



(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 260 491 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 07 C 69/734

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

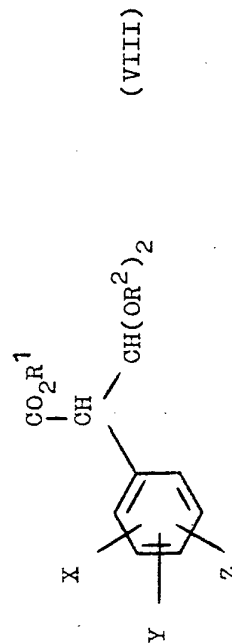
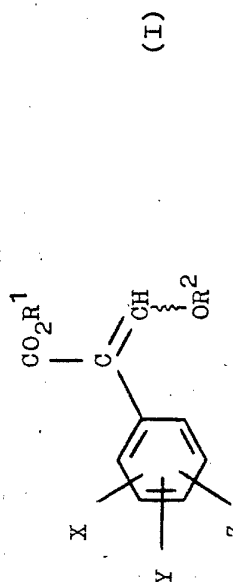
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 299 847 7	(22)	17.10.85	(44)	28.09.88
(31)	8426473	(32)	19.10.84	(33)	GB
	8432265		20.12.84		
	8513115		23.05.85		
	8513104		23.05.85		

- (71) siehe (73)
 (72) Bushell, Michael J.; Beutement, Kevin; Clough, John M.; Anthony, Vivienne M.; Defraigne, Paul; Godfrey, Christopher R., GB
 (73) Imperial Chemical Industries PLC, London SW 1, GB
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Verbindungen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäurederivaten der allgemeinen Formel (I). Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß man z. B. eine Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) mit einem passenden sauren oder basischen Reagenz umsetzt. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können als Fungizide verwendet werden. Formeln (I) und (VIII)

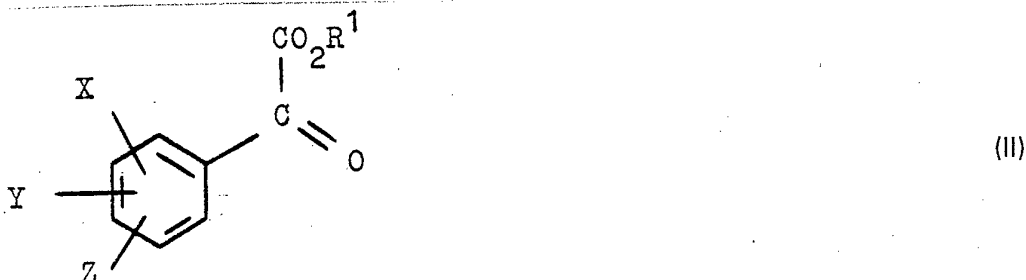


Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Arylazo-, Acylamino-, Nitro-, Nitril-, $-\text{CO}_2\text{R}^3$ -, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$ -, $-\text{COR}^6$ -, $-\text{CR}^7=\text{NR}^8$ - oder $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$ -Gruppen sind; oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zur Bildung eines kondensierten Ringes vereinigen können, der entweder aromatisch oder aliphatisch ist und wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält; und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aralkyl- oder Cycloalkylalkylgruppen sind, und Metallkomplexe davon, **gekennzeichnet dadurch**, daß man a) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II):



worin R^1 , X, Y und Z die vorgenannte Bedeutung haben, R^1 aber kein Wasserstoffatom ist, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (V):



worin R^2 die vorgenannte Bedeutung hat, aber kein Wasserstoffatom ist, umgesetzt wird, oder

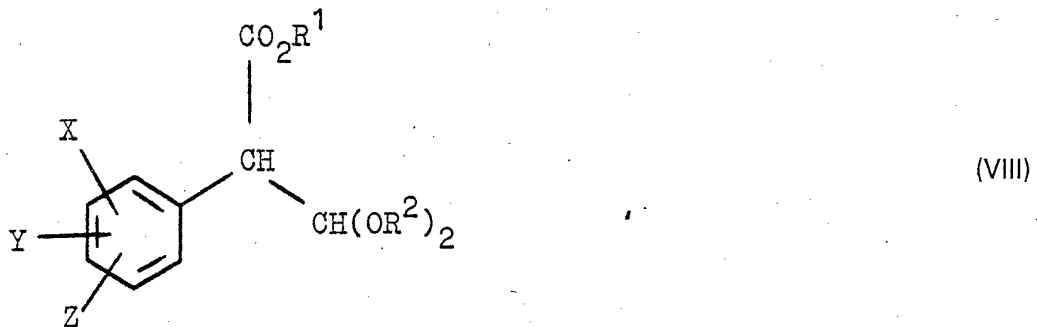
b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII):



worin X, Y und Z und R^1 die vorgenannte Bedeutung haben, aber R^1 kein Wasserstoffatom ist, mit einer Base und einer Verbindung der allgemeinen Formel HCO_2R^1 , in der R^1 die vorgenannte Bedeutung hat, aber kein Wasserstoffatom ist, umgesetzt wird und anschließend in dem gleichen Reaktionsgefäß, oder in einem gesonderten Schritt mit einer anwesenden Base, die resultierenden Spezies mit einer Verbindung der allgemeinen Formel R^2O , in der R^2 die vorgenannte Bedeutung hat und O eine abgehende Gruppe ist, wie zum Beispiel ein Halogenatom, zur Reaktion gebracht wird,

oder

c) eine Verbindung der allgemeinen Formel (VIII):



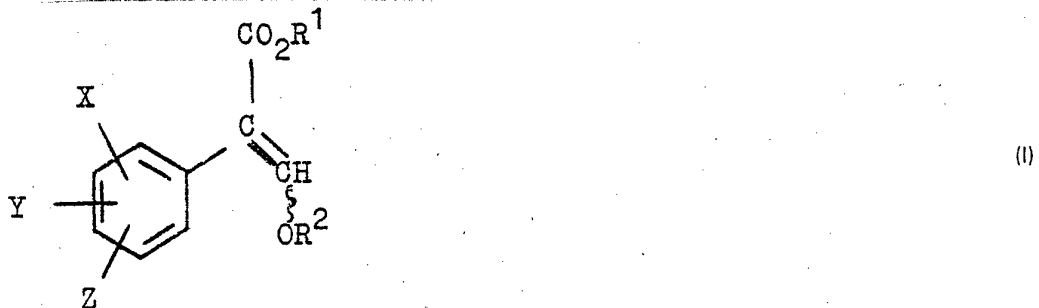
worin R^1 , R^2 , X, Y und Z die vorgenannte Bedeutung haben, mit einem passenden sauren oder basischen Reagens umgesetzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäurederivaten der nachfolgend genannten allgemeinen Formel (I). Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können als Fungizide sowohl in der Landwirtschaft als auch in der Industrie angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

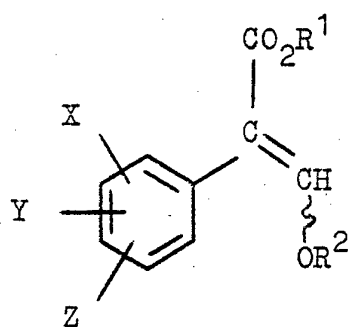


worin

R^1 und R^2 keine Wasserstoffatome sind, die gleich oder unterschiedlich sein können, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aralkyl-, oder Cycloalkylgruppen sind und Metallkomplexe davon, X, Y, Z gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amine-, wahlweise substituierte Arylaze-, Acylamino, Nitro-, Nitril-, $-CO_2R^3$ -, $-CONR^4R^5$ -, $-COR^6$ -, $-CR^7=NR^8$ - oder $-N=CR^9R^{10}$ -Gruppen sind, oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zur Bildung eines kondensierten Ringes vereinigen können, der entweder aromatisch oder aliphatisch ist und wahlweise ein oder mehrere Heterostome enthält; und R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aralkyl-, oder Cycloalkylgruppen sind und Metallkomplexe davon, können durch Behandlung von Ketoestern der allgemeinen Formel (II)

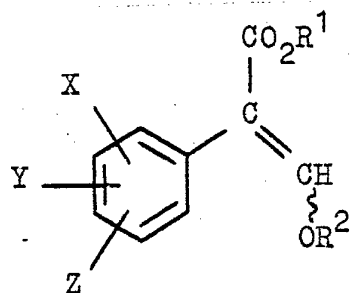


worin R^1 , X, Y, Z die vorangegangene Bedeutung besitzen, mit Phosphoranen der allgemeinen Formel (V)



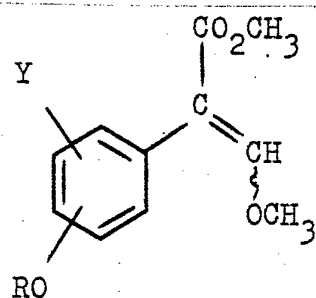
und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Amino-, $\text{-CO}_2\text{R}^3$ -, -COR^6 -Gruppen sind, oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zur Bildung eines kondensierten aromatischen Ringes vereinigen können; und R^1 , R^2 , R^3 und R^6 , die gleich oder unterschiedlich sein können, Alkyl-, wahlweise substituierte Phenyl- oder wahlweise substituierte Aralkylgruppen sind.

Nach einem noch weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (I):



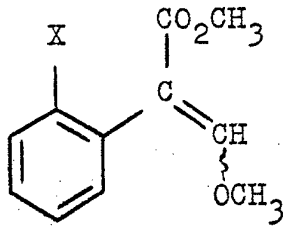
und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatome oder C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-5} -Alkenyl-, C_{2-5} -Alkynyl-, Phenyl-, C_{1-4} -Halogenalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, Phenoxy-, Benzoyloxy- oder Mono- oder Dialkylaminogruppen sind, oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zu einem kondensierten aromatischen Ring vereinigen, wobei die aliphatischen Komponenten jeder der oben genannten Gruppen wahlweise mit einer oder mehreren C_{1-4} -Alkoxygruppen, Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Phenylringen, die ihrerseits wahlweise substituiert sind, heterozyklischen Ringen, die entweder aromatisch oder nicht-aromatisch und selbst wahlweise substituiert sind, Nitro-, Amino-, Nitril-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen substituiert sind; und worin die Phenylkomponenten jeder der oben genannten Gruppen wahlweise mit einem oder mehreren Fluor-, Chlor- oder Bromatomen Phenylringen, C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, Nitril-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen substituiert sind; und R^1 und R^2 , die gleich oder unterschiedlich sein können, C_{1-4} -Alkyl-, Phenyl- oder Benzylgruppen sind, von denen jede wahlweise mit Halogenatomen substituiert ist.

Nach einem noch anderen Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XI):



worin R eine wahlweise substituierte Phenyl- oder eine wahlweise substituierte Benzylgruppe darstellt und Y ein Wasserstoff- oder Halogenatom (Fluor, Chlor oder Brom) oder eine Methyl-, Methoxy-, Nitro-, Nitril-, Carboxyl- oder Methoxycarbonylgruppe ist.

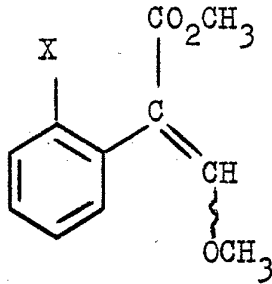
Nach einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XII):



(XII)

und Stereoisomere davon, worin X eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryloxy- oder Arylalkoxygruppe ist, von denen jede wahlweise substituiert ist.

Nach einem noch weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII):

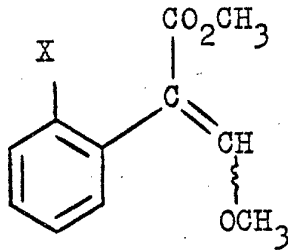


(XIII)

und Stereoisomere davon, worin X eine wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl- oder wahlweise substituierte Alkynylgruppe ist.

Die Erfindung betrifft vor allem nach einem noch weiteren Aspekt Verbindungen, worin die wahlweisen Substituenten im vorhergehenden Abschnitt Phenyl sind, das seinerseits wahlweise mit einer oder mehreren der folgenden Gruppen: Fluor, Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkyl (besonders Methyl), C₁₋₄-Alkoxy (vor allem Methoxy) oder Nitro substituiert ist.

Nach einem noch weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XIV):

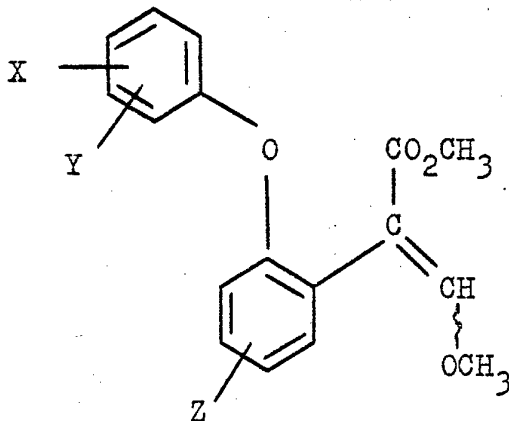


(XIV)

und Stereoisomere davon, worin X eine wahlweise substituierte Aryloxygruppe oder eine wahlweise substituierte Arylalkoxygruppe darstellt.

In dem vorhergehenden Abschnitt kann X Phenoxy oder Benzoyloxy sein, von denen jedes wahlweise mit einem oder mehreren Halogenatomen (Fluor, Chlor oder Brom) oder einer Methyl-, Methoxyl-, Ethyl-, Ethoxyl-, Nitro-, Nitril-, Carboxyl- oder Methoxycarbonylgruppe substituiert ist.

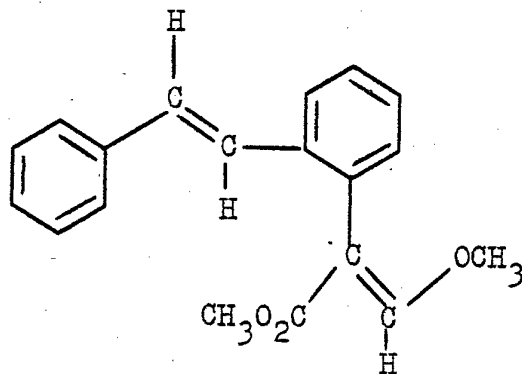
Nach einem noch anderen Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XV):



(XV)

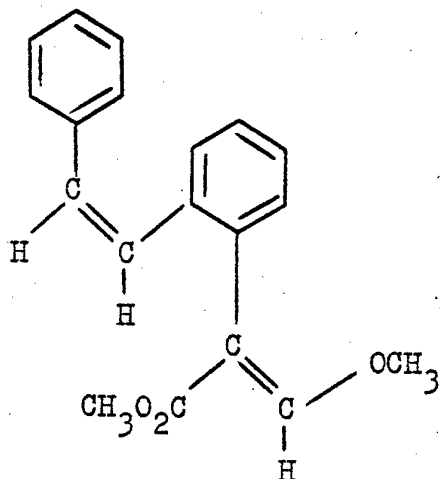
und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Fluor-, Chlor-, Brom- oder Wasserstoffatome oder Methyl-, Methoxyl- oder Nitrogruppen sind.
Die Erfindung betrifft die Verbindungen:

(i)



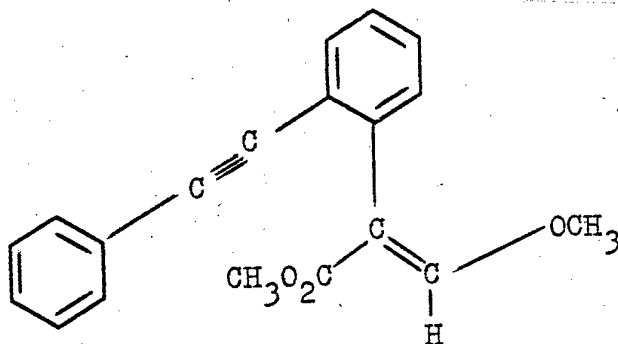
(Verbindung Nr. 9 der folgenden Tabelle I)

(ii)



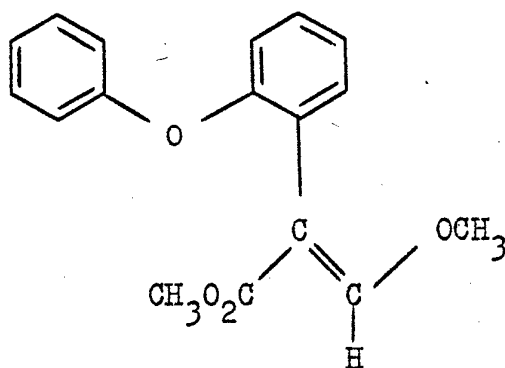
(Verbindung Nr. 13 der folgenden Tabelle I)

(iii)



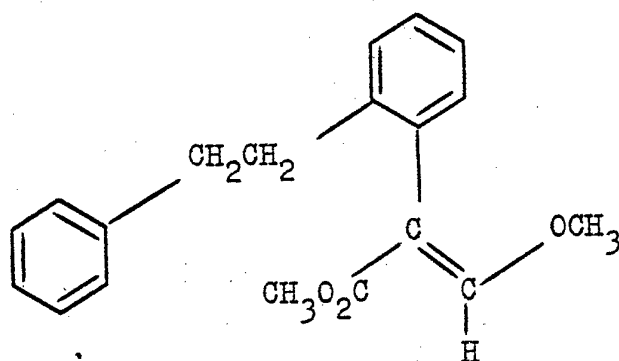
(Verbindung Nr. 19 der folgenden Tabelle I)

(iv)



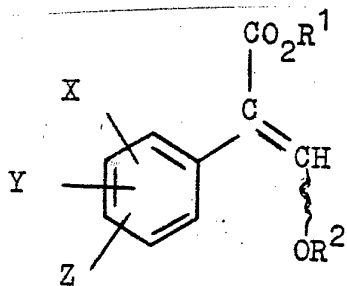
(Verbindung Nr. 1 der folgenden Tabelle II)

(iiv)



(Verbindung Nr. 1 der folgenden Tabelle IV)

Tabelle I



(II)

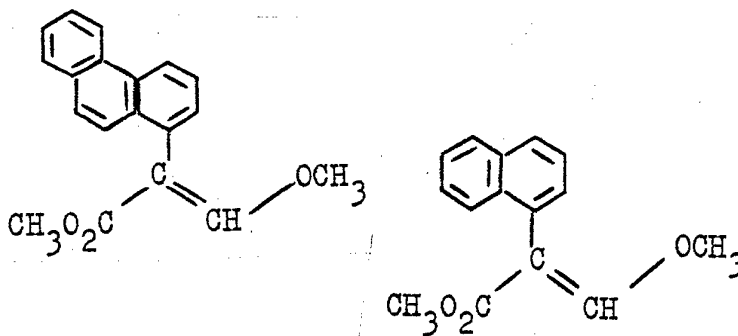
Verbindung Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
1.	CH ₃	CH ₃	H	H	H	37-38	7,55	E
2.	CH ₃	CH ₃	H	H	H	Öl 1)	6,65	Z
3.	CH ₃ CH ₂	CH ₃	H	H	H	Öl 1)	7,53	E
4.	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	H	H	Öl 1)	7,62	E
5.	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H	H	H	Öl 1)	7,62	E
6.	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	H	H	Öl 1)	7,56	E
7.	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	37-38	7,67	E
8.	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	Öl 1)	7,44	E
9.	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	107-108	7,63	E
10.	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	Öl 1)	6,57	Z
11.	CH ₃	CH ₃	3-(E-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	104-105	7,58	E
12.	CH ₃	CH ₃	4-(E-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	75-76	7,56	E
13.	CH ₃	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	Öl 1)	7,50	E
14.	CH ₃	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	93-94	6,34	Z
15.	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	Öl 1)	7,37	E
16.	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	Öl 1)	7,87	E
17.	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂ CH(CH ₃)	H	H			E

Fortsetzung Tabelle I

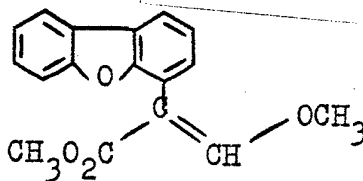
Verbin- dung Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
18	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H			E
19	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C:C	H	H	96-87	7,58	E
20	CH ₃	CH ₃	2-CH ₂ :CH	H	H	Öl 1)	7,57	E
21	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	H	65-66	7,60	E
22	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	H	61-62	7,56	E
23	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl	H	68-69	7,56	E
24	CH ₃	CH ₃	2-Cl	6-Cl	H	141-142	7,61	E
25	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	H	126-127	7,58	E
26	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	H	Öl 1)	6,70	Z
27	CH ₃	CH ₃	2-Cl	6-F	H	79-80	7,62	E
28	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	H	Öl 1)	7,55	E
29	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	H	62-63	6,52	Z
30	CH ₃	CH ₃	2-(CO ₂ CH ₃)	H	H	Öl 1)	7,52	E
31	CH ₃	CH ₃	2-CF ₃	H	H	65-66	7,56	E
32	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅	H	H	106-107	7,34	E
33	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ N(CH ₃)CO	H	H			
34	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CON(CH ₃)	H	H			
35	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CO	H	H	82-85	7,30	E
36	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CO ₂	H	H			E
37	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ O ₂ C	H	H			E
38	CH ₃	CH ₃	2-(CH ₃) ₃ CO ₂ C	H	H			E
39	CH ₃	CH ₃	2-(cyxlohexyl)O ₂ C	H	H			E
40	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	Öl 1)	7,48	E
41	CH ₃	CH ₃	2-(4-Cl-C ₆ H ₄)CH ₂	H	H			E
42	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)CH ₂	H	H	Öl 1)	7,50	E
43	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ C	H	H			E
44	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH(OH)	H	H			E
45	CH ₃	CH ₃	2-NO ₂	H	H	Öl 1)	under 2) aromatics	E
46	CH ₃	CH ₃	2-NH ₂	H	H			E
47	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ N:N	H	H			E
48	CH ₃	CH ₃	2-(4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ N:N)	H	H			E
49	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ N:N)	H	H			E
50	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH ₂	H	H			E
51	CH ₃	CH ₃	3-(CH ₃) ₂ CH	H	H			E
52	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S	H	H	Öl 1)	7,51	E
53	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S(O)	H	H	Öl 1)	under 2) aromatics	E
54	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S(O) ₂	H	H	147-148 decomp. 3)	under 2) aromatics	E
55	CH ₃	CH ₃	2-(\underline{E} - $\begin{array}{ c } \hline \text{O} \\ \hline \end{array}$) CH:CH)	H	H	Öl 1)	7,63	E
56	CH ₃	CH ₃	2-(\underline{E} - $\begin{array}{ c } \hline \text{O} \\ \hline \end{array}$) CH:CH)	H	H	107,5-110	6,56	Z
57	CH ₃	CH ₃	3-C ₆ H ₅ O	H	H	Öl 1)	7,54	E
58	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅ O	H	H	97-98	7,54	E
59	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅ O	H	H	Öl 1)	6,64	Z
60	CH ₃	CH ₃	\oplus	\oplus	H	124-125	7,47	E
61	CH ₃	CH ₃	\oplus	\oplus	H	83-84	7,63	E
62	CH ₃	CH ₃	\oplus	\oplus	H			E
63	CH ₃	CH ₃	\oplus	\oplus	\oplus			E
64	CH ₃	CH ₃	\oplus	\oplus	H	122-123	7,73	E

⊕ Substituenten sind kondensierte Ringe. Somit ist die Verbindung 60:

Verbindung 62 ist:

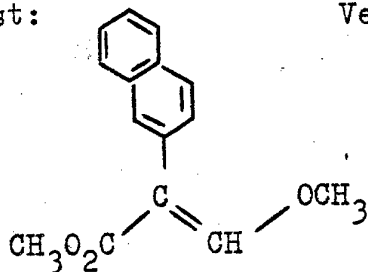


Verbindung 64 ist:

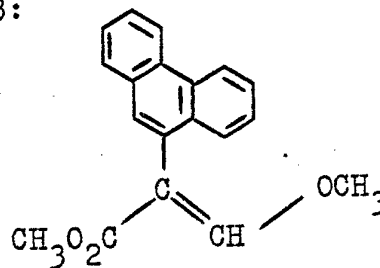






Fortsetzung Tabelle I

Verbindung 61 ist:

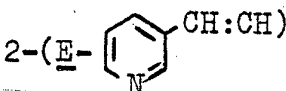
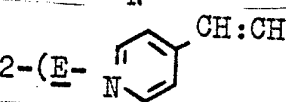
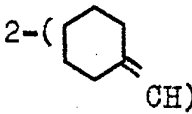
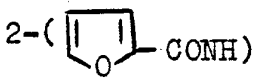


Verbindung 63:



Verbin- dung Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
65	CH ₃	CH ₃	2-(C ₆ H ₅ (CH ₃))	H	H	Öl1)	under 2) aromatics	E
66	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO)	H	H	Öl1)	7,32	E
67	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH ₃	H	H			E
68	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂	H	H			E
69	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ CH ₂	H	H			E
70	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			E
71	CH ₃	CH ₃	2-(E-4-Cl-C ₆ H ₄ CH:CH)	H	H			E
72	CH ₃	CH ₃	2-(E-4-F-C ₆ H ₄ CH:CH)	H	H			E
73	CH ₃	CH ₃	2-(E-2,6-di-Cl-C ₆ H ₃ CH:CH)	H	H			E
74	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ C(CH ₃):C(CH ₃))	H	H			E
75	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ C(CH ₃):CH)	H	H			E
76	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ CH:C(CH ₃))	H	H			E
77	CH ₃	CH ₃	2-(E-  -CH:CH)	H	H			E
78	CH ₃	CH ₃	2-(E-  -CH:CH)	H	H			Z
79	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH ₂	H	H			Z
80	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH(CH ₃)	H	H			E
81	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OC(CH ₃) ₂	H	H			E
82	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	H	H			E
83	CH ₃	CH ₃	2-(E-  -CH:CH)	H	H			E

Fortsetzung Tabelle I

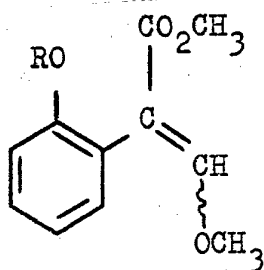
Verbindung Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch*	Isomer
84	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			E
85	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			E
86	CH ₃	CH ₃	2(C ₆ H ₅) ₂ C:CH	H	H			E
87	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			E
88	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CONH	H	H	99-100	under 2) aromatics	E
89	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ NHCO	H	H			E
90	CH ₃	CH ₃	2-()	H	H			E

* Chemische Umlagerung des Singulettens vom olefinischen Proton an der B-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan). Lösungsmittel: COCl₂

+ Geometrie der B-Methoxyacrylatgruppe

1) Ö1, 2) unter Aromaten, 3) Zersetzung

Tabelle II



Verbindung Nr.	R	Schmelz-punkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
1	C ₆ H ₅	Ö11)	7,47	E
2	2-F-C ₆ H ₄			E
3	3-F-C ₆ H ₄			E
4	4-F-C ₆ H ₄	77-78	7,50	E
5	2-Cl-C ₆ H ₄	Ö11)	7,46	E
6	3-Cl-C ₆ H ₄	Ö11)	7,45	E
7	4-Cl-C ₆ H ₄	Ö11)	7,48	E
8	2-Br-C ₆ H ₄			E
9	3-Br-C ₆ H ₄			E
10	4-Br-C ₆ H ₄			E
11	2-I-C ₆ H ₄			E
12	3-I-C ₆ H ₄			E
13	4-I-C ₆ H ₄			E
14	2-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
15	3-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
16	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	80-81	7,50	E
17	2-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
18	3-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
19	4-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
20	2-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
21	3-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung Nr.	Schmelzpunkt R	(°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
22	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
23	2-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
24	3-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
25	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
26	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
27	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
28	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Öl 1)	7,51	E
29	2-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
30	3-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
31	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
32	2-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
33	3-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
34	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
35	2-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
36	3-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
37	4-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
38	2-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
39	3-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
40	4-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
41	2-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
42	3-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
43	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
44	2-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
45	3-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
46	4-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
47	2-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
48	3-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
49	4-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
50	2-(CN)-C ₆ H ₄			E
51	3-(CN)-C ₆ H ₄			E
52	4-(CN)-C ₆ H ₄			E
53	2-HO-C ₆ H ₄			E
54	3-HO-C ₆ H ₄			E
55	4-HO-C ₆ H ₄			E
56	2-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
57	3-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
58	4-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
59	2,3-di-F-C ₆ H ₃			E
60	2,4-di-F-C ₆ H ₃			E
61	2,5-di-F-C ₆ H ₃			E
62	2,6-di-F-C ₆ H ₃			E
63	3,4-di-F-C ₆ H ₃			E
64	3,5-di-F-C ₆ H ₃			E
65	2,3-di-Cl-C ₆ H ₃			E
66	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	Öl 1)	7,48	E
67	2,5-di-Cl-C ₆ H ₃			E
68	2,6-di-Cl-C ₆ H ₃	132-133	7,62	E
69	3,4-di-Cl-C ₆ H ₃			E
70	3,5-di-Cl-C ₆ H ₃			E
71	2,3-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
72	2,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
73	2,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
74	2,6-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
75	3,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
76	3,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
77	2,3-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
78	2,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
79	2,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
80	2,6-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
81	3,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
82	3,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
83	2-F,3-Cl-C ₆ H ₃			E
84	2-F,4-Cl-C ₆ H ₃			E
85	2-F,5-Cl-C ₆ H ₃			E
86	2-F,6-Cl-C ₆ H ₃			E
87	3-F,4-Cl-C ₆ H ₃			E

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung Nr.	R	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
88	3-F,5-Cl-C ₆ H ₃			E
89	2-Cl-3-F-C ₆ H ₃			E
90	2-Cl,4-F-C ₆ H ₃			E
91	2-Cl,5-F-C ₆ H ₃			E
92	3-Cl,4-F-C ₆ H ₃			E
93	2-F,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
94	2-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
95	2-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
96	2-F,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
97	3-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
98	3-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
99	2-CH ₃ ,3-F-C ₆ H ₃			E
100	2-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			E
101	2-CH ₃ ,5-F-C ₆ H ₃			E
102	3-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			E
103	2-F,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
104	2-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
105	2-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
106	2-F,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
107	3-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
108	3-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
109	2-CH ₃ O,3-F-C ₆ H ₃			E
110	2-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			E
111	2-CH ₃ O,5-F-C ₆ H ₃			E
112	3-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			E
113	2-Cl,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
114	2-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
115	2-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
116	2-Cl,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
117	3-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
118	3-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
119	2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃			E
120	2-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			E
121	2-CH ₃ ,5-Cl-C ₆ H ₃			E
122	3-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			E
123	2-Cl,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
124	2-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
125	2-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
126	2-Cl,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
127	3-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
128	3-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
129	2-CH ₃ O,3-Cl-C ₆ H ₃			E
130	2-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			E
131	2-CH ₃ O,5-Cl-C ₆ H ₃			E
132	3-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			E
133	2-CH ₃ ,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
134	2-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
135	2-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
136	2-CH ₃ ,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
137	3-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
138	3-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
139	2-CH ₃ O,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
140	2-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
141	2-CH ₃ O,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
142	3-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
143	2,4,6-tri-F-C ₆ H ₂			E
144	2,4,6-tri-Cl-C ₆ H ₂			E
145	2,4,6-tri-CH ₃ -C ₆ H ₂			E
146	2,6-di-F,4-Cl-C ₆ H ₂			E
147	2,6-di-Me,4-F-C ₆ H ₂			E
148	2,6-di-Cl,4-F-C ₆ H ₂			E
149	2,3,5,6-tetra-Cl-C ₆ H			E
150	Pentafluorphenyl			E
151	Pentachlorphenyl			E
152	H			E
153	CH ₃	Öl 1)	7,52	E

Fortsetzung Tabelle II

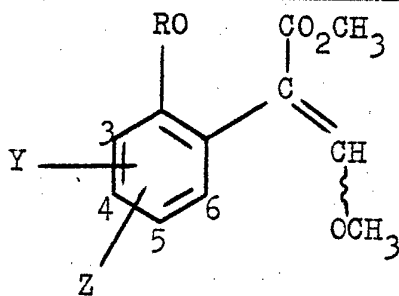
Verbindung Nr.	R	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
154	CH ₃ CH ₂			E
155	CH ₃ CH ₂ CH ₂			E
156	(CH ₃) ₂ CH			E
157	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂			E
158	(CH ₃) ₃ C			E
159	Cyclohexyl	Ö(1)	7,38	E
160	CH ₂ :CHCH ₂	Ö(1)	7,46	E
161	E-C ₆ H ₅ CH:CHCH ₂	Ö(1)	7,46	E
162	CH ₂ :C(CH ₃)CH ₂			E
163	E-CH ₃ CH:CHCH ₂			E
164	2-Tetrahydropyranyl			E
165	2-Pyridyl	Ö(1)	7,43	E
166	3-Pyridyl			E
167	4-Pyridyl			E
168	2-(5'-CF ₃ -Pyridyl)			E
169	2-Pyrimidyl			E
170	4-Pyrimidyl			E
171	5-Pyrimidyl			E
172	3,4-methylenedioxyphenyl			E
173	1-Naphthyl			E
174	2-Naphthyl			E
175	CH ₃ SCH ₂			E
176	C ₆ H ₅ SCH ₂			E
177	C ₆ H ₅ CH ₂	76-77	7,49	E
178	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂			E
179	4-Cl-C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂			E
180	CH ₃	74-75	6,55	Z
181	C ₆ H ₅	Ö(1)	6,60	Z

*-Chemische Umlagerung des Singulett vom olefinischen Proton an der B-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan).
Lösungsmittel: CDCl₃

+ Geometrie der B-Methoxyacrylatgruppe

1) Ö(1)

Die folgende Tabelle III enthält Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin die Gruppe R alle die Gruppen R umfaßt, die in der Tabelle II für jede der folgenden Substitutionsmodelle am oben dargestellten Phenylring aufgeführt sind. Die Acrylatgruppe kann in jedem Fall entweder die E- oder die Z-Geometrie aufweisen.

Tabelle III

Y	Z
3-F	H
4-F	H
5-F	H
6-F	H
3-Cl	H
4-Cl	H
5-Cl	H
6-Cl	H
3-CH ₃	H
4-CH ₃	H
5-CH ₃	H
6-CH ₃	H
3-NO ₂	H
4-NO ₂	H
5-NO ₂	H

Fortsetzung Tab. III

Y	Z
6-NO ₂	H
5-CF ₃	H
3-NO ₂	5-Cl
3-NO ₂	5-NO ₂
3-SCH ₃	H
4-CH ₃ O	5-CH ₃ O
4-(CH ₃) ₂ N	H
4,5-methyldioxy	

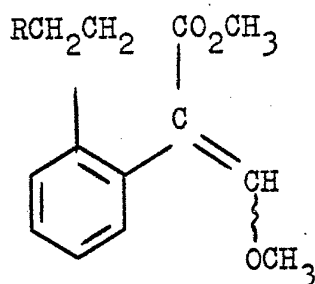
Spezifische Beispiele für die Verbindungen des in Tabelle III angeführten Typs sind die folgenden:

Verbindung Nr.	R	Y	Z	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch*	Isomer [†]
1	C ₆ H ₅	3-Cl	H			E
2	C ₆ H ₅	4-NO ₂	H			E
3	C ₆ H ₅	5-Cl	H	Öl	7,47	E
4	C ₆ H ₅	6-NO ₂	H			E
5	C ₆ H ₅	5-NO ₂	H	Öl	7,60	E

* Chemische Umlagerung des Singulett vom olefinischen Proton an der B-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan).
Lösungsmittel: CCl₄

+ Geometrie der B-Methoxyacrylatgruppe.

Tabelle IV



Verbindung Nr.	R	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch*	Isomer [†]
1	C ₆ H ₅	Öl	7,59	E
2	2-F-C ₆ H ₄			E
3	3-F-C ₆ H ₄			E
4	4-F-C ₆ H ₄			E
5	2-Cl-C ₆ H ₄			E
6	3-Cl-C ₆ H ₄			E
7	4-Cl-C ₆ H ₄			E
8	2-Br-C ₆ H ₄			E
9	3-Br-C ₆ H ₄			E
10	4-Br-C ₆ H ₄			E
11	2-I-C ₆ H ₄			E
12	3-I-C ₆ H ₄			E
13	4-I-C ₆ H ₄			E
14	2-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
15	3-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
16	4-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
17	2-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
18	3-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
19	4-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
20	2-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
21	3-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
22	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
23	2-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
24	3-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
25	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
26	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E

Fortsetzung Tabelle IV

Verbindung Nr.	R	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch*	Isomer [†]
27	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
28	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
29	2-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
30	3-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
31	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
32	2-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
33	3-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
34	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
35	2-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
36	3-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
37	4-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
38	2-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
39	3-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
40	4-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
41	2-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
42	3-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
43	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
44	2-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
45	3-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
46	4-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
47	2-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
48	3-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
49	4-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
50	2-(CN)-C ₆ H ₄			E
51	3-(CN)-C ₆ H ₄			E
52	4-(CN)-C ₆ H ₄			E
53	3-HO-C ₆ H ₄			E
54	3-HO-C ₆ H ₄			E
55	4-HO-C ₆ H ₄			E
56	2-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
57	3-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
58	4-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
59	2,3-di-F-C ₆ H ₃			E
60	2,4-di-F-C ₆ H ₃			E
61	2,5-di-F-C ₆ H ₃			E
62	2,6-di-F-C ₆ H ₃			E
63	3,4-di-F-C ₆ H ₃			E
64	3,5-di-F-C ₆ H ₃			E
65	2,3-di-Cl-C ₆ H ₃			E
66	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃			E
67	2,5-di-Cl-C ₆ H ₃			E
68	2,6-di-Cl-C ₆ H ₃			E
69	3,4-di-Cl-C ₆ H ₃			E
70	3,5-di-Cl-C ₆ H ₃			E
71	2,3-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
72	2,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
73	2,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
74	2,6-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
75	3,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
76	3,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
77	2,3-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
78	2,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
79	2,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
80	2,6-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
81	3,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
82	3,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
83	2-F,3-Cl-C ₆ H ₃			E
84	2-F,4-Cl-C ₆ H ₃			E
85	2-F,5-Cl-C ₆ H ₃			E
86	2-F,6-Cl-C ₆ H ₃			E
87	3-F,4-Cl-C ₆ H ₃			E
88	3-F,5-Cl-C ₆ H ₃			E
89	2-Cl,3-F-C ₆ H ₃			E
90	2-Cl,4-F-C ₆ H ₃			E
91	2-Cl,5-F-C ₆ H ₃			E
92	3-Cl,4-F-C ₆ H ₃			E

Fortsetzung Tabelle IV

Verbindung Nr.	R	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch*	Isomer [†]
93	2-F,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
94	2-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
95	2-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
96	2-F,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
97	3-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
98	3-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
99	2-CH ₃ ,3-F-C ₆ H ₃			E
100	2-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			E
101	2-CH ₃ ,5-F-C ₆ H ₃			E
102	3-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			E
103	2-F,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
104	2-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
105	2-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
106	2-F,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
107	3-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
108	3-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
109	2-CH ₃ O,3-F-C ₆ H ₃			E
110	2-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			E
111	2-CH ₃ O,5-F-C ₆ H ₃			E
112	3-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			E
113	2-Cl,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
114	2-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
115	2-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
116	2-Cl,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
117	3-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
118	3-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
119	2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃			E
120	2-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			E
121	2-CH ₃ ,5-Cl-C ₆ H ₃			E
122	3-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			E
123	2-Cl,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
124	2-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
125	2-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
126	2-Cl,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
127	3-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
128	3-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
129	2-CH ₃ O,3-Cl-C ₆ H ₃			E
130	2-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			E
131	2-CH ₃ O,5-Cl-C ₆ H ₃			E
132	3-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			E
133	2-CH ₃ ,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
134	2-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
135	2-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
136	2-CH ₃ ,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
137	3-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
138	3-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
139	2-CH ₃ O,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
140	2-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
141	2-CH ₃ O,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
142	3-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
143	2,4,6-tri-F-C ₆ H ₂			E
144	2,4,6-tri-Cl-C ₆ H ₂			E
145	2,4,6-tri-CH ₃ -C ₆ H ₂			E
146	2,6-di-F,4-Cl-C ₆ H ₂			E
147	2,6-di-Me,4-F-C ₆ H ₂			E
148	2,6-di-Cl,4-F-C ₆ H ₂			E
149	2,3,5,6-tetra-Cl-C ₆ H			E
150	Pentafluorphenyl			E
151	Pentachlorphenyl			E
152	H			E
153	CH ₃			E
154	CH ₃ CH ₂			E
155	CH ₃ CH ₂ CH ₂			E
156	(CH ₃) ₂ CH			E
157	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂			E
158	(CH ₃) ₃ C			E

Fortsetzung Tabelle IV

Verbindung Nr.	R	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
159	Cyclohexyl			E
160	CH ₂ :CHCH ₂			E
161	E-C ₆ H ₅ CH:CHCH ₂			E
162	CH ₂ :C(CH ₃)CH ₂			E
163	E-CH ₃ CH:CHCH ₂			E
164	2-Tetrahydropyranyl			E
165	2-Pyridyl			E
166	3-Pyridyl			E
167	4-Pyridyl			E
168	2-(5'-CF ₃ -pyridyl)			E
169	2-Pyrimidyl			E
170	4-Pyrimidyl			E
171	5-Pyrimidyl			E
172	3,4-methylenedioxyphenyl			E
173	1-Naphthyl			E
174	2-Naphthyl			E
175	CH ₃ SCH ₂			E
176	C ₆ H ₅ SCH ₂			E
177	C ₆ H ₅	Öl	6,24	Z
178	2-Furyl			E
179	3-Furyl			E
180	2-Thiophenyl			E
181	3-Thiophenyl			E
182	2-Pyrrolyl			E
183	3-Pyrrolyl			E
184	C ₆ H ₅ CH ₂			E
185	C ₆ H ₅ CH(CH ₃)			E
186	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂			E

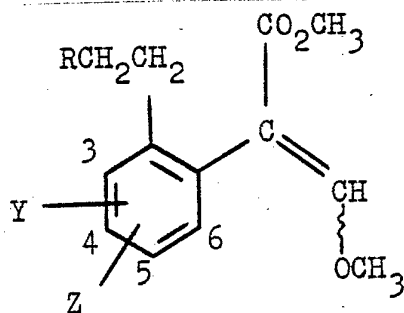
* Chemische Umlagerung des Singulettens vom olefinischen Proton an der B-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan).

Lösungsmittel: CDCl₃

+ Geometrie der B-Methoxyacrylatgruppe.

Tabelle V

Tabelle V enthält Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin die Gruppe R alle die Gruppen R enthält, die in Tabelle IV für jedes der folgenden Substitutionsmodelle am oben dargestellten Phenylring aufgeführt sind. Die Acrylatgruppe kann in jedem Fall entweder E- oder die Z-Geometrie aufweisen.

Y	Z
3-F	H
4-F	H
5-F	H
6-F	H
3-Cl	H
4-Cl	H
5-Cl	H
6-Cl	H
3-CH ₃	H
4-CH ₃	H
5-CH ₃	H
6-CH ₃	H
3-NO ₂	H
4-NO ₂	H

Fortsetzung Tabelle V

Y	Z
5-NO ₂	H
6-NO ₂	H
5-CF ₃	H
3-NO ₂	5-Cl
3-NO ₂	5-NO ₂
5-SCH ₃	H
4-CH ₃ O	5-CH ₃ O
4-(CH ₃) ₂ N	H
4,5-methylenedioxy	

Tabelle VI: Ausgewählte Protonen-NMR-Daten

Tabelle VI zeigt ausgewählte Protonen-NMR-Daten für bestimmte in den Tabellen I bis V beschriebene Verbindungen, die darin als Öle gekennzeichnet werden. Die chemischen Umlagerungen werden in ppm von Tetramethylsilan gemessen, und Deuteriochloroform wurde durchweg als Lösungsmittel verwendet. Es werden folgende Abkürzungen angewandt:

br = breit	t = Triplet
s = Singulett	q = Quartett
d = Dublett	m = Multiplett

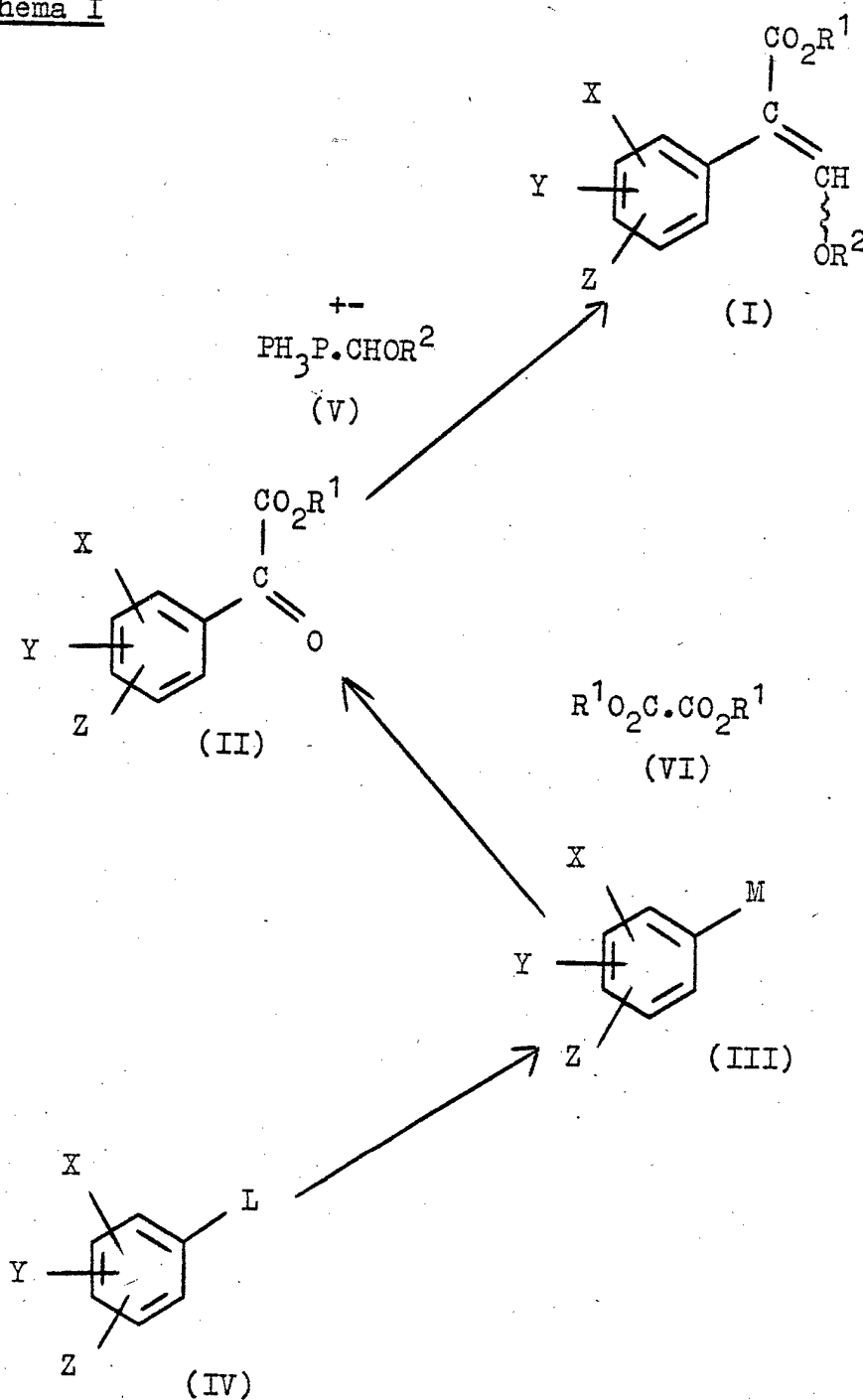
Verbindung Nr.	Tabelle Nr.	
3	I	1,27 (3H,t J 7Hz), 3,83 (3H,s), 4,21 (2H, q J 7 Hz), 7,32 (5H,brs), 7,53 (1H,s).
4	I	1,30 (3H,t J 7 Hz), 3,72 (3H,s), 4,06 (2H,q J 7Hz), 7,31 (5H,brs), 7,62 (1H,s).
5	I	1,27 und 1,31 (2 Triplets J 7 Hz, je 3H), 4,08 und 4,22 (2 Quartetts J 7 Hz, je 2H), 7,33 (5H, brs), 7,62 (1H,s).
6	I	3,81 (3H,s), 5,21 (2H,s), 7,34 (10H,brs), 7,56 (1H,s).
8	I	1,49 (9H,s), 3,82 (3H,s), 7,31 (5H,brs), 7,44 (1H,s).
15	I	1,42 (9H,s), 3,70 (3H,s), 6,50 (2H,s), 7,37 (1H,s).
16	I	1,28 (9H,s), 3,83 (3H,s), 6,46 (2H,s), 7,87 (1H,s).
20	I	3,67 (3H,s), 3,79 (3H,s), 5,18 (1H, dd J ii und 1Hz), 5,65 (1H, dd, J 18 und 1 Hz), 6,68 (1H, dd, J 18 und 11 Hz), 7,57 (1H, s).
26	I	3,78 (3H,s), 3,95 (3H,s), 6,70 (1H,s).
28	I	2,18 (3H,s), 3,68 (3H,s), 3,82 (3H,s), 7,55 (1H,s).
30	I	3,68 (3H,s), 3,83 (6H,s), 7,25-7,6 (3H,m), 7,52 (1H,s), 7,9-8,1 (1H,m).
40	I	3,60 (3H,s), 3,66 (3H,s), 3,87 (2H,s), 7,48 (1H,s).
42	I	3,60 (3H,s), 3,70 (3H,s), 3,75 (3H,s), 3,80 (2H,s), 7,50 (1H,s).
45	I	3,6 (3H,s), 3,75 (3H,s), 7,0-8,15 (5H,m).
52	I	3,66 (3H,s), 3,76 (3H,s), 7,51 (1H,s).
53	I	3,56 (3H,s), 3,73 (3H,s), 7,1-7,7 (9H,m), 7,9-8,1 (1H,m).
57	I	3,73 (3H,s), 3,85 (3H,s), 7,54 (1H,s).
59	I	3,77 (3H,s), 3,91 (3H,s), 6,64 (1H,s).
65	I	3,05 (3H,s), 3,43 (3H,s), 3,61 (3H,s).
66	I	3,53 (3H,s), 3,67 (3H,s), 3,85 (3H,s), 7,32 (1H,s).
5	II	3,63 (3H,s), 3,78 (3H,s), 6,80-7,40 (8H,m), 7,46 (1H,s).
6	II	3,60 (3H,s), 3,76 (3H,s), 6,8-7,0 (4H,m), 7,14-7,32 (4H,m), 7,45 (1H,s).
7	II	3,62 (3H,s), 3,77 (3H,s), 7,48 (1H,s).
28	II	3,66 (3H,s), 3,80 (3H,s), 3,82 (3H,s), 6,8-7,3 (8H,m), 7,51 (1H,s).
66	II	3,65 (3H,s), 3,79 (3H,s), 7,48 (1H,s).
153	II	3,70 (3H,s), 3,79 (3H,s), 3,82 (3H,s), 7,53 (1H,s).
159	II	1,1-2,1 (10H,m), 3,65 (3H,s), 3,76 (3H,s), 4,20 (1H, brs), 7,38 (1H,s).
160	II	3,63 (3H,s), 3,80 (3H,s), 4,51 (2H,d), 5,05-6,39 (3H,m), 6,70-7,35 (4H,m), 7,46 (1H,s).
161	II	3,60 (3H,s), 3,74 (3H,s), 4,66 (2H,d), 6,00-7,40 (11H,m), 7,46 (1H,s).
181	II	3,54 (3H,s), 3,88 (3H,s), 6,60 (1H,s).
165	II	3,55 (3H,s), 3,74 (3H,s), 6,80 (1H,d), 6,95 (1H,m), 7,15-7,40 (4H,m), 7,43 (1H,s), 7,65 (1H,m), 8,19 (1H,m).
3	III	3,61 (3H,s), 3,78 (3H,s), 6,8-7,3 (8H,m), 7,47 (1H,s).
5	III	3,69 (3H,s), 3,88 (3H,s), 6,84 (1H,d), 7,60 (1H,s), 8,10 (1H,dd), 8,20 (1H,d).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können aus substituierten Benzenen der allgemeinen Formel (IV) nach den in Schema I erläuterten Schritten hergestellt werden. Im gesamten Schema I haben die Bezeichnungen R¹, R², X, Y und Z die oben erläuterte Bedeutung, ist L ein Halogenatom (Jod, Brom oder Chlor) oder ein Wasserstoffatom und M ist ein Metallatom (z. B. ein Lithiumatom) oder ein Metallatom plus ein assoziiertes Halogenatom (z. B. MgI, MgBr oder MgCl). Somit können Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R¹ und R² keine Wasserstoffatome sind, durch Behandlung von Ketoestern der allgemeinen Formel (II), worin R¹ kein Wasserstoffatom ist) mit Phosphoranen der allgemeinen Formel (V, worin R² kein Wasserstoffatom ist) in einem zweckmäßigen Lösungsmittel, z. B. Diethylether, hergestellt werden (siehe beispielsweise: W. Steglich, G. Schramm, T. Anke und F. Oberwinkler, EP 0044448, 4.7.80).

Ketoester der allgemeinen Formel (II, worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) können durch Behandlung von metallierten Arten (III) mit einem Oxalat (VI, worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Diethylester oder Tetrahydrofuran, hergestellt werden. Das bevorzugte Verfahren verlangt oftmals die langsame Zugabe einer Lösung der metallierten Spezies (III) zu einer gerührten Lösung eines Überschusses von Oxalat (VI) (siehe beispielsweise L. M. Weinstock, R. B. Currie und A. V. Lovell, *Synthetic Communications*, 1981, 11, 943 und darin aufgeführte Literatur). Die metallierten Spezies (III), in denen $M = MgI, MgBr$ oder $MgCl$ (Grignard Reagenzien) sind, können mit Hilfe von Standard-Verfahren aus den entsprechenden aromatischen Halogeniden (IV), in denen $L = I, Br$ bzw. Cl ist, hergestellt werden. Mit bestimmten Substituenten X, Y und Z können die metallierten Spezies (III), in denen $M = Li$ ist, durch direkte Lithiation von Verbindungen (IV), in denen $L = H$ ist, unter Verwendung einer starken Lithiumbase, z. B. *n*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid, hergestellt werden (siehe beispielsweise H. W. Gschwend und H. R. Rodriguez, *Organic Reactions*, 1979, 26, 1).

Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) können mit Hilfe von in der chemischen Literatur beschriebenen Standardverfahren hergestellt werden.

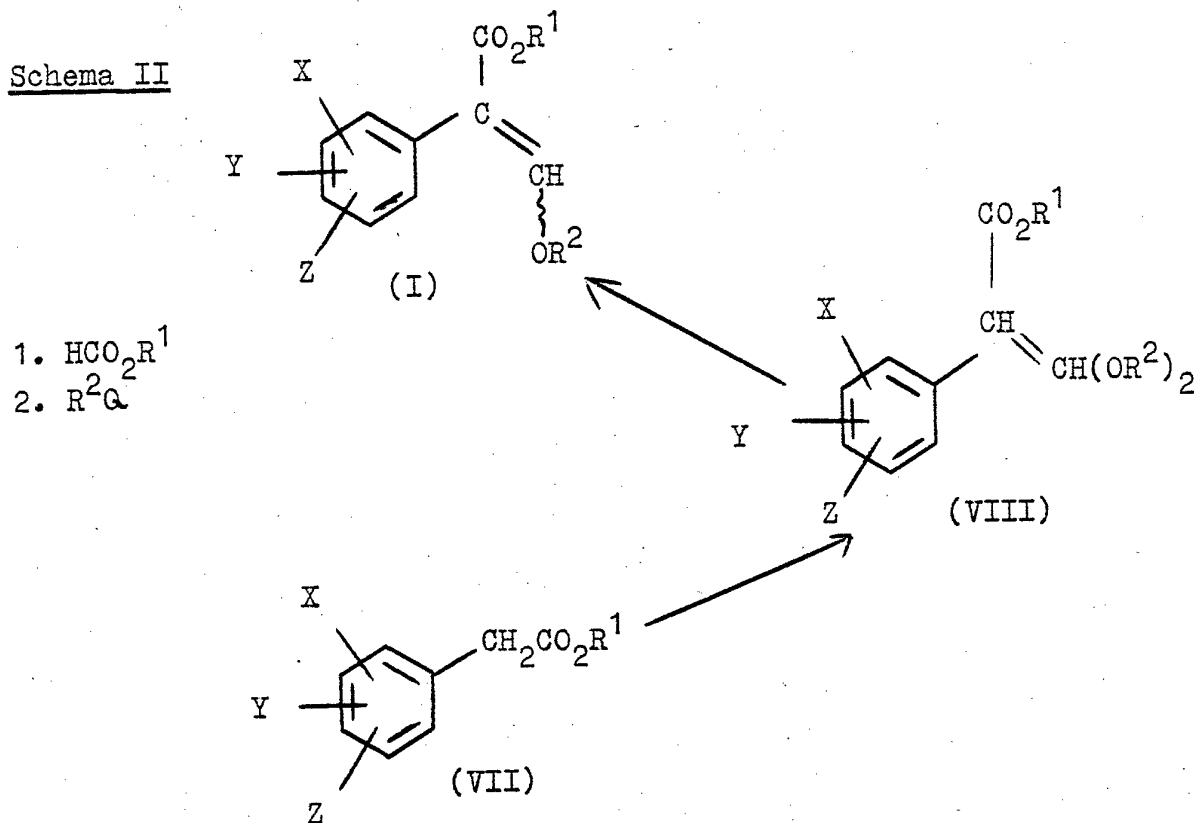
Schema I



Alternative Verfahren zur Herstellung von Ketoestern der allgemeinen Formel (I), worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) werden in der chemischen Literatur beschrieben (siehe beispielsweise D. C. Atkinson, K. E. Godfrey, B. Meek, J. F. Saville und M. R. Stillings, *J. Med. Chem.*, 1983, **26**, 1353; D. Horne, J. Gaudino und W. J. Thompson, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 3529; und G. P. Axiotis, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 1509).

Alternative Möglichkeiten für erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden in Schema II gezeigt. Im gesamten Schema II haben die Bezeichnungen R^1 , R^2 , X, Y und Z die oben erläuterte Bedeutung.

Schema II

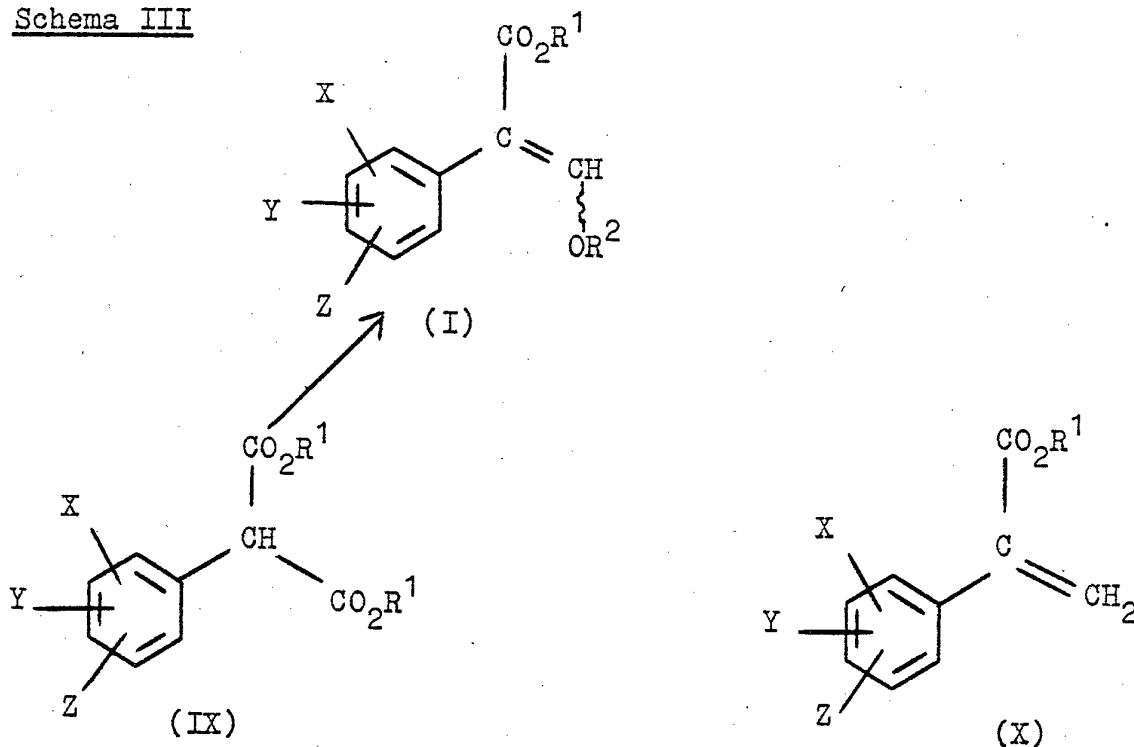


Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^1 kein Wasserstoffatom ist, können durch Behandlung von Phenylacetaten der allgemeinen Formel (VII, worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) mit einer Base und einem Ameisensäureester, z. B. Methylformiat oder HCO_2R^1 , worin R^1 die oben erläuterte Bedeutung hat, aber kein Wasserstoffatom ist, in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt werden. Wenn die Reaktion mit einer Spezies der allgemeinen Formel R^2Q , worin R^2 die oben erläuterte Bedeutung hat, aber kein Wasserstoffatom ist und Q eine abgehende Gruppe, z. B. ein Halogenatom ist, abgeschreckt wird, können Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^2 kein Wasserstoffatom ist, gewonnen werden. Wenn die Reaktion dagegen mit Wasser abgeschreckt wird, werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gewonnen, worin $R^2 = H$ ist.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen $R^2 = H$ ist, können in Verbindungen (I), in denen R^2 kein Wasserstoffatom ist, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit einer Base (z. B. Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid) und einer Spezies der allgemeinen Formel R^2Q , worin R^2 und Q die oben erläuterte Bedeutung haben, in einem geeigneten Lösungsmittel umgewandelt werden.

Des weiteren können Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin weder R^1 noch R^2 Wasserstoffatome sind, aus Acetalen der allgemeinen Formel (VIII), worin weder R^1 noch R^2 Wasserstoffatome sind, unter entweder basischen oder sauren Bedingungen in geeigneten Lösungsmitteln und bei geeigneten Temperaturen hergestellt werden. Ein Beispiel für eine geeignete Base ist Lithiumdiisopropylamid, und Kaliumhydrogensulfat ist ein Beispiel für ein geeignetes saures Reagens (siehe T. Yamada, H. Hagiwara und H. Uda, *Journal of the Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 838, und darin genannte Literatur. Acetale der allgemeinen Formel (VIII), worin weder R^1 noch R^2 Wasserstoffatome sind, können aus Phenyllessigsäureestern der allgemeinen Formel (VII, worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) durch Behandlung mit Alkylsilylketenacetalderivaten der Spezies (VII) mit Trialkylorthoformiaten in Gegenwart einer Lewis-Säure in einem geeigneten Lösungsmittel und bei einer geeigneten Temperatur hergestellt werden (siehe beispielsweise K. Saigo, M. Osaki und T. Mukaiyama, *Chem. Letts.*, 1976, 769). Alternative Wege zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden in Schema III gezeigt. Im gesamten Schema III haben die Bezeichnungen R^1 , R^2 , X, Y und Z die oben erläuterte Bedeutung.

Schema III



Somit können Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R¹ kein Wasserstoffatom ist und R² = H, durch teilweise Reduktion von Malonatderivaten (IX, worin R¹ kein Wasserstoffatom ist) unter Verwendung eines Reduktionsmittels, z. B. Lithiumaluminiumhydrid, in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Diethylether, erzeugt werden (siehe beispielsweise M. Barczai-Beks, G. Dornyei, G. Toth, J. Tamas und Cs. Szantay, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 1153 und darin enthaltene Literaturangaben).

Außerdem können Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aus Acrylsäurederivaten der allgemeinen Formel (X) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Brom, einem Reagens der allgemeinen Formel R²OM, in der R² und M die oben erläuterte Bedeutung haben, und Natriumhydrogensulfat oder einer verwandten chemischen Verbindung hergestellt werden (siehe beispielsweise G. Shew und R. N. Warren, *Journal of the Chemical Society*, 1958, 153 und darin enthaltene Literaturangaben).

Verbindungen der allgemeinen Formeln (VII), (IX) und (X) können mit Hilfe von in der chemischen Literatur beschriebenen Standard-Verfahren hergestellt werden.

Alle oben genannten Verfahren, entweder insgesamt oder in irgendeinem Teil (Schritt) oder in Teilen (Schritten) davon, in jeder beliebigen Kombination davon sollen als erfindungsgemäße Verfahren angesehen werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Metallkomplexe sind wirksame Fungizide, vor allem bei folgenden Krankheiten:

Pyricularia oryzae bei Reis

Puccinia recondita, **Puccinia striiformis** und andere Rostkrankheiten bei Weizen, **Puccinia hordei**, **Puccinia striiformis** und andere Rostkrankheiten bei Gerste und Rostkrankheiten an anderen Wirtspflanzen, z. B. Kaffee, Birnen, Äpfel, Erdnüssen, Gemüse und Zierpflanzen.

Erysiphe graminis (Getreidemehltau) bei Gerste und Weizen und andere Getreidemehltauarten bei verschiedenen Wirtspflanzen wie **Sphaerotheca macularis** bei Hopfen.

Sphaerotheca fuliginea bei Kürbisgewächsen (z. B. Gurken), **Podosphaera leucotricha** bei Äpfeln und **Uncinula necator** bei Reben.

Helminthosporium spp., **Rhynchosporium** spp., **Septoria** spp., **Pseudocercospora herpotrichoides** und **Gauromannomyces graminis** bei Getreidearten. **Cercospora arachidicola** und **Cercosporidium personata** bei Erdnüssen und andere **Cercospora**-Spezies bei anderen Wirtspflanzen, zum Beispiel Zuckerrüben, Bananen, Sojabohnen und Reis.

Botrytis cinera (Grauschimmel) bei Tomaten, Erdbeeren, Gemüsearten, Weinreben und anderen Wirtspflanzen.

Alternaria-Spezies bei Gemüse (Gurken), Ölsaaten, Raps, Äpfeln, Tomaten und anderen Wirtspflanzen. **Venturia inaequalis** (Schorf) bei Äpfeln, **Plasmopara viticola** bei Weinreben. Andere Arten von bereiftem Mehltau wie **Bremis lactucas** bei Salat, **Peronospera** spp. bei Sojabohnen, Tabak, Zwiebeln und anderen Wirtspflanzen und **Pseudoperonospora humili** bei Hopfen und **Pseudoperonospora cubensis** bei Kürbisgewächsen. **Phytophthora infestans** bei Kartoffeln und Tomaten und andere **Phytophthora** spp. bei Gemüse, Erdbeeren, Avokades, Pfeffer, Zierpflanzen, Tabak, Kakao und anderen Wirtspflanzen. **Thanatephorus cucumeris** bei Reis und andere **Rhizoctonia**-Spezies bei verschiedenen Wirtspflanzen, z. B. Weizen und Gerste, Gemüsearten, Baumwolle und Gras.

Einige der Verbindungen haben außerdem einen breiten Wirksamkeitsbereich gegen Fungi in vitro gezeigt. Sie sind gegen verschiedene nach der Ernte auftretende Krankheiten von Früchten (z. B. **Penicillium digitatum** und **italicum** sowie **Trichoderma viride** bei Orangen und **Gloesporium musarum** bei Bananen) wirksam.

Des Weiteren sind einige der Verbindungen wirksame Saatbeizmittel gegen **Fusarium** spp., **Tilletia** spp., **Septoria** spp., (Weizenbrand, eine vom Saatgut stammende Krankheit bei Weizen), **Ustilago** spp., **Helminthosporium** spp. bei Getreidearten, **Rhizoctonia solani** bei Baumwolle und **Pyricularia oryzae** bei Reis.

Die Verbindungen können acropetal in das Pflanzengewebe eindringen. Außerdem können die Verbindungen so flüchtig sein, daß sie in der Dampfphase gegen auf den Pflanzen befindliche Pilze wirksam sind.

Die Verbindungen können auch als industrielle (im Gegensatz zu landwirtschaftlichen) Fungizide eingesetzt werden, z. B. zur Verhinderung von Pilzbefall von Holz, Häuten, Leder und vor allem Farbanstrichen.

Einige der Verbindungen zeigen herbizide Wirksamkeit und können in der entsprechend größeren Anwendungsmenge zur Bekämpfung von Unkräutern verwendet werden.

Einige der Verbindungen zeigen außerdem auch eine das Pflanzenwachstum regulierende Wirksamkeit und können für diesen Zweck wieder in entsprechenden Aufwendungsmengen eingesetzt werden. Die Erfindung umfaßt daher die oben erläuterten Anwendungszwecke der Verbindungen (und der diese enthaltenden Zusammensetzungen) zusätzlich zu ihrem prinzipiellen Einsatz als Fungizide.

Die Verbindungen können als solche für fungizide Zwecke angewandt werden, werden aber meistens zu Zusammensetzungen für einen derartigen Gebrauch formuliert.

Ausführungsbeispiele

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung erläutert. In allen diesen Beispielen bezieht sich der Ausdruck „Ether“ auf Diethylether, wurde Magnesiumsulfat zum Trocknen von Lösungen verwendet, und wurden Reaktionen, die wasserempfindliche Zwischenverbindungen ergeben, unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Wenn nichts anderes gesagt wird, wurde die Chromatographie unter Verwendung von Silicagel als stationäre Phase durchgeführt. Wenn angegeben, sind Infrarot- und NMR-Daten selektiv; es wurde nicht versucht, jede Absorption aufzuzeichnen. Es werden immer die folgenden Abkürzungen angewandt:

THF	= Tetrahydrofuran	S	= Singulett
DMF	= N,N-Dimethylformamid	d	= Dublett
GC	= Gaschromatographie	t	= Triplett
MS	= Massenspektrum	m	= Multipllett

Beispiel 1

In diesem Beispiel wird die Herstellung von **2E**, 1"-Z-Methyl-3-methoxy-2-(2'-(2"-phenylethenyl)phenyl)propenoat (Verbindung Nummer 13 von Tabelle I) erläutert.

Kalium-*tert*-butoxid (5,30 g) wurde in einer einzigen Portion zu einer kräftig gerührten Suspension von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (21,02 g) in trockenem Ether (250 ml) gegeben. Nach 25 Minuten wurde das resultierende orangefarbene Gemisch mit einer Lösung von 2-Brombenzaldehyd (5,00 g) in trockenem Ether (50 ml) behandelt, und das Gemisch zeigte eine hellere Farbe. Nach einer weiteren Stunde wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von Dichlormethan als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß 1-Phenyl-2-(2-bromphenyl)ethylen (5,95 g, Ausbeute 85%) ein fast farbloses Öl, als ein 6:1-Gemisch von **Z**:**E**-Isomeren (durch GC/MS) entstand.

Eine Lösung des Grignard-Reagens, die aus einem Teil des Gemisches der oben beschriebenen Isomere von 1-Phenyl-2-(2-bromphenyl)ethylen (5,58 g) und Magnesium (0,63 g) in trockenem THF (20 ml) hergestellt worden war, wurde im Laufe von 30 Minuten tropfenweise zu einer gerührten, auf -15°C gekühlten Lösung von Dimethyloxalat (5,06 g) in trockenem THF (40 ml) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 30 Minuten lang bei etwa -15°C gerührt, anschließend eine Stunde lang bei Raumtemperatur, danach in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter reduziertem Druck eingeeengt und danach zweimal [(i) 30% Ether in Benzin; (ii) 20% Hexan in Dichlormethan] chromatographiert, so daß isometrisch reines **Z**-Methyl-2-(2'-phenylethenyl)phenylglyoxalat (1,76 g, Ausbeute 31%) in Form eines gelben Öls gewonnen wurde, ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,87 (3H, s), 6,78 (Zentrum von 2 Dubletts, je 1H, J 12Hz) ppm.

Kalium-*tert*-butoxid (2,00 g) wurde als eine einzige Portion zu einer gerührten Suspension von (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid (6,78 g) in trockenem Ether (80 ml) gegeben. Nach 25 Minuten wurde die resultierende rote Suspension mit einer Lösung von **Z**-Methyl-2-(2'-phenylathenyl)-phenylglyoxalat (1,76 g) in trockenem Ether (20 ml) behandelt, wobei die Farbe verließ. Nach 1 1/2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, durch eine kurze Säule von Silicagel mit Dichlormethan geleitet, danach sorgfältig unter Verwendung von 30%igem Ether in Benzin als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung (0,46 g, Ausbeute 24%) in Form eines Öls gewonnen wurde, Infrarot (Film): 1715, 1635 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,62 (3H, S), 3,73 (3H, S), 6,48 (2H, s), 7,50 (1H, s) ppm.

Beispiel 2

In diesem Beispiel wird die Herstellung von **E**- und **Z**-Methyl-3-methoxy-2-phenylpropenoat (Verbindungen Nr. 1 und 2 von Tabelle I) erläutert.

Kalium-*tert*-butoxid (9,52 g) wurde als eine einzige Portion zu einer gerührten Suspension von (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid (34,3 g) in trockenem Ether (300 ml) gegeben. Nach 45 Minuten wurde die resultierende rote Suspension mit einer Lösung von Methylbenzoylformiat (8,20 g) in trockenem Ether (100 ml) behandelt (Farbe verläßt, exotherm). Nach 3 Stunden wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, mit Magnesiumsulfat und Holzkohle behandelt, anschließend unter reduziertem Druck eingeeengt, so daß das Rohprodukt (36,39 g) in Form eines gelben Öls gewonnen wurde, das beim Stehen teilweise auskristallisierte. Es wurde durch Silicagel unter Verwendung von Dichlormethan geleitet, danach sorgfältig unter Verwendung von Dichlormethan:Benzin (2:1) chromatographiert, um **E**-Methyl-3-methoxy-2-phenylpropenoat (4,83 g, Ausbeute 50%) in Form eines schwach gelben, zuerst aliierten Öls, Infrarot (Film): 1710, 1630 cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃): Delta 7,55 (s, olefinisches Proton) und **Z**-Methyl-3-methoxy-2-phenylpropenoat (3,43 g, Ausbeute 36%), das als zweites eluierte, in Form eines hellgelben Öls, Infrarot (Film): 1715, 1630 cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,76 (3H, s), 3,90 (3H, s), 6,65 (1H, s), 7,28 (5H, s) ppm., zu gewinnen.

Eine Probe von **E**-Methyl-3-methoxy-2-phenylpropenoat, das aus Methylphenylacetat nach dem in den Beispielen 4 und 7 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, das heißt durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Methylformiat und Behandlung des resultierenden Enols mit Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat, wurde beim Stehen fest und hatte einen Schmelzpunkt von 37 bis 38°C.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wird die Herstellung von **2E**, 1,,**E**- und **2Z**, 1,,**E**-Methyl-3-methoxy-2-[2'-(2"-phenylethenyl)phenyl]-propenoat (Verbindungen Nr. 9 und 10 von Tabelle I) erläutert.

Eine Lösung von 2-Brombenzaldehyd (18,50 g) in trockenem Ether (20 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Benzylmagnesiumchlorid [hergestellt aus Benzylchlorid (12,64 g) und Magnesium (2,68 g)] in trockenem Ether (120 ml) gegeben, so daß sich während der Zugabe ein dickes Präzipitat bildete. Das Gemisch wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend in Wasser gegossen, mit 2 M Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und unter Verwendung von Dichlormethan und Benzin (1:1) als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan-1-ol (10,95 g, Ausbeute 40%) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 84 bis 85°C gewonnen wurde.

Ein gerührtes Gemisch von 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan-1-ol (15,50 g) von Orthophosphorsäure (150 ml) wurde 1 Stunde lang auf 170°C gehalten und danach in geeistes Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt, um das Rohprodukt in Form eines orangefarbenen Öls (14,29 g) zu gewinnen. Die Verdampfungs-Destillation (0,3 Torr; Ofentemperatur 140°C) ergab **E**-1-Phenyl-2-(2-Bromphenyl)ethylen (12,53 g, Ausbeute 86%) in Form eines hellgelben Öls mit einer Reinheit von 97% nach GC.

Eine Lösung des aus **E**-1-Phenyl-2-(2-bromphenyl)ethylen (8,56 g) und Magnesium (0,96 g) in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) hergestellten Orignard-Reagens wurde im Laufe von 30 Minuten tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Dimethyloxalat (7,76 g) in trockenem Tetrahydrofuran (70 ml), das auf -15°C gekühlt worden war, gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 30 Minuten lang bei etwa -15°C gerührt, anschließend 1 Stunde lang bei Raumtemperatur, danach in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt, so daß das Rohprodukt als gelbes Öl (17,22 g) gewonnen wurde. Durch Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie unter Verwendung von Dichlormethan und Benzin (1:1) als Eluierungsmittel und anschließende Verdampfungs-Destillation (0,07 Torr, Ofentemperatur 170°C) wurde **E**-Methyl-2-(2'-phenylethenyl)phenylglyoxalat (2,01 g, Ausbeute 23%) in Form eines gelben Öls gewonnen, nach GC rein, ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,78 (3H, s), 6,88 (Mitte von 2 Dubletts, je 1H, J 16Hz) ppm.

Kalium-*tert*-butoxid (2,19 g) wurde in einer einzigen Portion zu einer gerührten Suspension von (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid (7,41 g) in trockenem Ether (100 ml) gegeben. Nach 25 Minuten wurde die resultierende rote Suspension mit einer Lösung von **E**-Methyl-2-(2'-phenylglyoxalat (1,92 g) in trockenem Ether (20 ml) behandelt, wobei die Farbe verblaßte. Nach 15 Minuten wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Verwendung von 30% Ether in Benzin als Eluierungsmittel chromatographiert, um (i) das zuerst eluierte **2E**, 1,,**E**-Isomere der Titelverbindung in Form eines hellgelben Öls (1,06 g, Ausbeute 50%) zu gewinnen, das beim Stehen auskristallisierte und einen weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 103-104°C ergab.

Eine aus einem Ether-Benzin-Gemisch rekrystallisierte analytische Probe hatte einen Schmelzpunkt von 107 bis 108°C, Infrarot (Nujol Mull): 1700, 1630 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,68 (3H, s), 3,80 (3H, s), 7,06 (2H, s), 7,63 (1H, s) ppm; und (ii) das **2Z**, 1,,**E**-Isomere der Titelverbindung, das als zweites eluiert wurde, in Form eines viskosen Öls (0,260 g, Ausbeute 12%) zu gewinnen, Infrarot (Film): 1710, 1625 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,65 (3H, s), 3,92 (3H, s), 6,57 (1H, s), 6,99 und 7,24 (je 1H, d J 16Hz) ppm.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird die Herstellung von **E**-Methyl-2-(2-chlor-6-fluorphenyl)-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 27 von Tabelle I) erläutert.

Ein Gemisch von Methyl-(2-Chlor-6-fluorphenyl)acetat (5,20 g) und Methylformiat (31,4 ml) in trockenem DMF (40 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (1,23 g) in trockenem DMF (40 ml) bei einer zwischen 0 und 5°C liegenden Temperatur gegeben. Es war kräftige Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde 3 1/2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach in eine Mischung aus Eis und wäßrigem Natriumcarbonat gegossen und mit Ether gewaschen. Das resultierende wäßrige Gemisch wurde mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt, um Methyl-2-(2-chlor-6-fluorphenyl)-3-hydroxypropenoat (3,44 g) in Form eines weißen Feststoffes zu gewinnen.

Eine gerührte Lösung dieses Rohproduktes in trockenem DMF (30 ml) wurde nacheinander mit Kaliumcarbonat (4,11 g) und Dimethylsulfat (1,34 ml) behandelt. Das resultierende Gemisch wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt, um die Titelverbindung (2,91 g) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 77 bis 78°C zu gewinnen. Durch Auskristallisation aus 60 bis 80°C-Benzin wurden farblose Kristalle [2,61 g, Ausbeute 42% von Methyl-(2-chlor-6-fluorphenyl)acetat], mit einem Schmelzpunkt von 79 bis 80°C, ¹NMR (CDCl₃): Delta 3,69 (3H, s), 3,84 (3H, s), 7,62 (1H, s) ppm gewonnen.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wird die Herstellung von **E**-Methyl-2-(2-phenoxy)-phenyl-3-methoxyacrylat (Verbindung Nr. 1 von Tabelle II) erläutert.

Kalium-*tert*-butoxid (5,6 g) wurde zu einer gerührten Lösung von Diphenylether (12,3 g) in trockenem Ether (150 ml) bei -70°C gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 15 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt, danach wurde *m*-Butyllithium (30,5 ml) von 1,62 M Lösung in Hexan) zugesetzt, um eine rot-braune Suspension zu erhalten, die zum Anwärmen auf Raumtemperatur stehengelassen wurde. Dieses Gemisch wurde im Laufe von 20 Minuten zu einer gerührten Suspension von Dimethyloxalat (11,8 g) in Ether (250 ml) bei -10°C gegeben, anschließend zum Erwärmen auf Raumtemperatur stehengelassen. Nach 30 Minuten wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die zusammengenommenen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, anschließend zur Gewinnung eines roten Öls (14,21 g) eingeengt. Durch Chromatographie unter Verwendung von 20% Ether in Benzin als Eluierungsmittel wurde Methyl-2-phenoxybenzoylformiat (2,23 g) in Form eines gelben Öls gewonnen.

Kalium-*tert*-butoxid (2,64 g) wurde zu einer kräftig gerührten Suspension von (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid (8,93 g) in trockenem Ether (100 ml) gegeben. Nach 20 Minuten wurde die resultierende rote Suspension mit einer Lösung von Methyl-2-phenoxybenzoylformiat (2,23 g) in trockenem Ether (20 ml) behandelt, wobei die Farbe verblaßte.

Nach 15 Minuten wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die zusammengenommenen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Gewinnung eines gelben Öls (7,30 g) eingeeengt. Durch Chromatographie unter Verwendung von Dichlormethan als Eluierungsmittel wurde die Titelverbindung (0,61 g) in Form eines farblosen Öls gewonnen, Infrarot (Film): 1710, 1635 cm^{-1} , $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: Delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 7,47 (1H, s) ppm.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wird ein alternatives Verfahren für die Herstellung von E-Methyl-2-(2-phenoxy)phenyl-3-methoxy-propenoat (Verbindung Nummer 1 von Tabelle II) beschrieben.

Eine 1 M Lösung von Boran-Tetrahydrofuran-Komplex (30 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von 2-Phenoxybenzoesäure (5,35 g) in trockenem, auf 0°C gekühltem THF (50 ml) gegeben (Aufbrausen). Im Anschluß an diese Zugabe wurde das Gemisch 15 Minuten lang bei 0°C gerührt, anschließend 1½ Stunden lang bei Raumtemperatur. Es wurde in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden nacheinander mit Wasser, wäßrigem Natriumhydrogencarbonat, wäßrigem Natriumcarbonat gewaschen, danach getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, um 2-Phenoxybenzylalkohol (4,83 g, Ausbeute 97%) als farbloses Öl zu erhalten.

Thionylchlorid (1,92 ml) wurde in einer Portion zu einer Lösung von 2-Phenoxybenzylalkohol (4,80 g) in trockenem Dichlormethan (50 ml) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach mit Wasser (2×), wäßrigem Natriumhydrogencarbonat (2×) und wäßrigem Natriumchlorid gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, so daß 2-Phenoxybenzylchlorid (4,87 g, Ausbeute 93%) als farbloses Öl erhalten wurde.

Kohlendioxid wurde in einer Lösung von 2-Phenoxybenzylmagnesiumchlorid [von 2-Phenoxybenzylchlorid (4,80 g) und Magnesiumspänen (0,64 g)] in trockenem Ether (15 ml), der auf 0°C gekühlt war, geblasen. Trockenes THF wurde zur Unterstützung der Löslichkeit zugesetzt. Wenn die exotherme Reaktion beendet war, wurde kein weiteres Kohlendioxid durch das Gemisch geblasen, und dieses wurde zum Erwärmen auf Raumtemperatur stengelassen. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen, mit Ether gewaschen, danach mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, so daß 2-Phenoxyphenylessigsäure (3,06 g, Ausbeute 61%) als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 82 bis 85°C gewonnen wurde. Eine aus Ether/Benzin rekrystallisierte analytische Probe hatte einen Schmelzpunkt von 85 bis 86°C.

Eine Lösung von 2-Phenoxyphenylessigsäure (2,75 g) in trockenem Methanol (30 ml), die konzentrierte Schwefelsäure (0,3 ml) enthielt, wurde 2 Stunden lang am Rückfluß erhitzt, danach zum Kühlen stengelassen, in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck zur Gewinnung von Methyl-2-phenoxyphenylacetat (2,65 g, Ausbeute 91%) als hellgelbes Öl eingeeengt.

Dieser Ester wurde in 2 Schritten in die Titelverbindung nach dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren, das heißt durch die Umsetzung mit Natriumhydrid und Methylformiat und durch Behandlung des resultierenden Enols mit Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat umgewandelt (Gesamtausbeute = 65%).

Beispiel 7

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E-Methyl-2-(2-benzyloxy)phenyl-3-methoxyacrylat (Verbindung Nummer 177 von Tabelle II) beschrieben.

Ein Gemisch von Methylformiat (24,4 ml) und Methyl-o-(benzyloxy)-phenylacetat (5,10 g) in trockenem DMF (30 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (0,95 g) in trockenem DMF (30 ml) bei zwischen 0 bis 5°C gegeben. Es war eine heftige Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde 3½ Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach in eine Mischung aus Eis und wäßrigem Natriumcarbonat gegossen. Die resultierende wäßrige Lösung wurde mit Ether (3×) gewaschen, danach mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Gewinnung von Methyl-2-(2-benzyloxy)phenyl-3-hydroxyacrylat (4,38 g) als gelbes Öl eingeeengt.

Kaliumcarbonat (4,26 g) und Dimethylsulfat (1,38 ml) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung von Methyl-2-(2-benzyloxy)phenyl-3-hydroxyacrylat (4,38 g) in trockenem DMF (40 ml) gegeben. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeeengt und mit Benzin trituriert, um die Titelverbindung (3,38 g, Ausbeute 57% von Methyl-o-(benzyloxy)phenylacetat) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 74 bis 75°C zu gewinnen. Auskristallisation der gesamten Probe aus Methanol ergab farblose Kristalle (2,35 g) mit einem Schmelzpunkt von 76 bis 77°C, $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ Delta 3,63 (3H, s), 3,76 (3H, s), 5,05 (2H, s), 7,49 (1H, s) ppm.

Beispiel 8

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E-Methyl-2-(4-chlorphenyl)-3-methoxypropenoat (Verbindung Nummer 22 von Tabelle I) beschrieben. Eine Lösung von Methyl-4-chlorphenylacetat (3,51 g) in trockenem THF (25 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Lithiumdiisopropylamid [von Diisopropylamin (2,88 g) und n-Butyllithium (16,4 ml von 1,62 M Lösung von n-Hexan)] in trockenem THF (25 ml) bei -70°C gegeben. Nach 1½ Stunden bei der gleichen Temperatur wurde eine Lösung von Trimethylsilylchlorid (5,16 g) in trockenem THF (5 ml) zugegeben, und nach 10 Minuten wurde die Lösung zum Erwärmen auf Raumtemperatur stengelassen. Flüchtige Bestandteile des resultierenden Gemisches wurden unter reduziertem Druck entfernt, und die etherlösliche Fraktion des Rückstandes wurde durch wiederholte Trituration mit trockenem Ether, Filtrieren und Einengen des Filtrates unter reduziertem Druck gesammelt. Dabei entstand der rohe Methyleilylether (5,18 g) in Form eines orangefarbenen Öls, dessen Infrarotspektrum fast keine Carbonylabsorption und ein Maximum von 1640 cm^{-1} zeigte.

Eine Lösung von Titaniumtetrachlorid (3,60 g) in trockenem Dichlormethan (5 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Trimethylorthoformiat (1,92 g) in trockenem Dichlormethan (30 ml) bei -70°C gegeben. Nach 15 Minuten bei der gleichen Temperatur wurde eine Lösung des oben beschriebenen rohen Methyleilylethers (5,18 g) in trockenem Dichlormethan (20 ml) noch bei -70°C zugesetzt. Nach ½ Stunde wurde wäßriges Kaliumcarbonat dem noch -70°C aufweisenden Reaktionsgemisch zugesetzt, und dieses wurde mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von Ether:Benzin (1:1) als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß Methyl-2-(4-chlorphenyl)-3,3-dimethoxypropanoat (2,26 g, Ausbeute 46% von Methyl-4-chlorphenylacetat) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 61 bis 62°C gewonnen wurde.

Eine Lösung von Methyl-2-(4-chlorphenyl)-3,3-dimethoxy-propanoat (1,65 g) in trockenem THF (20 ml) wurde bei -70°C tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Lithiumdiisopropylamid [von Diisopropylamin (0,84 g) in n-Butyllithium (4,7 ml von 1,62 M Lösung in n-Hexan) in trockenem THF (20 ml) gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde bei -70°C wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von 40% Ether in Benzin als Eluierungsmittel zur Gewinnung der Titelverbindung (0,31 g, Ausbeute 21%) in Form eines hellgelben Feststoffes chromatographiert, der einen Schmelzpunkt von 61 bis 62°C aufwies, Infrarot (Nujol) $1685, 1615\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) Delta 3,74 und 3,88 (je 3H, s), 7,56 (1H, s) ppm.

Beispiel 9

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E-Methyl-2-(2-(4-methylphenoxy)phenyl)-3-methoxypropenoat (Verbindung Nummer 16 von Tabelle II) beschrieben.

4-Methylphenol (8,40 g) wurde zu einer gerührten methanolischen Lösung von Natriummethoxid [von Natrium (1,78 g) in trockenem Methanol (50 ml)] gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde das Methanol unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand mit 4-Methylphenol (4,20 g), 2-Chloracetophenon (6,00 g) und einer katalytischen Menge Kupferbronze vermischt. Das resultierende Gemisch wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 135°C gehalten, anschließend zum Abkühlen stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden nacheinander mit wässrigem Natriumhydroxid und wässrigem Natriumchlorid gewaschen, danach getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, um ein dunkles Öl (8,20 g) zu gewinnen. Dieses Rohprodukt wurde durch Verdampfungs-Destillation (130 bis 135°C bei 0,02 Torr) gereinigt, so daß 2-(4-Methylphenoxy)acetophenon (7,29 g, Ausbeute 83%) in Form einer farblosen Flüssigkeit gewonnen wurde, Infrarot (Film) 1670 cm^{-1} .

Eine Lösung von Bortrifluoridetherat (18,06 g) und 2-(4-Methylphenoxy)acetophenon (7,29 g) in trockenem Methanol (8,3 ml) wurde zu einer gerührten eiskalten Suspension von Bleitetraacetat (14,97 g) in trockenem Ether (70 ml) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 18 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden nacheinander mit Wasser und wässrigem Natriumhydrogencarbonat gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, so daß ein rotes Öl (7,53 g) gewonnen wurde, das Methyl-2-(4-methylphenoxy)-phenylacetat und das Ausgangs-Acetophenon (4:1 nach GC) enthielt. Das Gemisch wurde mit wässrigem Kaliumhydroxid behandelt, und die resultierende substituierte Phenyllessigsäure wurde durch Säure-Base-Extraktionen gereinigt und in saurem Methanol wiederverestert, so daß Methyl-2-(4-methylphenoxy)-phenylacetat (5,00 g) als dickes Öl gewonnen wurde. Infrarot (Film) 1730 cm^{-1} . Dieser Ester wurde in zwei Schritten nach der in den Beispielen 4 und 7 beschriebenen Methode in die Titelverbindung umgewandelt, das heißt durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Methylformiat und Behandlung des resultierenden Enols mit Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat (Gesamtausbeute = 32%).

Das Produkt hatte nach der Rekristallisation aus Methanol einen Schmelzpunkt von 80 bis 81°C , Infrarot (Nujol) $1690, 1620\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) Delta 2,30 (3H, s), 3,62 (3H, s), 3,77 (3H, s), 7,50 (1H, s), ppm.

Beispiel 10

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E- und Z-Methyl-3-methoxy-2-(2-phenylethyl)phenylpropenoat (Verbindungen Nr. 1 und 177 von Tabelle IV) beschrieben.

Trifluoressigsäure (46 ml) wurde in einer Portion zu einem gerührtem Gemisch von 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan-1-ol (16,51 g, hergestellt nach der Beschreibung in Beispiel 3) und Triethylsilan (13,80 g) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde etwa 22 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach wurde überschüssige Trifluoressigsäure unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Ether gelöst und nacheinander mit Wasser, wässrigem Natriumhydrogencarbonat (3x) und Wasser (2x) gewaschen, anschließend getrocknet, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von 10% Dichlormethan in Benzin als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan (8,02 g, Ausbeute 52%) als farbloses Öl gewonnen wurde.

Diese Probe von 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan wurde in zwei Schritten mit Hilfe des in den Beispielen 1 und 3 beschriebenen Verfahrens in die Titelverbindungen umgewandelt, das heißt durch die Umsetzung des Magnesiumderivats mit Dimethylaloxal und Behandlung des resultierenden Ketoesters mit Methoxymethyltriphenylphosphoran. Das E-Isomere, das zuerst in 30% Ether in Benzin eluierte, war ein Öl, Infrarot (Film) 1705 und 1630 cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) Delta 2,79 (4H, s), 3,69 (3H, s), 3,79 (3H, s), 7,59 (1H, s) ppm. Das Z-Isomere, das als zweites eluierte, war gleichfalls ein Öl, Infrarot (Film) $1715, 1695$ und 1630 cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) Delta 2,84 (4H, s), 3,68 (3H, s), 3,84 (3H, s), 6,24 (1H, s) ppm.

Beispiel 11

In diesem Beispiel wird die Herstellung von 2E, 1E"- und 2Z, 1"E-Methyl-2-[2'-(2"-2"-furyl ethenyl)phenyl]-3-methoxy-propenoat (Verbindungen Nummer 55 und 56 von Tabelle I) beschrieben.

Ein Gemisch von 2-Brombenzylbromid (12,10 g) und Trimethylphosphit (8,56 ml) wurde in einem über einen Destillationsaufsatz mit einem Kondensatorkühler verbundenen Kolben gerührt. Dieses Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde lang auf 110°C gehalten (danach wurde weiteres Trimethylphosphit [5 mm] zugegeben) und anschließend $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 130°C gehalten, wobei die Temperatur am Destillationsaufsatz immer unter 40°C blieb. Das Gemisch wurde abkühlen gelassen, und die flüchtige Fraktion wurde unter reduziertem Druck entfernt, so daß eine nahezu farblose Flüssigkeit (21,65 g) zurückblieb. Durch Verdampfungs-Destillation eines Teiles dieser Flüssigkeit (18,35 g) wurde Dimethyl-2-brombenzylphosphanat (8,02 g, Ausbeute 55%) in Form einer farblosen Flüssigkeit, gesammelt bei 175 bis 180°C (0,15 Millibar), mit einer Reinheit von 78% nach GC gewonnen. Eine analytische Probe, gereinigt durch Chromatographie unter Verwendung von Ethylacetat: 60 – 80°C -Benzin (2:1) als Eluierungsmittel hatte $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) Delta 3,43 (2H, d J 23 Hz), 3,72 (D J 11 Hz) ppm.

Eine Lösung von Dimethyl-2-brombenzylphosphanat (10,35 g) in trockenem DMF (50 ml) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (0,979 g) in trockenem DMF (100 ml) gegeben (Aufbrausen). Nach 20 Minuten wurde eine Lösung von Furfural (3,56 g) in trockenem DMF (50 ml) zugesetzt (exotherm), und das resultierende Gemisch wurde 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Wasser verdünnt, mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat und Holzkohle behandelt, filtriert, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von 40 bis 60°C -Benzin als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß E-1-(2-Furyl)-2-(2-bromphenyl)ethylen (3,755 g) eine hellgelbe Flüssigkeit, gewonnen wurde (die etwa 6% des entsprechenden Z-Isomeren nach GC enthielt).

Dieses Ethylen wurde in zwei Schritten nach dem in den Beispielen 1 und 3 beschriebenen Verfahren in die Titelverbindungen umgewandelt, das heißt, durch die Umsetzung des Magnesiumderivates mit Dimethyloxalat und Behandlung des resultierenden Ketoesters mit Methoxymethyltriphenylphosphoran. Das *E,E*-Isomere, das zuerst in 30% Ether in Benzin eluierte, war ein Öl, Infrarot (Film) 1715 und 1637 cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) Delta 3,68 (3H, s), 3,81 (3H, s), 6,31 (1H, d J 3,5 Hz), 6,40 (1H, dd J 3,5 und 2 Hz), 6,83 und 6,98 (je 1H, d J 16 Hz), 7,63 (1H, s) ppm: das *Z,E*-Isomere war ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 101,5 bis 110°C, Infrarot (Nujol) 1717 und 1625 cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) Delta 3,65 (3H, s), 3,93 (3H, s), 6,33 (1H, d J 3,5 Hz), 6,40 (1H, dd J 3,5 und 2 Hz), 6,56 (1H, s) 6,82 und 7,10 (je 1H, d J 16 Hz) ppm.