

NOTIZ ÜBER DIE UMSETZUNG VON PHENYLACETYLEN-  
JODID BZW. -BROMID MIT  $\beta$ -DICARBONYLVERBINDUNGEN

K. E. Schulte, H. Walker u. J. Feldkamp

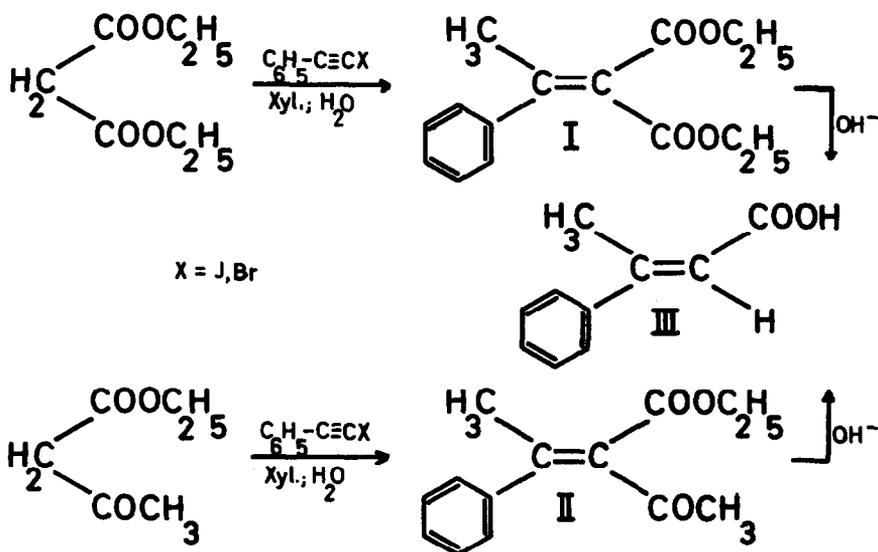
Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen  
Wilhelms-Universität Münster

(Received in Germany 8 August 1967)

N e f (1) erhielt bei der Umsetzung von Phenylacetylenjodid mit Malonsäureester in Gegenwart von Zink ein Reaktionsprodukt, dem er die Struktur des Phenyläthinyll- oder Styryl-malonsäureesters zuschrieb. Die Reaktion führt aber zu einer anderen Verbindung. Es entsteht nämlich nach der Verseifung des nach N e f erhaltenen Reaktionsprodukts  $\beta$ -Methylzimtsäure (III), die schon früher von R u p e und B u s o l t (2) beschrieben und deren Struktur u. a. durch ihr IR-Spektrum (COOH 1680; C=C 1620; Phenyl 1575, 1490, 763  $\text{cm}^{-1}$ ) und ihr KMR-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{-C} = \delta^+$  2,6;  $\text{-CH} = \delta$  6,2; Phenyl  $\delta$  6,45 ppm) gesichert wurde. Daraus ist zu schließen, daß dem primären Reaktionsprodukt die Struktur I zukommt. Die Reaktion tritt auch dann ein, wenn als  $\beta$ -Dicarbonyl Acetessigester eingesetzt wird. Das Reaktionsprodukt II liegt zum Teil als Enol vor; aus ihm entsteht durch Säurespaltung  $\beta$ -Methylzimtsäure.

---

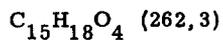
+) innerer Standard:  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$



### Beschreibung der Versuche

6,8 g (0,03 Mol) Phenylacetylenjodid (bzw. 5,4 g (0,03 Mol) Phenylacetylenbromid) und 8 g (0,05 Mol) Malonsäurediäthylester bzw. 6,5 g (0,05 Mol) Acetessigester werden mit 6 g Zink-Wolle in 50 ml Xylol erwärmt, es tritt bei 110°C eine heftige Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt wird nach Zugabe von Wasser ausgeäthert und die vereinigten Auszüge fraktioniert destilliert.

$\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -methyl-zimtsäureäthylester (I), Kp.: 176°/12 mm, Ausbeute: 4,8 g (61% d. Th.)



Ber.: 68,68    6,92

Gef.: 68,36    6,90

IR-Spektrum [Film]:  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  1715;  $-\text{C}=\text{C}-$  1618, 1590; Phenyl 3040, 765, 698  $\text{cm}^{-1}$

KMR-Spektrum:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   $\delta$  0,86 bzw. 0,51;  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   $\delta$  3,85 bzw. 3,54;  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$   $\delta$  2,03; Phenyl  $\delta$  6,9 ppm

$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -methyl-zimtsäureäthylester (II), Kp.: 148-150<sup>o</sup>/7,5 mm, Ausbeute: 4,5 g (65% d. Th.)

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (232,3)

Ber.: 72,39 6,94

Gef.: 72,16 6,96

IR-Spektrum [Film]: -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 1717; C=O 1699 cm<sup>-1</sup>; -C=C- 1615, 1595;  
Phenyl 3030, 767, 700 cm<sup>-1</sup>

Nach der Verseifung von I bzw. Säurespaltung von II erhält man III.

Fp.: 96<sup>o</sup> (Lit. (2): 96-97<sup>o</sup>).

#### L I T E R A T U R

- (1) J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 308, 264 (1899)
- (2) H. Rupe u. E. Busolt, Liebigs Ann. Chem. 369, 322 (1909)