

Anodische Oxidation *O*-benzoylierter α -Hydroxyessigsäuren – Ein Beitrag zur Reaktivität anodisch umgepolter Carboxylat-Ionen

H. Günter Thomas* und Stephan Kessel

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen 1

Eingegangen am 16. Juli 1984

Bei der anodischen Oxidation *O*-benzoylierter α -Hydroxyessigsäuren **1** an Graphitelektroden in Methanol entstehen die zugehörigen gemischten Acylale **2** und die entsprechenden Benzoessäure-methylester **3**. Das Produktverhältnis **2**:**3** ist abhängig von der Substitution des Aromaten und läßt sich mit den Hammettschen σ -Werten korrelieren.

Anodic Oxidation of *O*-Benzoylated α -Hydroxyacetic Acids – A Contribution to the Reactivity of Anodic Oxidated Carboxylate Ions – “Umpolung”

Anodic oxidation of *O*-benzoylated α -hydroxyacetic acid **1** at graphite electrodes in methanol leads to the corresponding mixed acylals **2** and methyl benzoates **3**. The rate **2**:**3** depends on the substitution of the aromatic ring and can be correlated to Hammett's σ -values.

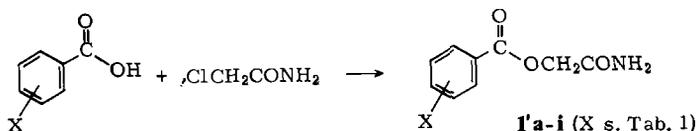
Wie wir kürzlich zeigten¹⁾, stellt eine durch anodische Oxidation umgepolte Carboxylatgruppe eine nucleofuge Gruppe dar, die die heterolytische Fragmentierung²⁾ *O*-acylierter α -Hydroxycarbonsäuren einleiten kann. Dabei beeinflußt Substitution in 2-Stellung das Fragmentierungsverhalten der Säuren, und zwar so, daß immer dann besonders hohe Ausbeuten an Fragmentierungsprodukt erhalten werden, wenn das α -Kohlenstoffatom der Carbonsäuren zweifach substituiert ist.

Wir untersuchten nun den Einfluß der elektrofugen Gruppe und elektrolysierten dazu am Aromaten unterschiedlich substituierte (Benzoyloxy)essigsäuren **1**; dabei wurden als Hauptprodukte zu insgesamt 80–90% – bezogen auf den Umsatz – Gemische der entsprechenden Benzoessäure-methoxymethylester **2** und der zugehörigen Benzoessäure-methylester **3** sowie Kohlendioxid und Formaldehyd (**4**) erhalten (Schema 1). Daneben entstanden noch zu 2–8% die Methylester **5** der eingesetzten Carbonsäuren.

Experimentelle Ergebnisse

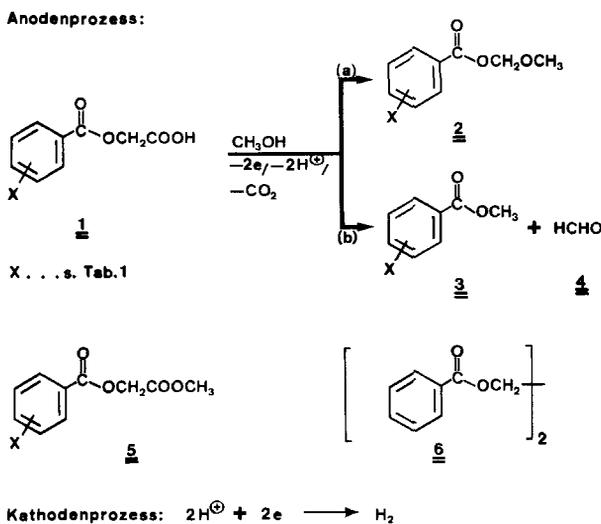
Die Darstellung der Säuren **1** erfolgte durch Hydrolyse der entsprechenden Acetamide **1'**, die aus den Benzoessäuren und 2-Chloracetamid gewonnen wurden.

Die Elektrolysen wurden in Methanol als Lösungsmittel an Graphitelektroden in ungeteilter Zelle bei konstanter Temperatur von 20°C durchgeführt. Es wurde



mit konstanter Stromstärke elektrolysiert. Unter diesen Bedingungen wird nach *Ebersson und Nyberg*³⁾ das Potential bis zu hohen Umsätzen durch Diffusion kontrolliert. Der Verbrauch der Säuren **1** wurde durch Titration kleiner Proben Elektrolyt während der Elektrolyse verfolgt. Das Entstehen der Produkte **2** und **3** wurde durch quantitative Gaschromatographie nach Zugabe des Standards Stilben überwacht (Abb. 1).

Schema 1. Anodische Oxidation substituierter (Benzoyloxy)essigsäuren **1a-i**



Die Säure wird bis zu einem Umsatz von ca. 80% linear verbraucht. Der Anteil der transportierten Ladung, der zur Oxidation der Carbonsäure genutzt wird, beträgt im Beispiel 90% bei angenommenem Zweielektronenprozeß. Die Produkte **2** und **3** entstehen gleichzeitig und linear in Abhängigkeit des Säureverbrauchs. Es handelt sich damit um eine intramolekulare Konkurrenzreaktion, d. h. zu jedem Zeitpunkt der Reaktion gibt das Produktverhältnis das Verhältnis der zugehörigen Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten wieder, vorausgesetzt, daß sich die Produkte selbst nicht zeitabhängig ändern. Wie man in Abb. 1 sieht, und wie entsprechende Versuche ergaben, sind die Produkte **2** und **3** unter den Bedingungen der Elektrolyse stabil; darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die Methyl ester **3** nicht durch Alkohololyse der Carbonsäuren **1** entstehen. Kohlendioxid konnte wegen der großen Löslichkeit in Methanol erst nach Erwärmen eines Teils der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur nachgewiesen werden. Formaldehyd (**4**) wurde aus einem Teil der Lösung als Dimedonderivat⁴⁾ gefällt. Wegen der

konkurrierenden Methanol-Elektrolyse wurde dabei in der Regel mehr **4** bestimmt als durch Fragmentierung von **1** entstehen konnte.

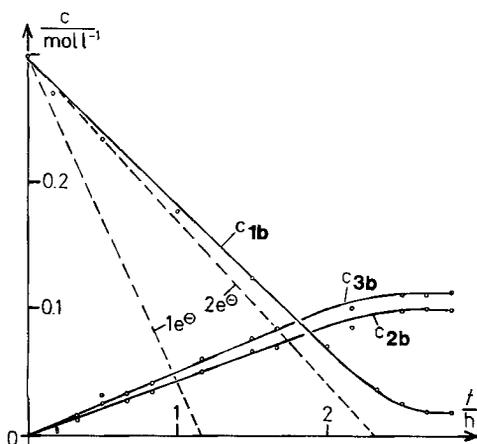


Abb. 1. Elektrolyse von (Benzoyloxy)essigsäure (**1b**) (0.1 mol **1b** in 300 ml Methanol, 0.01 mol Triethylamin, $I = 2$ A)

Tab. 1. Eingesetzte Carbonsäuren **1**

1	X	Umsatz ^{a)} (%)	Verh. ^{b)} 2:3
a	4-CH ₃	96	0.77
b	H	90	0.94
c	4-F	62	1.16
d	4-Cl	60	1.12
e	4-Br	38	1.20
f	3-Cl	66	1.85
g	3-NO ₂	31	2.57
h	4-NO ₂	28	2.86
i	2-Cl	24	1.02

^{a)} Der Umsatz wurde durch Vergleich des gemessenen Säureverbrauchs mit dem theoretisch möglichen Umsatz bei angenommenem Zweielektronenprozeß bestimmt. — ^{b)} Die Genauigkeit beträgt ± 0.02 vom angegebenen Wert.

Die Produkte **2**, **3** und **5** wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. In den Fällen **a**, **b**, **c**, **d** und **f** führte eine Trennung durch fraktionierte Destillation oder präparative Gaschromatographie zu analysereinen Produkten **2** und **3**. Die Verhältnisse **2**:**3** wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Zur Messung wurde die Intensität der Methoxysignale herangezogen. Kolbe-Produkte, das sind die Ethylenglycoldiester der entsprechenden Benzoesäuren, konnten in keinem Fall als Reaktionsprodukte der Elektrolysen an Graphit nachgewiesen werden. Elektrolyse von (Benzoyloxy)essigsäure (**1b**) an Platin führt neben den erwähnten Produkten **2b**, **3b** und **5b** zu ca. 30% zu Ethylenglycoldibenzoat (**6**).

An der Kathode werden unter Wasserstoffentwicklung Protonen entladen. Hydrodimerisierung des entstandenen Formaldehyds (**4**) als Konkurrenzreaktion dazu trat wegen des relativ hohen Reduktionspotentials — genau wie schon früher beobachtet — nicht ein¹⁾.

Hammett-Korrelation

Die Verhältnisse der Produkte **2** und **3** zeigen eine signifikante Abhängigkeit von den Substituenten X, und zwar so, daß Substituenten, die stärker elektronenziehende Wirkung haben, weniger Fragmentierungsprodukt liefern als solche mit elektronenschiebender Wirkung und umgekehrt. Die Produktverhältnisse **2**:**3** und damit die Verhältnisse der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_a:k_b$ sind mit den Substituentenkonstanten⁵⁾ von X korrelierbar. Die beste Korrelation ($r = 0.981$) ergibt sich mit den Hammettschen σ -Werten (Abb. 2).

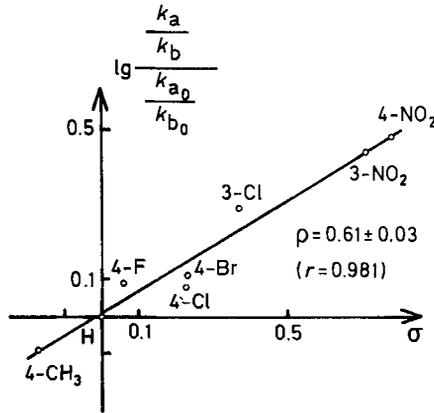
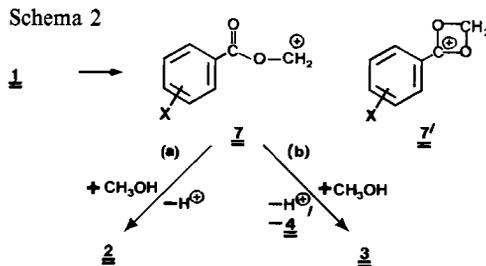


Abb. 2. Hammett-Korrelation

Die Steigung der ermittelten Geraden gibt die Differenz der Reaktionskonstanten ρ_a und ρ_b für beide Reaktionswege a und b (Schema 1) wieder, ρ wird ermittelt mit $\rho = 0.61 \pm 0.03$. Das Verhältnis **2i**:**3i** aus der Elektrolyse der (2-Chlorbenzoyloxy)essigsäure (**1i**) wird wegen des sogenannten *ortho*-Effektes^{5a)} bei der Regression nicht berücksichtigt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Entstehung der Produkte **2** und **3** kann nur auf ionischem Wege, d. h. durch Zweielektronen-Oxidation des durch Neutralisation mit Triethylamin gebildeten Carboxylat-Ions erklärt werden. Die Benzoesäure-methoxymethylester **2** sind die typischen Produkte der sogenannten Non-Kolbe-Elektrolyse von Carbonsäuren und entstehen nach Abspaltung von Kohlendioxid aus **7** durch nucleophile Addition des Lösungsmittels Methanol analog zu der von *Thomas* und *Katzer*⁶⁾ beobachteten Acylalbildung (Schema 2).



Die Benzoesäure-methylester **3** entstehen durch Fragmentierung unter Abspaltung von Kohlendioxid und Formaldehyd (**4**) und anschließende Reaktion mit Methanol.

Weil elektronenziehende Substituenten am Aromaten einen geringeren Anteil an Fragmentierungsprodukt **3** bewirken (Tab. 1/Abb. 1), halten wir die Vierring-

struktur 7' (vgl. Lit.¹⁾) für wenig wahrscheinlich, da elektronenziehende Substituenten die Elektrophilie der Benzylstellung erhöhen sollten und damit mehr Methyl ester 3 entstehen müßte. Darüber hinaus sollten sich Geschwindigkeitskonstanten eines Reaktionsweges über 7' besser mit den elektrophilen Substituentenkonstanten von *Brown* und *Okamoto*⁷⁾ korrelieren lassen³⁾, was jedoch nicht der Fall ist.

Die in untergeordnetem Maße entstehenden (Benzoyloxy)essigsäure-methylester 5 bilden sich wahrscheinlich durch säurekatalysierte homogenchemische Veresterung der eingesetzten Carbonsäuren 1. Auf die Verringerung des pH-Wertes in Anodennähe wurde bereits mehrfach hingewiesen⁸⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das durch anodische Oxidation gebildete Nucleofug Kohlendioxid die Fragmentierung der Säuren 1 einleitet. Demgegenüber fragmentieren Chlor- oder Brommethylester verschiedener Benzoesäuren (Chlorid bzw. Bromid als Nucleofug) unter Solvolysebedingungen überhaupt nicht, wie *Bodor* und *Mitarbb.*⁹⁾ zeigten. Die Autoren stellten eine Abhängigkeit der Solvolysegeschwindigkeit (Substitution des Nucleofugs durch tertiäres Amin) fest und konnten die relativen Geschwindigkeiten mit den Taftschen σ° -Werten korrelieren. Die Fragmentierung der Säuren 1 verläuft nicht synchron¹⁰⁾, sondern zweistufig, wie das Auftreten von Produkt 2 beweist. Obwohl die pK_a -Werte der untersuchten Säuren nur eine geringe Abhängigkeit ($\Delta pK_a \cong 0.1/\rho = 0.16$) zeigen¹¹⁾ und die aliphatischen Carbonylstreckschwingungen von (Benzoyloxy)essigsäure-ethylestern sich nicht in Abhängigkeit von der Aromatensubstitution ändern¹²⁾, beeinflußt Art und Stellung des Substituenten in der elektrofugen Gruppe der Carbonsäuren 1 deutlich das Verhältnis von Substitution (Produkt 2) und Fragmentierung (Produkt 3), also die Selektivität der untersuchten Reaktion.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, wie Siedepunkte und Druckangaben unkorrigiert. — Gaschromatograph: Pye Unicam GCV der Fa. Philips; Säule 2 m Glas, ID 2 mm, Chromosorb G-AW 100–120 mesh, belegt mit Silicon 10% SE 30; Integrator 3390 A der Fa. Hewlett Packard. — Präparative Trennung: 4 m Glassäule, ID 4 mm, 20% SE 30 auf Chromosorb P-AW-CDMS 60–80 mesh. — IR: Typ 377 von Perkin Elmer. — NMR: Varian T-60 oder EM 390 (quantitative Messungen) mit TMS als internem Standard.

Darstellung der 2-(Benzoyloxy)acetamide 1' (Tab. 2): 0.50 mol Natriumsalz der entsprechenden Benzoesäure werden in 500 ml absol. Dimethylformamid mit 50 g (0.53 mol) 2-Chloracetamid über Nacht auf 90–95°C erhitzt. Danach gießt man in 1000 ml kaltes Wasser, läßt abkühlen, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser. Der noch feuchte Rückstand wird aus 2-Propanol/Wasser umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 2-(4-Methylbenzoyloxy)acetamid (1'a), 2-(Benzoyloxy)acetamid (1'b), 2-(4-Chlorbenzoyloxy)acetamid (1'd), 2-(3-Chlorbenzoyloxy)acetamid (1'f) und 2-(2-Chlorbenzoyloxy)acetamid (1'i) hergestellt. 2-(4-Fluorbenzoyloxy)acetamid (1'c) wird aus Wasser umkristallisiert.

2-(3-Nitrobenzoyloxy)acetamid (1'g) und 2-(4-Nitrobenzoyloxy)acetamid (1'h) werden vor dem Umkristallisieren aus Dioxan bzw. Ethanol getrocknet. Zur Darstellung von 2-(4-Brombenzoyloxy)acetamid (1'e) erzeugt man das Natriumsalz der 4-Brombenzoesäure in

Tab. 2. Darstellung und Eigenschaften der 2-(Benzoyloxy)acetamide 1'

Nr.	Ausb.	Schmp. (°C)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (D ₂ O/DMSO) δ	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
1'a	76 g (79%)	151	3410, 3320, 3210 (NH); 3060–2950 (CH), 1715 (C=O); 1685, 1620 (Amid I + II); 1610 (aromat. C=C)	2.40 (s, 3H, CH ₃); 4.70 (s, 2H, CH ₂); 6–7 (s, 2H, NH ₂); AB (δ _A = 7.30, δ _B = 7.9, J = 8 Hz, 4H)	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃ (193.2)	Ber. 62.17 5.74 7.25 Gef. 62.36 5.85 7.15
1'b	63 g (70%)	120 (120–121 Lit. ¹³⁾)				
1'c	81 g (82%)	128	3410, 3320, 3210 (NH); 1715 (C=O); 1685, 1630 (Amid I + II); 1605 (aromat. C=C)	4.70 (s, 2H, CH ₂); 7.30 (t, J = 9 Hz, arom. H); 7.6 (s, 2H, NH ₂); 8.10 (dd, J ₁ = 9, J ₂ = 9 Hz, 2H, arom. H)	C ₉ H ₉ FNO ₃ (197.2)	Ber. 54.83 4.09 7.10 Gef. 55.12 3.94 7.18
1'd	81 g (76%)	144 (143–144 Lit. ¹¹⁾)	3450, 3320, 3200 (NH); 1730 (C=O); 1675, 1610 (Amid I + II); 1590 (aromat. C=C)	4.80 (s, 2H, CH ₂); 7.40 (s, 2H, NH ₂); AB (δ _A = 7.60, δ _B = 8.10, J = 8 Hz, 4H)	C ₉ H ₉ ClNO ₃ (213.6)	Ber. 50.60 3.77 6.56 Gef. 50.60 3.61 6.67
1'e	102 g (79%)	145–147	3440, 3320, 3200 (NH); 3100–2960 (CH); 1735 (C=O); 1680, 1610 (Amid I + II); 1590 (aromat. C=C)	4.70 (s, 2H, CH ₂); 7.2–7.8 (2 x s, 2H, NH ₂); 7.85 (AB, J = 9 Hz)	C ₉ H ₉ BrNO ₃ (258.1)	Ber. 41.89 3.12 5.43 Gef. 41.78 3.32 5.40
1'f	80 g (75%)	121	3440, 3320, 3180 (NH); 3080–2940 (CH); 1730 (C=O); 1690–1600 (Amid)	4.70 (s, 2H, CH ₂); 7.4–7.6 (m, 2H, NH ₂); 7.6–8.0 (m, 4H, arom. H)	C ₉ H ₉ ClNO ₃ (213.6)	Ber. 50.60 3.77 6.56 Gef. 50.57 3.98 6.36
1'g	72 g (64%)	169	3480, 3350, 3160 (NH), 3080–2940 (CH); 1740 (C=O); 1680, 1600 (Amid I + II); 1525 (Ar-NO ₂)	4.75 (s, 2H, CH ₂); 7.3–7.6 (2 x s, 2H, NH ₂); 7.80 (t, J = 9 Hz, 1H, arom. 5-H); 8.40 (m, 2H, arom. 4,6-H), 8.65 (m, 1H, arom. 2-H)	C ₉ H ₈ N ₂ O ₅ (224.2)	Ber. 48.22 3.60 12.50 Gef. 47.96 3.59 12.47
1'h	95 g (85%)	171 (171 Lit. ¹⁴⁾)				
1'i	91 g (85%)	119–121	3400–2950 (NH, CH); 1720 (C=O); 1695–1620 (Amid); 1595 (aromat. C=C)	4.80 (s, 2H, CH ₂); 7.2–7.8 (m, 2H, NH ₂); 7.4 (m, 3H, arom. 3,4,5-H); 8.0 (m, 1H, arom. 6-H)	C ₉ H ₉ ClNO ₃ (213.6)	Ber. 50.60 3.77 6.56 Gef. 50.42 3.78 6.62

Tab. 3. Darstellung und Eigenschaften der (Benzoyloxy)essigsäuren 1

Nr.	Meth./ Dauer	Ausb.	Schmp. (°C)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR ([D ₆]DMSO) δ	Summen- formel (Molmasse)	Analise C H N
1a	A/7 min	45 g (89%)	124 (Lit. ¹³) 125.5–127°C)				
1b	A/3,5 min	45 g (90%)	111 (Lit. ¹³) 110–112°C)				
1c	A/5 min	35 g (70%)	102	3300–2500 (OH); 1730 (C=O); 1605 (aromat. C=C)	4,85 (s, 2H, CH ₂); 7,85 (t, J = 9 Hz, 2H, aromat. 3,5-H); 8,1 (d,d, J = 9 Hz, aromat. 2,6-H); offset (s, 1H, OH)	C ₉ H ₇ FO ₄ (198,15)	Ber. 54,55 3,56 Gef. 54,68 3,49
1d	B/5 min	42 g (84%)	125 (Lit. ¹¹) 128–129°C)				
1e	B/5,5 min	41 g (82%)	135	3200–2500 (OH); 1710 (C=O); 1585 (aromat. C=C)	4,85 (s, 2H, CH ₂); 7,85 (AB, J = 9 Hz, 4H, aromat. H); offset (s, 1H, OH)	C ₉ H ₇ BrO ₄ (259,1)	Ber. 41,73 2,72 Gef. 41,95 2,90
1f	B/5 min	37 g (74%)	112	3500–2500 (OH); 1740, 1720 (C=O); 1600 (aromat. C=C)	4,90 (s, 2H, CH ₂); 7,4–8,0 (m, 4H, aromat. H); offset (s, 1H, OH)	C ₉ H ₇ ClO ₄ (214,6)	Ber. 50,37 3,29 Gef. 50,25 3,45
1g	B/6 min	39 g (78%)	117–119	3500–2600 (OH); 1730, 1720 (C=O), 1610 (aromat. C=C), 1525 (Ar–NO ₂)	4,95 (s, 2H, CH ₂); 7,85 (t, J = 8 Hz, 1H, aromat. 5-H); 8,35 (d,d, J ₁ = 8, J ₂ = 2 Hz, aromat. 4,6-H); 8,60 (t, J = 2 Hz, 1H, aromat. 2-H); offset (s, 1H, OH)	C ₉ H ₇ NO ₆ (225,2)	Ber. 48,01 3,13 6,22 Gef. 48,16 2,97 6,42
1h	B/5 min	38 g (76%)	146 (Lit. ¹⁶) 146–147°C)				
1i	C/7 min	33 g (66%)	87	3300–2500 (OH); 1750–1730 (C=O); 1595 (aromat. C=C)	4,85 (s, 2H, CH ₂); 7,5 (m, 3H, aromat. 3,4,5-H); 7,9 (m, 1H, aromat. 6-H); offset (s, 1H, OH)	C ₉ H ₇ ClO ₄ (214,6)	Ber. 50,37 3,29 Gef. 50,61 3,44

situ durch Zutropfen einer Lösung der Säure in DMF zur ber. Menge Natriumhydrid unter Eiskühlung. Nach Zugabe von 2-Chloracetamid wird 15 h auf 60–65°C erwärmt und anschließend wie üblich aufgearbeitet.

Darstellung der (Benzoyloxy)essigsäuren 1: 50 g Amid **1'** werden bei genau 75°C möglichst schnell in 500 ml Salzsäurelösung (Methode A: 25proz. wäßrige Salzsäure; Methode B: Mischung aus 360 ml konz. Salzsäure und 140 ml Dioxan; Methode C: 360 ml konz. Salzsäure + 70 ml Wasser + 70 ml Dioxan) eingebracht, und 3,5–7 min wird gerührt. Danach kühlt man über 3 h mit Eis auf 0–3°C ab, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet über Nacht im Exsikkator über Calciumchlorid. Danach wird aus Toluol/Benzin oder Benzol/Benzin umkristallisiert. Auf diese Weise können (4-Methylbenzoyloxy)essigsäure (**1a**), (Benzoyloxy)essigsäure (**1b**), (4-Fluorbenzoyloxy)essigsäure (**1c**) (mit möglichst wenig Eiswasser säurefrei waschen), (4-Chlorbenzoyloxy)essigsäure (**1d**), (4-Brombenzoyloxy)essigsäure (**1e**), (3-Chlorbenzoyloxy)essigsäure (**1f**), (3-Nitrobenzoyloxy)essigsäure (**1g**), (4-Nitrobenzoyloxy)essigsäure (**1h**) sowie (2-Chlorbenzoyloxy)essigsäure (**1i**) hergestellt werden (s. Tab. 3).

Elektrolysen der O-benzoylierten α -Hydroxycarbonsäuren wurden in einer Apparatur der Fa. Quickfit (Gefäß FV 500, Deckel MAF 1/75) durchgeführt. Als Elektroden wurden zwei durch Polyesterschnur gegeneinander isolierte Graphitrohre (geometrische Oberfläche ca. 100 cm²) ineinandergesteckt; gerührt wurde mittels Magnetrührer, gekühlt mit Trockeneis/Aceton auf –20°C Innentemperatur. Die Kabeldurchführungen waren gasdicht ausgeführt; die Apparatur wurde mit einem Trockenrohr versehen. Elektrolysiert wurden jeweils 0.10 mol Säure in 300 ml über Magnesium absolutiertem Methanol bei einer konstanten Stromstärke von 2A. Als Spannungsversorgungsgerät diente das DC Power Supply 6274B der Fa. Hewlett Packard. Zur Erreichung einer ausreichenden Leitfähigkeit setzte man 0.01 mol (1.0 g, 1.4 ml) absol. Triethylamin zu. Die Klemmenspannung betrug unter diesen Bedingungen 12–22 V. Alle 15 min wurde 1 ml Elektrolyt entnommen und gegen 0.1 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol mittels Titriprozessor 636 der Fa. Methrohm titriert. Im Bereich der linearen Abnahme der Carbonsäuren **1** wurde die Elektrolyse nach möglichst hohem Umsatz unterbrochen, das Lösungsmittel in der Kälte im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand sofort ¹H-NMR-spektroskopisch (90 MHz) vermessen. Zur quantitativen Auswertung wurden die Höhe der Methoxysignale der Verbindungen **2** und **3** gemessen. Der Meßfehler lag bei < 1%, wie Kontrollen durch Einwaage der reinen Verbindungen **2** und **3** ergaben. Die Elektrolysen wurden so oft wiederholt (2–5mal), bis sich reproduzierbare Verhältnisse **2**:**3** ergaben (s. Tab. 1). Zum Nachweis von Kohlendioxid und Formaldehyd (**4**)⁴ wurden zuvor jeweils 10 ml Elektrolyt entnommen. Die Produkte **2**, **3** und **5** wurden mittels Gaschromatographie und ¹H-NMR-Spektroskopie durch Vergleich mit auf anderem Wege hergestelltem Material identifiziert. Nach Entfernen der Restsäure durch Natriumhydrogencarbonatlösung konnten die Produkte *Benzoessäure-methoxymethylester* (**2b**), *Benzoessäure-methylester* (**3b**) durch fraktionierte Destillation und die Produkte *4-Methylbenzoessäure-methoxymethylester* (**2a**), *4-Fluorbenzoessäure-methoxymethylester* (**2c**), *4-Chlorbenzoessäure-methoxymethylester* (**2d**), *3-Chlorbenzoessäure-methoxymethylester* (**2f**) sowie *4-Methylbenzoessäure-methylester* (**3a**), *4-Fluorbenzoessäure-methylester* (**3c**), *4-Chlorbenzoessäure-methylester* (**3d**), *3-Chlorbenzoessäure-methylester* (**3f**) durch präparative Gaschromatographie isoliert werden. Sie wurden anhand ihrer Siede- bzw. Schmelzpunkte, IR- und ¹H-NMR-Spektren und Gaschromatographie als identisch mit den Vergleichssubstanzen identifiziert. Von den bisher nicht beschriebenen Substanzen wurden Elementaranalysen angefertigt. Die Elektrolyseprodukte *4-Brombenzoessäure-methoxymethylester* (**2e**), *3-Nitrobenzoessäure-methoxymethylester* (**2g**), *4-Nitrobenzoessäure-methoxymethylester* (**2h**), *2-Chlorbenzoessäure-methoxymethylester* (**2i**) sowie *4-Brombenzoessäure-*

methylester (**3e**), *3-Nitrobenzoesäure-methylester* (**3g**), *4-Nitrobenzoesäure-methylester* (**3h**) und *2-Chlorbenzoesäure-methylester* (**3i**) wurden durch $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ und *Gaschromatographie* identifiziert.

Die Anteile der Verbindungen **5a–i** wurden durch *Gaschromatographie* bestimmt. Die Produkte wurden durch Vergleich der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ und der *Gaschromatogramme* mit den authentischen Proben identifiziert (Tab. 4).

Die *Elektrolysen* von (*Benzoyloxy*)essigsäure (**1b**) an *Platinblechelektroden* wurden unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Neben *Acylal 2b*, den *Estern 3b* und **5b** entsteht dabei das *Kolbe-Dimere 6*, das unter diesen Bedingungen an der *Anode* auskristallisiert und so leicht isoliert und identifiziert werden kann. Schmp. 71°C (Lit.¹⁸ 71°C).

Die höchste Ausbeute mit etwa 30% (laut *Gaschromatogramm*), bezogen auf den Umsatz, ergibt sich bei einer *Stromdichte* von ca. 0.1 A/cm^2 .

Tab. 4. *Elektrolyseprodukte*

Einge- setzte Säure 1	Tren- nungs- methode ^{a)}	Produkt 5	Isoliertes Produkt 3	Isoliertes Produkt 2		
				Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	
1a	PGC	5a/7%	3a Schmp. 33°C (Lit. ¹⁸ 33°C)	2a $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (180.2)	Ber. 66.65 Gef. 66.50	6.71 6.84
1b	Dest.	5b/4%	3b Sdp. $72^\circ\text{C}/$ 7 Torr (Lit. ¹⁸ 256°C)	2b Sdp. $103^\circ\text{C}/$ 7 Torr (Lit. ¹⁷ 238°C)		
1c	PGC	5c/4%	3c	2c $\text{C}_9\text{H}_9\text{FO}_3$ (148.2)	Ber. 58.70 Gef. 58.71	4.93 5.11
1d	PGC	5d/6%	3d	2d $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_3$ (200.6)	Ber. 53.88 Gef. 53.95	4.52 4.61
1e		5e/<2%				
1f	PGC	5f/8%	3f	2f $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_3$ (200.6)	Ber. 53.88 Gef. 53.95	4.52 4.61
1g		5g/<1%				
1h		5h/<1%				
1i		5i/8%				

PGC = präparative *Gaschromatographie*.

Darstellung der Vergleichssubstanzen

Acylale 2. Allgemeine Arbeitsvorschrift (vgl. Lit.¹⁹): Die Lösung von 0.10 mol *Natriumsalz* der entsprechenden *Benzoessäure* in 100 ml *Hexamethylphosphorsäuretriamid* (HMPT) wird mit 0.10 mol (ca. 20 ml) (*Chlormethyl*)methylether-Lösung (hergestellt nach Lit.²⁰) versetzt und 4 h bei Raumtemp. unter *Feuchtigkeitsausschluß* gerührt. Danach gießt man in 300 ml *Wasser*, extrahiert sofort mit *Ether*, wäscht die vereinigten *Etherphasen* mit *Hydrogencarbonatlösung* und *Wasser* und trocknet über *Natriumsulfat*. Nach Entfernen des *Lösungsmittels* wird das *Produkt* destilliert. Auf diese Weise konnten **2a, b, e, f, g, h** und **i** hergestellt werden (s. Tab. 5).

Tab. 5. Darstellung und Eigenschaften der Acylale 2

Nr.	Ausb. ^{a)}	Schmp./Sdp.	IR (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H N
2a	11,3 g (63%)	-/131–133°C/ 12 Torr	(kapillar): 3100–2900 (CH); 2835 (OCH ₃); 1725 (C=O); 1615 (aromat. C=C)	2,35 (s, 3H, CH ₃ -Ar); 3,50 (s, 3H, OCH ₃); 5,45 (s, 2H, CH ₂); AB (δ _A = 7,2, δ _B = 7,95, J = 8 Hz, 4H)	C ₁₀ H ₁₂ O ₃ (180,2)	Ber. 66,65 Gef. 66,64	6,71 6,64
2b	14,3 g (86%)	-/104°C/8 Torr (Lit. ¹⁷⁾ Sdp. 238°C)					
2c	12 g (65%)	-/86°C/3 Torr	(kapillar): 3120–2900 (CH); 2840 (OCH ₃); 1730 (C=O); 1610 (aromat. C=C)	3,55 (s, 3H, OCH ₃); 5,50 (s, 2H, CH ₂); 7,15 (t, J = 9 Hz, 2H, arom. 3,5-H); 8,1 (m, 2H, arom. 2,6-H)	C ₉ H ₆ FO ₃ (184,2)	Ber. 58,70 Gef. 58,61	4,93 4,48
2d	11 g (55%)	-/67°C/0,02 Torr	(kapillar): 3100–2900 (CH); 2830 (OCH ₃); 1725 (C=O); 1595 (aromat. C=C)	3,55 (s, 3H, OCH ₃); 5,50 (s, 2H, CH ₂); AB (δ _A = 7,4, δ _B = 8,0, J = 8 Hz, 4H)	C ₉ H ₆ ClO ₃ (200,6)	Ber. 53,88 Gef. 53,61	4,52 4,70
2e	15,1 g (62%)	-/118°C/3 Torr	(kapillar): 3100–2900 (CH); 2840 (OCH ₃); 1730 (C=O); 1595 (aromat. C=C)	3,50 (s, 3H, OCH ₃); 5,50 (s, 2H, CH ₂); AB (δ _A = 7,60, δ _B = 7,90, J = 9 Hz, 4H)	C ₉ H ₆ BrO ₃ (245,1)	Ber. 44,11 Gef. 44,37	3,70 3,88
2f	10 g (50%)	-/90°C/1 Torr	(kapillar): 3080–2900 (CH); 2830 (OCH ₃); 1730 (C=O)	3,60 (s, 3H, OCH ₃); 5,50 (s, 2H, CH ₂); 7,45 (m, 2H, arom. 4,5-H); 7,90 (m, 2H, arom. 2,6-H)	C ₉ H ₆ ClO ₃ (200,6)	Ber. 53,88 Gef. 53,68	4,52 4,57
2g	14,6 g (69%)	28°C/102°C/ 0,01 Torr	(CDCl ₃): 3090–2880 (CH); 2830 (OCH ₃); 1735 (C=O); 1620 (aromat. C=C); 1535 (Ar-NO ₂)	3,65 (s, 3H, OCH ₃); 5,55 (s, 2H, CH ₂); 7,70 (t, J = 8 Hz, 1H, arom. 5-H); 8,45 (dd, J ₁ = 8, J ₂ = 2 Hz, 2H, arom. 4,6-H); 8,85 (t, J = 2 Hz, 1H, arom. 2-H)	C ₉ H ₆ NO ₃ (211,2)	Ber. 51,19 Gef. 51,28	4,30 4,32 6,63 6,45
2h	14,5 g (69%)	74–75°C (Benzin) (Lit. ¹⁹⁾ Schmp. 74–75°C)					
2i	12,6 g (63%)	-/56°C/ 0,01 Torr	(kapillar): 3070, 3000, 2960 (CH); 2830 (OCH ₃), 1735 (C=O), 1595 (aromat. C=C)	3,50 (s, 3H, OCH ₃); 5,50 (s, 2H, CH ₂); 7,40 (m, 3H, arom. 3,4,5-H), 7,85 (m, 1H, arom. 6-H)	C ₉ H ₆ ClO ₃ (200,6)	Ber. 53,88 Gef. 54,08	4,52 4,39

^{a)} Die Ausbeuten sind nicht optimiert und beziehen sich auf destillierte Produkte mit einer gaschromatographischen Reinheit von mehr als 98%.

Tab. 6. Darstellung der (Benzoyloxy)essigsäure-methylester 5

Nr.	Ausb. ^{a)}	Schmp./ Sdp.	IR (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (Solvens) δ	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
5a	15.3 g (73.5%)	44°C/ 92°C/ 0.7 Torr	(CDCl ₃): 3030–2960 (CH); 2850 (OCH ₃); 1765, 1725 (C=O); 1610 (aromat. C=C)	(CDCl ₃): 2.40 (s, 3H, 4-CH ₃); 3.75 (s, 3H, OCH ₃); 4.80 (s, 2H, CH ₂); AB ($\delta_A = 7.20$, $\delta_B = 8.00$, $J =$ 8 Hz, 4H) s. Lit. ²¹⁾	C ₁₁ H ₁₂ O ₄ (208.2)	Ber. 63.45 5.81 Gef. 63.36 5.87
5b	17.5 g (90%)	-94–5°C/ 0.4 Torr (Lit. ²¹⁾ Sdp. 120°C/5 Torr	(kapillar): 3130–2920 (CH); 2860 (OCH ₃); 1770, 1730 (C=O); 1605 (aromat. C=C)	(CDCl ₃): 3.80 (s, 3H, OCH ₃); 4.90 (s, 2H, CH ₂); 7.15 (t, $J = 8$ Hz, 2H, aromat. 2,6-H); 8.15 (dd, $J_{1,2} =$ 8 Hz, aromat. 3,5-H)	C ₁₀ H ₈ FO ₄ (212.2)	Ber. 56.61 4.28 Gef. 56.68 4.37
5d	21 g (92%)	43°C/94°C/ 0.001 Torr	(CDCl ₃): 3180–2960 (CH); 2860 (OCH ₃); 1765, 1735 (C=O); 1600 (aromat. C=C)	(CDCl ₃): 3.80 (s, 3H, OCH ₃); 4.90 (s, 2H, CH ₂) AB ($\delta_A = 7.40$, $\delta_B = 8.00$, $J = 8$ Hz, 4H)	C ₁₀ H ₈ ClO ₄ (228.6)	Ber. 52.53 3.97 Gef. 52.58 3.96
5e	19.5 g (71%)	52°C/103°C/ 0.1 Torr	(KBr): 3100–2960 (CH); 2850 (OCH ₃); 1765, 1725 (C=O); 1590 (aromat. C=C)	(CDCl ₃): 3.80 (s, 3H, OCH ₃); 4.90 (s, 2H, CH ₂); AB ($\delta_A = 7.60$, $\delta_B = 7.95$, $J = 9$ Hz, 4H)	C ₁₀ H ₈ BrO ₄ (273.1)	Ber. 43.98 3.32 Gef. 44.25 3.41
5f	18.4 g (80%)	-98°C/ 0.01 Torr	(kapillar): 3080–2960 (CH); 2850 (OCH ₃); 1765, 1735 (C=O)	(CDCl ₃): 3.80 (s, 3H, OCH ₃); 4.90 (s, 2H, CH ₂); 7.4 (m, 2H, aromat. 4,5-H); 8.0 (m, 2H, aromat. 2,6-H)	C ₁₀ H ₈ ClO ₄ (228.6)	Ber. 52.53 3.97 Gef. 52.48 4.16
5g	18.5 g (77%)	78°C/127°C/ 0.03 Torr	(CDCl ₃): 3150–2950 (CH); 2840 (OCH ₃); 1760, 1730 (C=O); 1615 (aromat. C=C); 1530 (Ar-NO ₂)	(CDCl ₃): 3.85 (s, 3H, OCH ₃); 4.95 (s, 2H, CH); 7.70 (t, $J = 7$ Hz, 1H, aromat. 5-H); 8.45 (m, 2H, aromat. 4,6-H); 8.95 (m, 1H, aromat. 2- H)	C ₁₀ H ₈ NO ₆ (239.15)	Ber. 50.22 3.79 5.86 Gef. 50.15 3.72 5.89
5h	16.3 g (68%)	65–6°C/121°C/ 0.01 Torr	(CDCl ₃): 3120–2950 (CH); 2850 (OCH ₃); 1760, 1735 (C=O); 1605 (aromat. C=C), 1535 (Ar-NO ₂)	([D ₂]Aceton): 3.80 (s, 3H, OCH ₃); 5.00 (s, 2H, CH ₂); 8.40 (s, 4H, aromat. H)	C ₁₀ H ₈ NO ₆ (239.15)	Ber. 50.22 3.79 5.86 Gef. 50.42 3.95 5.75
5i	14.2 g (62%)	-86°C/ 0.1 Torr	(kapillar): 3070, 3000, 2950 (CH); 2845 (OCH ₃), 1760, 1740 (C=O); 1590 (aromat. C=C)	(CDCl ₃): 3.75 (s, 3H, OCH ₃); 4.85 (s, 2H, CH ₂); 7.25 (m, 1H, aromat. 5-H); 7.40 (m, 2H, aromat. 3,4-H); 7.90 (m, 1H, aromat. 6-H)	C ₁₀ H ₈ ClO ₄ (228.6)	Ber. 52.53 3.97 Gef. 52.39 3.89

^{a)} Die Ausbeuten sind nicht optimiert und beziehen sich auf destillierte Produkte mit einer gaschromatographischen Reinheit von mehr als 98%.

Die *Benzoessäure-methylester* **3** wurden aus den entsprechenden Benzoessäuren durch Veresterung mit Methanol hergestellt und zeigten die in Lit.¹⁸⁾ beschriebenen Eigenschaften.

Methylester 5 der eingesetzten Carbonsäuren 1 wurden analog zur Vorschrift in Lit.^{3,5)} in 0.1 molaren Ansätzen aus den Benzoessäuren und Bromessigsäure-methylester hergestellt (s. Tab. 6). Es wurden erhalten: (*4-Methylbenzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5a**), (*Benzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5b**), (*4-Fluorbenzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5c**), (*4-Chlorbenzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5d**), (*4-Brombenzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5e**), (*3-Chlorbenzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5f**), (*3-Nitrobenzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5g**), (*4-Nitrobenzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5h**) und (*2-Chlorbenzoyloxy*)essigsäure-methylester (**5i**).

- ¹⁾ H. G. Thomas, J. Gabriel, J. Fleischhauer und G. Raabe, *Chem. Ber.* **116**, 375 (1983).
- ²⁾ C. A. Grob und P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 1 (1967).
- ³⁾ L. Ebersson und K. Nyberg, *Tetrahedron* **32**, 2185 (1976).
- ⁴⁾ E. C. Horning und M. G. Horning, *J. Org. Chem.* **11**, 95 (1964).
- ⁵⁾ ^{5a)} O. Exner in N. B. Chapman und J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationship*, Bd. 1, Plenum Press, New York 1972. — ^{5b)} L. P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, S. 352, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- ⁶⁾ H. G. Thomas und E. Katzer, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 887.
- ⁷⁾ H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- ⁸⁾ L. Ebersson und K. Nyberg, *Adv. Phys. Org. Chem.* **12**, 1 (1976).
- ⁹⁾ N. Bodor, J. J. Kaminski, S. D. Worley und St. H. Gerson, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 758 (1980).
- ¹⁰⁾ C. A. Grob, *Angew. Chem.* **81**, 543 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 535 (1969).
- ¹¹⁾ C. Concilio und A. Bongini, *Ann. Chim. (Rome)* **56**, 417 (1966).
- ¹²⁾ C. Concilio und A. Bongini, *Ann. Chim. (Rome)* **57**, 1352 (1967).
- ¹³⁾ Riedel-de Haën, D. R. P. 555931 (1930) [*Chem. Abstr.* **26**, P5970 (1932)].
- ¹⁴⁾ A. Einhorn und R. Seuffert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 2995 (1910).
- ¹⁵⁾ D. J. Ringshaw und H. J. Smith, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1559.
- ¹⁶⁾ G. W. Stacy, R. A. Mikulec, R. Bresson und L. D. Starr, *J. Org. Chem.* **24**, 1099 (1959).
- ¹⁷⁾ F. Walker, *Plast. Prod.* **9**, 187 (1933).
- ¹⁸⁾ ^{18a)} R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Ed., CRP Press, Florida 1980. — ^{18b)} *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Bd. 9, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- ¹⁹⁾ C. G. Kruse, E. K. Poels, F. L. Jonkers und A. van der Gen, *J. Org. Chem.* **43**, 3548 (1978).
- ²⁰⁾ J. S. Amato, S. Karady, M. Sletzing und L. M. Weinstock, *Synthesis* **1979**, 970.
- ²¹⁾ E. K. Euranto, *Suom. Kemistil. B* **43**, 324 (1970).

[229/84]