

Fritz Wiloth und Erich Schindler

Decarboxylierung bei β -Ketosäureamiden

Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff AG, Werk Obernburg/Ufr.

(Eingegangen am 31. Dezember 1966)

Bei der Pyrolyse von *N*-substituierten β -Ketosäureamiden tritt ohne Mitwirkung von Wasser unter CO_2 -Abspaltung Ketonspaltung ein, wobei die Reaktion nach einem Umsatz von etwa 50% scheinbar zum Stillstand kommt.

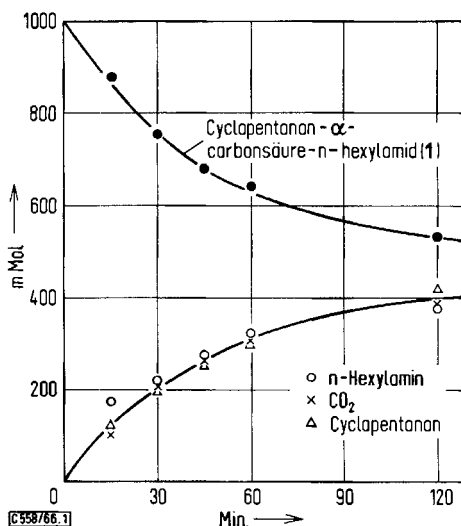
Im Zusammenhang mit Arbeiten über die thermische Schädigung von Nylon 66 untersuchten wir die Thermolyse von Cyclopentanon- α -carbonsäure-*n*-hexylamid (1) als Modellsubstanz und zum Vergleich von linearen Vertretern der β -Ketosäureamide: Acetessigsäure-*n*-hexylamid und 2-*n*-Butyl-acetessigsäure-*n*-hexylamid.

Bei 285°, einer Temperatur, bei der die thermische Zersetzung von Nylon 66 eine nennenswerte Geschwindigkeit erreicht, wurden aus 1 rasch und in großen Mengen CO_2 und Cyclopentanon neben sehr wenig *n*-Hexylamin als flüchtige Zersetzungsprodukte gebildet. Nach den Angaben der Literatur¹⁾ war dieser Befund überraschend, da Ringdimerisierung ohne nennenswerte CO_2 -Abspaltung zu erwarten war. Orientierende Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Zersetzung zeigten, daß die Reaktion den Charakter der β -Ketosäuredecarboxylierung besitzt und unter Bildung der gleichen flüchtigen Produkte zwischen 170 und 180° eine für Messungen günstige Zersetzungsgeschwindigkeit aufweist. Die Reaktion wurde daher bei 176° eingehender untersucht.

Qualitative Analysen der während der Zersetzung nicht flüchtigen Reaktionsprodukte ergaben Cyclopentanon, *n*-Hexylamin, etwas CO_2 und unverändertes Ausgangsmaterial, keine weiteren Produkte in nennenswerter Menge. Durch Überführen aller Ketone in schwefelsaurer Lösung in die Dinitrophenylhydrazone unter Hydrolyse der offenbar vorliegenden Schiffschen Basen des Hexylamins, Trennen der Dinitrophenylhydrazone an einer Kieselgel-Säule und Bestimmung des Hexylamins aus der sauren Mutterlauge nach Alkalisieren und Destillieren war eine quantitative Bestimmung auch der primär nicht flüchtigen Produkte möglich.

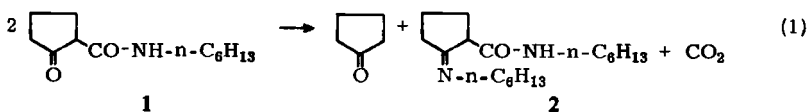
Nach der genannten sauren Hydrolyse der primär nicht flüchtigen Produkte ergab sich für die Zusammensetzung der gesamten Zersetzungsprodukte folgendes Bild: CO_2 , *n*-Hexylamin und Cyclopentanon lagen in äquimolaren Mengen vor, auch nach längerer Reaktionszeit war Ausgangsmaterial noch in wesentlichen Mengen vorhanden.

¹⁾ L. Claisen und K. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 583 (1902).

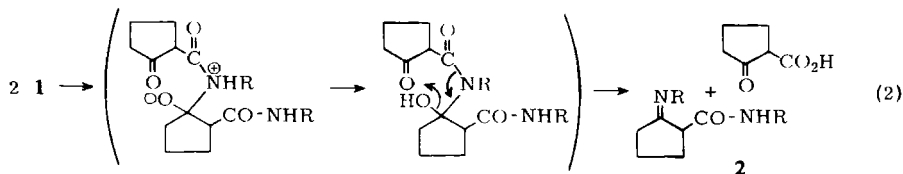


Thermische Zersetzung von Cyclopentanon- α -carbonsäure-n-hexylamid (1) bei 176°

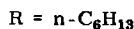
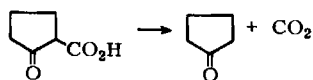
Das Ergebnis einer reaktionskinetischen Meßreihe bei 176° ist in der Abbild. dargestellt. Die Zersetzung klingt scheinbar nach einem Umsatz von etwa 50% ab. Dieses zunächst überraschende Resultat läßt sich damit erklären, daß entsprechend Reaktion (1) aus 2 Molekülen Ausgangsverbindung je ein Molekül CO₂, Cyclopentanon und der Schiffschen Base 2 entsteht. Diese gibt bei der Hydrolyse je 1 Mol Ausgangsprodukt und 1 Mol Hexylamin.



Es ließ sich zeigen, daß 2 unter den Reaktionsbedingungen thermisch stabil ist und keine Umaminierung mit Cyclopentanon zu 1 erleidet. Erhitzt man z. B. 1 im molaren Verhältnis mit Cyclopentylidenamin, so wird die Thermolyse von 1 stark inhibiert. Weder für das Auftreten von freiem Wasser noch von Isocyanaten oder β -Lactonen bzw. ketenartigen Zwischenverbindungen ließen sich Anhaltspunkte gewinnen. Durchführung der Reaktion in der 10fachen Menge Diphenyläther verringerte die CO₂-Bildung nach 60 Min. auf etwa die Hälfte. Die Zersetzung von 1 kann danach nicht eine rein monomolekulare Reaktion sein. Dem Mechanismus könnte folgende Vorstellung gerecht werden, wenn man den ersten Schritt bimolekular formuliert:



R = n-C₆H₁₃



Um zu prüfen, ob die Reaktion eine Eigenheit des Cyclopentanonringes ist oder allgemein bei β -Ketoamiden eintritt, wurden auch die *n*-Hexylamide von Cyclohexanon- α -carbonsäure, Acetessigsäure und 2-*n*-Butyl-acetessigsäure auf CO_2 -Abspaltung untersucht. Alle drei Verbindungen reagierten entsprechend 1. Als zugehörige Ketone wurden Cyclohexanon, Aceton und Methyl-*n*-pentyl-keton nachgewiesen.

Man kann daher annehmen, daß *N*-substituierte β -Ketosäureamide beim Erhitzen allgemein der Ketonspaltung unterliegen.

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchten wir dem Vorstand der Glanzstoff AG, Wuppertal, auch an dieser Stelle unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmpp. sind unkorrigiert.

*Cyclopentanon- α -carbonsäure-*n*-hexylamid (1)*: Darstellung analog Johnson²⁾ aus *Adipinsäure-äthylester-*n*-hexylamid*. Ausb. 56%, Schmp. 32.5°, Sdp._{0.2} 136–137° (Lit.²⁾: Sdp._{0.1} 130°).

*Cyclohexanon- α -carbonsäure-*n*-hexylamid*: Darstellung wie vorstehend aus *Pimelinsäure-äthylester-*n*-hexylamid*. Ausb. 46%, farbloses Öl, Sdp._{0.005} 130–135°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (225.3) Ber. C 69.29 H 10.29 N 6.22 Gef. C 69.14 H 10.39 N 6.10

*Acetessigsäure-*n*-hexylamid*: Analog zu Limpach³⁾ wurden bei 175° 20.20 g (0.2 Mol) *Hexylamin* unter Rühren zu 104.11 g (0.8 Mol) *Acetessigester* getropft, wobei das entstehende Äthanol laufend abdestilliert wurde. Überschüss. Acetessigester wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen. Blättchen, Schmp. 51–52° aus Äther/Petroläther (1 : 1), Sdp._{0.005} 153–158° (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (185.2) Ber. C 64.83 H 10.34 N 7.56 Gef. C 64.59 H 10.40 N 7.50

*2-*n*-Butyl-acetessigsäure-*n*-hexylamid*: Darstellung wie vorstehend bei 185°. Ausb. 61%, Sdp._{0.01} 145–147°; Schmp. 35–36°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (241.4) Ber. C 69.66 H 11.28 N 5.60 Gef. C 69.61 H 11.16 N 5.75

Dinitrophenylhydrazin-Reagens: 4 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in einer Mischung von 20 ccm konz. Schwefelsäure, 30 ccm Wasser und 100 ccm Äthanol.

Dinitrophenylhydrazone (Schmp.) von Cyclopentanon- α -carbonsäure-*n*-hexylamid (1) (141–142°; Lit.²⁾: 148°); Cyclopentanon (142°); Cyclohexanon- α -carbonsäure-*n*-hexylamid (164–166°); Cyclohexanon (144–146°); Acetessigsäure-*n*-hexylamid (110–112°); Aceton (115–117°); *n*-Butyl-acetessigsäure-*n*-hexylamid (165–167°); Methyl-pentyl-keton (67–68°). Die Literaturangaben über die Schmpp. der Dinitrophenylhydrazone der bekannten Ketone stimmen nicht überein (Gehalte von Dinitrophenylhydrazin?). Alle Hydrazone wurden daher bis zur dünnschichtchromatographischen Reinheit umkristallisiert.

²⁾ D. H. Johnson, J. chem. Soc. [London] 1958, 1624.

³⁾ L. Limpach, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 970 (1931).

Arbeitsmethode und Analytik: Alle Zersetzungsreaktionen wurden bei Normaldruck in Glasrohren mit Einwaagen von 250 mg unter Stickstoffspülung durchgeführt. Die Abgase wurden zur Absorption von Aminen zuerst durch $n/10$ HCl, dann zur Absorption von Ketonen durch eine saure Dinitrophenylhydrazinlösung und schließlich zur Absorption von CO_2 durch mehrere Waschflaschen mit Barytwasser geleitet. Nach Versuchsende wurde noch weitere 2 Std. mit Stickstoff gespült.

CO_2 -Bestimmung: Rücktitration von überschüss. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit $n/10$ HCl bis zur Entfärbung von Phenolphthalein.

Das nicht flüchtige Reaktionsprodukt, ein gelbliches Öl, wurde in 10 ccm Äthanol gelöst, mit 12.5 ccm 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagens versetzt und nach 2 Std. mit 70 ccm Wasser verdünnt. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Die mit Dinitrophenylhydrazin verunreinigten Hydrazone wurden in ca. 10 ccm Benzol/Chloroform (1 : 1) auf eine Kieselgelsäule (Woelm II, 35×2 cm) gegeben. Eluieren mit Benzol lieferte in der 1. Fraktion (200 ccm) Cyclopentanon-dinitrophenylhydrazon (im Falle der Zersetzung von **1**). Nachwaschen mit 50 ccm Benzol/Chloroform (1 : 1) zur Umkonditionierung der Säule ergab in zwei Zwischenfraktionen nur geringe Mengen unbestimmter Produkte. Eluieren mit 200 ccm Chloroform lieferte als 4. Fraktion Ausgangsmaterial als Dinitrophenylhydrazon. Die Fraktionen wurden nach Eindampfen jeweils ausgewogen.

Die obigen Filtrate der Hydrazone wurden von Alkohol befreit, erneut filtriert, die wäbr. Phase nach Ausschütteln mit CHCl_3 alkalisiert, das Hexylamin mit Wasserdampf abgetrieben, in $n/10$ HCl aufgefangen und die Salzsäure zurücktitriert.

*Reaktion zwischen Cyclopentanon- α -carbonsäure- n -hexylamid (**1**) und Cyclopentylidenamin ^{*)}:* 0.369 g (1.75 mMol) **1** wurden mit 0.292 g (1.75 mMol) Cyclopentylidenamin 2 Std. auf 176° erhitzt. Gefunden 21.2 mMol CO_2 pro Mol **1**.

[558/66]

^{*)} Nachtrag vom 5. 4. 1967.