

Organische Peroxide, XX¹⁾

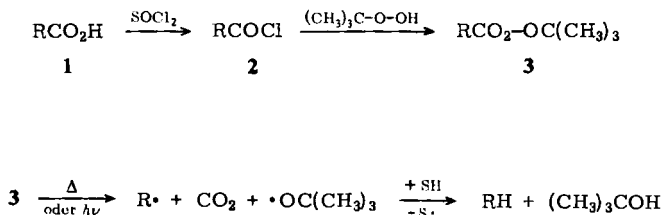
Notiz zur präparativen Decarboxylierung von Carbonsäuren durch Peresterthermolyse

Heinz Langhals und Christoph Rüchardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 9. Dezember 1974

Die Decarboxylierung von Carbonsäuren 1 durch Thermolyse der daraus dargestellten Percarbonsäure-*tert*-butylester 3²⁾ in Cumol³⁾, *p*-Cymol⁴⁾ oder *p*-Diisopropylbenzol⁵⁾ als Solvens (SH) hat sich, vor allem zur Synthese polycyclischer Kohlenwasserstoffe, als Standardverfahren eingebürgert.



Erhebliche Schwierigkeiten bereitete jedoch meist die Isolierung der entstandenen Kohlenwasserstoffe, sie mußte meist durch präparative Gaschromatographie vorgenommen werden. Die Verwendung eines wasserlöslichen Äthers wie Diglyme⁶⁾ bietet zwar die Möglichkeit einer Isolierung der Kohlenwasserstoffe durch Extraktion nach Zusatz von Wasser. Da organische Peroxide aber in Äther besonders stark zu induziertem Zerfall neigen^{2,7)}, scheidet dieses Verfahren als allgemeine Methode aus.

Wir wählten Phenyllessigsäure-äthylester als Solvens, weil die Verbindung leicht abstrahierbare benzylständige Wasserstoffatome hat, die zudem α -ständig zu einer Carbonylgruppe sind. Der hohe Siedepunkt von 229°C gestattet eine große Temperaturvariation bei der Thermolyse. Der eigentliche Vorteil ist jedoch, daß das Lösungsmittel nach beendeter Thermolyse mit wäßriger Natronlauge unter Zusatz von wenig Methanol hydrolysiert und der Kohlenwasserstoff dann direkt mit Pentan oder Äther extrahiert werden kann. Alle durch Radikalangriff am Solvens und Folgereaktionen der dabei entstehenden Radikale gebildeten Produkte bleiben ebenfalls in der wäßrigen Phase. Zur präparativen Durchführung der Decarboxylierung ist es nicht erforderlich,

¹⁾ XIX. Mitteilung: K. Herwig, P. Lorenz und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 108, 1421 (1975).

²⁾ Ch. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. 6, 251 (1966).

³⁾ K. B. Wiberg, B. R. Lowry und T. H. Colby, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3998 (1961); K. B. Wiberg und B. R. Lowry, ebenda 85, 3188 (1963).

⁴⁾ J. Meinwald, J. C. Shelton, G. L. Buchanan und A. Courtin, J. Org. Chem. 33, 99 (1968).

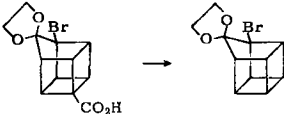
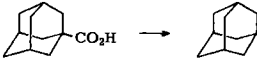
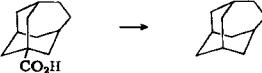
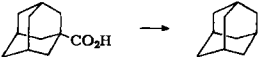
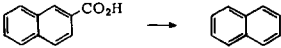
⁵⁾ P. E. Eaton und T. W. Cole, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3157 (1964).

⁶⁾ J. Lhomme und G. Ourisson, Tetrahedron 24, 3177 (1968).

⁷⁾ A. I. Dalton und T. T. Tidwell, J. Org. Chem. 37, 1504 (1972), und zit. Lit.

den Perester 3 zu isolieren. Die Carbonsäure 1 wird vielmehr mit SOCl_2 in das Chlorid 2 übergeführt, das als Rohprodukt in CH_2Cl_2 mit *tert*-Butylhydroperoxid zu 3 umgesetzt wird. Dieses wird ebenfalls ohne Isolierung als Reinsubstanz direkt in Phenylessigsäure-äthylester durch Thermolyse oder Photolyse decarboxyliert. Die Ausbeuten über alle drei Stufen lagen in den von uns untersuchten Beispielen zwischen 23 und 55% an isoliertem Reinprodukt (s. Tabelle).

Decarboxylierung von Carbonsäuren über die Thermolyse der Perester

Reaktion	T °C ^{a)}	% Ausb.	Schmp., °C Lit.
	130	39 ^{b)}	63,5-64 64-65 ⁵⁾
	120	55 ^{c)}	268,5-269,5 269,6-270,8 ⁶⁾
	120	33 ^{e)}	258-259 258-259 ^{9,10)}
	Av	26 ^{c)}	266-267 269,6-270,8 ⁸⁾
	150	23 ^{c)}	79,5-80,5 80,05 ¹¹⁾

^{a)} Thermolysetemperatur.

^{b)} Reinigung durch Destillation (Sdp. 96–98°C/0,2 Torr; $n_D^{20} = 1,5530$) und anschließende Kristallisation aus Pentan. Als zweite Destillationsfraktion erhielt man 10% 1-Brompentacyclo-[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan-9-on-äthylenacetal-4-*tert*-butyläther⁵⁾, das Produkt der Käfigrekombination. Sdp. 110–115°C/0,2 Torr; ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1,2$ (s), 3,4 (m), 4,0 (m, AA'BB'-Typ).

^{c)} Reinigung durch Sublimation und anschließende Kristallisation aus Äthanol.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

⁸⁾ P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3292 (1957).

⁹⁾ H. Langhals und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974).

¹⁰⁾ H. Stetter und P. Goebel, Chem. Ber. **96**, 550 (1963); H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz und K. Wulff, Chem. Ber. **93**, 226 (1960).

¹¹⁾ K. P. Monroe, Ind. Eng. Chem. **11**, 1119 (1919).

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: NMR-Spektrometer HA 60 der Firma Varian. Gaschromatogramme: Fraktometer F 20b der Firma Perkin Elmer. Säule: SE 30 15%, Strömung 25 ml/min.

Präparative Decarboxylierung

A. Thermolyse

20 mmol Carbonsäure wurden mit 5 ml Thionylchlorid und einem Tropfen Dimethylformamid 1 h bei Raumtemp. stehengelassen und anschließend 2 h unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand mit 1 ml absol. Benzol als Schlepper versetzt. Das Lösungsmittel wurde i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand an Carbonsäurechlorid unter Rühren und Eiskühlung mit der eiskalten Lösung von 2.7 g (30 mmol) absol. *tert*-Butylhydroperoxid¹²⁾ und 2.4 g (30 mmol) absol. Pyridin in 30 ml absol. Methylenchlorid versetzt. Der Ansatz stand 14 h im Kühlschrank und wurde anschließend mit eiskalten Lösungen von Wasser, 2 N H₂SO₄ und 2 N Na₂CO₃ ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Methylenchlorid bei 0°C i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der Rückstand wurde mit 30 ml (188 mmol) Phenylessigsäure-äthylester versetzt und unter N₂-Atmosphäre erhitzt, bis sich kein CO₂ mehr entwickelte. Anschließend wurde mit einer Lösung von 80 g (2 mol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser und 10 ml Methanol 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde zwischen Wasser und Äther verteilt, die Ätherphase abgetrennt und die wäbr. Phase noch dreimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand durch Destillation oder Sublimation gereinigt.

B. Photolyse

Die Bereitung der Peresterlösung erfolgte wie oben beschrieben. Sie wurde in einer Pyrexapparatur unter N₂ mit Luftkühlung 72 h mit einer 450-W-Hochdruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt, dann zur Verseifung 2 Tage mit der NaOH/Wasser/Methanollösung bei Raumtemp. gerührt und anschließend 4 h unter Rückfluß gekocht. Die weitere Aufarbeitung erfolgte entsprechend der Thermolyse.

Die isolierten Kohlenwasserstoffe waren gaschromatographisch einheitlich.

*Decarboxylierung von Homoadamantan-3-carbonsäure*⁹⁾: Zur Sicherung der Struktur der Homoadamantan-3-carbonsäure wurden 1.02 g Homoadamantan-3-carbonsäure⁹⁾ decarboxyliert. Während der Verseifung sublimierte ein Teil des Kohlenwasserstoffs in den Rückflußkühler. Das Produkt wurde gesammelt und sublimiert. Schmp. 246–247°C (Lit.¹⁰⁾; 258–259°C).

Das IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs war mit dem IR-Spektrum des Decarboxylierungsprodukts aus Homoadamantan-1-carbonsäure deckungsgleich. Auf eine quantitative Aufarbeitung wurde verzichtet.

¹²⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, 1. Aufl., Bd. 1, S. 88, J. Wiley, New-York 1961.