

CCA-210

547.484.7:542.921.546.819

Oxydativer Abbau von Aroyl-brenztraubensäuren- äthylester mit Bleitetraacetat

J. Jančulev und B. Podolešov

Chemisches Institut der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät,
Universität Skopje, Skopje, Macedonien, Jugoslawien

Eingegangen am 3. März 1961.

Die Oxydation von Aroyl-brenztraubensäuren-äthylester mit Bleitetraacetat ist beschrieben.

Bei der Oxydation von Fluorenoyl-2-brenztraubensäure-äthylester wurde Fluoren-2-carbonsäure erhalten.

Nach den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen zur Darstellung von Fluoren-2-carbonsäure durch Oxydation von Fluoren-Derivaten mit einer Seitenkette in Stellung-2 (gewöhnlich $-\text{CO}-\text{CH}_3$ oder $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) ist ersichtlich, dass bei derartigen Oxydationen statt Fluoren-2-carbonsäure fast immer Fluorenon-2-carbonsäure entsteht^{1,2,3,4,5}.

Für die Oxydation von Fluoren-Derivaten mit Seitenkette in Stellung-2 ist jedoch bis jetzt kein Bleitetraacetat angewandt worden.

Unsere Arbeit hat den Zweck, die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Fluorenoyl-2-brenztraubensäure-äthylester aufzuklären. Es war von Interesse festzustellen, wie sich einerseits die Seitenkette und andererseits die Methylengruppe des Fluorens verhalten.

Beim oxydativen Abbau der Seitenkette ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$) in Stellung-2, könnte man verschiedene Resultate erwarten.

1. Nach E. Baer⁶ entsteht beim oxydativen Abbau von Phenyl-glyoxylsäure und Brenztraubensäure mit Bleitetraacetat Benzoesäure bzw. Essigsäure.

2. Nach O. Dimroth und R. Schweizer⁷ erhält man bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Acetessigester bzw. Benzoyl-essigsäure ester, α -Acetoxy-acetessigester bzw. α -Acetoxy-benzoyl-essigsäureester.

3. Wegen der aktiven Methylengruppe des Fluorens, könnte man wie nach R. Griegee⁸ beim Inden, eine Acetoxylierung an dieser Stelle erwarten.

Auf Grund unseren Resultaten fällt der Fall 3. aus, da bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Fluoren bei 20° und 55–60° (Bedingungen bei welchen die Versuche ausgeführt wurden) keine Reaktion erfolgt. Ausserdem wurde bei Fluorenoyl-2-brenztraubensäureäthylester nach den Versuchen II und III (siehe Experimenteller Teil) Fluoren-2-carbonsäure erhalten. Es bildet sich also nicht die 9-Hydroxyfluoren-2-carbonsäure⁹.

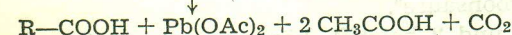
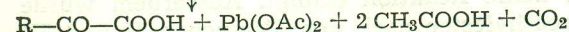
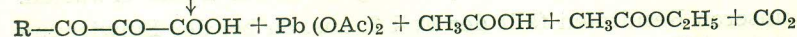
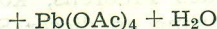
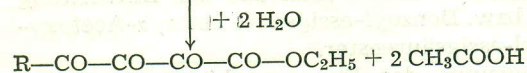
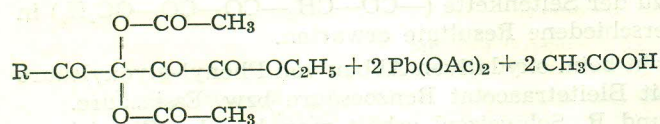
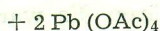
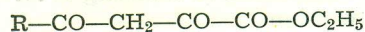
Was die Voraussetzungen unter 1 und 2 betrifft, könnte man auf Grund der Resultaten aus den Versuchen unter II, III und IV annehmen, dass beim oxydativen Abbau, ein geringer Teil der Kette $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ in $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ bzw. in $-\text{CO}-\text{CH}-(\text{OOC}-\text{CH}_3)-\text{COOH}$ übergeht. Zu diesem Schluss führt uns die Tatsache, dass man aus dem Rohprodukten, die in den Oxydationen II und III isoliert wurden, die wahrscheinlich ein Gemisch

von Reaktionsprodukten sind, durch Umkristallisation ziemlich schwer reine Fluoren-2-carbonsäure erhält. Reine Fluoren-2-carbonsäure bekommt man dagegen leicht wenn man das Reaktionsprodukt in warmer Natriumhydroxyd-Lösung auflöst und die Säure mit Salzsäure ausfällt.

Aus den Resultaten der quantitativen Bestimmung des bei der Oxydation gebildeten CO_2 ergibt sich, dass bei dem oxydativen Abbau $2\frac{1}{2}$ mal mehr CO_2 entsteht als dies nach den Voraussetzungen 1. und 2. der Fall wäre. Es werden also hier drei C-Atome bis zum CO_2 oxydiert, während die Äthylgruppe in Alkohol übergeht. Dementsprechend erscheint es auf Grund der Resultaten aus den Versuchen II, IV, V, VI, VIII und IX als sehr wahrscheinlich, dass die Seitenkette $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ direkt oder stufenweise bis zur Carboxylgruppe abgebaut wird, und, dass der oxydative Abbau nur in geringeren Mengen nach 1. und 2. geht.

Aus den Versuchen unter V, VI, VII, VIII und IX ist zu ersehen, dass der oxydative Abbau von *p*-Chlorbenzoyl-brenztraubensäure-äthylester und *p*-Methoxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester wie bei dem Fluorenyl-2-brenztraubensäure-äthylester vor sich geht. Man erhält dabei *p*-Chlorbenzoesäure und *p*-Methoxybenzoesäure.

Der oxydative Abbau von Fluorenyl-2-brenztraubensäure-äthylester, *p*-Chlorbenzoyl-brenztraubensäure-äthylester und *p*-Methoxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester in wasserhaltigen Lösungsmitteln, könnte wahrscheinlich nach folgendem Schema gehen:



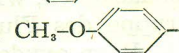
R = 2-Fluorenyl



R = *p*-Chlorphenyl



R = *p*-Methoxyphenyl



Da der oxydative Abbau von Fluorenyl-2-brenztraubensäure-äthylester zu Fluoren-2-carbonsäure führt, kann man wohl schliessen, dass die Claisen Kondensation von Fluorenyl-2-methylketon mit Oxalester an der Methylgruppe der Seitenkette stattfindet. Das Kondensationsprodukt wurde vor kurzem als Fluorenyl-2-brenztraubensäure-äthylester identifiziert¹⁰.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Oxydation von Fluoren mit Bleitetraacetat

Äquimolekulare Mengen von Fluoren und Bleitetraacetat werden in 98%iger Essigsäure gelöst. Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur sechs Stunden und bei 55—65°C eine Stunde unter ständigem Rühren im Gange gehalten. Es entsteht dabei eine gelbe Färbung. Der Überschuss von Bleitetraacetat wird mit Äthylenglykol entfernt. Danach wird dem Reaktionsgemisch Wasser zugesetzt und der ausgefallene Niederschlag aus Äthanol mit aktiver Kohle umkristallisiert. Man erhält fast quantitativ das angewandte Fluoren zurück. Eine Mischprobe mit Fluoren zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Unter obigen Bedingungen ist also am Fluoren keine Änderung aufgetreten.

II. Oxydativer Abbau von Fluorenoyl-2-brenztraubensäure-äthylester zu Fluoren-2-carbonsäure mit Bleitetraacetat bei Zimmertemperatur.

1.54 g (0,005 Mol) Fluorenoyl-2-brenztraubensäure-äthylester Schmp. 92—93°C¹⁰ wird in 30 ml 98% Essigsäure suspendiert und dazu 11,06 g (0,025 Mol) pulverisiertes Bleitetraacetat zugegeben. Nach 15 Minuten kann man die Temperatur des Reaktionsgemisches um 10°C erhöhen. Während dieser Zeit löst sich der Fluorenoyl-2-brenztraubensäure-äthylester vollständig auf, während ein Teil des Bleitetraacetats ungelöst bleibt. Die Reaktion dauert 6 Stunden bei Zimmertemperatur und unter ständigem Rühren (Magnetrührer). Während der Reaktion entwickelt sich Kohlensäure und ein gelber Niederschlag scheidet sich aus. Am Ende der Reaktion wird der Überschuss des Bleitetraacetats mit Äthylenglykol entfernt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Das Rohprodukt (0,8 g) zeigt einen Schmp. von über 260°C. Durch Umkristallisieren aus Essigsäure-Wasser und Aceton-Wasser unter Zusatz von aktiver Kohle erhält man fast farblose feine Nadeln vom Schmp. 276—80°C. Ausbeute 0,4 g. Aus dem Filtrat, fällt nach Zugabe vom Wasser, ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird mit einer Lösung von Kalilauge aufgeköcht und abfiltriert. Aus dem Filtrat, fällt beim Ansäuern mit Salzsäure ein weisser Niederschlag aus, welcher nach dem Umkristallisieren noch 0,1 g Substanz vom Schmp. 276—80°C gibt. Gesamtausbeute 0,5 g d.h. 47,6% d. Th.

Nach dem Schmp. und nach den Resultaten der Elementaranalyse entspricht die erhaltene Substanz der Fluoren-2-carbonsäure. Die Alkalisalze der Säure adsorbieren sich stark an aktiver Kohle. Literaturangaben über den Schmp. der Säure: 275°C¹³, 274°C¹⁴ und 275—277°C unter Sublimieren¹⁵.

Anal. C₁₄H₁₀O₂ (210,22) Ber.: C 79,99; H 4,79%
Gef.: C 80,11; H 4,76%

Für die Charakterisierung der Säure ist nach M. Fortner¹¹ der Methylester dargestellt worden. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol unter Zugabe aktiver Kohle erhält man den Methylester des Fluoren-2-carbonsäure mit Schmp. 123°C (Lit. 120°C¹¹ und 122°C¹²). Schneller und im reineren Zustande haben wir denselben Ester wie folgt dargestellt.

Fluoren-2-carbonsäure-methylester.

0,3 g Fluoren-2-carbonsäure werden in 10 ml absoluten Methanol suspendiert und unter Erwärmen auf dem Wasserbad leitet man so lange trockenes Chlorwasserstoff, bis klare Lösung entsteht (ca. 30 min.). Danach wird erwärmt und nach ca. 30 Minuten scheidet sich ein kristalliner Brei aus. Man erwärmt noch 20 Minuten, lässt erkalten, filtriert und trocknet. Ausbeute 0,28 g Rohprodukt. Durch Umkristallisieren aus absoluten Methanol und aktiver Kohle erhält man 0,19 g farblose Blättchen vom Schmp. 126—70°C. Ausbeute 59,4% d. Th.

Anal. C₁₅H₂₂O₂ (224,24) Ber.: C 80,33; H 5,40%
Gef.: C 80,21; H 5,28%

III. Oxydativer Abbau von Fluorenoyl-2-brenztraubensäure-äthylester zu Fluoren-2-carbonsäure mit Bleitetraacetat unter Erwärmung und in Gegenwart von Überschuss an Wasser.

In einem Erlenmeyerkolben von 200 ml werden 1,54 g (0,005 Mol) Fluorenoyl-2-carbonsäure-äthylester und 11,06 g (0,025 Mol) Bleitetraacetat in 40 ml Eisessig gelöst. Unter ständigem Rühren wird die Reaktion bei 55—65°C. ausgeführt. Wenn die Lösung klar wird gibt man tropfenweise 15 ml 50% Essigsäure dazu. Es entwickelt sich Kohlensäure. Die Farbe der Lösung, die am Anfang gelb war, wird allmählich blasser. Es scheidet sich dabei Bleidioxyd aus dem Bleitetraacetat das nicht in Reaktion getreten ist aus. Am Ende der Reaktion (nach ca. einer Stunde) gibt man, um den Rest des Bleitetraacetats vollständig zu zersetzen, wenig Wasser dazu. Um das Bleidioxyd zu entfernen wird mit aktiver Kohle aufgeköcht und filtriert. Dem Filtrat wird reichlich Wasser zugegeben, aufgeköcht und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird in einer Lösung von Natriumhydroxyd aufgeköcht, abfiltriert und aus dem Filtrat mit Salzsäure wieder ausgefällt. Er wird aus Essigsäure-Wasser und dann aus Aceton-Wasser bis zum konstanten Schmp. 276—80°C umkristallisiert. Ausbeute 0,45 g. d. h. 42,9% d. Th. Das erhaltene Produkt ist Fluoren-2-carbonsäure.

IV. Quantitative Bestimmung von Kohlensäure die beim oxydativen Abbau von Fluorenoyl-2-brenztraubensäure-äthylester mit Bleitetraacetat entsteht.

Die Bestimmung ist nach der Methode von E. Baer⁶ ausgeführt worden. Die Absorptionsgefäße werden zu 2/3 mit Natronasbest und 1/3 mit Magnesiumperchlorat gefüllt.

Man löst 0,1755 g Fluorenoyl-2-brenztraubensäure-äthylester in 20 ml 98% Essigsäure. Diese Lösung lässt man in einem Erlenmeyerkolben in welchem sich 3 g Bleitetraacetat befinden langsam zufließen (auf 1 Mol des Esters nimmt man 5 Mol Bleitetraacetat). Die Reaktion wird unter dauerndem Schütteln ausgeführt. Man erwärmt auf 55—65°C und gibt tropfenweise noch 5—10 ml Wasser dazu. Die Reaktion ist beendet wenn die Absorptionsgefäße ein konstantes Gewicht erreicht haben. Als Resultat dieses oxydativen Abbaues werden 3 Mol Kohlensäure abgespalten. In unserem Falle sollte man theoretisch 0,0751 g Kohlensäure erhalten. Experimentell haben wir einmal 0,0698 g oder 92,94% Kohlensäure erhalten. In zweitem Versuch haben wir ca. 84,2% Kohlensäure erhalten.

V. Oxydativer Abbau von p-Chlorbenzoyl-brenztraubensäure-äthylester zu p-Chlorbenzoesäure mit Bleitetraacetat bei Zimmertemperatur.

0,5 g p-Chlorbenzoyl-brenztraubensäure-äthylester und 6 g Bleitetraacetat werden in 30 ml 98% Essigsäure suspendiert. Die Reaktion dauert 6 Stunden und wird bei Zimmertemperatur unter ständigem Schütteln ausgeführt. Am Ende der Reaktion wird Äthylenglykol zugegeben um das überschüssige Bleitetraacetat zu zerstören. Nach dem Filtrieren wird dem Filtrat reichlich Wasser zugesetzt wobei ein weisser, flockenartiger Niederschlag ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man farblose Prismen vom Schmp. 244°. Ausbeute 0,2 g d. h. 64,5% d. Th. Aus dem Schmp. (Lit. 243°C¹⁶) und den Resultaten der Elementaranalyse kann man schliessen, dass das erhaltene Produkt p-Chlorbenzoesäure darstellt.

Anal. C₇H₅O₂Cl (156,57) Ber.: C 53,72; H 3,22%
Gef.: C 53,62; H 3,36%

VI. Oxydativer Abbau von p-Chlorbenzoyl-brenztraubensäure-äthylester zu p-Chlorbenzoesäure mit Bleitetraacetat unter Erwärmen und in Gegenwart von Überschuss an Wasser.

0,5 g p-Chlorbenzoyl-brenztraubensäure-äthylester und 6 g Bleitetraacetat löst man unter Erwärmen bei 60—70° in 30 ml Eisessig auf. Dann wird unter ständigem Schütteln tropfenweise 15 ml 50%-iger Essigsäure zugegeben. Mit der Zeit nimmt die Lösung eine dunklere Farbe an (Ausscheidung an PbO₂). Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch mit etwas aktiver Kohle aufgeköcht und abfiltriert. Nach dem

Abkühlen wird reichlich Wasser zugegeben. Es fällt ein weisser, flockenartiger Niederschlag aus, der aus Benzol in farblosen Prismen kristallisiert. Schmp. 243—40. Dieses Produkt ist identisch mit dem unter Versuch V. erhaltene *p*-Chlorbenzoesäure. Ausbeute 0,17 g d. h. 55,1% d. Th.

VII. *Quantitative Bestimmung von Kohlensäure, die beim oxydativen Abbau von p-Chlorbenzoyl-brenztraubensäure-äthylester mit Bleitetraacetat in Freiheit gesetzt wird.*

Die Bestimmung ist wie bei IV. ausgeführt. Man erhält aus 0,1797 g des Esters und 3 g Bleitetraacetat 0,0893 g d. h. 95,91% Kohlensäure.

VIII. *Oxydativer Abbau von p-Methoxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester zu p-Methoxybenzoesäure mit Bleitetraacetat bei Zimmerterperatur.*

1,25 g *p*-Methoxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester¹⁷ und 12 g Bleitetraacetat werden in 30 ml 98% Essigsäure suspendiert. Die Reaktion wird bei Zimmertemperatur und sechs stündigem Schütteln ausgeführt. Es scheidet sich dabei ein weisser Niederschlag von Bleiacetat aus. Am Ende der Reaktion gibt man etwas Äthylenglykol dazu und filtriert. Aus dem Filtrat bei Zusatz von Wasser und Kühlen scheidet sich ein Niederschlag aus. Nach Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von aktiver Kohle erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 185°C. Ausbeute 0,35 g d. h. 46,1% d. Th. Aus dem Schmp. und den Resultaten der Elementaranalyse kann man schliessen, dass das erhaltene Produkt *p*-Methoxybenzoesäure darstellt.

Anal. $C_8H_8O_3$ (152,14) Ber.: C 63,15, H 5,30%
Gef.: C 62,93, T 5,18%

IX. *Oxydativer Abbau von p-Methoxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester zu p-Methoxybenzoesäure mit Bleitetraacetat unter Erwärmen und in Gegenwart von Überschuss an Wasser.*

Nach dem Verfahren unter VI. aus 1,25 g *p*-Methoxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester und 12 g Bleitetraacetat erhält man nach dem Umkristallisieren aus Wasser *p*-Methoxybenzoesäure vom Schmp. 185°C. Ausbeute 0,25 g d. h. 32,9% d. Th.

LITERATUR

1. K. Dzewoński und J. Schnayder, *Bull. intern. acad. polon. sci.*, 1930 **A**, 529. C. A., 25 (1931) 5416.
2. G. Rieveschl Jr. und F. E. Ray, U. S. pat. 2377040. — C. A., 39 (1945) 3305. »Organic Syntheses« Coll. Vol. III., John Wiley and Sons, Inc., New-York, N. Y. 1955, s. 420.
3. R. W. Schiessler und N. R. Eldred, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3958.
4. C. F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 3886.
5. J. D. Reinheimer und E. W. List Jr, *Ohio J. Sci.* 57 (1957) 26, C. A. 51 (1957) 6552d.
6. E. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1597.
7. O. Dimroth und R. Schweizer, *Chem. Ber.* 56 (1923) 1375.
8. R. Grieger, *Liebigs Ann. Chem.* 481 (1930) 263.
9. F. D. Miller und E. C. Wagner, *J. Org. Chem.* 16 (1951) 279.
10. J. Jančulev und B. Podolešov, *Annuaire de la Faculté de Philosophie de l'Université de Skopje - Section des sciences naturelles* 11 (1958) 39.
11. M. Fortner, *Monatsh.* 25 (1904) 448.
12. F. E. Ray und G. Rieveschl, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 838.
13. L. E. Hinkel, E. E. Ayling und J. H. Beynon, *J. Chem. Soc.* 1936, 339.
14. F. Weygand und R. Mitgau, *Chem. Ber.* 88 (1955) 307.
15. D. C. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 3431.
16. Fels, *Z. Krist.* 32 (1900) 389.
17. R. Robinson und G. Schwartzbach, *J. Chem. Soc.* 1930, 822.

IZVOD

Oksidativna razgradnja etilnog estera aroil-pirogroždanih kiselina sa olovnim tetraacetatom.

J. Jančulev i B. Podolešov

Opisana je oksidacija etil-estera aroil-pirogroždanih kiselina s olovnim tetraacetatom.

Kod oksidacije etilnog estera fluorenoil-2-pirogroždane kiseline dobija se fluoren-2-karbonska kiselina.

KEMIJSKI INSTITUT

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
SKOPJE

Primljeno 3. ožujka 1961.