

Kaspar Bott

Synthesen von α -Chlor-carbonsäuren mittels Trichloräthylen¹⁾

Aus den Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 31. Juli 1970)



Die oberhalb 80° eintretende Reaktion von Carbonium-Ionen mit Trichloräthylen in Schwefelsäure führt unter Verseifung zu den entsprechenden α -Chlor-carbonsäuren, während eine elektrophile Substitution des Chlorolefins nur in geringem Ausmaße stattfindet. Infolge ihrer besonderen Stabilität sind lediglich Adamantyl-(1)-, Norbornyl-(2)- und substituierte Benzyl- bzw. Benzhydryl-Kationen für diese Synthesen geeignet. In dem System 1-Brom-adamantan/ Aluminiumtribromid wurde ein besonders wirksamer Katalysator für die Isomerisierung tricyclischer Kohlenwasserstoffe zu Brückenkopf-Methyl-adamantanen gefunden.

Syntheses of α -Chlorocarboxylic Acids from Trichloroethylene¹⁾

The addition of carbonium ions to the weakly basic trichloroethylene in sulfuric acid as solvent requires temperatures above 80° and leads to the formation of the corresponding α -chlorocarboxylic acids. Electrophilic substitution of the chloroolefin takes place only to a small extent. Because of the required stability under such conditions, the reaction is restricted to the 1-adamantyl, 2-norbornyl, substituted benzyl, and benzhydryl cations. A mixture of aluminum bromide and 1-bromoadamantane was found to be a very efficient catalyst for the isomerization of tricyclic hydrocarbons to bridgehead-substituted methyladamantanes.

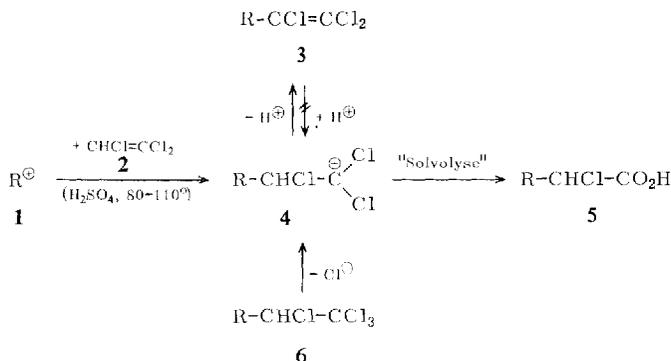


Erläuterungen zum Reaktionsablauf

Wie bereits berichtet wurde²⁾, ist mit der Anlagerung von Carbonium-Ionen an 1,1-Dichlor-äthylen in Schwefelsäure eine „Solvolyse“ zu Carbonsäuren gekoppelt. Für die Übertragung dieser schon bei 5–10° ablaufenden Umsetzungen auf das schwächer basische Trichloräthylen (**2**) ist eine Steigerung der Reaktionstemperatur auf 80–110° erforderlich. Unter derart drastischen Bedingungen können nur solche Substanzen mit **2** zu den α -Chlor-carbonsäuren **5** reagieren, bei denen eine Olefinbildung über das Carbonium-Ion **1** als Zwischenstufe stark erschwert oder gänzlich ausgeschlossen ist. Olefine würden nämlich durch irreversible Folgeschritte wie Oxydation, Polymerisation oder Sulfonierung dem Gleichgewicht mit **1** entzogen. Weiterhin muß der zum α -chlor-stabilisierten Kohlenstoff-Kation **4** führende Syntheseschritt rascher erfolgen als die Protonierung des Trichloräthylens, das sonst nur eine Leerverseifung zu Chloressigsäure erleidet.

¹⁾ Die unter 1. c.⁴⁾ und ¹¹⁾ zitierten Arbeiten gelten als vorläufige Mitteilungen.

²⁾ K. Bott und H. Hellmann, *Angew. Chem.* **78**, 932 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 870 (1966).



Die Frage, ob auch die Produkte der klassischen *Prins*-Reaktion **3** und **6** (aus $\text{R}-\text{Cl} + \mathbf{2}$)³⁾ bei Behandlung mit Schwefelsäure über die gemeinsame Zwischenstufe **4** in eine substituierte Chloressigsäure **5** umgewandelt werden, haben wir anhand leicht zugänglicher Testsubstanzen beantwortet. Danach wird das 2.3.3.3-Tetrachlor-1-[*p*-nitro-phenyl]-propan (**6**, $\text{R} = p$ -Nitro-benzyl) selbst bei 115° noch langsam (25% Umsatz nach 5 Stdn.) zu α -Chlor-*p*-nitro-hydrozimsäure verseift, während das 2.3.3-Trichlor-1-[*p*-nitro-phenyl]-propen-(2) (**3**, $\text{R} = p$ -Nitro-benzyl) und das Trichlor-[norbornyl-(2)]-äthylen (**3**, $\text{R} = \text{Norbornyl-(2)-}$) von der Schwefelsäure vorwiegend oxydiert werden. Interessanterweise gelang es in einigen Fällen, die Trichlorolefine **3** als Nebenprodukte der Carbonsäuresynthese zu isolieren.

Einführung der Chloressigsäuregruppe in das Adamantansystem⁴⁾

Die als Ausgangssubstanzen benötigten Brückenkopf-Methyl-adamantane lassen sich durch Isomerisierung tricyclischer Kohlenwasserstoffe wie *exo*-Tetramethylen-norbornan, Perhydroacenaphthen und Perhydrofluoren herstellen^{5,6)}. Für diese Umlagerungen ist die Mischung aus dem betreffenden 1-Brom-adamantan (1–2 Gew.-%) und Aluminiumbromid (2–4 Gew.-%) ein besonders wirksamer Katalysator⁷⁾.

Die Einwirkung von Trichloräthylen auf die Bromadamantane **7a–c**, die als Lieferanten der Adamantyl-(1)-Kationen **9a–c** eingesetzt werden, bleibt nicht auf der Stufe der Adamantyl-(1)-chloressigsäuren **8a–c** stehen. Der größere Teil von **8a–c** reagiert nach vorhergegangener Hydrid-Abstraktion aus der Brückenkopfstellung mit einem zweiten Molekül **2** zu den Adamantan-bis-chloressigsäuren-(1.3) **11a–c**.

Wie das Formelschema demonstriert, werden dabei die intermediär auftretenden Carbonium-Ionen **10a–c** sowohl durch Oxydation mit Schwefelsäure (Weg A) als

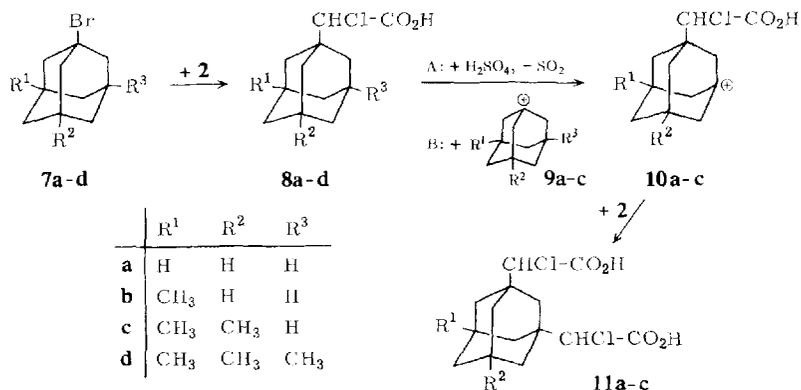
³⁾ L. Schmerling, Übersicht in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. 2, S. 1133, Interscience Publishers, New York 1964.

⁴⁾ K. Bott, Angew. Chem. 79, 943 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 946 (1967).

⁵⁾ P. v. R. Schleyer und R. D. Nicholas, Tetrahedron Letters [London] 1961, 305.

⁶⁾ A. Schneider, R. W. Warren und E. J. Janoski, J. org. Chemistry 31, 1617 (1966).

⁷⁾ Chemische Werke Hüls AG (Erf. K. Bott), Dtsch. Bundes-Patentanmeldung 1802055 (1968), C. A. 73, 14311 (1970).



auch infolge einer Hydrid-Übertragung auf **9a-c** (Weg B) erzeugt. Bemerkenswert ist, daß bei Anwesenheit von Trichloräthylen die von *Geluk* und *Schlatmann*^{8,9)} beobachtete Umwandlung der Adamantyl-(1)-Kationen **9** in Adamantanone-(2) nicht zum Zuge kommt.

Das Ausmaß der Bildung von Adamantan-bis-chloressigsäuren-(1.3) **11a-c** hängt erwartungsgemäß von der Reaktionstemperatur, der Schwefelsäurekonzentration und dem Grad der Brückenkopfsubstitution ab.

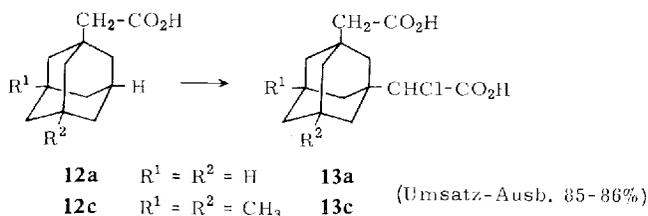
Zur Trennung der Syntheseprodukte in Monocarbonsäuren **8** und Dicarbonsäuren **11** verestert man mit Methanol und destilliert das Gemisch der Methylester fraktioniert. Die Adamantan-bis-chloressigsäure-(1.3)-dimethylester liegen in Form diastereomerer Antipodenpaare vor und zeigen deshalb als hochviskose Öle keine sonderliche Kristallisationsneigung. Lediglich im Falle des Dimethylesters von **11a** kristallisiert eines der beiden Spiegelbild-Isomerenpaare aus methanolischer (oder äthanolischer) Lösung aus.

Als ideale Modellsubstanz für eine glatt verlaufende Synthese darf man das 1-Brom-3.5.7-trimethyl-adamantan (**7d**) ansehen, weil es sich mit **2** in 94proz. Ausbeute zu 3.5.7-Trimethyl-adamantyl-(1)-chloressigsäure (**8d**) umsetzt⁴⁾. Um auch den erfolgreichen Einbau der Chloressigsäuregruppe in eine Wasserstoff tragende Brückenkopfstellung des Adamantansystems entsprechend Weg A (Formelbild) zu demonstrieren, ließ man die Adamantyl-(1)-essigsäuren **12a** und **12c** in 95proz. Schwefelsäure auf **2** einwirken. Die der Anlagerung des Trichloräthylens vorausgehende Ablösung eines Wasserstoffs als Hydrid-Ion verläuft relativ langsam. Infolgedessen sind für die Darstellung der Adamantan-essigsäure-(3)-chloressigsäuren-(1) **13a** und **13c** Reaktionstemperaturen von 105–115° erforderlich.

Das schon bei 87° siedende Trichloräthylen kann durch Verdünnen mit dem indifferenten Perchlorbutadien stets in ausreichender Menge angeboten werden. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen ist es vorteilhaft, den Umsatz der Adamantyl-(1)-essigsäuren **12** nicht über 80% zu steigern.

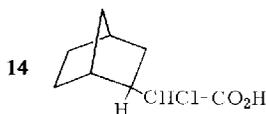
⁸⁾ H. W. *Geluk* und J. L. M. A. *Schlatmann*, *Tetrahedron* [London] **24**, 5361 (1968).

⁹⁾ H. W. *Geluk* und J. L. M. A. *Schlatmann*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **88**, 13 (1969).



exo-Norbornyl-(2)-chloroessigsäure

Ein weiteres Kohlenstoff-Kation der cycloaliphatischen Reihe, das in Schwefelsäure eine beachtliche thermische Stabilität besitzt, ist das Norbornyl-(2)-Kation. Daher läßt sich die *exo*-Norbornyl-(2)-chloroessigsäure (**14**) leicht aus Norbornen oder Norborneol und Trichloräthylen synthetisieren.



Zum Strukturbeweis wurde **14** mit Zink enthalogeniert. Das Anilid der erhaltenen *exo*-Norbornylacessigsäure war mit einer authentischen Probe¹⁰⁾ identisch.

Obwohl die gaschromatographische Analyse des *exo*-Norbornylchloroessigsäure-methyl-esters eine einheitliche Verbindung anzeigte, liegt **14** wahrscheinlich in Form eines Diastereomerenmischens vor, bedingt durch das zusätzliche asymmetrische α -Kohlenstoffatom.

Mit der Einführung einer Methylgruppe verliert das Norbornyl-(2)-Kation die Fähigkeit, sich an Trichloräthylen zu addieren. Offensichtlich erleichtert ein in das Norbornansystem eintretender Alkylrest die Ausbildung einer olefinischen Doppelbindung, an die sich die erwähnten Folgereaktionen anschließen.

α -Chlor-hydrozimsäuren¹¹⁾

Für die Darstellung der α -Chlor-hydrozimsäuren **16** aus Phenylcarbinolen oder deren Estern **15** und Trichloräthylen (**2**) ist vor allem die Anwesenheit stark elektronegativer Kernsubstituenten erforderlich. Andernfalls erleiden die primär entstandenen Carbonsäuren **16** eine Kernalkylierung, die ausschließlich zu höhermolekularen Substanzen wie z. B. **18** führt.

Am Beispiel der Umsetzung von *p*-Chlor-benzylalkohol (**15**, Ar = *p*-Chlor-phenyl, R' = H, X = OH) mit **2** kann außerdem gezeigt werden, daß dem ersten Alkylierungsschritt zu **18** weitere Substitutionen folgen. Deshalb lassen sich hier auch nach Veresterung mit Methanol keine destillierbaren Produkte abtrennen.

Die Tabelle soll einen Überblick über solche Kernsubstituenten vermitteln, die einen elektrophilen Angriff auf den Benzolring in **16** abschirmen können und auf diese Weise die Anlagerung der Phenylcarbonium-Ionen an Trichloräthylen begünstigen.

¹⁰⁾ K. Bott, Chem. Ber. **100**, 978 (1967).

¹¹⁾ K. Bott, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4979.

Beschreibung der Versuche

Kohlenwasserstoff-Isomerisierungen

In einem Glaskolben, versehen mit einem Manometer und einem Entlüftungsventil, werden jeweils 500 g des zu isomerisierenden *Kohlenwasserstoffs* mit einem *1-Brom-adamantan* (10 g) gleicher Kohlenstoffzahl und 20 g *Aluminiumtribromid* bei der angegebenen Temperatur gerührt. Den beim Aufheizen auftretenden Überdruck stellt man durch zeitweiliges Öffnen des Ventils auf 500 Torr ein. Nach der Umsetzung nimmt man das gebildete *Adamantan* in Petroläther auf.

Durch 2stdg. Erhitzen auf 100–110° gewinnt man aus *exo-2.3-Tetramethylen-norbornan* 485 g (97%) *1-Methyl-adamantan*, Schmp. 101–103°.

Perhydroacenaphthen (16 Stdn. bei 140–150°) liefert 364 g *1.3-Dimethyl-adamantan*, Sdp.₁₂ 76–79°, und 90 g eines höhersiedenden Produkts, das nicht vollständig isomerisiert ist. Bez. auf den Umsatz beträgt die Ausb. 89%.

Entsprechend dem vorhergehenden Beispiel werden aus *Perhydrofluoren* (Reakt.-Temp. 150–170°) 297 g (74% Umsatzausb.) *1.3.5-Trimethyl-adamantan*, Sdp.₂ 90–93°, und 96 g höhersiedendes Produkt erhalten.

Synthesen von Adamantyl-(1)-chloroessigsäuren

Adamantyl-(1)-chloroessigsäuren 8a–c und *Dimethylester der Adamantan-bis-chloroessigsäuren-(1.3) 11a–c*: Man tropft unter Rühren während 5 Stdn. bei 100–105° eine Mischung von 100 g des betreffenden *1-Brom-adamantans 7a–c* mit 320 g *Trichloräthylen (2)* in 820 ccm 90proz. *Schwefelsäure*. Nach einer weiteren Stde. wird das Gemisch auf Raumtemp. abgekühlt und mit gemahlenem Eis hydrolysiert. Man nimmt das abgeschiedene Produkt in Äther auf und reinigt es durch Lösen in verd. Natronlauge, Filtrieren und Ausfällen mit Mineralsäure.

Das aus **8** und **11** bestehende *Carbonsäuregemisch* wird durch 8stdg. Erhitzen mit 1 l *Methanol* und 8 ccm *Schwefelsäure* auf 110° im Autoklaven verestert. Nach Abdestillieren des überschüssigen Methanols entfernt man die Schwefelsäure durch Schütteln mit Natriumcarbonat-Lösung und Äther. Der Eindampfdruckstand der Ätherphase wird einer Vorfraktionierung und dann einer Feindestillation unterworfen.

Die *Adamantyl-(1)-chloroessigsäure-methylester* werden mit 90–95% Ausb. zu den freien *Carbonsäuren 8a–c* verseift, indem man jeweils 10 g Ester in einer Mischung von 200 ccm Äther, 40 ccm Methanol und 3 g *Ätznatron* 24 Stdn. bei Raumtemp. reagieren läßt.

Die Umsetzung von *1-Brom-adamantan (7a)* mit **2** bei 100° (während der Reaktion tropft man zusätzlich 90 g 50proz. *Schwefelsäure* ein) liefert 83.8 g *Adamantan-bis-chloroessigsäure-(1.3)-dimethylester (11a-Dimethylester)*, Sdp._{0.6} 174–176°, und 9.8 g *Adamantyl-(1)-chloroessigsäure (8a)*, Schmp. 141–142° (aus Ligroin).

$C_{16}H_{22}Cl_2O_4$ (349.3)	Ber. C 55.05 H 6.33 Cl 20.30 O 18.32
	Gef. C 55.18 H 6.27 Cl 20.30 O 18.23
$C_{12}H_{17}ClO_2$ (228.7)	Ber. C 63.01 H 7.51 Cl 15.50 O 13.98
	Gef. C 62.82 H 7.45 Cl 15.80 O 14.24

Durch zweimalige Kristallisation des **11a**-Dimethylesters aus Äthanol gewinnt man eines der beiden Antipoden-Paare in reiner Form, Schmp. 131–132°.

Aus dem Neutralprodukt der Carbonsäuresynthese werden durch Umkristallisieren (Pentan, -70°) 5 g *Adamantan*, Schmp. $267-269^{\circ}$, isoliert.

1-Brom-3-methyl-adamantan (7b) reagiert mit **2** bei 105° unter Zutropfen von (zusätzlich) 20 g 50proz. Schwefelsäure zu 95.6 g *5-Methyl-adamantan-bis-chloressigsäure-(1.3)-dimethylester (11b-Dimethylester)*, Sdp._{0.5} $174-176^{\circ}$, und 6.3 g *[3-Methyl-adamantyl-(1)]-chloressigsäure (8b)*, Schmp. $118-119^{\circ}$ (aus Ligroin).

$C_{17}H_{24}Cl_2O_4$ (363.3) Ber. C 56.22 H 6.67 Cl 19.51 O 17.60
Gef. C 56.16 H 6.61 Cl 19.23 O 17.62

$C_{13}H_{19}ClO_2$ (242.8) Ber. C 64.30 H 7.91 Cl 14.61 O 13.18
Gef. C 64.23 H 7.94 Cl 14.48 O 13.46

Aus der Reaktion von *1-Brom-3.5-dimethyl-adamantan (7c)* mit **2** bei 105° resultieren 74.9 g *5.7-Dimethyl-adamantan-bis-chloressigsäure-(1.3)-dimethylester (11c-Dimethylester)*, Sdp._{0.1} $160-162^{\circ}$, und 15.4 g *[3.5-Dimethyl-adamantyl-(1)]-chloressigsäure (8c)*, Schmp. $130-131^{\circ}$ (aus Ligroin).

$C_{18}H_{26}Cl_2O_4$ (377.4) Ber. C 57.30 H 6.95 Cl 18.79 O 16.96
Gef. C 57.39 H 6.99 Cl 18.58 O 16.87

$C_{14}H_{21}ClO_2$ (256.8) Ber. C 65.46 H 8.26 Cl 13.81 O 12.47
Gef. C 65.41 H 8.19 Cl 13.83 O 12.66

5.7-Dimethyl-adamantan-bis-chloressigsäure-(1.3) (11c): Durch Eintropfen einer Mischung von 15.0 g *1.3-Dibrom-5.7-dimethyl-adamantan* (Schmp. $117-118^{\circ}$) und 65 g *Trichloräthylen* (während 5 Stdn.) in 180 ccm 90proz. Schwefelsäure bei $95-100^{\circ}$ werden 14.1 g reine *Dicarbonsäure 11c*, Schmp. $242-253^{\circ}$ (3 stereoisomere Formen), erhalten (Ausb. 87%).

$C_{16}H_{22}Cl_2O_4$ (349.3) Ber. C 55.05 H 6.33 Cl 20.30 O 18.32
Gef. C 55.13 H 6.44 Cl 19.98 O 18.21

Adamantan-chloressigsäure-(1)-essigsäure-(3) (13a): Man erwärmt eine Lösung von 20.0 g *Adamantyl-(1)-essigsäure (12a)* in 160 ccm 95proz. Schwefelsäure mit 12 g **2** und 12 g *Perchlorbutadien* auf 105° und tropft bei dieser Temperatur gleichzeitig 145 g **2** und 60 g 50proz. Schwefelsäure unter Rühren ein (7 Stdn. Eintropfzeit). Nach Hydrolysieren mit Eis wird das Reaktionsprodukt durch Lösen in verd. Natronlauge abgetrennt. Das nach dem Ansäuern anfallende *Carbonsäuregemisch* liefert bei der Sublimation i. Vak. (Bad-Temp. 140°) 4.0 g **12a** (Sublimat) und als Rückstand 19.9 g (85%, bezogen auf umgesetztes **12a**) **13a**, Schmp. $164-165^{\circ}$ (aus Eisessig/Wasser 1:1).

$C_{14}H_{19}ClO_4$ (286.8) Ber. C 58.62 H 6.70 Cl 12.36 O 22.32
Gef. C 58.52 H 6.72 Cl 12.21 O 22.42

5.7-Dimethyl-adamantan-chloressigsäure-(1)-essigsäure-(3) (13c)

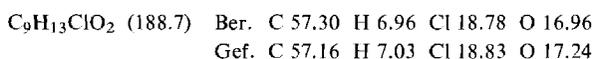
a) Entsprechend dem vorhergehenden Beispiel wird eine Mischung von 40.0 g *[3.5-Dimethyl-adamantyl-(1)]-essigsäure (12c)*, 300 ccm 95proz. Schwefelsäure, 60 g *Perchlorbutadien* und 12 g **2** durch Eintropfen von 150 g 50proz. Schwefelsäure und 360 g **2** bei 115° umgesetzt. Beim Erhitzen des *Carbonsäuregemisches* i. Vak. auf 140° sublimieren 9.8 g **12c**, während als Rückstand 37.0 g (86%, bezogen auf umgesetztes **12c**) **13c**, Schmp. $210-211^{\circ}$ (aus Eisessig/Wasser 6:4), verbleiben.

$C_{16}H_{23}ClO_4$ (314.8) Ber. C 61.02 H 7.38 Cl 11.27 O 20.33
Gef. C 60.79 H 7.30 Cl 11.35 O 20.36

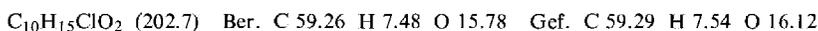
b) Man tropft eine Lösung von roher [3-Acetoxy-5.7-dimethyl-adamantyl-(1)]-essigsäure (hergestellt aus 16.5 g [3-Hydroxy-5.7-dimethyl-adamantyl-(1)]-essigsäure¹³⁾) mittels *Acetanhydrid* in 50 g **2** zu 130 ccm 90proz. *Schwefelsäure* (Reakt.-Temp. 105°), die während der Reaktion durch Zugabe von 15 g 50proz. *Schwefelsäure* verdünnt wird. Nach Aufarbeiten mit verd. Natronlauge isoliert man 21.1 g **13c**, Ausb. 96%.

exo-Norbornyl-(2)-chloressigsäure (**14**)

Eine Mischung von 94 g *Norbornen* und 263 g **2** wird innerhalb 4 Stdn. zu 400 ccm 90proz. *Schwefelsäure* (Reakt.-Temp. 80°) getropft. Das Produkt nimmt man nach der Hydrolyse in Trichloräthylen auf und destilliert i. Vak. Mit dem Gesamtdestillat führt man die Trennung in *Carbonsäure* und Neutralfraktion durch. Durch Destillation gewinnt man 125 g (66%) **14**, Sdp.₁ 130–132°, Schmp. 45–49°.

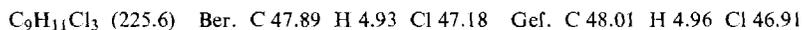


Methylester von **14**: Sdp.₁₁ 117–119°.



Zur Strukturbestimmung wurden 25.0 g **14** mit 65 g *amalgamierten Zinkschnitzeln* in 140 ccm 15proz. wäßriger *Salzsäure* (8 Stdn. Rückflußerhitzen und stündl. Zugabe von je 15 ccm konz. *Salzsäure*) zu *exo*-Norbornyl-(2)-essigsäure (16.5 g, 81% Ausb.) reduziert, deren *Anilid*, wie angegeben¹⁰⁾, bei 123–124° schmilzt.

Trichlor-[-norbornyl-(2)]-äthylen (**3**, R = Norbornyl-(2)-): Man rührt 50.0 g *exo*-Norbornylchlorid in 150 g **2** 12 Stdn. bei Raumtemp. mit 5 g *Aluminiumchlorid* und erwärmt nach Zugabe von weiteren 5 g der Lewis-Säure 7 Stdn. auf 70–80°. Nach Hydrolyse mit Eiswasser und verd. *Salzsäure* wird die organ. Phase destilliert, 24 g **3** (Ausb. 28%), Sdp.₁₉ 135–137°.



α -Chlor-hydrozimtsäuren

*α -Chlor-*p*-nitro-hydrozimtsäure-methylester* (**16a**-Methylester): Innerhalb 4 Stdn. tropft man eine Lösung von 40 g *p*-Nitro-benzylacetat (**15a**) in 90 ccm 95proz. *Schwefelsäure* und 90 g **2** gleichzeitig zu 290 ccm 90proz. *Schwefelsäure* (Reakt.-Temp. 95°). Man rührt 2 Stdn. nach, kühlt auf 20° ab und hydrolysiert mit Eis. Die durch Abfiltrieren und Ausäthern des Filtrats gewonnene *Rohsäure* wird mit 240 ccm *Methanol* und 2 ccm *Schwefelsäure* (6stdg. Rückflußerhitzen) verestert. Es fallen 35.6 g (71%) *Methylester* von **16a** an, Sdp._{0,2} 134–138°, aus *Methanol* (–40°) Schmp. 45–46° (Lit.¹⁴⁾: 38–40°).

p-Nitro-zimtsäure: Löst man die wie im vorhergehenden Versuch erhaltene rohe α -Chlor-*p*-nitro-hydrozimtsäure in überschüssiger wäßriger *Natronlauge* und erwärmt die alkalische Lösung nach Abtrennen des Neutralprodukts (Ausschütteln mit Äther) 1 Stde. auf 60°, so kristallisieren beim Ansäuern (verd. *Schwefelsäure*) 29.2 g (74%) *p*-Nitro-zimtsäure, Schmp. 291–293° (aus Eisessig), aus.

Die Fraktionierung des Neutralprodukts ergab 1.74 g (3.2%) *2.3.3-Trichlor-1-*p*-nitrophenyl*-propen-(2) (**17a**), Sdp._{0,3} 137–142°, das sich (aufgrund einer Misch-Schmelzprobe) als identisch mit dem im folgenden Beispiel beschriebenen Präparat erwies.

¹³⁾ K. Boti, Chem. Ber. **101**, 564 (1968).

¹⁴⁾ A. V. Dombrowskij und A. P. Terent'ev, Zhur. Obschkej Khim. **27**, 415 (1957), C. A. **51**, 15454 (1957).

2.3.3-Trichlor-1-[p-nitro-phenyl]-propen-(2) (17a): Eine Mischung von 60 g **2**, 17,7 g gepulvertem *Aluminiumchlorid* und 17,4 g *p-Nitro-benzylchlorid* wird innerhalb 7 Stdn. auf 80° erwärmt und dann 5 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Nach Zersetzen mit verd. *Salzsäure* nimmt man das Produkt in Methylenchlorid auf. Die Destillation liefert 25,2 g (93%) **17a**, Sdp._{0.2} 135–137°, aus n-Hexan (0°) Schmp. 47–48°.

$C_9H_6Cl_3NO_2$ (266.5) Ber. C 40.56 H 2.27 Cl 39.91 N 5.26 O 12.00
Gef. C 40.51 H 2.31 Cl 39.72 N 5.24 O 12.22

Synthese und Verseifung von 2.3.3.3-Tetrachlor-1-[p-nitro-phenyl]-propan: Man läßt 13,1 g **3.3-Dichlor-1-[p-nitro-phenyl]-propen-(2)**, das aus *p-Nitro-benzylchlorid* und *1.1-Dichlor-äthylen* (Lösungsmittel: Nitrobenzol, Katalysator: *Eisentrichlorid*) hergestellt wurde, in 50 g Tetrachlorkohlenstoff mit *Chlor* (gesättigte Lösung) und *Eisentrichlorid* (200 mg) 6 Stdn. bei 5° reagieren. Nach Hydrolyse mit verd. *Salzsäure* kristallisiert man die bei 145–151°/0.3 Torr siedende Fraktion aus Methanol (–70°) um. Es resultieren 9,8 g (57% Reinausb.) **6** (R = *p-Nitro-benzyl*), Schmp. 60–60,5°.

$C_9H_7Cl_4NO_2$ (303.0) Ber. C 35.68 H 2.31 N 4.62 Gef. C 35.55 H 2.32 N 4.89

Zur Verseifung werden 2,0 g der Substanz in 40 ccm 90proz. *Schwefelsäure* 5 Stdn. bei 115° gerührt. Das bei der Hydrolyse mit Eis anfallende Produkt wird durch Behandeln mit verd. *Natronlauge* (15 Min. bei 90°) in 0,33 g (25%) *p-Nitro-zimtsäure*, Schmp. 291–293°, und 1,49 g (75%) unverseiftes **2.3.3.3-Tetrachlor-1-[p-nitro-phenyl]-propan**, Schmp. 58–59° (aus Methanol, –70°), aufgetrennt.

α -Chlor-m-nitro-hydrozimtsäure-methylester (16b-Methylester): Man läßt eine Lösung von 28,7 g *m-Nitro-benzylalkohol* in 80 g *Trichloräthylen* zu 280 ccm 90proz. *Schwefelsäure* bei 90° tropfen (5 Stdn. Eintropf- und 2 Stdn. Nachrühr-Zeit). Das wie üblich isolierte Rohprodukt wird mit 250 ccm *Methanol* und 2 ccm *Schwefelsäure* verestert. Man gewinnt 37,3 g (82%) *Methylester* von **16b**, Sdp._{0.8} 157–159°, aus Methanol Schmp. 84–85°.

$C_{10}H_{10}ClNO_4$ (243.7) Ber. C 49.28 H 4.14 Cl 14.56 N 5.75 O 26.27
Gef. C 49.21 H 4.10 Cl 14.55 N 5.74 O 26.52

Kristallisiert man eine Probe des bei der Synthese anfallenden Rohprodukts aus Benzol um und sublimiert anschließend bei 0,2 Torr/Badtemp. 120°, so wird die reine **α -Chlor-m-nitro-hydrozimtsäure (16b)**, Schmp. 125–126°, erhalten.

$C_9H_8ClNO_4$ (229.6) Ber. C 47.07 H 3.52 Cl 15.44 N 6.10 O 27.88
Gef. C 47.06 H 3.54 Cl 15.35 N 6.02 O 28.07

α -Chlor-p-carboxy-hydrozimtsäure-dimethylester (16c-Dimethylester): Die Lösung von 20,0 g *p-Hydroxymethyl-benzoessäure* in 60 ccm 95proz. *Schwefelsäure* läßt man mit 60 g **2** in 180 ccm 90proz. *Schwefelsäure* (4½ Stdn. Eintropfzeit) bei 90° reagieren. Nach der Hydrolyse wird das abfiltrierte Produkt mit 240 ccm *Methanol* und 1 ccm *Schwefelsäure* (6 Stdn. Rückfluß) verestert. Die frakt. Destillation liefert 12,8 g (38%) des *Dimethylesters*, Sdp._{0.4} 137–141°, der nach gaschromatographischer Analyse (Silicongummisäule, Länge 1,2 m; Temp. 75–300°, 20°/Min.; 50 ccm Helium/Min.) noch 3% **2.3.3-Trichlor-1-[p-methoxycarbonyl-phenyl]-propen-(2) (17c-Methylester)** enthält. Für die Elementaranalyse wurde diese Beimengung im Gaschromatographen abgetrennt.

$C_{12}H_{13}ClO_4$ (256.7) Ber. C 56.13 H 5.12 O 24.93 Gef. C 56.12 H 5.08 O 24.91

α -Chlor-m-carboxy-hydrozimtsäure-dimethylester (16d-Dimethylester): Wie im vorhergehenden Beispiel setzt man 20,0 g *m-Hydroxymethyl-benzoessäure* mit 60 g **2** um. Die rohe

Dicarbonsäure 16d wird in Äther aufgenommen und nach Entfernen des Lösungsmittels mit 500 ccm *Methanol* verestert. Man gewinnt 13.1 g (39%) *Dimethylester*, Sdp._{0,2} 126–129°, aus dem das zu 3% (Gaschromatogramm) enthaltene *2.3.3-Trichlor-1-[m-methoxycarbonyl-phenyl]-propen-(2)* (**17d**-Methylester) durch Feinfraktionierung als Vorlauf abgetrennt wird.

$C_{12}H_{13}ClO_4$ (256.7) Ber. C 56.13 H 5.12 O 24.93 Gef. C 56.17 H 5.08 O 24.96

o,p-Dichlor-*m*-nitro-hydrozimtsäure (**16e**) und *p*-Chlor-*m*-nitro-zimtsäure: Zunächst wurden 52.5 g *p*-Chlor-*m*-nitro-benzylchlorid (Schmp. 24–26°, hergestellt durch Nitrierung von *p*-Chlor-benzylchlorid) mit 45 g *Natriumacetat* und 75 ccm *Eisessig* (10 Stdn. Rückflußerhitzen) in das als Ausgangssubstanz benötigte *p*-Chlor-*m*-nitro-benzylacetat umgewandelt; Ausb. 57.5 g (98%), Sdp._{0,2} 122–124°, Schmp. 41–42° (aus *Methanol*, –10°).

$C_9H_8ClNO_4$ (229.6) Ber. C 47.07 H 3.52 Cl 15.44 N 6.10 O 27.88
Gef. C 47.10 H 3.50 Cl 15.26 N 6.11 O 28.26

Die Einwirkung von 40.0 g *p*-Chlor-*m*-nitro-benzylacetat auf 90 g **2** in 400 ccm 90proz. *Schwefelsäure* bei 90° (4 Stdn. Eintropfzeit) liefert nach Umkrist. des Reaktionsprodukts aus Benzol/Cyclohexan (5 : 1) 39.1 g (85%) **16e**, Schmp. 99–100°.

$C_9H_7Cl_2NO_4$ (264.1) Ber. C 40.95 H 2.68 Cl 26.85 N 5.30 O 24.22
Gef. C 40.94 H 2.63 Cl 26.52 N 5.40 O 24.23

Methylester von 16e: Sdp._{0,3} 156–158°, Schmp. 45–46°.

$C_{10}H_9Cl_2NO_4$ (278.1) Ber. C 43.17 H 3.27 Cl 25.50 N 5.04 O 23.03
Gef. C 43.12 H 3.21 Cl 25.33 N 5.11 O 23.12

Erwärmt man eine Mischung von 12.0 g **16e**-Methylester, 60 ccm 10proz. *Natronlauge* und 140 ccm *Dioxan* $\frac{1}{2}$ Stde. auf 80°, so werden nach Eindampfen i. Vak. und Aufnehmen in Wasser beim Ansäuern (verd. *Schwefelsäure*) 9.52 g (97%) *p*-Chlor-*m*-nitro-zimtsäure abgetrennt, Schmp. 187–188° (aus *Eisessig*).

$C_9H_6ClNO_4$ (227.6) Ber. C 47.48 H 2.66 Cl 15.58 N 6.16 O 28.13
Gef. C 47.47 H 2.65 Cl 15.36 N 6.18 O 28.38

o-Chlor-*p*-methansulfonyl-hydrozimtsäure-methylester (**16f**-Methylester) und *p*-Methansulfonyl-zimtsäure: Aus der Reaktion einer Lösung von 23.4 g *p*-Methansulfonyl-benzylalkohol (Schmp. 82–83°, gewonnen durch Hydrolyse des *p*-Methansulfonyl-benzylbromids) in 70 ccm 90proz. *Schwefelsäure* mit 70 g *Trichloräthylen* (gleichzeitiges Eintropfen in 200 ccm 90proz. *Schwefelsäure*) bei 90° resultieren 32.3 g Produkt, das mit 245 ccm gekühlter $n/2$ *NaOH* behandelt wird. Die nicht lösliche Neutralfraktion nimmt man in einer Äther-Methylenchlorid-Mischung auf. Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern freigesetzte *Carbon-säure* wird wie üblich mit *Methanol* verestert. Die Destillation liefert 20.2 g (58%) *Methyl-ester von 16f*, Sdp._{0,4} 194–196°, Schmp. 95–96° (aus *Methanol*).

$C_{11}H_{13}ClO_4S$ (276.8) Ber. C 47.72 H 4.74 O 23.12 Gef. C 47.88 H 4.80 O 23.12

Eine Probe des *Methylesters* wurde in 60proz. wäßriger *Essigsäure* zu *o*-Chlor-*p*-methansulfonyl-hydrozimtsäure (**16f**) verseift; Schmp. 120–121° (Benzol).

$C_{10}H_{11}ClO_4S$ (262.7) Ber. C 45.71 H 4.23 O 24.36 Gef. C 45.75 H 4.26 O 24.41

Destilliert man die Neutralfraktion und kristallisiert den bei 178–186°/0.6 Torr siedenden Anteil aus *Methanol* (–70°) um, so fallen 0.56 g (1.5%) *2.3.3-Trichlor-1-[p-methansulfonyl-phenyl]-propen-(2)* (**17f**), Schmp. 99–100°, an.

$C_{10}H_9Cl_3O_2S$ (299.6) Ber. C 40.07 H 3.03 Gef. C 40.28 H 2.96

Zur Darstellung der *p*-Methansulfonyl-zimtsäure erwärmt man den alkalilöslichen Anteil des Synthese-Rohprodukts in 800 ccm *n*/2 NaOH 2 Stdn. auf 80° und säuert anschließend an, Die abgeschiedene *Zimtsäure* wird durch Umkristallisieren (Eisessig) gereinigt; 17.6 g (62%). Schmp. 293—294°.

$C_{10}H_{10}O_4S$ (226.3) Ber. C 53.04 H 4.46 Gef. C 53.07 H 4.57

p-Benzolsulfonyl-zimtsäure-methylester: Man läßt eine Lösung von 20.0 g *p*-Benzolsulfonyl-benzylalkohol, Schmp. 134—135°, in 80 ccm 90proz. Schwefelsäure auf 70 g **2** durch gleichzeitiges Eintropfen in 200 ccm 90proz. Schwefelsäure bei 90° einwirken. Man nimmt das Produkt zunächst in Methylenchlorid auf und führt den alkalilöslichen Anteil (wie im vorhergehenden Beispiel) in die *Zimtsäure* über. Nach Veresterung mit Methanol (11 Stdn. Rückflußerhitzen, 1.5 ccm Schwefelsäure als Katalysator) liefert die Destillation 7.43 g (31%) *p*-Benzolsulfonyl-zimtsäure-methylester, Sdp._{0.7} 246—253°, aus Äthanol (0°) Schmp. 168—169°.

$C_{16}H_{14}O_4S$ (302.4) Ber. C 63.54 H 4.68 Gef. C 63.57 H 4.65

Die Verseifung des *Methylesters* (3.46 g) mit 1.3 g Kaliumhydroxid in 60 ccm Methanol (3stdg. Erhitzen) ergibt 3.22 g *p*-Benzolsulfonyl-zimtsäure, Schmp. 305—306° (i. Vak. sublimiert, Badtemp. 230°).

$C_{15}H_{12}O_4S$ (288.3) Ber. C 62.44 H 4.20 O 22.18 Gef. C 62.53 H 4.15 O 22.36

α-Chlor-*p*-benzoyl-hydrozimtsäure-methylester (**16h**-Methylester) und *p*-Benzoyl-zimtsäure-methylester: Das durch Umsetzung von 20.0 g *p*-Benzoyl-benzylalkohol, Schmp. 65—66°, mit 70 g **2** in 280 ccm 90proz. Schwefelsäure (bei 90°) gewonnene Rohprodukt wird mit der zum Lösen der Carbonsäure notwendigen Menge *n*/2 NaOH (bei 20°) behandelt. Nach Abtrennen des Neutralprodukts (Ausschüttern mit Äther) säuert man die alkalische Lösung an (verd. Salzsäure) und führt die abgeschiedene Carbonsäure in den *Methylester* von **16h** über; Ausb. 20.2 g (71%), Sdp._{0.6} 196—198°.

$C_{17}H_{15}ClO_3$ (302.8) Ber. C 67.43 H 5.00 Cl 11.72 O 15.85
Gef. C 67.61 H 4.96 Cl 11.64 O 15.70

Erwärmt man das Rohprodukt der Carbonsäuresynthese mit überschüssiger *n* NaOH (3 Stdn. bei 70°) und verestert die so erhaltene *Zimtsäure* mit Methanol (15 Stdn. Rückfluß), dann fallen 16.0 g (64%) *p*-Benzoyl-zimtsäure-methylester, Sdp._{0.5} 192—194°, an. Schmp. 134—135°.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266.3) Ber. C 76.67 H 5.31 O 18.02 Gef. C 76.64 H 5.33 O 18.10

Durch alkalische Verseifung in Methanol wurde eine Probe des *Esters* in die freie *p*-Benzoyl-zimtsäure, Schmp. 233—234°, umgewandelt.

$C_{16}H_{12}O_3$ (252.3) Ber. C 76.19 H 4.80 O 19.01 Gef. C 76.31 H 4.71 O 19.00

Destilliert man das in Äther aufgenommene Neutralprodukt, so gewinnt man 0.91 g (3.0%) 2.3.3-Trichlor-1-[*p*-benzoyl-phenyl]-propen-(2) (**17h**), Sdp._{0.3} 182—184°, aus Benzin Schmp. 75—76°.

$C_{16}H_{11}Cl_3O$ (325.6) Ber. C 59.01 H 3.41 Gef. C 59.07 H 3.41

2-Chlor-3.3-bis-[*p*-nitro-phenyl]-propionsäure (**16i**) und 3.3-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-acrylsäure: Man läßt eine Lösung von 20.0 g *p,p'*-Dinitro-benzhydrol in 80 ccm 95proz. Schwefelsäure mit 70 g **2** durch Eintropfen in 200 ccm 90proz. Schwefelsäure bei 95° reagieren. Der nach Hydrolyse abgesaugte Niederschlag liefert (aus Propionsäure) 19.7 g (77%) **16i**, Schmp. 251—253°.

$C_{15}H_{11}ClN_2O_6$ (350.7) Ber. C 51.36 H 3.17 Cl 10.11 O 27.38 N 7.99
Gef. C 51.19 H 3.15 Cl 10.12 O 27.50 N 7.98

Erwärmt man das bei der Hydrolyse anfallende Rohprodukt mit 2.5/0.5proz. *Natronlauge* 1 Stde. auf 40°, so erhält man nach Abfiltrieren des Neutralprodukts durch Ansäuern der wäßrigen Lösung 19.6 g (86%) *3.3-Bis-[p-nitro-phenyl]-acrylsäure*, Schmp. 240–242° (aus Toluol).

$C_{15}H_{10}N_2O_6$ (314.3) Ber. C 57.35 H 3.21 N 8.91 O 30.53
Gef. C 57.34 H 3.14 N 8.94 O 30.40

Die Umkristallisation des Neutralprodukts aus Äthanol ergab 1.78 g (6.3%) *2.3.3-Trichlor-1.1-bis-[p-nitro-phenyl]-propen-(2)* (17i), Schmp. 114–115°.

$C_{15}H_9Cl_3N_2O_4$ (387.6) Ber. C 46.44 H 2.35 N 7.23 O 16.52
Gef. C 46.69 H 2.34 N 7.22 O 16.72

3.3-Bis-[m-nitro-phenyl]-acrylsäure: Zu einer Lösung von 22.9 g *m.m'-Dinitro-benzhydriylchlorid* in 290 ccm 92proz. *Schwefelsäure* läßt man bei 90° 72 g **2** tropfen. Nach der Hydrolyse erwärmt man das abfiltrierte Rohprodukt mit wäßriger *Natronlauge* (im Überschuß) 1 Stde. auf 70°, filtriert heiß und säuert mit verd. *Schwefelsäure* an: 17.45 g (71%) *3.3-Bis-[m-nitro-phenyl]-acrylsäure*, Schmp. 153–154° (aus Toluol).

$C_{15}H_{10}N_2O_6$ (314.3) Ber. C 57.35 H 3.21 N 8.91 O 30.53
Gef. C 57.35 H 3.16 N 8.90 O 30.50

[275/70]