

SYNTHESEN VON HYDROZIMTSÄUREN UND ZIMTSÄUREN MITTELS TRICHLORÄTHYLEN UND VINYLIDENCHLORID

K. Bott

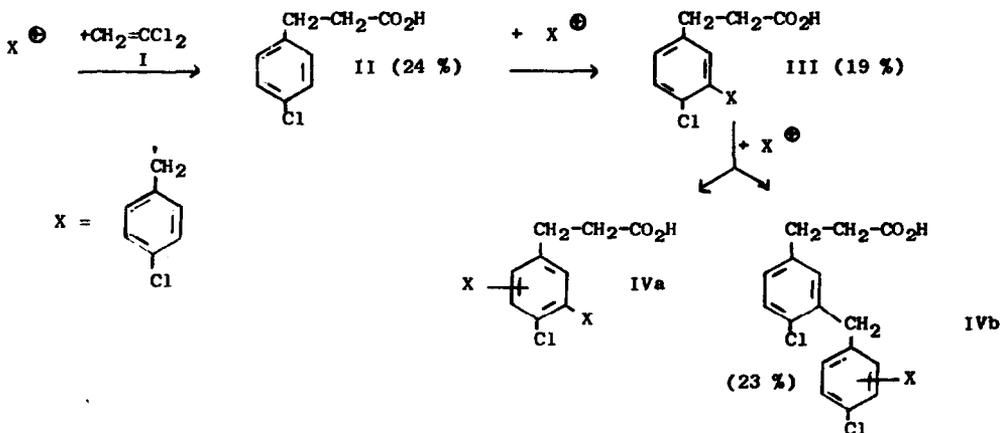
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG, Marl.

(Received in Germany 27 August 1968; received in UK for publication 30 August 1968)

Die Umsetzung von Phenyl-alkyl-carbinolen oder Benzhydrolen mit Vinylidenchlorid (I) in Schwefelsäure öffnet einen einfachen Weg zu den  $\beta$ -Alkyl- und  $\beta$ -Aryl-hydrozimtsäuren (1). Besonders glatt lassen sich an I Phenylcarboniumionen mit kernständigen Halogensubstituenten anlagern, weil dann der konkurrierende Eintritt von Phenalkyl- bzw. Benzhydrylresten in die bereits gebildeten Hydrozimtsäuren verhindert wird.

Im Gegensatz dazu vermißt man bei dem energiereicheren p-Chlorbenzylkation die Fähigkeit, zwischen den erwähnten elektrophilen Reaktionsmöglichkeiten auszuwählen. So reagiert p-Chlorbenzylalkohol mit 1,1-Dichloräthylen (I) zu p-Chlorhydrozimtsäure (II) und einem Gemisch von höhermolekularen Carbonsäuren, aus dem III und IV in Form der Methylester abgetrennt werden können.

FORMELBILD 1



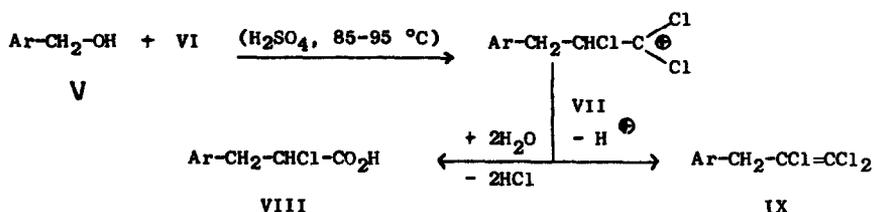
Me-ester von III: Schmp. 40 - 42°

Me-ester von IV: Sdp.<sub>0.5</sub> 248 - 252°

Ersetzt man in Formelbild 1 Vinylidenchlorid durch das wesentlich schwächer basische Trichloräthylen (VI), so ist die zunächst resultierende  $\alpha$ ,p-Dichlorhydrozimtsäure nicht mehr faßbar. Erwartungsgemäß sind hier ausschließlich Carbonsäuren mit einem hohen Benzylierungsgrad zu isolieren.

Durch die Einführung stärker elektronegativer Kernsubstituenten wie die Nitro- oder Carboxylgruppe werden auch Benzylalkohole V geeignete Ausgangskomponenten für die Gewinnung von  $\alpha$ -Chlor-hydrozimsäuren.

FORMELBILD 2

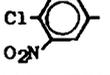
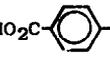
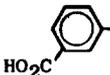
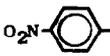
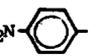
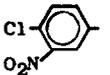
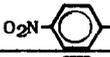
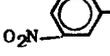
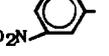
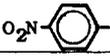
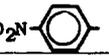
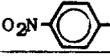
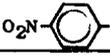


Die als kurzlebige Synthesewenstufen auftretenden Adduktionen VII erleiden im geringen Umfang eine Deprotonierung zu den Substitutionsprodukten IX des Trichloräthylens. Weitere Versuche, aus Nitrophenyl-methyl-carbinolen oder Dinitrobenzhydrolen und VI ebenfalls  $\beta$ -substituierte  $\alpha$ -Chlorpropionsäuren darzustellen, waren nur im letzteren Fall erfolgreich. Unter den Synthesebedingungen erfahren nämlich Nitrophenyl-methyl-carboniumionen über die im Gleichgewicht vorliegenden Styrole irreversible Folgereaktionen.

Die verhältnismäßig hohen Temperaturen, die für die Anlagerung von Carboniumionen an Trichloräthylen in Schwefelsäure erforderlich sind, ermöglichen erst eine ausreichende Ionenbildung aus den Arylcarbinolen V. Deshalb führt die Einwirkung der Nitrobenzylalkohole auf 1.1-Dichloräthylen (I) unter viel mildereren Bedingungen (5-15  $^\circ\text{C}$ ) lediglich zu einer "Leerverseifung" von I, das dabei in Essigsäure umgewandelt wird. Der Übergang zu den Nitrophenyl-methyl-carbinolen und Dinitrobenzhydrolen, deren Ionenbildungstendenz durch den Einfluß der Methylgruppe bzw. des zweiten Arylrestes beträchtlich erhöht ist, erlaubt auch hier die Synthese von  $\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Arylhydrozimsäuren mit kernständigen Nitrogruppen.

Für den Anwendungsbereich der Carbonsäuresynthesen mit Trichloräthylen (2) bedeutet die Darstellung von  $\alpha$ -Chlorhydrozimsäuren, die außerdem nach der Methode von H. Meerwein (3) zugänglich sind, eine wertvolle Erweiterung. Der präparative Nutzen dieser Reaktionen wird dadurch unterstrichen, daß man aus den genannten Carbonsäuren durch Behandeln mit wäßriger Natronlauge die entsprechenden Zimsäuren in hohen Ausbeuten erhalten kann

**TABELLE**  
Beschreibung der Substanzen

Produkt	Ar	R	Schmp. (°C)	% Ausbeute
Ar-CHR-CHCl-CO <sub>2</sub> H		H	124 - 125 (a)	73
		H	125 - 126	84
		H	99 - 100	85
Dimethylester		H	Sdp. <sub>0,4</sub> 137 - 139	38
Dimethylester		H	Sdp. <sub>0,4</sub> 126 - 127	40
			251 - 253	83
Ar-CR=CH-CO <sub>2</sub> H		H	187 - 188	> 96
			240 - 242	> 96
			153 - 154	71 (b)
Ar-CHR-CCl=CCl <sub>2</sub>		H	47 - 48	3
			114 - 115	9
Ar-CHR-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H		CH <sub>3</sub>	164 - 165	62 (c)
		CH <sub>3</sub>	74 - 75	70
			197 - 198	52 (c)
			183 - 184	34 (c)

(a) Lit. (4): Schmp. 123 °C.

(b) Die Ausbeute bezieht sich auf eingesetztes m,m'-Dinitrobenzhydrol.

(c) Die Ausgangs-Arylcarbinole werden teilweise in reaktionsträge Aryl-alkylchloride übergeführt.

Herrn Professor Dr. H. Hellmann bin ich für das entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet. Für die Ausführung der Analysen danke ich Herrn Dr. L. Rohrschneider, Herrn Dr. F. Salzer und Herrn Dr. R. Wickbold.

LITERATUR:

1. K. Bott, Chem. Ber. 100, 2791 [1967].
2. K. Bott, Angew. Chem. 79, 943 [1967]; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 946 [1967].
3. Übersichtsreferat: C.S. Rondestvedt, Org. Reactions 11, 189 [1960].
4. S. Malinowski, Roczniki Chem. 26, 85 [1952]; Chem. Abstr. 48, 621b [1954].