

Die Synthese von α -(o-Nitroaryl)-zimtsäuren

Von

M. Pailer, A. Schleppnik und A. Meller

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 3. Januar 1958)

Die durch Perkin-Kondensation von o-Nitrobenzaldehyden mit Arylessigsäuren leicht erhältlichen 2-Nitro- α -arylzimtsäuren sind wichtige Ausgangsprodukte der Phenanthrensynthese nach *Pschorr*. Es war jedoch bisher nicht möglich, unter den gleichen Bedingungen o-Nitroarylessigsäuren mit aromatischen Aldehyden zu α -(o-Nitroaryl)-zimtsäuren zu kondensieren. Wir erhielten nun diese Verbindungen in z. T. sehr guten Ausbeuten, als wir die o-Nitroarylessigsäuren mit aromatischen Aldehyden in Acetanhydrid mit Triäthylamin als Katalysator 24 Stdn. auf 50–60° erwärmten. Sie bilden Ausgangsprodukte zu 3-Arylidenoxindolen und Phenanthren-carbonsäuren.

Unter den gleichen Bedingungen lassen sich auch o-Nitrobenzaldehyd, o-Hydroxybenzaldehyde und Phthalsäureanhydrid sowie deren Substitutionsprodukte mit Nitroarylessigsäuren kondensieren. o-Hydroxybenzaldehyde liefern 3-(o-Nitroaryl)-cumarine, während aus den o-Nitrobenzaldehyden und Phthalsäureanhydriden Zwischenprodukte zur Synthese von Chinindolin und anderen tetrazyklischen Ringsystemen erhalten werden.

Bei fast allen bisher beschriebenen Phenanthrensynthesen nach *Pschorr*¹ bildet die Perkin-Kondensation eines o-Nitrobenzaldehyds mit einer substituierten Phenyllessigsäure den ersten Schritt zum Aufbau des Phenanthrensystems, obwohl dies auch prinzipiell durch Perkin-Kondensation eines aromatischen Aldehyds mit einer o-Nitroarylessigsäure möglich wäre. Der Grund für diese eindeutige Bevorzugung der Perkin-Kondensation von o-Nitrobenzaldehyden mit Arylessigsäuren liegt darin, daß es nicht gelang, o-Nitrophenyllessigsäuren mit aromatischen Aldehyden in befriedigender Ausbeute zu kondensieren. So konnte man die o-Nitrophenyllessigsäure weder mit Anisaldehyd² noch mit p-Methoxy-o-tolylaldehyd³ oder o-Äthylbenzaldehyd⁴ zur Reaktion bringen, während die

¹ P. H. Leake, Chem. Rev. **56**, 27 (1956).

² W. Borsche, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3601 (1909).

³ A. Higginbottom, P. Hill und W. F. Short, J. chem. Soc. [London] **1937**, 263.

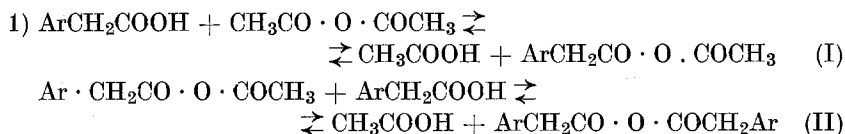
⁴ F. Mayer und F. A. English, Ann. Chem. **417**, 60 (1918).

Perkin-Kondensation von o-Nitrophenylelessigsäure mit m-Tolylaldehyd⁶ und p-Chlorbenzaldehyd⁵, sowie von 6-Nitro-3-methylphenylelessigsäure⁶ mit Benzaldehyd nur Ausbeuten von 18—35% ergab. In allen diesen Fällen wurde das Natriumsalz der o-Nitroarylessigsäure mit der Carbonylkomponente in Acetanhydrid mit oder ohne Zusatz von Metallsalzen wie ZnCl_2 oder CaCl_2 bis zu 18 Std. auf Temperaturen, die meist weit über 100° lagen, erhitzt.

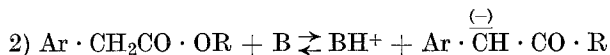
Diese verringerte Reaktivität der o-Nitrophenylelessigsäuren bei der Perkin-Reaktion erscheint auf den ersten Blick als Anomalie, da im allgemeinen eine o-oder p-ständige Nitrogruppe die Reaktivität einer Methyl- oder Methylengruppe in basenkatalysierten Reaktionen beträchtlich erhöht. Es fehlte daher nicht an Versuchen, die verringerte Reaktivität der o-Nitroarylessigsäuren als Folge einer sterischen Hinderung durch die o-ständige Nitrogruppe zu erklären², doch wird diese Annahme durch die Tatsache, daß auch die p-Nitrophenylelessigsäure die Perkin-Kondensation nur mit geringen Ausbeuten oder gar nicht eingeht⁷, widerlegt.

Es kann nun gezeigt werden, daß allein der elektronische Einfluß der Nitrogruppe für das reaktive Verhalten der o-Nitroarylessigsäure maßgeblich ist, wie aus dem Mechanismus der Perkin-Kondensation⁸ abgeleitet werden kann.

Die erste Stufe der Perkin-Reaktion ist die Umsetzung der Arylessigsäure mit Acetanhydrid zu einem Gleichgewicht, in welchem als wesentliche Komponenten das gemischte Säureanhydrid (I) und das Anhydrid der Arylessigsäure (II) vorliegen:



Das Säureanhydrid $\text{ArCH}_2\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{CO}$ oder ArCH_2CO) bildet nun die Methylengruppe einer Aldol-Reaktion und geht durch Abgabe eines Protons der durch den Arylrest zusätzlich aktivierten Methylengruppe an die als Protonenakzeptor dienende Base B in ein Carbeniation über:



Das Carbeniation lagert sich dann in die elektromere Grenzform der Car-

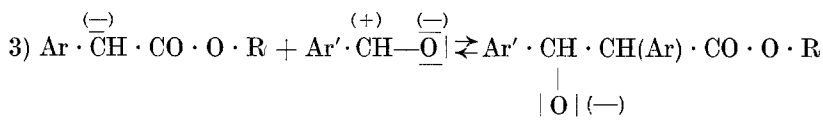
⁵ E. L. May und E. Mosettig, J. Org. Chem. **11**, 435 (1946).

⁶ F. Mayer und G. Balle, Ann. Chem. **403**, 167 (1914).

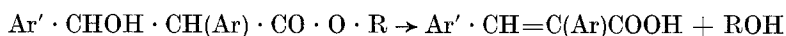
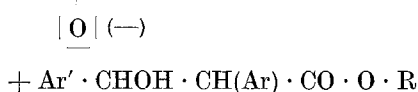
⁷ R. v. Walther und A. Wetzlich, J. prakt. Chem. [2] **61**, 181 (1900).

⁸ E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 2. Aufl. pag. 246. Springer-Verlag, Berlin 1957.

bonylgruppe des Aldehyds unter Bildung eines anionischen Zwischenproduktes ein:



In weiterer Folge wird dann das anionische Zwischenprodukt durch den protonierten Katalysator BH^+ , der dabei wieder in die in Stufe 2) wirk-same Basenform B übergeht, zum „Aldol“ protoniert, das dann unter Wasserabspaltung und Verseifung in die Zimtsäure übergeht:

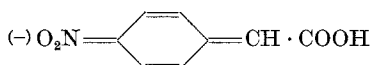


Aus diesem Reaktionsmechanismus ist zu entnehmen, daß für den Eintritt der Kondensation die Stufen 2) und 3) wesentlich sind. Stufe 2) stellt eine „Säure-Basen-Reaktion“ des als Säure fungierenden Anhydrids $\text{ArCH}_2\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ mit der als Katalysator zugesetzten Base dar, deren Protonenaffinität demnach eine entscheidende Rolle spielt. Man müßte demnach im Falle der Kondensation einer o-Nitrophenylessigsäure mit einer relativ schwachen Base das Auslangen finden, da die Ablösung des Protons aus dem Arylessigsäureanhydrid (I oder II) sowohl durch die Acceptoreigenschaften der Carbonylgruppe, als auch durch den M-Effekt der o-ständigen Nitrogruppe begünstigt wird. Demnach müßte die o-Nitrophenylessigsäure die Perkin-Kondensation leichter eingehen als Aryl-essigsäuren, die sich in Form ihrer Alkalisalze mit aromatischen Aldehyden mit guten Ausbeuten kondensieren lassen. Da dies jedoch nicht der Fall ist, muß die Ursache der verminderten Reaktivität der o-Nitroarylessigsäuren bei der Perkin-Kondensation in Stufe 3) zu suchen sein.

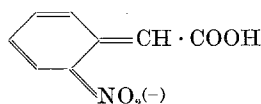
Stufe 3) ist eine Base-Antibase-Reaktion des einsamen Elektronenpaares des durch Protonenabspaltung aus dem Säureanhydrid entstandenen Carbeniations mit dem Elektronensextett des Carbonylkohlenstoffs der Aldehydkomponente; sie kann daher nur eintreten, wenn a) dieses Carbeniation über eine entsprechende Elektronendichte am Methylenkohlenstoff verfügt und b) das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe genügend stark kationoid aktiviert ist. Bedingung b) ist durch geeignete Wahl der Aldehydkomponente zu erfüllen. Dennoch kann weder die o- noch die p-Nitrophenylessigsäure mit p-Nitrobenzaldehyd, der die Perkin-Konden-

sation besonders leicht eingeht, kondensiert werden^{9, 10}. Es muß daher angenommen werden, daß bei der Perkin-Kondensation der o-Nitroarylessigsäuren die Bedingung a) nicht erfüllt wird. Daß diese Annahme einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit hat, geht aus dem reaktiven Verhalten der m- und p-Nitrophenylessigsäure im Vergleich zur o-Nitrophenylessigsäure hervor. Während die m-Nitrophenylessigsäure mit aromatischen Aldehyden z. T. sogar sehr gute Ausbeuten an α -Arylzimtsäuren liefert⁹, sind mit p-Nitrophenylessigsäure die Ausbeuten noch schlechter als bei der o-Nitrophenylessigsäure.

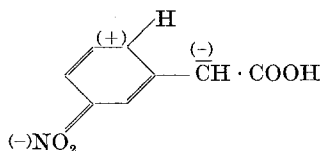
Diese Beobachtungen lassen sich durch den M-Effekt der Nitrogruppe erklären. Im o-Nitrotoluol liegt die Nitrogruppe durch sterische Hinderung nicht koplanar zum Ring, was durch UV-Spektroskopie^{11, 12} und Messungen des Dipolmomentes aromatischer Nitroverbindungen¹³ eindeutig bewiesen wurde. Daher kann der M-Effekt der Nitrogruppe in der o-Nitrophenylessigsäure nicht voll wirksam werden, wie in der p-Nitrophenylessigsäure, bei der sich die Nitrogruppe koplanar zum Ring einstellen kann. Daher wird in der p-Nitrophenylessigsäure durch die Grenzstruktur III a die Elektronendichte am Methylenkohlenstoff stärker vermindert als durch Grenzstruktur III b die der Methylengruppe in der o-Nitrophenylessigsäure. Die Base-Antibase-Reaktion in Stufe 3) wird durch nicht ausreichende Erfüllung der Bedingung a) erschwert und die Ausbeuten bei der Perkin-Kondensation der p-Nitrophenylessigsäure sind



III a



III b



III c

geringer als bei der o-Nitrophenylessigsäure. Bei der m-Nitrophenylessigsäure wirkt sich Grenzstruktur III c nicht auf die Elektronendichte des Methylenkohlenstoffs aus, man erhält wieder normale Ausbeuten.

⁹ R. E. Buckles, M. P. Bellis und W. D. Coder jr. J. Amer. chem. Soc. **73**, 4972 (1951).

¹⁰ R. E. Buckles und E. A. Hausman, J. Amer. chem. Soc. **70**, 415 (1948).

¹¹ W. G. Brown und H. Reagan, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1032 (1947).

¹² B. M. Wepster, Rec. trav. chim. Pays-Bas **76**, 337 (1957).

¹³ A. C. Littlejohn und J. W. Smith, J. chem. Soc. [London] **1947**, 2476.

Um die verringerte Reaktivität der o- und p-Nitrophenylessigsäuren auszugleichen, versuchte man, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionsdauer bei der Perkin-Kondensation die Reaktion zu begünstigen, ohne jedoch damit Erfolg zu haben. Erhöhung der Reaktionstemperatur führt bei der Perkin-Kondensation stets zu stärkerer Verharzung und außerdem tritt als Konkurrenzreaktion bei höheren Temperaturen stets die Bildung von Zimtsäuren durch Kondensation des Aldehyds mit dem Acetanhydrid auf. Wir konnten so bei der Kondensation der Homopiperonylsäure mit o-Nitrobenzaldehyd¹⁴ bei sonst gleichen Bedingungen bei 100° 78% d. Th. an α -(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-nitrozimtsäure erhalten, während Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 125° die Ausbeute auf 38% d. Th. verminderte. Analoge Beobachtungen wurden auch bei der Kondensation der α -Furylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd¹⁵ gemacht. Es erweist sich somit als günstig, bei tieferer Temperatur und längerer Reaktionsdauer zu arbeiten.

Die Herabsetzung der Reaktionstemperatur macht die Verwendung stärkerer Katalysatoren erforderlich, die im Triäthyl- bzw. Tri-n-propylamin gefunden wurden^{16, 17} und sich der Verwendung der Alkalisalze der Arylessigsäuren als Katalysator überlegen erwiesen.

Wir versuchten nun, die Kondensation von 6-Brompiperonal mit o-Nitrophenylessigsäure bei 130° durchzuführen und konnten dabei eine deutliche Gasentwicklung beobachten, jedoch kein Kondensationsprodukt isolieren. Das 6-Brompiperonal wurde unverändert zurückgewonnen. Dies läßt sich zwanglos damit erklären, daß die o-Nitrophenylessigsäure als Vinyloges der Nitroessigsäure sehr leicht CO₂ abspaltet. Diese Beobachtung hatte man schon früher mehrfach gemacht, ohne daß jedoch diese Erfahrung bei der Perkin-Kondensation berücksichtigt worden wäre. Z. B. decarboxylieren die Alkaliverbindungen der 5,6-Dinitro-3-methylphenylessigsäure¹⁸, der 6-Nitro-3-methylphenylessigsäure⁵ und die o-Nitrophenylessigsäure⁵ in wäßriger Lösung leicht.

Wir führten nun die Kondensation von 6-Brompiperonal mit o-Nitrophenylessigsäure bei 120° durch und konnten so die α -(o-Nitrophenyl)-3,4-methylenedioxy-6-bromzimtsäure in 0,4% Ausbeute erhalten. Als wir die Temperatur auf 100° herabsetzten, erhöhte sich die Ausbeute auf 7,7% und konnte bei 50° auf 55% gesteigert werden, wobei in allen diesen Versuchen äquimolekulare Mengen von 6-Brompiperonal und o-Nitrophenylessigsäure verwendet wurden. Da jedoch auch bei dieser relativ niedrigen Temperatur eine, wenn auch wesentlich langsamer verlaufende Decarboxy-

¹⁴ M. Pailer und A. Schleppnik, Mh. Chem., derzeit im Druck.

¹⁵ E. D. Amstutz und E. R. Spitzmüller, J. Amer. chem. Soc. **65**, 367 (1943).

¹⁶ M. Bakunin und D. Peccerillo, Gazz. Chim. ital. **65**, 1145 (1935).

¹⁷ P. Kalnin, Helv. Chim. Acta **11**, 977 (1928).

¹⁸ M. Senkowski, Mh. Chem. **9**, 854 (1888).

lierung vermutet wurde, verwendeten wir zuletzt 1,5 Mol o-Nitrophenyl-essigsäure auf 1 Mol 6-Brompiperonal und konnten so nach 24stünd. Erwärmen des Reaktionsgemisches im Brutschrank auf 50° eine quantitative Ausbeute an Kondensationsprodukt, bezogen auf eingesetztes 6-Brompiperonal, erhalten.

Es lag nun nahe, diese „Tieftemperaturkondensation“ auch mit anderen Aldehyden zu studieren. Wir verwendeten dabei, um Vergleichswerte zu anderen Perkin-Kondensationen zu erhalten, die stets mit äquimolekularen Mengen an Arylessigsäure und Aldehyd durchgeführt wurden, ebenfalls 1 Mol Aldehyd auf 1 Mol o-Nitrophenylessigsäure. Es wurde also bewußt nicht auf maximale Ausbeute gearbeitet und es ist nach dem vorstehend beschriebenen Beispiel der Kondensation mit 6-Brompiperonal zu erwarten, daß sich in vielen Fällen die Ausbeuten durch Verwendung eines Überschusses von o-Nitrophenylessigsäure steigern lassen. Die Kondensation wurde in allen Fällen in Acetanhydrid mit Triäthylamin als Kondensationsmittel bei 50° und 24 Stdn. Reaktionsdauer durchgeführt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreines Produkt.

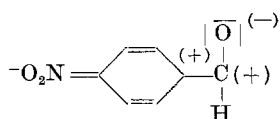
Aldehydkomponente	Aus- beute %	Aldehydkomponente	Aus- beute %
Benzaldehyd	42	o-Chlorbenzaldehyd	77
p-Tolylaldehyd	37	p-Chlorbenzaldehyd	70
Anisaldehyd	42	6-Brompiperonal	55
Veratrumaldehyd	40	6-Bromveratrumaldehyd	57
Piperonal	27	o-Nitrobenzaldehyd	65
6-Allylpiperonal ¹⁹	25	m-Nitrobenzaldehyd	96
Vanillin	13	2-Methoxy-5-nitrobenzaldehyd	38
o-Vanillin	23	6-Nitropiperonal	78
Salicylaldehyd	32	2-Nitroveratrumaldehyd.....	68
Protocatechualdehyd	0	6-Nitroveratrumaldehyd	66
β-Resorcyaldehyd	0	Phthalaldehydsäure	0
		p-Dimethylaminobenzaldehyd	0

Zum Vergleich wurde unter gleichen Bedingungen Homopiperonylsäure und p-Nitrophenylessigsäure mit aromatischen Aldehyden kondensiert, wobei folgende Ausbeuten erhalten wurden:

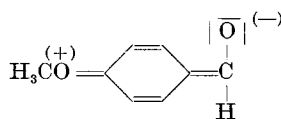
Homopiperonylsäure +	Aus- beute %	p-Nitrophenylessigsäure +	Aus- beute %
Benzaldehyd	32	Benzaldehyd	38
o-Nitrobenzaldehyd	62	o-Nitrobenzaldehyd	62
o-Chlorbenzaldehyd.....	51	Anisaldehyd	10
		Piperonal	0
		Salicylaldehyd	26

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß in erster Linie die Substituenten der Carbonylkomponente maßgeblich für die Ausbeute verantwortlich sind. In Übereinstimmung mit der Theorie erhöhen Substituenten, die durch den —M-Effekt (Nitrogruppe) oder überwiegend —I-Effekt (Halogen) zu einer verringerten Elektronendichte an dem der Aldehydgruppe benachbarten Ringkohlenstoffatom führen und somit letztere kationoid aktivieren (IV a), die Ausbeuten, während sie durch Substituenten mit ausgeprägtem +M-Effekt (Alkoxy[−], Aminogruppe) oder +I-Effekt, die zu einer erhöhten Elektronendichte an dem der Aldehydgruppe benachbarten Ringkohlenstoffatom führen und die kationoide Aktivierung des Aldehydkohlenstoffatoms dadurch beeinträchtigen (IV b), herabgesetzt werden. In extremen Fällen, wie bei Dihydroxybenzaldehyden oder p-Dimethylaminobenzaldehyd, versagt die Kondensation vollkommen.

Eine Ausnahme bildet die Kondensation von o- und p-Nitrophenylessigsäure mit o-Hydroxyaldehyden, bei denen durch gleichzeitige Wasserabspaltung die entsprechenden 3-(Nitroaryl)-cumarine gebildet werden¹⁹.



IV a



IV b

Der Substituenteneinfluß der Säurekomponente ist weniger stark ausgeprägt, wie sich aus der Gegenüberstellung der Ausbeuten der Kondensationen von o-Nitrophenylessigsäure und Homopiperonylsäure zeigt. Er macht sich nur in extremen Fällen, wie bei der p-Nitrophenylessigsäure, bemerkbar.

Die durch Kondensation von o-Nitrophenylessigsäuren mit aromatischen Aldehyden erhältlichen α -(o-Nitroaryl)-zimtsäuren lassen sich durch Reduktion sehr leicht in die wenig stabilen α -(o-Aminoaryl)-zimtsäuren überführen, die entweder durch Wasserabspaltung 3-Arylidenoxindole oder über die Diazoniumsalze nach *Pschorr* Phenanthrencarbonsäuren geben, wodurch letztere Methode ein beträchtlich erweitertes Anwendungsgebiet erhält.

Ausgehend von den Kondensationsprodukten von o-Nitrobenzaldehyden und o-Nitroarylessigsäuren kann man in zwei einfachen Stufen, die mit sehr guten Ausbeuten verlaufen, substituierte Chinindoline darstellen, worüber noch gesondert berichtet werden wird.

Schließlich gelang es uns, die „Tieftemperaturkondensation“ von o-Nitrophenylessigsäure auch mit Phthalsäureanhydrid und Derivaten sowie mit Isatin und ähnlichen Carbonylkomponenten durchzuführen. Mit dem

¹⁹ M. Pailer und A. Schleppnik, nicht veröffentlichte Versuche.

Tabelle 1. Tieftemperaturkondensation von Nitroarylessigsäuren mit aromatischen Aldehyden

	Aufarb.- Methode	Umkrist. aus	Ausb. %	Schmp.	Formel	N ber.	N gef.	Lit.
I. Mit o-Nitrophenylessigsäure								
Benzaldehyd	A	Alkohol	42	193—194	$C_{15}H_{11}O_4N$	—	—	a)
p-Tolylaldehyd	B	Eisessig	37	187	$C_{16}H_{13}O_4N$	4,94	5,13	
Anisaldehyd	A	Methanol	42	172—173	$C_{16}H_{13}O_5N$	4,68	4,79	
Veratrumaldehyd	A	Benzol	40	158—159	$C_{17}H_{15}O_6N$	4,25	4,12	
Piperonal	A	Methanol	27	226—227	$C_{16}H_{11}O_6N$	4,47	4,63	
6-Allylpiperonal	A	Eisessig	25	211—212	$C_{19}H_{15}O_6N$	3,96	3,96	
Vanillin	B	Alkohol	12	196—197	$C_{18}H_{15}O_7N$	3,92	4,08	
o-Vanillin	B	Eisessig	23	204—205	$C_{18}H_{15}O_7N$	3,92	4,13	b)
Salicylaldehyd	B	Eisessig	32	176—177	$C_{15}H_9O_4N$	5,24	5,49	c)
o-Chlorbenzaldehyd	B	Eisessig	77	225	$C_{15}H_9O_4NCl$	4,61	4,86	
p-Chlorbenzaldehyd	B	Eisessig	70	210—211	$C_{15}H_{10}O_4NCl$	4,61	4,74	
6-Brompiperonal	A	Eisessig	55	261—262	$C_{16}H_{10}O_6NBr$	3,57	3,80	
6-Bromveratrumaldehyd	B	Eisessig	57	229—231	$C_{17}H_{14}N_6NBr$	3,43	3,18	
o-Nitrobenzaldehyd	A	Eisessig	65	207	$C_{15}H_{10}O_6N_2$	—	—	d)
m-Nitrobenzaldehyd	A	Alkohol	96	200—201	$C_{15}H_{10}O_6N_2$	8,92	9,13	
2-Methoxy-5-nitrobenzaldehyd	B	Eisessig	38	225—226	$C_{16}H_{12}O_7N_2$	8,14	7,71	
6-Nitropiperonal	B	Eisessig	78	261	$C_{16}H_{10}O_8N_2$	7,82	7,82	
2-Nitroveratrumaldehyd	A	Eisessig	68	244	$C_{17}H_{14}O_8N_2$	7,49	7,41	
6-Nitroveratrumaldehyd	A	Eisessig	66	247	$C_{17}H_{14}O_8N_2$	7,49	7,67	
II. Mit p-Nitrophenylessigsäure								
Benzaldehyd	A	Eisessig	38	225—226	$C_{15}H_{11}O_4N$	—	—	e)
Anisaldehyd	B	Methanol	10	244—245	$C_{16}H_{13}O_5N$	—	—	f)
o-Nitrobenzaldehyd	A	Eisessig	62	185—186	$C_{15}H_{10}O_6N_2$	—	—	g)
Salicylaldehyd	B	Eisessig	26	266—268	$C_{15}H_9O_4N$	—	—	h)

a) *W. Borsche*² Schmp. 193°; b) α -(o-Nitrophenyl)-2-acetoxy-3-methoxyzimtsäure; c) 3-(2-Nitrophenyl)-eumarin, *W. Borsche*² Schmp. 173°; d) *R. Pschorr* und *J. Popovici*, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 3120 (1906), Schmp. 207°; e) Lit. Schmp.⁹ 224—225°; f) Lit. Schmp.⁹ 243—244°; g) Lit. Schmp.⁹ 185—186°; h) *H. Meerwein*, *E. Buchner* und *K. van Emster*, J. prakt. Chem. [2] 152, 237 (1939), Schmp. 266—268°.

Studium dieser Kondensationsprodukte und deren Verwendung als Ausgangsmaterial zur Synthese tetracyclischer Heterosysteme sind wir derzeit beschäftigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die „Tieftemperaturkondensation“ von o-Nitroarylessigsäuren mit Carbonylverbindungen nach der modifizierten Perkin-Synthese eine Reihe von α -Arylzimtsäurederivaten liefert, die sich zum Aufbau des Phenanthrengerüstes bzw. heterocyclischer Ringsysteme eignen; sie dürfte damit präparativ vielseitig anwendbar sein. Ihr Studium konnte die bisher als Anomalie erscheinende verminderte Reaktivität der o- und p-Nitroarylessigsäuren in der Perkin-Kondensation als Folge der leichten Decarboxylierung dieser Säuren bei höheren Temperaturen erklären und zeigen, daß bei deren Berücksichtigung die Substituenteneinflüsse sowohl der Säure- als auch der Carbonylkomponente durch die induktiven und mesomeren Effekte der Substituenten hervorgerufen werden.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am Heizmikroskop nach Kofler bestimmt, bis 250° sind sie auf $\pm 1^\circ$ korrigiert.

Kondensation der Nitroarylessigsäure mit einem aromatischen Aldehyd

1 Mol Nitroarylessigsäure, 1 Mol aromatischer Aldehyd und 1,1 Mol Triäthylamin wurden in 1000 ml Acetanhydrid gelöst und 24 Stunden auf 50° erwärmt.

Aufarbeitung nach A: Das Kondensationsgemisch wurde mit dem 2 bis 3fachen Vol. Wasser versetzt, aufgekocht und erkalten gelassen. Es schied sich meist ein Öl oder Harz ab, von dem die wäßrige Lösung abdekantiert wurde. Der Rückstand wurde in verd. Ammoniak am Wasserbad digeriert, dann die ammoniakal. Lösung mit Tierkohle aufgekocht und durch ein Faltenfilter filtriert. Das erkaltete Filtrat wurde mit 5 n HCl angesäuert und die abgeschiedene Nitrozimtsäure aus dem angegebenen Lösungsmittel umgelöst.

Aufarbeitung nach B: Das Reaktionsgemisch wurde mit dem 2 bis 3fachen Vol. kaltem Wasser versetzt und das Acetanhydrid in der Kälte zersetzt. Das abgeschiedene Kondensationsprodukt wurde dann aus dem in der Tabelle 1. angegebenen Lösungsmittel umgelöst.

Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreines Produkt.