

Б. Д. Подолешов

**ОКСИДАЦИОНО РАЗЛОЖУВАЊЕ НА ЕТИЛ ЕСТЕРИТЕ
НА НЕКОИ АРОИЛПИРОГРОЗДОВИ КИСЕЛИНИ
СО ФЕНИЛЈОДОЗОАЦЕТАТ**

Во една поранешна работа¹ беа изнесени резултатите од оксидацијата на етил естерите од некои ароилпирогроздови киселини со олово тетраацетат во оцетна киселина, во присуство на вода. Беше утврдено дека при оваа реакција настанува едно оксидационо разложување како резултат на што се добиваат соодветни ароматични киселини.

Продолжувајќи ги испитувањата на особините на полиоксосоединенијата, во оваа работа ги изнесуваме резултатите од оксидацијата на етил естерите од некои ароилпирогроздови киселини со фенилјодо-зоацетат во моларен однос 1 : 5. Реакцијата е изведена во оцетна киселина без присуство на вода и во присуство на вода. Реакцијата одпрвин е водена на собна температура, а потоа со 20 минутно загревање на водена бања. Кога реакцијата се изведува без присуство на вода се забележува промена на бојата на реакционата смеса од слабо жолто во интензивно жолто-портокалово обојување и при тоа не се издвојува јаглен диоксид дури и кога реакцијата се води со загревање. Ако кон реакционата смеса на собна температура се додадат мали количини вода се забележува речиси моментално обезбојување на реакционата смеса, интензивно издвојување на јаглен диоксид и извесно ослободување на топлина. По 20 мин. загревање на водена бања реакцијата е скоро завршена.

При наведените услови е изведена оксидацијата на етил естерите на: бензоилпирогроздовата, 4-хлорбензоилпирогроздовата, 4-метоксибензоилпирогроздовата и 4-нитробензоилпирогроздовата киселина. Во наведените случаи како реакционен производ се добиени: бензоева, 4-хлорбензоева, 4-метоксибензова и 4-нитробензоева киселина, соодветно. При сите случаи приносот на производите е речиси квантитативен.

Добиените киселини беа идентифицирани со нивните точки на топење кои се идентични со соодветните дадени во литературата, како и со непроменетите точки на топење на нивните мешани проби со соодветни автентични киселини.

Од овие резултати може да се заклучи дека при оваа реакција се одвива едно оксидационо разложување на низата $\text{—CO—CH}_2\text{—CO—COOC}_2\text{H}_5$ до —COOH .

За механизмот по кој се одвива ова разложување ќе биде подоцна соопштено.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Општа метода за оксидацијата на етил естерите на ароилпирипрогроздовите киселини со фенилјодозоацетат

0,005 мола од етил естер на ароилпирипрогроздова киселина се растворуваат во 25 мл безводна оцетна киселина и кон растворот се додаваат 0,025 мола фенилјодозоацетат. Реакционата смеса од слабо жолто обоена набрзо добива интензивно жолто-портокалово обојување и при тоа не се издвојува јаглен диоксид. Потоа кон реакционата смеса се додаваат 0,5 мл вода при што таа моментално се обезбојува, осетно се затоплува и почнува интензивно издвојување на јаглен диоксид. За довршувањена на реакцијата се врши загревање на водена бања околу 20 минути. Се додаваат 0,2 г етиленгликол за разложување на евентуално не изреагираниот фенилјодозоацетат и реакционата смеса се отпарува под вакуум до суво. Од сувиот остаток, со прекристализација од погоден растворувач, се издвојуваат соодветни киселини.

Според опишаната метода при оксидацијата на етил естерот на бензоилпирипрогроздовата киселина се добива е бензоева киселина во облик на сјајни иглички со точка на топење $121,5^\circ\text{C}$ (лит³. $121,2^\circ\text{C}$), прекристализирана од вода.

Од етил естерот на 4-хлорбензоилпирипрогроздовата киселина се добива 4-хлорбензоева киселина во облик на безбојни плочки со точка на топење 243°C (лит⁴. $239,7^\circ\text{C}$, лит⁵. 243°C), прекристализирана од етанол.

На ист начин од етил естерот на 4-метоксибензоилпирипрогроздоватакиселина добиена е 4-метоксибензоева киселина во вид на безбојни игли со точка на топење 185°C (лит⁶. 185°C), прекристализирана од бензол.

Од етил естерот на 4-нитробензоилпирипрогроздовата киселина се добиена 4-нитробензоева киселина во вид на безбојни кристали со точка на топење $239\text{—}40^\circ\text{C}$ (лит⁷ 240°C), прекристализирана од бензен.

Мешаните проби на вака добиените киселини: бензоева, 4-хлорбензоева, 4-метоксибензоева и 4-нитробензоева со соодветни автентички киселини не даваат депресија на точките на топење.

Хемиски институт
Природно-математички факултет
Скопје

LITERATURA

1. J. Jančulev und B. Podolešov Croat. Chim. Acta 33,59 (1961).
2. B. D. Podolešov Glasnik hemijskog društva Beograd 29,51 (1964).
3. Reissert, Chem. Ber. 23,2244 (1890).
4. D. H. Andrews, G. Lynn, J. Johnston J. Am. Chem. Soc. 48, 1286 (1926).
5. Fels, Z. Kr. 32, 389.
6. Harris, Frankforter, J. Am. Chem. Sos. 48, 3149 (1926).
7. Holleman, Vermeulen, de Mooy, R. 33, 30

B. D. Podolešov

**THE OXIDATIVE CLEAVAGE OF SOME ETHYL AROYLPYRUVATES
WITH PHENYL IODOSOACETATE**

SUMMARY

The reaction between ethyl aroylpyruvates end phenyl iodosoacetate in acetic acid in the presence of a small quantity of water, has been attempted.

It was stated that the oxidation of: ethyl benzoylpyruvate, ethyl 4-chlorobenzoylpyruvate, ethyl 4-methoxybenzoylpyruvate and 4-nitrobenzoylpyruvate is followed by an oxidative cleavage of the chain- $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ and as the reaction products benzoic acid, 4-chlorobenzoic acid, 4-methoxybenzoic acid and 4-nitrobenzoic acid were obtained, respectively.

Hemiski institut
Prirodno-matematički fakultet