

Reaktionen mit 1,1,1-Trifluoraceton

1. Darstellung substituierter Zimtsäuren

F.Scheffer, R. Kickuth und E.Schlimme

Institut für Bodenkunde der Universität Göttingen

(Received 13 December 1966)

Z u s a m m e n f a s s u n g: Aus aromatischen Aldehyden und 1,1,1-Trifluoraceton lassen sich die entsprechenden Zimtsäuren bequem und in brauchbarer Ausbeute darstellen.

A b s t r a c t: Aromatic aldehydes and 1,1,1-Trifluoracetone react to the corresponding cinnamic acids in fair yield.

Trihalogenmethyl-Verbindungen sind präparativ von einigem Interesse. Durch die Halogensubstitution einer Alkylgruppe und der daraus resultierenden Elektronendichteverteilung im Molekül zeichnen sich solche Verbindungen bei bestimmten Reaktionen, die unter C-C- bzw. N-C-Verknüpfung ablaufen, durch gesteigerte Reaktivität aus. Zum anderen kann nach erfolgter Reaktion die Trihalogenmethylgruppe leicht durch hydrolytische oder nicht hydrolytische Haloformspaltung entfernt werden.

Ein bekanntes Beispiel ist die Nitrilsynthese von Houben und Fischer¹. Unter Friedel-Crafts-Bedingungen reagiert Trichloracetonitril mit einem Kohlenwasserstoff unter C-C-Verknüpfung, wobei das als Zwischenprodukt auftretende Ketimin durch nicht hydrolytische Chloroformspaltung in das entsprechende Nitril übergeht. Das gleiche Verfahren wurde auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Toluol und Homologe) und mehrwertige Phenole übertragen. Bei dieser nach Houben und Hoesch² benannten Synthese spaltet das Ketimin hydrolytisch in Chloroform und die entsprechende organische Säure.

Ebenso verläuft die Darstellung von Äthylencarbonsäuren nach Ried und Keller³ nach dem Schema einer C-C-Verknüpfung zwischen einer Methylgruppe und Chloralhydrat unter nachfolgender Eliminierung und hydrolytischer Chloroformspaltung zur entsprechenden Säure. Ein Beispiel für eine N-C-Kondensation liefert die Reaktion zwischen dem Semicarbazid und Chloralhydrat unter Bildung des Semicarbazons der Glyoxylsäure (Chang und Ulricht⁴).

1. J.Houben und W.Fischer: Ber. 63, 2464 (1930); 66, 339 (1933)

2. K.Hoesch: Ber. 48, 1122 (1915); 50, 462,660 (1917); 60, 389, 2537 (1927)
J.Horben: Ber. 59, 2878 (1926); 60, 1554 (1927); 61, 1597 (1928)

3. W.Ried und H.Keller: Ber. 89, 2578 (1956); 90, 2646 (1957)

4. P.G.Chang und T.V.V.Ulbricht: Am.Soc. 80, 976 (1958)

Tabelle: 1

* Hergestellte Verbindungen	Ausgangs- aldehyde	Eingesetzte Menge an Aldehyd (mg)	Reaktions- temperatur (°C)	Ausbeute (bezogen auf eingesetzte Menge an Aldehyd in Gewichts-%)	Verhältnis der Isomeren in (Gew.-%)			Rf. Werte der Isomere im System **	
					trans	cis	trans	cis	
3,4-Dimethoxyzimsäure	3,4-Dimethoxybenzaldehyd	16	45	34	68	32	0,44	0,74	
2-Methoxyzimsäure	2-Methoxybenzaldehyd	13,5	55	35	65	35	0,61	0,86	
2-Hydroxyzimsäure	2-Hydroxybenzaldehyd	12	60	20	90	10	0,57	0,12	***
3-Hydroxyzimsäure	3-Hydroxybenzaldehyd	12	60	25	100	0	0,53		

* mit Triäthylamin als Katalysator

** zirkular-horizontale Chromatographie mit Citronensäure/Wasser = 1 : 20 (Gewichts-Verh.) als Laufmittel

*** cis-2-Hydroxyzimsäure liegt als Cumarin vor