

## Untersuchung der Thermolysereaktion von Malonsäuremonoarylestern

Zur Chemie der *Meldrumsäure*, 5. Mitt.<sup>1</sup>

Von

**Georg Uray, Hans Junek und Erich Ziegler**

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

Mit 2 Abbildungen

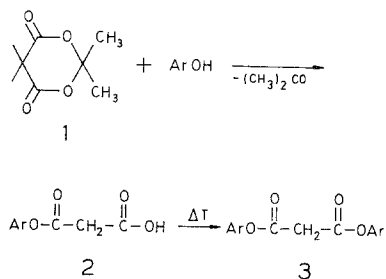
(Eingegangen am 27. September 1976)

*Investigations on the Thermolysis of Malonic Acid Monoaryl Esters. Contributions to the Chemistry of Meldrum's Acid, V.*

Thermolysis of malonic acid monoaryl esters gives rise to the formation of a steady-state equilibrium with diaryl malonates and free malonic acid, the latter being decarboxylated to form acetic acid. The yields of diaryl malonates are lowered by a concurrent reaction, namely the decarboxylation of the monoesters, giving aryl acetates and CO<sub>2</sub>.

### Einleitung

Kürzlich haben *Junek, Ziegler, Herzog* und *Kroboth*<sup>1</sup> zeigen können, daß Malonsäuremonoarylester (**2**), die ihrerseits in Ausbeuten bis zu 97% aus Phenol und *Meldrumsäure* (**1**) zugänglich sind, beim Erhitzen auf etwa 170° schon in wenigen Minuten unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und Essigsäure in Malonsäure-bis-arylester (**3**) übergeführt werden können.



Eine von *Tritthart*<sup>2</sup> durchgeführte gaschromatographische Untersuchung der bei der Zersetzung im Einspritzblock (250°) entstehenden

Spaltungsprodukte von **2** zeigt, daß sich jedoch außer Essigsäure und  $\text{CO}_2$  eine beträchtliche Menge an Essigsäurephenylester (*EPE*, s. Tab. 1) und Phenol bildet. Da auch der Zusatz von Phenol bei der Thermolyse der Monoester zu keiner Erhöhung der Ausbeute an Bisester führt, war es von Interesse, den Thermolyseverlauf genauer zu studieren. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie den gesamten Reaktionsablauf unter Standardbedingungen in Abhängigkeit von der Zeit zu verfolgen.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden bei  $132^\circ\text{C}$  in zugeschmolzenen Probenröhrchen durchgeführt; Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben: Nitrobenzol- $d_5$ ; aufgenommen auf einem Varian A 60 A-Gerät. Die ausgezeichnete Trennung der Signale ermöglichte es, die Bildung sämtlicher Reaktionsprodukte (außer  $\text{CO}_2$ ) gleichzeitig zu verfolgen. Zur Identifizierung der einzelnen Peaks (im Aliphatenbereich durchwegs Singulets) wurde die vermutete Substanz zum Reaktionsgemisch gegeben, und die Verstärkung des entsprechenden Signals beobachtet. Die Summe der einzelnen Integrale entsprach stets etwa der Menge an Ausgangsprodukten; daher konnten weitere Nebenreaktionen praktisch ausgeschlossen werden. Die Vermessung sehr kleiner Signale erfolgte nach ihrer Höhe.

Tabelle 1. *Abkürzungen der untersuchten Verbindungen<sup>1</sup> sowie chemische Verschiebung der Aromaten\* — bzw.  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$ -Signale in Nitrobenzol- $d_5$  ( $\delta$ , in ppm)*

2,6-Diisopropylphenol	<i>DPH</i>	6,80 (m)
Phenol	<i>PH</i>	6,75 (m)
Malonsäure-bis-2,6-diisopropylphenylester	<i>BDE</i>	4,10
Malonsäure-phenyl-2,6-diisopropylphenylester**	<i>BPDE</i>	3,97
Malonsäure-bis-phenylester	<i>MBPE</i>	3,90
Malonsäure-mono-2,6-diisopropylphenylester	<i>MDE</i>	3,77
Malonsäure-mono-phenylester	<i>MPE</i>	3,67
Malonsäure	<i>MS</i>	3,45
Essigsäure-2,6-diisopropylphenylester	<i>EDE</i>	2,22
Essigsäure-phenylester	<i>EPE</i>	2,11
Essigsäure	<i>ES</i>	1,90

\* Die Aromatensignale aller Ester sind gegenüber denen der freien Phenole nach tieferem Feld ( $> 7,0$  ppm) verschoben.

\*\* Dieser Ester wurde nur im Gemisch mit *BDE* und *MBPE* gewonnen.

### Ergebnisse

#### 1. Thermolyse von *MPE* und *MDE*

Abb. 1 zeigt die prozentuelle Produktverteilung, wie sie bei der Thermolyse einer  $0,25M$ -Lösung von *MPE* in Nitrobenzol entsteht.

Dabei ist deutlich die Bildung von *MS* als Zwischenprodukt neben zunehmenden Anteilen an Bisester *MBPE*, sowie *EPE* und *ES* zu erkennen. Freies Phenol (analog der Zersetzung im Gaschromatographen<sup>2</sup> bei 250°) konnte dagegen nur in geringen Mengen (< 2%) nachgewiesen werden.

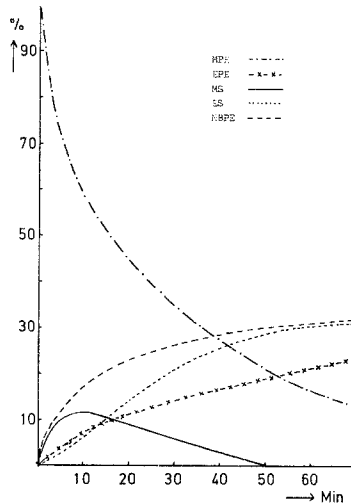


Abb. 1. Proz. Produktverteilung in Abhängigkeit von der Zeit bei der Thermolyse von *MPE* in Nitrobenzol (132 °C;  $c_0 = 0,25$  mol/l)

Die Verhältnisse bei der Zersetzung von *MDE* sind denen in Abb. 1 sehr ähnlich, die 1. Halbwertszeit für das Verschwinden der Ausgangssubstanz beträgt jedoch 43 Min. (für *MPE* 16 Min.). Die Produktverteilung ist dabei etwas zugunsten des *EDE* verschoben (*EPE* : *EDE* = 9,5 : 13%).

Eine logarithmische Auftragung des Verbrauchs von *MDE* und *MPE* zeigt nach einer gewissen steileren Anfangsphase eine lineare Abnahme gemäß einem Zerfall 1. Ordnung (Abb. 2).

Da auch eine Änderung der Anfangskonzentration im Bereich zwischen 0,5 und 0,15 mol/l keinen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, sind zur weiteren Untersuchung generell 0,25*M*-Lösungen verwendet worden. Die Umsetzung des Monoesters *MDE* verläuft auch in der Schmelze und in Bromform mit sehr ähnlicher Geschwindigkeit, die 1. Halbwertszeit wurde in dieser Reihenfolge mit 38 und 50 Min. (gegenüber 43 Min. in Nitrobenzol) gefunden. Somit ist die Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion sehr gering.

### 2. Einfluß der Reaktionsprodukte

a) Zusatz von Eisessig oder *EPE* zu *MPE* hat keinen Einfluß auf den Reaktionsablauf.

b) Zusatz von *MS* verzögert die Bisesterbildung, aus *MS* entsteht quantitativ *ES*. Die Halbwertszeit der Decarboxylierung von *MS* allein beträgt unter gleichen Bedingungen etwa 9 Min. (die geringe Löslichkeit letzterer verhindert eine genaue Bestimmung).

c) *MBPE* und *BDE* sind unter den Reaktionsbedingungen thermostabil, Zusatz von *MS* bewirkt die Bildung von wenig Monoester sowie deutlich später die Bildung von Essigsäure-arylester.

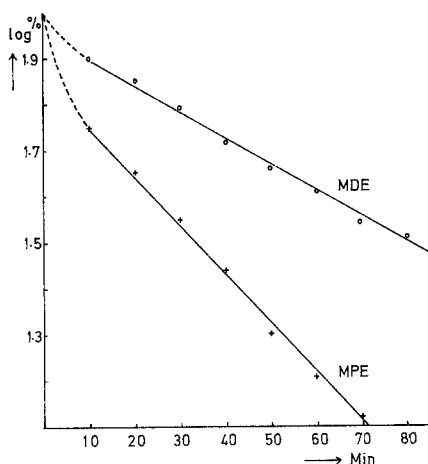
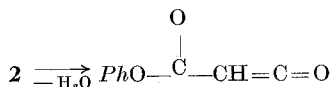


Abb. 2. Logarithmische Auftragung der proz. Abnahme von *MPE* und *MDE* gegen  $t$  (132 °C in Nitrobenzol,  $c_0 = 0,25$  mol/l)

Daneben entsteht (durch Decarboxylierung von *MS*) *ES*. Unter Zusatz von genügend Malonsäure können die Bisester völlig abgebaut werden. Es entsteht aber außerdem wesentlich mehr Phenol als bei der Thermolyse der Monoester (etwa 20%). Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie die Bisesterbildung.

### 3. Kreuzversuche

Es ist denkbar, daß die Bisesterbildung unter Wasserabspaltung über einen Ketensäureester<sup>3</sup> erfolgt:



In diesem Falle sollte das entstehende  $H_2O$  ein weiteres Molekül Monoester zu Malonsäure und Phenol hydrolysieren, worauf der Ketensäureester — möglicherweise über ein reines oder gemischtes Anhydrid — mit Phenol zum Bisester reagieren könnte.

Jedenfalls sollte ein zugesetztes „fremdes“ Phenol infolge der höheren Konzentration bevorzugt eingebaut werden. Einige Versuche zu dieser Hypothese ergaben folgendes:

a) Zusatz von  $H_2O$  zum Monoester verhindert die Bisesterbildung völlig, es entsteht dafür *MS* bzw. *ES* und Phenol. Die Essigesterbildung wird dagegen kaum gestört. Die Halbwertszeit für das Verschwinden von *MDE* (mit  $H_2O$  1 : 1) beträgt etwa 30 Min. Exakte Werte können wegen der geringen Mischbarkeit von  $H_2O$  mit Nitrobenzol nicht bestimmt werden. Die Hydrolyse erfolgt jedenfalls etwas rascher als die wasserfreie Thermolyse.

b) Zusatz des gleich substituierten Phenols (1 : 1) zum Monoester beschleunigt die Reaktion nicht und hat auch keinen Einfluß auf die Ausbeute an Bisester.

c) Zusatz eines anders substituierten Phenols (1 : 1) bewirkt primär eine Gleichgewichtseinstellung am Monoester. Es läßt sich zeigen, daß sowohl bei Hinzufügen von Phenol zu *MDE* als auch von 2,6-Diisopropylphenol zu *MPE* die gleiche Einstellung erreicht wird. Sie kann durch einen Überschuß in die entsprechende Richtung verschoben werden. Von den drei möglichen Biseestern entsteht bevorzugt der gemischte (Tab. 2).

d) Zusatz eines anders substituierten Monoesters führt ebenfalls zur bevorzugten Bildung des Mischesters (Tab. 2).

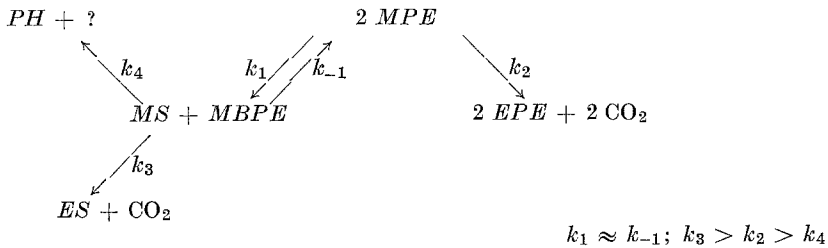
Tabelle 2. *Relative Substituentenverteilung, wie sie nach 50 Min. bei 132° bei der Thermolyse von MDE und MPE in Gegenwart äquimolarer Mengen unterschiedlich substituierten Phenols bzw. Monoestern gefunden wurde. (0,25 mol/l, in Nitrobenzol)*

Erhaltene Ester	Ausgangsester + Zusatz		
	<i>MDE</i> + <i>PH</i>	<i>MPE</i> + <i>DPH</i>	<i>MDE</i> + <i>MPE</i>
<i>MDE</i> : <i>MPE</i>	1 : 0,4	1 : 0,4	1 : 0,8
<i>BDE</i> : <i>BPDE</i> : <i>MBPE</i>	0,7 : 1 : 0,1	0,5 : 1 : 0,1	0,3 : 1 : 0,7
<i>EDE</i> : <i>EPE</i>	1 : 0,6	0,8 : 1	1 : 1

### Diskussion

Mit den angeführten experimentellen Befunden läßt sich das nachstehend formulierte Reaktionsschema in Einklang bringen:

## Reaktionsschema



Aus Malonsäuremonoaryleestern entstehen bei der Thermolyse über ein Fließgleichgewicht nach einem komplexen Reaktionsmechanismus Malonsäure-bis-arylester sowie Essigsäure und  $CO_2$  als Endprodukte. Die präparative Bedeutung der Bisesterbildung ist somit nur dem Umstand zu verdanken, daß die intermediär gebildete Malonsäure  $CO_2$  abspaltet, wodurch die Rückreaktion unterbunden wird. In einer Konkurrenzreaktion wird durch direkte Decarboxylierung des Monoesters Essigsäure-arylester und wiederum  $CO_2$  gebildet.

Der rasche Austausch der Phenylreste am Monoester verhindert einen eindeutigen Nachweis für das intermediäre Auftreten von Ketencarbonsäureestern. Dennoch ist die bevorzugte Bildung des gemischten Bisesters nach Zusatz eines Fremdphenols in Verbindung mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ein deutlicher Beweis für das Auftreten von Zwischenprodukten innerhalb des reversiblen Reaktions-schrittes  $k_1/k_{-1}$ .

## Literatur

- <sup>1</sup> H. Junek, E. Ziegler, U. Herzog und H. Kroboth, *Synthesis* **1976**, 332.
- <sup>2</sup> J. Tritthart, Dissertation, Universität Graz, 1972.
- <sup>3</sup> E. Ziegler und H. Sterk, *Mh. Chem.* **98**, 1104 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. G. Uray  
 Institut für Organische Chemie  
 Universität Graz  
 Heinrichstraße 28  
 A-8010 Graz  
 Österreich