konjugation⁹⁾ zunächst vom carboxylfreien Kettenende her auf¹⁰⁾.

Olefinierungsreaktionen mit Triphenylphosphin-halogen-carbomethoxy-methylenen

Aldehyd	Reaktionsprodukte mit VIa	Ausbeute (% d.Th.)	Reaktionsprodukte mit VIb	Ausbeute (% d.Th.)
CH ₃ ·CHO			CH ₃ ·CH: CBr·CO ₂ H (XVI)	60.5
CCl ₃ ·CHO	CCl ₃ ·CH: CCl·CO ₂ CH ₃ (IX)	71.5		
C ₆ H ₅ ·CHO	C ₆ H ₅ ·CH: CCl·CO ₂ H (X)	71.5	C ₆ H ₅ ·CH: CBr·CO ₂ H (XVII)	70.5
CCl ₂ : CCl·CHO	CCl ₂ : CCl·CH: CCl·CO ₂ CH ₃ (XI)	95.0	CCl ₂ : CCl·CH: CBr·CO ₂ CH ₃ (XVIII)	93.5
CCl ₂ : CH·CHO	CCl ₂ : CH·CH: CCl·CO ₂ H (XII)	79.0		
C ₆ H ₅ ·CH: CH·CHO	C ₆ H ₅ ·CH: CH·CH: CCl·CO ₂ H (XIII)	78.0	C ₆ H ₅ ·CH: CH·CH: CBr·CO ₂ H (XIX)	100
CH ₃ ·CH: CH·CHO			CH ₃ ·CH: CH·CH: CBr·CO ₂ H (XX)	84.0
	 (XIV)	70.7	 (XXI)	64.5
	 (XV)	20.0	 (XXII)	18.0
			 (XXIII)	78.0

Ebenso verläuft die Reaktion bei der Cumarsäure¹¹⁾ und der β -[Furyl-(2)]-acrylsäure¹²⁾ in anderer Richtung, weil der Kern unter allen Umständen gleichzeitig bromiert wird.

Wenn sich durch Alkalibehandlung einer α -halogenierten, α,β -ungesättigten Carbonsäure leicht Halogenwasserstoff abspalten läßt, was z. B. für XI¹³⁾ und XVII¹⁴⁾ zutrifft, so kann die Olefinierung mit VIa oder VIb zu einer Synthese von α,β -Acetylcarsäuren im Eintopfverfahren genutzt werden. Beispielsweise wurde aus Benzaldehyd die Phenylpropionsäure ohne Isolierung von Zwischenstufen in 82-proz. Ausbeute dargestellt.

Nach den bisherigen Erkenntnissen über die Stereochemie der Wittig-Reaktion überwiegt in dem bei unsymmetrischer Substitution der Ylid- und der Carbonyl-Komponente entstehenden Gemisch *cis-trans*-isomerer Olefine meistens das *trans*-Alken¹⁵⁾. Soweit bei den Ver-

⁹⁾ O. DANN, Chem. Ber. 80, 427 [1947]; P. B. D. DE LA MARE, E. D. HUGHES und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1948, 21.

¹⁰⁾ E. KACHEL und R. FITTIG, Liebigs Ann. Chem. 168, 276 [1873]; K. v. AUWERS und J. HEYNA, Liebigs Ann. Chem. 434, 140 [1923]; C. K. INGOLD, G. J. PRITCHARD und H. G. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1934, 79.

¹¹⁾ P. S. RAO und T. S. SESHADRI, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 6, 238 [1937]; C. 1938 I, 1356.

¹²⁾ GIBSON und KAHNWEILER, Amer. chem. J. 12, 316 [1890].

¹³⁾ A. ROEDIG, G. MÄRKL und H. G. KLEPPE, Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/4, S. 755, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1960.

¹⁴⁾ A. MICHAEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3640 [1901].

¹⁵⁾ G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; A. MONDON, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 [1957].

bindungen der Tab., S. 2999, eine eindeutige sterische Zuordnung möglich ist, bestätigt sich diese Regel. Benzaldehyd liefert fast ausschließlich die *trans*-Formen der α -Chlor-zimtsäure und der α -Brom-zimtsäure. Aus Salicylaldehyd wird ein Gemisch aus 80% *trans*- α -Chlor-cumarsäure (XIV) neben 20% 3-Chlor-cumarin (XV) und 82% *trans*- α -Brom-cumarsäure (XXI) neben 18% 3-Brom-cumarin (XXII) erhalten. Umgekehrt kann die Bildung der 1-Phenyl-4-brom-pentadien-(1.3)-säure-(5) (XIX) vom Schmp. 190–192° aus Zimtaldehyd und VIb als Bestätigung der früher ohne weitere Beweise für diese Säure angenommenen *trans*-Konfiguration¹⁶⁾ gewertet werden.

Das Triphenylphosphin-jod-carbomethoxy-methylen (VIc) weicht in seinen Eigenschaften erheblich von den übrigen Carbomethoxymethylenen IV, VIa und VIb ab. Die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren — in der Wärme löst es sich unter Abspaltung von Jod — läßt vielleicht auf eine Mesomeriehemmung unter Einschränkung der polaren Ylid-Struktur B schließen¹⁷⁾. VIc zeigt keine normalen Olefinierungsreaktionen mehr. Beim Erwärmen mit Carbonylverbindungen in Benzollösung spaltet sich Jod ab, und es entsteht ein Gemisch noch nicht näher untersuchter, halogenfreier Reaktionsprodukte.

Herrn Prof. Dr. A. ROEDIG danke ich herzlich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Ferner danke ich Herrn Dipl.-Chem. H. G. KLEPPE für die Aufnahme der IR-Spektren und den FARBENFABRIKEN BAYER, WERK LEVERKUSEN, für großzügige Unterstützung mit Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Triphenylphosphin-chlor-carbomethoxy-methylen (VIa)

a) *aus IV mit elementarem Chlor*: In einem mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und Rückflußkühler versehenen 1-l-Dreihalskolben werden 16.7 g IV¹⁸⁾ in 400 ccm trockenem Benzol gelöst. Unter starkem Rühren leitet man bei 10° einen getrockneten Strom aus ungefähr 4 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Chlor ein. Zu diesem Zweck wird das Chlor (ungefähr 40 Gasblasen pro Min.) mit der entsprechenden Stickstoffmenge über ein T-Stück mit nachgeschalteter Waschflasche vermischt. Durch Filtration und Wägung des ausfallenden VIIa läßt sich die Abscheidung der theoretisch zu erwartenden Salzmenge nach annähernd 2 Stdn. feststellen. Anschließend wird das Ylid VIa aus dem benzolischen Filtrat zweimal mit je 100 ccm 2 n HCl extrahiert. Geringe Mengen an Triphenylphosphinoxid bleiben dabei im Benzol gelöst. Die salzsaure Lösung von Va wird unter Eiskühlung bis zur beginnenden Fällung des Ylids zunächst mit konz. Natronlauge und dann bis zum Umschlag von Phenolphthalein mit 2 n NaOH versetzt. Das meistens harzig schmierig ausfallende Ylid erstarrt nach kurzer Zeit kristallin. Ausb. 85 — 93% d. Th. Farblose Kristalle (aus Essigester/Petroläther) vom Schmp. 171 — 173°.

$C_{21}H_{18}ClO_2P$ (368.8) Ber. C 68.39 H 4.92 Cl 9.61 Gef. C 68.27 H 4.81 Cl 9.37

b) *aus IV mit Phenyljodidchlorid*: 20.2 g IV werden, wie unter a) beschrieben, in 200 ccm warmem Benzol gelöst. Alsdann läßt man bei 5–10° unter starkem Rühren die Lösung von 8.25 g Phenyljodidchlorid in 250 ccm Benzol im Verlaufe von 30 Min. zutropfen. Nach dem

¹⁶⁾ K. v. AUWERS und W. MILLER, Liebigs Ann. Chem. **434**, 165 [1923].

¹⁷⁾ Dem widerspricht allerdings die Lage der Carbonyl-Valenzschwingungen von VIc in $KBr = 6.09 \mu$. Das UV-Spektrum (Abbild.) weicht im kurzwelligen Teil nur wenig von denen der Verbindungen IV, VIa und VIb ab; bei 289 $m\mu$ und bei 358 $m\mu$ weist es jedoch zusätzlich zwei ausgeprägte Maxima auf.

¹⁸⁾ G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. **88**, 1654 [1955]; O. ISLER, H. GUTTMANN, M. MOTAVON, R. RUEGG, G. RYSER und P. ZELLER, Helv. chim. Acta **40**, 1242 [1957].

Absaugen vom ausgefallenen Salz VIIa wird das Ylid aus der benzolischen Lösung wie vorher isoliert. Ausb. 10.5 g (95% d. Th.). UV-Spektrum von VIa, aufgenommen in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m methanol. Lösung: $\lambda_{\max} = 226 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.496$); $260 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.675$); $266 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.669$).

Triphenylphosphin-brom-carbomethoxy-methylen (VIb)

a) aus VIIb mit Bromid-Bromat: Die Lösungen von 20.8 g (50 mMol) Phosphoniumsalz VIIb in 150 ccm 2n HCl und 4.5 g Kaliumbromid in 100 ccm Wasser werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben zusammengegeben. Der stark gerührten Lösung läßt man bei 15–20° im Verlaufe von 2 Stdn. 2.8 g (16.7 mMol) Kaliumbromat in 100 ccm Wasser so zutropfen, daß das an der Eintropfstelle sich abscheidende gelbe Perbromid von einem zum anderen Tropfen eben unter Wiederauflösung umgesetzt wird. Bei zu schneller Zugabe scheidet sich das Perbromid in harzig schmierigen Zusammenballungen ab, die sich nicht mehr weiter umsetzen. Nach beendeter Zugabe des Bromats versetzt man unter Eiskühlung vorsichtig mit 50-proz. Natronlauge bis zur beginnenden Ausfällung des Ylids, die man dann durch Zutropfen von 2n NaOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein vervollständigt. Ausb. an Rohprodukt 18.8 g (90% d. Th.). Die Umkristallisation aus Essigester/Petroläther oder aus absol. Äthanol/Petroläther ergibt farbl. Kristalle vom Schmp. 167–168°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{BrO}_2\text{P}$ (413.3) Ber. C 61.18 H 4.40 Br 19.39 Gef. C 61.02 H 3.99 Br 19.24

b) aus VIIb mit elementarem Brom: Zu 10.4 g (25 mMol) Phosphoniumsalz VIIb in 250 ccm Wasser läßt man unter starkem Rühren eine Lösung von 4.0 g (25 mMol) Brom in 500 ccm Wasser zutropfen. Aufarbeitung erfolgt wie unter b) angegeben. Ausb. an Rohprodukt 8.7 g (84% d. Th.).

c) aus IV mit elementarem Brom: 3.35 g (10 mMol) IV werden in 50 ccm Benzol gelöst und unter starkem Rühren mit 0.8 g (5 mMol) Brom versetzt. Das Phosphoniumsalz VIIb scheidet sich augenblicklich ab und wird abgesaugt. Das nach dem Einengen des benzolischen Filtrats zunächst ölig zurückbleibende Ylid VIb erstarrt nach kurzer Zeit kristallin. Ausb. an Rohprodukt 1.6 g (77% d. Th.).

UV-Spektrum von VIb in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m methanol. Lösung: $\lambda_{\max} = 226 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.488$); $261 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.663$); $267 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.680$).

Triphenylphosphin-jod-carbomethoxy-methylen (VIc)

a) aus IV mit elementarem Jod: 3.35 g IV werden in 50 ccm Methanol gelöst und bei 25° tropfenweise mit einer Lösung von 1.27 g Jod in 50 ccm Methanol versetzt. Man beendet die Zugabe, sobald die Jodlösung nicht mehr augenblicklich entfärbt wird, auch wenn die stöchiometrische Jodmenge noch nicht verbraucht ist. Bei vorsichtigem Verdünnen der Lösung mit Wasser kristallisiert VIc in zitronengelben feinen Nadeln aus. Ausb. 2.0 g (87% d. Th.). Die Umkristallisation aus Methanol/Wasser muß unterhalb von 50° erfolgen, wobei häufig trotzdem ohne erkennbare Ursache eine Zersetzung zu schmierigen Produkten unter Jodabscheidung eintritt. Schmp. 165–167°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{JO}_2\text{P}$ (460.3) Ber. C 54.80 H 3.94 J 27.57 Gef. C 55.23 H 3.95 J 27.78

b) aus VIb mit Kaliumjodid: 1.0 g VIb wird auf dem Wasserbad in 20 ccm Methanol gelöst. Zu der erkalteten Lösung gibt man 0.5 g Kaliumjodid in 3 ccm Wasser. Die farblose Lösung wird sofort gelb, bei der langsamen Zugabe des doppelten Volumens Wasser kristallisiert das Jod-Ylid VIc aus. Ausb. 1.0 g (90% d. Th.).

UV-Spektrum von VIc in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m methanol. Lösung: $\lambda_{\max} = 222 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.537$); $224 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.539$); $260 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.505$); $266 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.585$); $273 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.623$); $289 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.587$); $358 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.320$).

2.4.4.4-Tetrachlor-crotonsäure-methylester (IX): 5.52 g Chlor-Ylid VIa und 3.0 g Chloral werden in 50 ccm Benzol zusammengegeben. Die Reaktion setzt sofort unter starker Erwärmung ein. Man läßt noch 2 Stdn. bei 60–70° zu Ende reagieren, destilliert das Benzol ab und zieht den Rückstand zweimal mit kaltem Petroläther aus. Nach Entfernung des Lösungsmittels gehen bei 87–90°/12 Torr 3.6 g Ester über. n_D^{20} 1.5082.

$C_5H_4Cl_4O_2$ (237.9) Ber. C 25.24 H 1.70 Cl 59.62 Gef. C 25.52 H 1.72 Cl 58.80

α -Chlor-zimtsäure (X): 1.85 g Chlor-Ylid VIa und 0.5 g Benzaldehyd werden in 30 ccm Benzol 3 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende Rückstand wird in 20 ccm Methanol aufgenommen und mit 5 ccm 50-proz. Natronlauge versetzt. Nach 24stdg. Aufbewahren engt man ein und fällt das Phosphinoxyd durch Zugabe von 50 ccm Wasser aus. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Ansäuern 0.65 g (71% d. Th.) rohe Säure vom Schmp. 127–132° ab. Durch Sublimation bei 0.1 Torr und Umkristallisation aus Petroläther wird der Schmp. 137–139° erreicht. Der Misch-Schmp. mit *trans*- α -Chlor-zimtsäure¹⁹⁾ war ohne Erniedrigung.

3H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-methylester (XI): Die sofort unter starker Erwärmung eintretende Reaktion von 4.8 g Chlor-Ylid VIa mit 2.1 g frisch dest. Trichloracrolein²⁰⁾ wird durch 3stdg. Erwärmen auf 60° zu Ende geführt. Die Aufarbeitung analog IX ergibt 3.1 g XI (95% d. Th.) vom Sdp._{0.3} 87–90°. n_D^{20} 1.5540.

$C_6H_4Cl_4O_2$ (249.3) Ber. C 28.83 H 1.61 Cl 56.76 Gef. C 28.97 H 1.87 Cl 56.69

1.1.4-Trichlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) (XII): 3.68 g Chlor-Ylid VIa und 1.25 g β , β -Dichlor-acrolein²¹⁾ läßt man in 30 ccm Benzol 3 Stdn. bei 60–80° miteinander reagieren. Der gebildete Ester wird analog der Darstellung von X ohne vorherige Abtrennung des Phosphinoxyds verseift. Aus dem alkalischen Filtrat fällt die rohe Säure XII beim Versetzen mit konz. Salzsäure als voluminöser, flockiger Niederschlag vom Schmp. 95–125° aus. Durch Sublimation bei 0.2 Torr und nachfolgende Umkristallisation aus Methanol/Wasser sowie aus Petroläther (50–70°) erhält man farblose, feine Nadelchen vom Schmp. 128–130°.

$C_5H_3Cl_3O_2$ (201.5) Ber. C 29.82 H 1.50 Cl 52.82 Gef. C 29.91 H 1.73 Cl 52.18

4-Chlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5) (XIII): 2.5 g Chlor-Ylid VIa und 0.9 g Zimtaldehyd werden in 30 ccm Benzol 3 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Den nach dem Vertreiben des Benzols i. Vak. verbleibenden Rückstand läßt man, wie für X beschrieben, 24 Stdn. mit methanol. Natronlauge stehen. Das Methanol wird abdestilliert und das zurückbleibende Gemisch aus Phosphinoxyd und Natriumsalz der Säure XIII in der Kälte mit 40 ccm Wasser durchgerührt. Das Filtrat liefert beim Ansäuern 0.2 g eines Säuregemisches vom Schmp. 100–170°, das nicht weiter untersucht wurde. Der Rückstand wird nun mehrmals mit insgesamt 300 ccm heißem Wasser extrahiert; aus den vereinigten Filtraten erhält man 1.1 g (78% d. Th.) ziemlich reine Säure. Farblose Nadeln (aus Äthanol/Wasser) vom Schmp. 169–171°.

$C_{11}H_9ClO_2$ (208.7) Ber. C 63.32 H 4.35 Cl 16.99 Gef. C 63.34 H 4.43 Cl 17.03

trans- α -Chlor-cumarsäure (XIV) und 3-Chlor-cumarin (XV): 3.68 g Chlor-Ylid VIa und 1.35 g Salicylaldehyd werden nach dem Abklingen der Reaktion noch 3 Stdn. im Wasserbad bei 60° belassen. Der gebildete Ester wird im Gemisch mit dem Phosphinoxyd direkt wie bei X mit methanol. Natronlauge verseift. Aus der nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen alkalischen Lösung fallen beim Ansäuern 1.8 g eines Gemisches von XIV und XV. Aus der Äther-

¹⁹⁾ C. FORRER, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 854 [1883].

²⁰⁾ A. ROEDIG und S. SCHÖDEL, Chem. Ber. 91, 324 [1958]; ältere Trichloracrolein-Präparate scheiden infolge ihres Chlorwasserstoffgehaltes Phosphoniumsalz ab.

²¹⁾ A. ROEDIG, R. MANGER und S. SCHÖDEL, Chem. Ber. 93, 2298 [1960].

lösung dieses Rohproduktes lassen sich mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung 1.4 g *XIV* (71% d. Th.) ausschütteln. Schmp. der farblosen Nadeln nach Umkristallisation aus Essigester/Petroläther und aus Wasser 195–197°.

$C_9H_7ClO_3$ (198.6) Ber. C 54.43 H 3.55 Cl 17.85 Gef. C 54.44 H 3.76 Cl 18.43

Nach Entfernung der Säure sind aus der ätherischen Lösung noch 0.35 g *XV* erhältlich. Schmp. der farblosen Kristalle nach Sublimation bei 0.2 Torr und mehrmaliger Umkristallisation aus Äthanol/Petroläther 120–122° (Lit.²²): 122–123°.

$C_9H_5ClO_2$ (180.6) Ber. Cl 19.63 Gef. Cl 20.02

trans- α -Brom-crotonsäure (XVI): 6.2 g *Brom-Ylid VIb* und 2.0 g frisch dest. *Acetaldehyd* in 50 ccm Benzol werden in einem 200-ccm-Glas-Autoklaven (Glaswerk Schott & Gen.) 5 Stdn. auf 70° erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand ohne Abtrennung des Phosphinoxyds direkt wie bei *X* mit methanol. Natronlauge verseift. Nach üblicher Aufarbeitung scheidet sich aus dem alkalischen Filtrat beim Ansäuern ein Öl ab, das nach einiger Zeit in der Kälte kristallin erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton erhält man 1.55 g (60% d. Th.) Säure, die bei der Umkristallisation aus Wasser in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 104–106° anfällt (Lit.²³): 106.5°.

trans- α -Brom-zimtsäure (XVII): 10.4 g *Brom-Ylid VIb* und 2.15 g *Benzaldehyd* werden in 50 ccm Benzol 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zweimal mit 30 ccm kaltem Äther ausgezogen. Bei 114 bis 116°/0.3 Torr gehen 4.5 g Methyl ester (70% d. Th.) über. Der Ester wird in 30 ccm Methanol gelöst und mit 5 ccm 50-proz. Natronlauge 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Man erhält 3.6 g (86% d. Th.) rohe Säure vom Schmp. 122–131°. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Wasser und Methanol/Wasser schmelzen die farbl. feinen Nadeln bei 129–131° (Lit.²⁴): 130–131°.

1.1.2-Trichlor-4-brom-pentadien-(1.3)-säure-(5)-methyl ester (XVIII): 8.3 g *Brom-Ylid VIb* und 3.2 g frisch destilliertes *Trichloracrolein* in 50 ccm Benzol werden nach Ablauf der unter starker Erwärmung sofort in Gang kommenden Reaktion noch 3 Stdn. auf 60–70° erhitzt. Aufarbeitung wie bei *XI* angegeben. Die Destillation liefert bei 84–90°/0.2 Torr 5.5 g (93% d. Th.) eines farbl. Öls. Bei nochmaliger Destillation geht fast alles bei 74–76°/0.05 Torr über. n_D^{20} 1.5688.

$C_6H_4BrCl_3O_2$ (294.4) Ber. C 24.48 H 1.37 Cl + Br 63.28
Gef. C 24.92 H 1.53 Cl + Br 63.91

4-Brom-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5) (XIX): 6.25 g *Brom-Ylid VIb* werden mit 2.0 g *Zimtaldehyd* in 50 ccm Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der gebildete Ester wird ohne vorherige Abtrennung vom Phosphinoxyd, wie unter *X* angegeben, verseift. Der nach dem Abdestillieren des Methanols verbleibende Rückstand muß fünfmal mit je 50 ccm heißem Wasser ausgezogen werden, um das Natriumsalz der Säure möglichst vollständig herauszulösen. Ausbeute an rohem *XIX* nach dem Ansäuern 3.8 g (quant.). Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol und aus Essigester/Petroläther erhält man schwach zitronengelbe Blättchen vom Schmp. 190–192° (Lit.¹⁶): 194°.

$C_{11}H_9BrO_2$ (253.1) Ber. C 52.20 H 3.58 Br 31.57 Gef. C 52.26 H 3.51 Br 31.40

2-Brom-hexadien-(2.4)-säure-(1) (XX): 12.3 g *Brom-Ylid VIb* und 2.1 g frisch destillierter *Crotonaldehyd* werden in 50 ccm Benzol 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel

²²) W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 24, 43 [1871].

²³) MICHAEL und NORTON, Amer. chem. J. 2, 16 [1880].

²⁴) C. GLASER, Liebigs Ann. Chem. 143, 330 [1867].

wird abdestilliert und der Rückstand dreimal mit 25 ccm kaltem Petroläther ausgezogen. Die anschließende Destillation der vereinigten Extrakte ergibt 4.3 g (70% d. Th.) Methylester vom Sdp._{0.3} 75°. Die Verseifung des Esters durch Stehenlassen mit 5 ccm 50-proz. Natronlauge in 20 ccm Methanol bei Raumtemperatur liefert 3.4 g (84% d. Th.) rohe Säure XX vom Schmp. 120–145°. Durch mehrmalige Umkristallisation aus Wasser und aus wäßrigem Methanol läßt sich der Schmp. auf 153–155° bringen. Feine farbl. Nadeln.

$C_6H_7BrO_2$ (191.0) Ber. C 37.72 H 3.69 Br 41.83 Gef. C 37.96 H 3.53 Br 41.88

trans- α -Brom-cumarsäure (XXI) und 3-Brom-cumarin (XXII): 7.0 g *Brom-Ylid VIb* und 2.1 g *Salicylaldehyd* werden in 50 ccm Benzol 3 Stdn. auf 70° erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung und direkter Verseifung des Reaktionsgemisches erhält man beim Ansäuern des alkalischen Filtrates 4.9 g eines Gemisches von XXI und XXII. Der Ätherlösung der beiden Verbindungen läßt sich die Säure XXI mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung entziehen. Ausb. 3.9 g (64% d. Th.). Farblose Nadeln (aus Methanol/Wasser) vom Schmp. 188–190°. Die Eisenchloridreaktion ist violett.

$C_6H_7BrO_3$ (243.1) Ber. C 44.47 H 2.90 Br 32.88 Gef. C 44.44 H 3.05 Br 33.53

Aus dem Äther lassen sich nach dem Vertreiben des Lösungsmittels noch 0.85 g XXII isolieren. Farbl. Nadeln aus Petroläther von charakteristischem intensivem Geruch. Schmp. 109° (Lit.²⁵⁾: 110°).

$C_9H_5BrO_2$ (255.1) Ber. Br 35.51 Gef. Br 34.96

α -Brom- β -[furyl-(2)]-acrylsäure-methylester (XXIII): 12.3 g *Brom-Ylid VIb* und 3.2 g frisch dest. *Furfural* in 50 ccm Benzol erhitzt man 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden und arbeitet auf wie bei IX. Die Destillation liefert nach einem kleinen Vorlauf von nicht umgesetztem *Furfural* bei 98°/0.1 Torr ein farbloses Öl, das nach kurzer Zeit in der Kälte kristallin erstarrt. Ausb. 5.4 g (78% d. Th.). Die Umkristallisation aus Petroläther ergibt farbl. Kristalle vom Schmp. 51–53°.

$C_8H_7BrO_3$ (231.1) Ber. C 41.68 H 3.06 Br 34.47 Gef. C 41.58 H 2.92 Br 34.84

Phenylpropiolsäure: 4.15 g *Brom-Ylid VIb* und 1.1 g *Benzaldehyd* werden in 30 ccm Benzol 2 Stdn. gekocht. Dann wird das Benzol abdestilliert, zum Rückstand gibt man 4 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Methanol und kocht weitere 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abziehen des Methanols i. Vak. extrahiert man mit 50 ccm Wasser. Aus der wäßrigen Lösung scheiden sich beim Ansäuern 1.2 g (82% d. Th.) *Phenylpropiolsäure* ab. Feine, farbl. Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 136–138°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe war ohne Erniedrigung.

²⁵⁾ W. H. PERKIN, Liebigs Ann. Chem. 157, 115 [1871].