

Hans Jürgen Bestmann, Horst Dornauer und Kai Rostock

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XXV<sup>1)</sup>

## Eine neue Synthese von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 30. September 1969)



Triphenylphosphinalkylene (1) reagieren mit  $\alpha$ -Brom- oder  $\alpha$ -Jod-carbonsäureestern (2) im Molverhältnis 2 : 1 zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern (4), Triphenylphosphin und Phosphoniumsalzen. Der Mechanismus und die Stereochemie dieser Reaktion werden diskutiert.

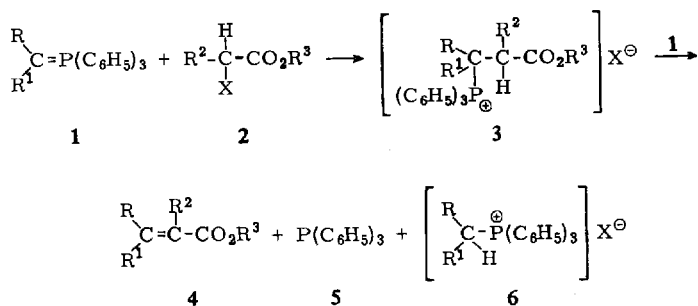
Reactions with Alkylidetriphenylphosphoranes, XXV<sup>1)</sup>

A New Synthesis of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carboxylic Acids

The reaction between alkylidetriphenylphosphoranes (1) and  $\alpha$ -bromo- or  $\alpha$ -iodocarboxylic esters (2) (ratio 2 : 1) gives rise to the formation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic esters (4), triphenylphosphine and phosphonium salts. The mechanism and the stereochemistry of this reaction are discussed.



Setzt man salzfreie Lösungen von 2 Mol eines Phosphinalkylens 1<sup>3)</sup> mit 1 Mol  $\alpha$ -Brom- bzw.  $\alpha$ -Jod-carbonsäureester 2 (X = Br oder J) um, so erhält man in glatter Reaktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester 4, Triphenylphosphin (5) und Phosphoniumsalze 6.



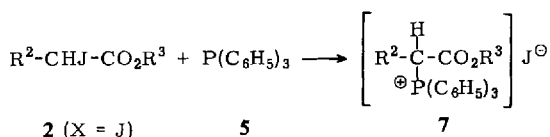
<sup>1)</sup> XXIV. Mittel.: H. J. Bestmann, R. Armsen und H. Wagner, Chem. Ber. 102, 2259 (1969).

<sup>2)</sup> Vgl. einen Teil der vorläufigen Mittel. H. J. Bestmann, K. Rostock und H. Dornauer, Angew. Chem. 78, 335 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 308 (1966).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958); <sup>3b)</sup> H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965).

Primär bildet sich aus **1** und **2** durch nucleophile Substitution ein Phosphoniumsalz **3**, dessen zum Phosphor  $\beta$ -ständiges H-Atom durch die Estergruppe aktiviert ist. **3** unterliegt daher bei Einwirkung eines zweiten Moleküls Ylid **1** als Base einem Hofmann-Abbau zu **4** und **5**.

Sind die verwendeten Phosphinalkylene stark basisch<sup>4)</sup>, so werden mit  $\alpha$ -Jod-carbonsäureestern höhere Ausbb. erzielt als mit den Bromderivaten. Tragen die Phosphorane am Ylid-C-Atom kein H-Atom, so ist beim Einsatz von  $\alpha$ -Jod-estern die Geschwindigkeit der Reaktion der Halogenverbindungen **2** (X = J) mit dem durch Hofmann-Abbau entstandenem Triphenylphosphin (**5**) größer als mit dem Ylid **1**. In diesen Fällen sind **1** und **2** im Molverhältnis 1:1 umzusetzen. Man isoliert als Endprodukte **4**, **6** und das Phosphoniumsalz **7**.



Die Struktur der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester **4** (Tab. 1) wurde entweder durch Verseifen zu den bekannten Säuren oder durch Spaltung mit Osmiumtetroxid/Perjodat<sup>5)</sup> und anschließende Identifizierung der entstandenen Carbonylverbindungen als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone bestimmt.

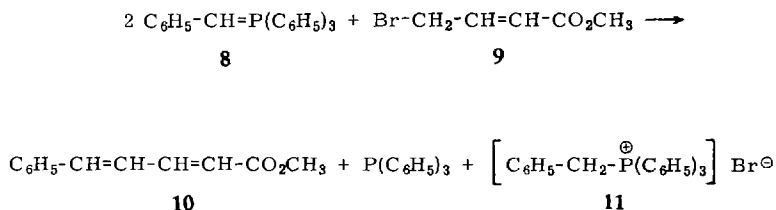
Tab. 1.  $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonsäureester  $\text{RR}^1\text{C}=\text{CR}^2-\text{CO}_2\text{R}^3$  durch Umsetzung von Yliden  $\text{RR}^1\text{C}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  mit  $\alpha$ -Halogen-carbonsäureestern  $\text{R}^2-\text{CHX}-\text{CO}_2\text{R}^3$

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Isolierte Carbonsäureester	Sdp./Torr	Ausb. (%)
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	Zimtsäure-methylester	95°/0.3	74
2	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	<i>p</i> -Chlor-zimtsäure-methylester	115°/0.3	82
3	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	Hexen-(2)-säure-methylester	32°/0.2	50
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	Br J	5-Phenyl-penten-(2)-säure-methylester	90°/0.1	60 71
5	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	J	3-Cyclohexyl-acrylsäure-methylester	75°/0.3	60
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Br	$\beta$ -Methyl-zimtsäure-methylester	129°/13	59
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	J	3,3-Dimethyl-acrylsäure-äthylester	154°/760	63
8	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	J	3-Methyl-3-äthyl-acrylsäure-äthylester	64°/12	51
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	$\alpha$ -Methyl-zimtsäure-äthylester	142°/14	59
10	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	J	2-Methyl-hexen-(2)-säure-äthylester	72°/12	55

4) Vgl. dazu die Zusammenfassung über die Reaktionen von Phosphinalkylenen und Halogenverbindungen, *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **77**, 651 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 645 (1965).

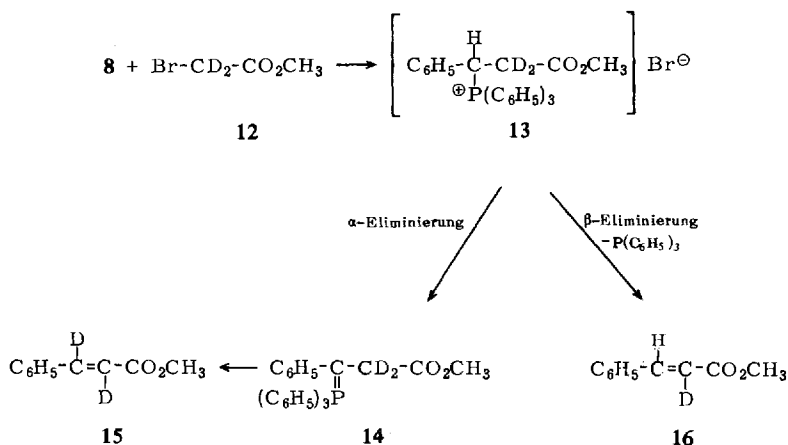
5) *A. Pappo, D. S. Allen, R. U. Lemieux und W. S. Johnson*, *J. org. Chemistry* **21**, 478 (1956); vgl. auch *H. J. Bestmann, O. Kratzer und H. Simon*, *Chem. Ber.* **95**, 2750 (1962).

In die besprochene Reaktion lassen sich auch die vinylogenen Halogencarbonsäureester einsetzen. So entsteht aus 2 Mol Triphenyl-benzyliden-phosphoran (**8**) und 1 Mol  $\gamma$ -Brom-crotonsäure-methylester (**9**) neben Triphenylphosphin und dem Phosphoniumsalz **11** in 85proz. Ausb. der 5-Phenyl-pentadien-(2.4)-säure-methylester (**10**).



Wir haben früher gezeigt, daß der Hofmann-Abbau quartärer Phosphoniumsalze nach zwei Mechanismen verläuft. 1) Direkte  $\beta$ -Eliminierung und 2)  $\alpha$ -Eliminierung zu einem Ylid, der dann eine intermolekulare Wasserstoffverschiebung mit gleichzeitigem Austritt von Triphenylphosphin (gegenseitige  $\beta$ -Eliminierung) folgt<sup>6)</sup>. Beide Mechanismen konkurrieren miteinander. Das Verhältnis von  $\beta$ - und  $\alpha$ -Eliminierung ist von der Struktur des Phosphoniumsalzes abhängig.

Wir setzten jetzt **8** mit deuteriertem Bromessigsäure-methylester (**12**) um.



Ein Hofmann-Abbau durch direkte  $\beta$ -Eliminierung des intermediär gebildeten Phosphoniumsalzes **13** sollte sich durch die Bildung von Zimtsäure-methylester- $\alpha$ -d<sub>1</sub> (**16**) beweisen lassen, während über den Weg der  $\alpha$ -Eliminierung zunächst **14** und durch anschließenden Zerfall Zimtsäure-methylester- $\alpha,\beta$ -d<sub>2</sub> (**15**) entsteht. Bei der Reaktion entsteht erwartungsgemäß ein Gemisch von **15** und **16**, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

<sup>6)</sup> H. J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils, Tetrahedron [London] **20**, 2079 (1964).

das für **16** charakteristische Triplet des olefinischen Protons bei  $\tau$  2.41 ( $J_{\text{DH}} \approx 2.3$  Hz) zeigt. Aus der Integration der Signale ergibt sich, daß **16** zu 53% entstanden ist, d. h. der Hofmann-Abbau von **13** verläuft zu 53% über direkte  $\beta$ - und zu 47% über primäre  $\alpha$ -Eliminierung.

Wir haben weiterhin an fünf Beispielen gaschromatographisch geprüft, wieviel *cis*- und *trans*-Isomere des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esters bei der neuen Reaktion entstehen (Tab. 2).

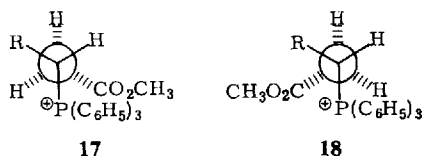
Tab. 2. Auftreten von *cis*- und *trans*-Isomeren  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäure-methylester  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  aus Alkyliden-triphenyl-phosphoranen  $\text{R}-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\alpha$ -Brom- bzw.  $\alpha$ -Jod-essigsäure-methylestern

Nr.	R	% <i>cis</i> -Ester	% <i>trans</i> -Ester
1	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5.5	94.5
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.5	92.5
3	CH <sub>3</sub>	13	87
4	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	14	86
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	12	88

Die zum gaschromatographischen Vergleich benötigten reinen *cis*-Ester Nr. 1, 4 und 5 der Tab. 2 waren bisher nicht bekannt. Sie wurden aus den entsprechenden Acetylen-carbonsäureestern, die ihrerseits nach Märkl<sup>7)</sup> und Trippett<sup>7)</sup> synthetisiert wurden, durch katalytische Hydrierung mit Lindlar-Katalysator gewonnen.

Es konnte weiter nachgewiesen werden, daß unter den Reaktionsbedingungen, die zur Bildung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureesters führen, durch das eingesetzte Phosphoran **1** und Triphenylphosphin keine *cis-trans*-Isomerisierung eintritt.

Die Tab. 2 zeigt einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Größe des Restes R und dem Anteil an *cis*-Verbindung. Eine Erklärungsmöglichkeit bietet der bekannte „*cis*-Effekt“<sup>8)</sup>.



Nimmt man an, daß der Hofmann-Abbau des intermediären Phosphoniumsalzes **3** eine *anti*-Eliminierung ist, so ist die Gruppenghäufung in der Konformation **17**,

<sup>7)</sup> G. Märkl, Chem. Ber. **94**, 3005 (1961); S. T. D. Gough und S. Trippett, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2333.

<sup>8)</sup> Vgl. E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, S. 582ff, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

die zum *trans*-Ester führt, kleiner als diejenige in der Konformation **18**, deren *anti*-Eliminierungsprodukt der *cis*-Ester ist. Die Stereoselektivität wird mit steigender Größe von R größer.

Analoge Betrachtungen für die oben erwähnte gegenseitige  $\beta$ -Eliminierung, die der primären  $\alpha$ -Eliminierung folgt, sowie die Annahme, daß der Zerfall auch über den Weg einer *cis*-Eliminierung stattfinden kann, führen zum gleichen Ergebnis. Es sei jedoch hier auf die neuen Untersuchungen von *Sicher* et al. hingewiesen, die in Zukunft eine Neuinterpretation der sterischen Verhältnisse bei Eliminierungsreaktionen erwarten lassen<sup>9)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemie* und den *Farbwerken Hoechst* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

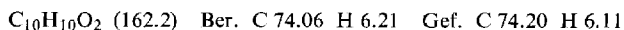
### Beschreibung der Versuche

Alle IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen.

1) *Allgemeine Methode zur Darstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern 4*: Zu einer filtrierten, salzfreien Lösung von 2 Äquivv. eines *Alkyliden-triphenyl-phosphorans*<sup>3b, 10)</sup> **1** in absol. Benzol (ca. 150 ccm Benzol auf 50 mMol Ylid) gibt man unter Rühren und Stickstoffschutz 1 Äquiv. des  *$\alpha$ -Brom-* bzw.  *$\alpha$ -Jod-carbonsäureesters 2*. Nach 15 Min. Rühren bei Raumtemp. erhitzt man zum Sieden. Die Reaktionsdauer ist von den eingesetzten Yliden und  $\alpha$ -Halogenestern abhängig. Nach Beendigung der Reaktion, angezeigt durch die Entfärbung der anfangs roten Ylidlösung, saugt man, nunmehr ohne Stickstoffschutz, das ausgefallene *Phosphoniumsalz 6* ab, versetzt das Filtrat mit 1.5–2.5 Äquivv. *Methyljodid* und kocht zur Abscheidung des *Triphenylphosphins* als *Phosphoniumsalz* 2 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird abgesaugt, das Filtrat über eine kleine Kolonne eingedampft und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr i. Vak. destilliert. Dabei ist eine der als Vorlage dienenden Kugeln gut zu kühlen. Das Destillat wird anschließend i. Vak. fraktioniert.

Will man die freie Carbonsäure isolieren, so kann die Destillation im Kugelrohr unterbleiben. Man verseift sodann das Rohprodukt nach Abdestillieren des Benzols.

2) *Zimtsäure-methylester* (Tab. I, Nr. 1): Umsetzung der benzolischen *Ylid-Lösung* aus 16.0 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* mit 3.0 g *Bromessigsäure-methylester* und Aufarbeitung nach 1). Reaktionszeit 1 Stde., Kugelrohrdestillation bei 0.01 Torr und Badtemp. 120°. Das Destillat wird i. Vak. fraktioniert, Sdp.<sub>0.3</sub> 95–97°, Ausb. 2.40 g (74%). Die gaschromatographische Analyse ergab das Vorliegen von 7.5% *cis*- und 92.5% *trans*-Verbindung (Säule 1 m, 1/8", 5% SE 30 auf Chromosorb W, 30 ccm N<sub>2</sub>/Min., 115°).



Nach Verseifung des Esters erhält man *trans-Zimtsäure* vom Schmp. und Misch-Schmp. 135°.

Der gleiche Versuch wurde mit *Bromessigsäure-methylester- $\alpha,\alpha$ -d<sub>2</sub>* (**12**)<sup>6)</sup> durchgeführt. Man isoliert ein Gemisch von *Zimtsäure-methylester- $\alpha,\beta$ -d<sub>2</sub>* (**15**) und *- $\alpha$ -d<sub>1</sub>* (**16**). — <sup>1</sup>H-NMR-

<sup>9)</sup> *I. Sicher, I. Závada* und *M. Pánková*, Chem. Commun. **1968**, 1147, dort weitere Literaturhinweise.

<sup>10)</sup> *H. J. Bestmann* und *B. Arnason*, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962); *H. J. Bestmann* und *H. Schulz*, Liebigs Ann. Chem. **674**, 11 (1964).

Spektrum des Gemisches (Kernresonanzspektrometer C 60 H der Firma Jeol, Tokio,  $\text{CDCl}_3$ , TMS innerer Standard):  $\text{OCH}_3$  s  $\tau$  6.35, arom. H m 2.65,  $-\text{CH}=\text{CD}-$  t 2.4 ( $J = 2.3$  Hz). Die Integration ergab das Vorliegen von 47% **15** und 53% **16**.

3) *Triphenyl-[p-chlor-benzyl]-phosphoniumchlorid*: 17.0 g *p*-Chlor-benzylchlorid werden mit 26.2 g *Triphenylphosphin* in 50 ccm Benzol 3 Tage gekocht. Das ausgefallene Salz saugt man ab, wäscht es mit Äther und trocknet bei  $100^\circ$  i. Vak.; Ausb. 26.0 g (60%), Schmp.  $286^\circ$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClP}[\text{Cl}]$  (423.3) Ber. C 70.92 H 5.00 Gef. C 70.88 H 4.70

4) *p*-Chlor-zimtsäure-methylester (Tab. 1, Nr. 2): Aus 16.9 g *Triphenyl-[p-chlor-benzyl]-phosphoniumchlorid* wird eine benzolische *Ylid*-Lösung hergestellt und diese mit 3.0 g *Bromessigsäure-methylester* umgesetzt. Reaktionszeit und Aufarbeitung wie im Versuch 2). Sdp.<sub>0.3</sub>  $115^\circ$ , Ausb. 3.2 g (82%).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}_2$  (196.6) Ber. C 61.08 H 4.61 Gef. C 60.91 H 4.53

Durch Verseifung erhält man die *p*-Chlor-zimtsäure vom Schmp. und Misch-Schmp.  $244^\circ$ .

5) *Hexen-(2)-säure-methylester* (Tab. 1, Nr. 3): Aus 32.00 g *Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid* wird eine benzolische *Ylid*-Lösung hergestellt und diese mit 6.12 g *Bromessigsäure-methylester* umgesetzt. Reaktionszeit 30 Min., Aufarbeitung nach 1). Nach Abdestillieren des Benzols über eine kleine Kolonne wird der Rückstand i. Vak. destilliert (Badtemperaturen bei 0.2 Torr bis  $100^\circ$ ) und das Destillat erneut fraktioniert. Sdp.<sub>0.2</sub>  $32^\circ$ , Ausb. 2.55 g (50%). — IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1725/cm. — Die gaschromatographische Analyse zeigt das Vorliegen von 14% *cis*- und 86% *trans*-Verbindung (Säule 5 m,  $1/8''$ , 5% Dinonylphthalat auf Chromosorb W (60–80 mesh), 30 ccm  $\text{N}_2/\text{Min.}$ ,  $130^\circ$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  (128.2) Ber. C 65.60 H 9.42 Gef. C 65.44 H 9.46

Die Spaltung des Esters mit *Osmiumtetroxid*/*Perjodat*<sup>5)</sup> liefert *Butyraldehyd*.

6) *cis*-Hexen-(2)-säure-methylester: Zu einer Lösung von 26.80 g *Methoxycarbonylmethylen-triphenyl-phosphoran* in 200 ccm absol. Benzol tropft man unter Rühren 4.20 g *Butyrylchlorid* in 40 ccm Benzol. Nach 3 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wird das ausgefallene Phosphoniumsalz abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Der kristalline Rückstand (*Butyrylmethoxycarbonylmethylen*-triphenyl-phosphoran, Schmp.  $95-96^\circ$ ) wird bei 0.05 Torr in einem rotierenden Kugelrohr bei  $200-225^\circ$  zersetzt und das dabei übergehende Destillat anschließend i. Vak. fraktioniert. 2.20 g des so erhaltenen *Hexin-(2)-säure-methylesters* vom Sdp.<sub>23</sub>  $80-82^\circ$  (IR:  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  2250/cm) werden mit 0.3 g *Lindlar-Katalysator* in 15 ccm Methanol hydriert. Nach Aufnahme der ber. *Wasserstoff*-Menge (448 ccm) filtriert man den Katalysator ab und destilliert das Methanol über eine kleine Kolonne fort. Den Rückstand fraktioniert man 2 mal i. Vak., Sdp.<sub>20</sub>  $72-75^\circ$ . Im Gaschromatogramm (vgl. Versuch 5) hat diese Verbindung die gleiche Retentionszeit wie die zu 14% entstandene Substanz aus Versuch 5). Ihre Spaltung mit *Osmiumtetroxid*/*Perjodat*<sup>5)</sup> liefert ebenfalls *Butyraldehyd*.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  (128.2) Ber. C 65.60 H 9.42 Gef. C 65.39 H 9.52

7) *[3-Phenyl-propyl]-triphenyl-phosphoniumbromid*: 10.0 g *3-Phenyl-propylbromid* und 13.2 g *Triphenylphosphin* werden in 70 ccm Dimethylformamid 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit viel Äther, wobei das *Phosphoniumsalz* auskristallisiert, das abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. bei  $100^\circ$  getrocknet wird. Ausb. 23.0 g (99%), Schmp.  $205^\circ$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}[\text{Br}]$  (461.4) Ber. C 70.40 H 5.68 Gef. C 70.23 H 5.40

8) *5-Phenyl-penten-(2)-säure-methylester* (Tab. 1, Nr. 4): Aus 18.44 g des vorstehenden *Phosphoniumsalzes* stellt man eine benzolische Lösung des *Ylids* her und setzt sie mit 4.00 g *Jodessigsäure-methylester* um, wobei die Lösung innerhalb weniger Min. farblos wird. Aufarbeitung nach 1). Nach der Kugelrohrdestillation wird i. Vak. fraktioniert destilliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 90°, Ausb. 2.71 g (71%). — IR:  $\nu_{C=O}$  1710/cm. — Die gaschromatographische Analyse zeigt das Vorliegen von 12% *cis*- und 88% *trans*-Verbindung an (Säule 1 m, 1/8'', 5% SE 30 auf Chromosorb W (60–80 mesh), 30 ccm N<sub>2</sub>/Min., 140°).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.3) Ber. C 75.75 H 7.38 Gef. C 75.31 H 7.31

Nach der Verseifung erhält man *trans-5-Phenyl-penten-(2)-säure* vom Schmp. und Misch-Schmp. 104°.

Wird die Reaktion mit *Bromessigsäure-methylester* durchgeführt, so beträgt die Ausbeute an *5-Phenyl-penten-(2)-säure-methylester* 60%.

9) *cis-5-Phenyl-penten-(2)-säure-methylester*: Vollständig analog Versuch 6) ausgehend von 26.80 g *Methoxycarbonylmethylen-triphenyl-phosphoran* und 6.90 g *Hydrozimtsäurechlorid*. Schmp. des [*Hydrocinnamoyl-methoxycarbonyl-methylen*]-*triphenyl-phosphoran* 153–154°. *5-Phenyl-pentin-(2)-säure-methylester*: Sdp.<sub>0.1</sub> 105–106°. — IR:  $\nu_{C\equiv C}$  2225/cm. *cis-5-Phenyl-penten-(2)-säure-methylester*: Sdp.<sub>0.4</sub> 116–118°. Der Ester ist gaschromatographisch (vgl. vorigen Versuch) identisch mit der zu 12% in Versuch 8) entstandenen Verbindung.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.3) Ber. C 75.75 H 7.38 Gef. C 75.52 H 7.49

10) *3-Cyclohexyl-acrylsäure-methylester* (Tab. 1, Nr. 5): Aus 13.2 g *Triphenyl-hexahydro-benzyl-phosphoniumbromid*<sup>11)</sup> wird eine benzolische *Ylid-Lösung* hergestellt und diese mit 3.0 g *Jodessigsäure-methylester* umgesetzt. Es tritt innerhalb weniger Min. Entfärbung ein. Aufarbeitung nach 1). Das Destillat der Kugelrohrdestillation wird i. Vak. fraktioniert, Sdp.<sub>0.3</sub> 75° (Lit.<sup>12)</sup>; Sdp.<sub>15</sub> 92–93°, Ausb. 1.5 g (60%). — IR:  $\nu_{C=O}$  1715/cm. — Die gaschromatographische Analyse ergab das Vorliegen von 5.5% *cis*- und 94.5% *trans*-Verbindung (Säule 1 m, 1/8'', 5% SE 30 auf Chromosorb W (60–80 mesh), 20 ccm N<sub>2</sub>/Min., 125°).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (168.2) Ber. C 71.39 H 9.58 Gef. C 71.60 H 9.80

Nach der Verseifung erhält man *trans-3-Cyclohexyl-acrylsäure* vom Schmp. und Misch-Schmp. 57–58°.

11) *cis-3-Cyclohexyl-acrylsäure-methylester*: Vollständig analog Versuch 6) ausgehend von 26.8 g *Methoxycarbonylmethylen-triphenyl-phosphoran* und 6.80 g *Cyclohexancarbonsäurechlorid*. Schmp. des [*Cyclohexylcarbonyl-methoxycarbonyl-methylen*]-*triphenyl-phosphoran* 135–136°. — *Cyclohexylpropiolsäure-methylester*: Sdp.<sub>5</sub> 96–98° (IR:  $\nu_{C\equiv C}$  2225/cm), *cis-3-Cyclohexyl-acrylsäure-methylester*: Sdp.<sub>15</sub> 127–129°. Die Verbindung ist im Gaschromatogramm (vgl. vorigen Versuch) identisch mit der zu 5.5% in Versuch 10) entstandenen Verbindung.

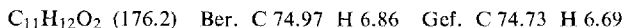
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.19 H 9.70

12)  $\beta$ -*Methyl-zimtsäure-methylester* (Tab. 1, Nr. 6): Aus 20.15 g [ $\alpha$ -*Phenyl-äthyl*]-*triphenyl-phosphoniumbromid* wird eine benzolische *Ylid-Lösung* hergestellt und diese mit 3.83 g *Bromessigsäure-methylester* umgesetzt. Reaktionsdauer 15 Min., Aufarbeitung nach 1).

<sup>11)</sup> H. J. Bestmann und O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).

<sup>12)</sup> S. Sircar, J. chem. Soc. [London] 1928, 54.

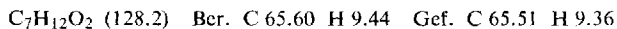
Nach der Kugelrohrdestillation (1 Torr, Badtemp. bis 130°) wird das Destillat i. Vak. fraktioniert, Sdp.<sub>13</sub> 129° (Lit.<sup>13</sup>): Sdp.<sub>26</sub> 152°), Ausb. 2.60 g (59%). — IR:  $\nu_{C=O}$  1710/cm.



Nach der Verseifung des Esters erhält man  $\beta$ -Methyl-zimtsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 77–78°.

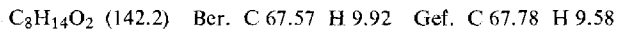
13) 3,3-Dimethyl-acrylsäure-äthylester (Tab. 1, Nr. 7): Ylid und Jodessigsäure-äthylester müssen in diesem Versuch im Molverhältnis 1:1 eingesetzt werden. Aus 19.27 g *Isopropyl-triphenyl-phosphoniumbromid* wird eine benzolische Ylid-Lösung hergestellt und diese mit 10.7 g *Jodessigsäure-äthylester* umgesetzt. Es tritt innerhalb weniger Min. Entfärbung der Reaktionslösung ein. Das ausgefallene Salz enthält neben Isopropyl-triphenyl-phosphoniumjodid noch Äthoxycarbonylmethyl-triphenyl-phosphoniumjodid, das mit Natriumcarbonatlösung in das Äthoxycarbonylmethylen-triphenyl-phosphoran übergeführt werden kann.

Nach Abtrennung des Salzgemisches wird das Benzol über eine Kolonne abdestilliert und das Destillat fraktioniert. Sdp.<sub>760</sub> 155° (Lit.<sup>14</sup>): Sdp.<sub>760</sub> 154–155°), Ausb. 2.05 g (63%). — IR:  $\nu_{C=O}$  1705/cm.



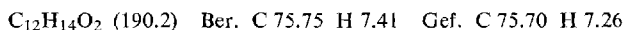
Nach Verseifen des Esters erhält man 3,3-Dimethyl-acrylsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 68–69°.

14) 3-Methyl-3-äthyl-acrylsäure-äthylester (Tab. 1, Nr. 8): Vollständig analog Versuch 13) ausgehend von 19.97 g *Isobutyl-triphenyl-phosphoniumbromid*<sup>11)</sup> und 10.7 g *Jodessigsäure-äthylester* (Molverhältnis Ylid: Halogenester 1:1). Sdp.<sub>12</sub> 64° (Lit.<sup>15</sup>): Sdp. 176°). — IR:  $\nu_{C=O}$  1705/cm.



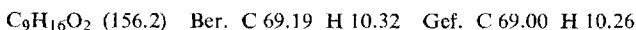
Die Spaltung des Esters mit *Osmiumtetroxid/Perjodat*<sup>5)</sup> liefert *Methyläthylketon*.

15)  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure-äthylester (Tab. 1, Nr. 9). Aus 19.44 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* wird eine benzolische Ylid-Lösung hergestellt und diese mit 4.52 g  $\alpha$ -Brompropionsäure-äthylester umgesetzt. Reaktionszeit 10 Stdn. Anschließend Aufarbeitung nach 1). Nach der Kugelrohrdestillation (0.1 Torr, Badtemp. bis 120°) wird das Destillat i. Vak. fraktioniert. Sdp.<sub>14</sub> 142° (Lit.<sup>16</sup>): Sdp.<sub>12</sub> 142–143°), Ausb. 2.80 g (59%). — IR:  $\nu_{C=O}$  1705/cm.



Nach Verseifung des Esters erhält man  $\alpha$ -Methyl-zimtsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 74–75°.

16) 2-Methyl-hexen-(2)-säure-äthylester (Tab. 1, Nr. 10): Eine salzfreie benzolische Lösung von 50 mMol *Butyliden-triphenyl-phosphoran* wird mit 11.40 g (50 mMol)  $\alpha$ -Jod-propionsäure-äthylester umgesetzt. Reaktionszeit 36 Stdn. Nach Abtrennung des ausgefallenen Salzgemisches wird das Benzol über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (0.1 Torr, Badtemp. 120°). Das Destillat wird i. Vak. fraktioniert, Sdp.<sub>12</sub> 72°, Ausb. 3.15 g (55%). — IR:  $\nu_{C=O}$  1705/cm.



Die Spaltung des Esters mit *Osmiumtetroxid/Perjodat*<sup>5)</sup> liefert *Butyraldehyd*.

<sup>13</sup>) G. Schröter, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1589 (1902).

<sup>14</sup>) M. Weinig, Liebigs Ann. Chem. **280**, 252 (1894).

<sup>15</sup>) F. Fichtner und E. Gisiger, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 4707 (1910).

<sup>16</sup>) H. Rupe, Liebigs Ann. Chem. **395**, 136 (1913).



17) *5-Phenyl-pentadien-(2.4)-säure-methylester (10)*: Aus 19.44 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* stellt man eine salzfreie *Ylid-Lösung (8)* her und kocht diese mit 4.48 g  *$\gamma$ -Brom-crotonsäure-methylester (9)* 24 Stdn. unter Rückfluß. Aufarbeitung nach 1). Nach Vertreiben des Benzols wird im Kugelrohr destilliert (0.1 Torr, Badtemp. bis 135°). Das Destillat läßt sich aus Methanol kristallisieren, farblose Nadeln vom Schmp. 70–71° (Lit. 17): 71°, Ausb. 4.02 g (85%). — IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1705/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (188.2) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 76.88 H 6.19

17) *A. Riedel*, Liebigs Ann. Chem. **361**, 96 (1908).

[371/69]