

OXYDATION VON 2-ACYL-1,3-INDANDIONEN MIT PHENYLJODOACETAT

B D. Podolešov und M R. Korunoski

*Hemiski Fakultet
Univerzitet „Kiril i Metodij“ — Skopje*

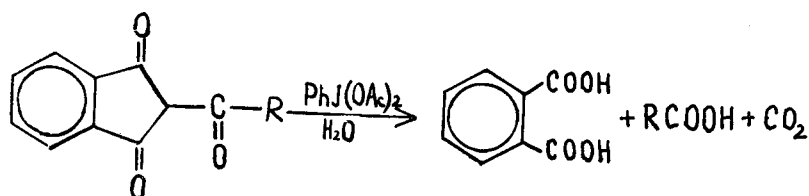
Die Oxydation von 1,3-Indandion und seinen Derivaten wurde bis jetzt mit verschiedenen Oxydationsmitteln und bei verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Abhängend von der Natur des Oxydationsmittels und Bedingungen unter welchen die Oxydation ausgeführt wurde, bekommt man verschiedene Oxydationsprodukte. Im allgemeinen kann man zwei Typen von Oxydationsmitteln unterscheiden. Die einen, die bei der Oxydation Phthalsäure oder Ninhydrin und eine andere Säure ergeben, deren Art von dem Substituent in der Position 2 abhängig ist. Solche Oxydationsmittel sind: 50% Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von 0,5 N Natriumhydroxyd oder 80% Schwefelsäure¹, Natriummetaperjodat², Sauerstoff in wässriger-alkalischer Lösung bei 80°C³ und 30% Salpetersäure bei 95°C oder 102°C⁴. Die anderen Oxydationsmitteln ergeben bei der Oxydation mehr komplizierte Produkte. Solche Oxydationsmittel sind: Bleidioxid in organischen Lösungsmitteln^{5, 6}, Eisen III -chlorid und Kaliumhexazyanoferat III und Ammoniumperosulfat in Wasser oder Wasser-alkoholischen Natriumhydroxyd⁷.

Neben diesen Oxydationsmitteln, von Vanag und Mit⁸ wurde auch die Wirkung von Phenyljodoacetat über 1,3-Indandion und 2-Phenyl-1,3-indandion untersucht. Unter den gegebenen Bedingungen haben sie festgestellt, dass man von 2-Phenyl-1,3-indandion das 2-Acetoxy-2-phenyl-1,3-indandion bekommt. Doch bei der Reaktion von 1,3-Indandion mit Phenyljodoacetat haben sie das Reaktionsprodukt nicht identifiziert.

In dieser Arbeit präsentieren wir die Resultate von der Oxydation einiger 2-Acyl-1,3-indandionen auch mit Phenyljodoacetat. Die Reaktion wurde in Eisessig in Gegenwart von kleinen Mengen Wasser unter 6—8 Std. Erwärmen auf dem Wasserbad ausgeführt. Es wurde die Oxydation von 2-Acetyl-1,3-indandion, 2-Benzoyl-1,3-indandion und 2-(p-Chlorbenzoyl)-1,3-indandion untersucht. In allen drei Fällen verläuft die Oxydationsreaktion unter Entwicklung von Kohlendioxid und aus dem Reaktionsgemisch neben Jodbenzol wurde Phthalsäure und abhängig von 2-Acyl-Substituent noch eine andere entsprechende Säure isoliert.

Um festzustellen, auf welche Weise diese Oxydation verläuft, wurde die Reaktion zuerst auch in Abwesenheit von Wasser ausgeführt. Dabei wurde nur eine Änderung der Farbe des Reaktionsgemisches bemerkt und keine Entwicklung von Kohlendioxid. In diesem haben wir das Reaktionsprodukt nicht isoliert. In diesem Sinn wurde auch der Verbrauch des Phenyljodosoacetat bestimmt, im Falle, wenn die Reaktion in Gegenwart von Wasser ausgeführt wurde. Dabei wurde festgestellt, dass zur Oxydation eines Mol von 2-Acyl-1,3-indandion, 4 Mol von Phenyljodosoacetat verbraucht wurde.

Auf Grund dieser Resultate kann man schliessen, dass bei dieser Oxydation ein oxydativer Abbau entstanden ist, der wahrscheinlich über eine Glykolspaltung^{9, 10, 11} verläuft.



Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der oxydativen Spaltung von 2-Acyl-1,3-indandionen sind in Gang.

EXPERIMENTALER TEIL

OXYDATION VON 2-ACETYL-1,3-INDANDION MIT PHENYLJODOSOACETAT

0,94 g (5 mmol) von 2-Acetyl-1,3-indandion¹² wird in 30 ml Eisessig gelöst und dazu 6,5 g (20 mmol) Phenyljodosoacetat zugegeben. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird erwärmt und dabei entwickelt sich kein Kohlendioxid. Erst nach Zugabe von 0,5 ml Wasser beginnt die Entwicklung von Kohlendioxid. Nach 6-stündigen Erwärmen auf dem Wasserbad werden einige Tropfen von Äthylenglykol zum Reaktionsgemisch zugegeben, um das nicht ausreagierte Phenyljodosoacetat zu zerstören. Nach Zugabe von einigen ml Wasser wird die Essigsäure und das entstandene Jodbenzol abdestilliert und dann die wässrige Lösung unter verminderten Druck bis zum Trocknen verdampft. Nach dem Umkristallisieren des rohen Produktes aus Wasser bekommt man 0,6 g (75% d. Th.) farblose Kristalle von Phthalsäure, Smp. 206°C. Die Mischprobe mit authentischen Phthalsäure gibt keine Depression.

Quantitative Bestimmung von Verbrauch des Phenyljodosoacetat

Zu 0,0737 g (0,39 mmol) 2-Acetyl-1,3-indandion werden 20 ml 0,0930 M Phenyljodosoacetat (in Eisessig) zugegeben. Nach Zugabe von 0,5 ml Wasser wird das Reaktionsgemisch 6 std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das verbrauchte Phenyljoacetat wurde dann durch Rücktitration mit 15,70 ml Thiosulfat (1 ml Thiosulfatlösung = 0,13 ml Phenyljodosoacetatlösung) nach der Zugabe von einem Überschuss von Kaliumjodid, bestimmt. Es folgt, dass bei dieser Oxydation 0,5382 g (1,67 mmol) Phenyljodosoacetat verbraucht sind, was äquivalent 4,28 Mol Phenyljodosoacetat pro 1 Mol 2-Acetyl-1,3-indandion ist.

OXYDATION VON 2-BENZOYL -1,3-INDANDION MIT PHENYLJODOSOACETAT

1,25 g (5 mmol) 2-Benzoyl-1,3-indandion¹² wird in 30 ml Essigsäure gelöst und 6,5 g (20 mmol) Phenyljodosoacetat und 0,5 ml Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd beendet ist. Nach Zugabe von einigen Tropfen Aethylenglykol und einigen ml Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch die Essigsäure und das entstandene Jodbenzol unter vermindertem Druck bis zum Trocknen abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Erwärmen mit Chloroform extrahiert. Aus dem unlöslichen Rückstad wurde nach dem Umkristallisieren aus Wasser, 0,5 g (62,5% d. Th.) Phtalsäure erhalten, Smp. 206°C. Nch dem Verdampfen des Chlorofrms wurde aus dem Chloroform-Extrakt der Rückstand aus Wasser umkristallisiert, man bekommt 0,4 g (66,6% d. Th) Benzoessäure, smp. 121°C. Der Mischschmeltpunkt zeigt mit dem authentischen Präparat keine Depresion.

Quantitative bestimmung von verbrauchtem phenyljodosoacetat

In gleicher Weise wie bei Oxydation von 2-Acetyl-1,3-indandion, wird festgestellt, dass bei der Oxydation von 0,1000 g (0,4 mmol) 2-Benzoyl-1,3-indandion 0,5503 g (1,7 mmol) Phenyljodosoacetat verbraucht werden, das ist äquivalent 4,25 Mol Phenyljodosoacetat pro 1 Mol 2-Benzoyl-1,3-indandion.

OXYDATION VON 2-(p-CHLORBENZOYL)-1,3-INDANDION MIT PHENYLJODOSOACETAT

Wie oben, bei der Oxydation von 0,7 g (2,5 mmol) 2-(p-Chlorbenzoyl)-1,3-indandion¹³ mit 3,25g (10mmol) Phenyljodoseacetat erhält man 0,27 g (71% d. Th.) p.Chlorbenzoessäure mit Smp. 244 °C nach der Kristallisation aus Benzol (Lit. Smp. 243°C) und 0,3 g (75% d. Th.) Phthalsäure.

Quantitative Bestimmung von verbrauchtem Phenyljodosoacetat

Wie oben wird festgestellt, das bei der Oxydation von 0,1100 g (0,39 mmol) 2-(p-Chlorbenzoyl)-1,3-indandion 0,5524 g (1,7 mmol) Phenyljodosoacetat verbraucht werden, das ist äquivalent 4,36 Mol Phenyljodosoacetat pro 1 Mol 2-(p-Chlorbenzoyl)-1,3-indandion.

LITERATUR

1. C. O. Hassall, J. Chem. Soc. (1948) 50.
2. M. L. Wolfrom und J. M. Bobbitt, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 2489.
3. L. Zalukajev und I. I. Evseeva, Zh. Obshch. Khim. 33 (1963) 4025.
4. Ehone—Poulenc S. A., Belg. Pat. № 640, 382, Chem. Abstr. 63, 556b (1965).
5. G. Vanag, Acta Univ. Latviensis Kim Fakult., Ser. 2 (1931) 153.
6. G. Vanag, Justus Liebigs Ann. Chem. 494 (1932) 107.
7. B. Karele und O. Neilands, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser. 5 (1964) 599.
8. O. Neiland und G. Vanag, Dokl. Akad. Nauk SSSR 131 (1960) 1351.
9. R. Grieger und H. Beucker, Justus Liebigs Ann. Chem. 541 (1939) 218.
10. K. H. Pausacker, J. Chem. Soc. (1953) 107.
11. L. K. Dyll und K. H. Pausacker, J. Chem. Soc. (1958) 3950.
12. E. Schwerin, Chem. Ber. 27 (1894) 104.
13. R. L. Horton und K. C. Murdock, J. Org. Chem. 25 (1960) 938.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈА НА 2-АЦИЛ-1,3-ИНДАНДИОНИ СО ФЕНИЛЈОДОЗОАЦЕТАТ

Б Д. Подолешов и М. Коруновски

Изведена е оксидацијата на 2-ацетил-1,3-индандион, 2-бензоил-1,3-индандион и 2-(4-хлорбензоил)-1,3-индандион со фенилјодозоацетат. Реакцијата е вршена во оцетна киселина во присуство на мали количини вода и загревање на водена бања.

Утврдено е дека доаѓа до оксидационо разложување на споменатите 2-ацил-1,3-индандиони и при тоа, како производи на реакцијата, се добиваат фтална киселина и во зависност од 2-ацил-групата и друга соодветна киселина.

Понатамошните испитувања, со цел да се утврди механизмот по кој се одвива ова оксидационо разложување, се во тек.

Quantitative Bestimmung von verbrauchtem Phenyljodosoacetat

Wie oben wird festgestellt, das bei der Oxydation von 0,1100 g (0,39 mmol) 2-(p-Chlorbenzoyl)-1,3-indandion 0,5524 g (1,7 mmol) Phenyljodosoacetat verbraucht werden, das ist äquivalent 4,36 Mol Phenyljodosoacetat pro 1 Mol 2-(p-Chlorbenzoyl)-1,3-indandion.

LITERATUR

1. C. O. Hassall, J. Chem. Soc. (1948) 50.
2. M. L. Wolfrom und J. M. Bobbitt, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 2489.
3. L. Zalukajev und I. I. Evseeva, Zh. Obshch. Khim. 33 (1963) 4025.
4. Ehone—Poulenc S. A., Belg. Pat. № 640, 382, Chem. Abstr. 63, 556b (1965).
5. G. Vanag, Acta Univ. Latviensis Kim Fakult., Ser. 2 (1931) 153.
6. G. Vanag, Justus Liebigs Ann. Chem. 494 (1932) 107.
7. B. Karele und O. Neilands, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser. 5 (1964) 599.
8. O. Neiland und G. Vanag, Dokl. Akad. Nauk SSSR 131 (1960) 1351.
9. R. Grieger und H. Beucker, Justus Liebigs Ann. Chem. 541 (1939) 218.
10. K. H. Pausacker, J. Chem. Soc. (1953) 107.
11. L. K. Dyll und K. H. Pausacker, J. Chem. Soc. (1958) 3950.
12. E. Schwerin, Chem. Ber. 27 (1894) 104.
13. R. L. Horton und K. C. Murdock, J. Org. Chem. 25 (1960) 938.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈА НА 2-АЦИЛ-1,3-ИНДАНДИОНИ СО ФЕНИЛЈОДОЗОАЦЕТАТ

Б Д. Подолешов и М. Коруновски

Изведена е оксидацијата на 2-ацетил-1,3-индандион, 2-бензоил-1,3-индандион и 2-(4-хлорбензоил)-1,3-индандион со фенилјодозоацетат. Реакцијата е вршена во оцетна киселина во присуство на мали количини вода и загревање на водена бања.

Утврдено е дека доаѓа до оксидационо разложување на споменатите 2-ацил-1,3-индандиони и при тоа, како производи на реакцијата, се добиваат фтална киселина и во зависност од 2-ацил-групата и друга соодветна киселина.

Понатамошните испитувања, со цел да се утврди механизмот по кој се одвива ова оксидационо разложување, се во тек.