

Les particularités de l'action de la pression peuvent s'interpréter par des processus de désactivation des molécules d'oxyde diazotique portées à des niveaux d'activation supérieurs par l'action des radiations ultraviolettes.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, Août 1945.

156. Beitrag zum Problem der Decarboxylierung

1. Mitteilung

von H. Schenkel und A. Klein.

(3. IX. 45.)

Einleitung.

Das Thema der Decarboxylierung hat schon mannigfache Bearbeitung erfahren. Die zahlreichen Beobachtungen des präparativen Chemikers über die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Carbonsäuren wurden von den verschiedensten Gesichtspunkten aus genauer untersucht.

Ausgehend von der klassischen Lehre über den Einfluss von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Molekeln wurden substituierte Benzoe- und Naphtoesäuren auf ihre Fähigkeit zu decarboxylieren untersucht¹⁾²⁾³⁾.

Die Tautomerielehre gab Anlass zu der Frage, ob bei den leicht zersetzlichen Ketosäuren die Decarboxylierung mit der Enolisierung zusammenhänge⁴⁻⁷⁾.

Auf dem Gebiete der physikalischen Chemie hat die Theorie der elektrolytischen Dissoziation zu vergleichenden Untersuchungen geführt über die CO₂-Abspaltung von undissoziierter Säure und Säureanion. Speziell wurde dazu die p_H-Abhängigkeit der Decarboxylierungsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen untersucht⁵⁾⁶⁾⁸⁻¹⁶⁾.

¹⁾ M. P. Cazeneuve, Bl. [3] 7, 550 (1892).

²⁾ M. P. Cazeneuve, Bl. [3] 15, 72 (1896).

³⁾ F. v. Hemmelmayr, M. 34, 365 (1913).

⁴⁾ J. Bredt, Ann. Acad. sci. Fenn. [A] 29, No. 2 (1927).

⁵⁾ K. J. Pedersen, Am. Soc. 51, 2089 (1929).

⁶⁾ K. J. Pedersen, Am. Soc. 58, 240 (1936).

⁷⁾ N. O. Engfeld, Diss. Stockholm 1920.

⁸⁾ H. v. Euler und A. Ölander, Z. anorg. Ch. 147, 295 (1925).

⁹⁾ K. J. Pedersen, Trans. Faraday Soc. 23, 316 (1927).

¹⁰⁾ J. F. Heuberger, Svensk. kem. Tidskr. 38, 364 (1927); Diss. Upsala 1928.

¹¹⁾ K. J. Pedersen, Am. Soc. 53, 18 (1931).

¹²⁾ K. J. Pedersen, J. Phys. Chem. 38, 559 (1934).

¹³⁾ J. Muus, J. Phys. Chem. 39, 343 (1935).

¹⁴⁾ A. Locke, Am. Soc. 46, 1246 (1924).

¹⁵⁾ E. M. P. Widmark, Acta med. Skand. 53, 393 (1920).

¹⁶⁾ F. v. Hemmelmayr, Sber. Akad. Wien [Ib] 124, 13 (1915).

Weiter finden wir eine grosse Zahl von Untersuchungen über den Einfluss des Lösungsmittels und von Katalysatoren auf die Decarboxylierungsgeschwindigkeit. Neben Untersuchungen chemisch-reaktionskinetischer Art¹⁾2-11) stehen hier vor allem Fragen von biologisch-chemischem Interesse im Vordergrund. Es werden wirksamste Katalysatoren für Modellreaktionen biochemischer Prozesse gesucht¹²⁾. Es wird die Lösungsmittelabhängigkeit, speziell p_H -Abhängigkeit, katalysierter Decarboxylierungsreaktionen untersucht¹³⁾14)15). Von der biochemischen Spezifität der Enzyme ausgehend, wird das Problem der optisch-aktiven Synthese durch optisch-aktive Katalysatoren anhand von Decarboxylierungen behandelt¹⁶⁾17)18).

In rein physikalisch-chemischer Hinsicht wurde die Decarboxylierungsreaktion herangezogen, um die Eignung mechanischer Reaktionsmodelle zu beurteilen¹⁹⁾20).

Ferner diente sie dazu, den Einfluss des Aggregatzustandes auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen²¹⁾.

Vom Standpunkt der Elektronentheorie der Struktur aus ist versucht worden, den Substituenteneinfluss auf die Decarboxylierungsgeschwindigkeit zu erklären²²⁾. Von ihr aus ist auch eine Formel für den Decarboxylierungsmechanismus aufgestellt worden²³⁾24).

Doch auch mit diesen modernen Formulierungen scheint es nicht möglich, die so verschiedenartigen experimentellen Befunde zu ordnen. Es schien uns deshalb angezeigt, zur weiteren Klärung

1) K. J. Pedersen, Am. Soc. **51**, 2089 (1929).

2) G. Bredig und R. W. Balcolm, B. **41**, 740 (1908); R. W. Balcolm, Diss. Heidelberg 1905.

3) H. Goldschmidt und R. Brüer, B. **39**, 109 (1906).

4) J. Linder, M. **28**, 1041 (1907).

5) R. A. Joyner, Diss. Karlsruhe 1913.

6) H. J. M. Creighton, Z. physikal. Ch. **81**, 543 (1913).

7) W. Pastanogoff, Z. physikal. Ch. **112**, 448 (1934).

8) E. Müller und F. Müller, Z. El. Ch. **31**, 45 (1925).

9) E. O. Wüig, J. Phys. Chem. **32**, 961 (1928).

10) K. J. Pedersen, Am. Soc. **60**, 595 (1938).

11) G. Bredig, Z. El. Ch. **24**, 285 (1918).

12) W. Langenbeck und K. Weissenborn, B. **72**, 724 (1929) und vorherige Mitteilungen über Carboxylasemodelle.

13) N. O. Engfeld, Diss. Stockholm 1920.

14) G. Ljunggren, Diss. Lund 1925.

15) E. M. P. Widmark und C. A. Jeppsson, Scand. Arch. Physiol. **42**, 43 (1922).

16) G. Bredig, Z. El. Ch. **24**, 285 (1918).

17) G. Bredig und K. Fajans, B. **41**, 752 (1908).

18) K. Fajans, Z. physikal. Ch. **73**, 25 (1910); Diss. Heidelberg 1910.

19) A. L. Bernoulli und W. Wege, Helv. **2**, 511 (1919); Diss. Berlin 1919.

20) A. L. Bernoulli und H. Jakubovicz, Helv. **4**, 1018 (1921); Diss. Basel 1922.

21) C. N. Hinshelwood, Soc. **117**, 156 (1920).

22) C. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad und F. Litwan, Helv. **21**, 1100 (1938).

23) P. Dyson und D. Ll. Hammick, Soc. **1937**, 1724.

24) R. F. Ashworth, R. P. Daffern und D. Ll. Hammick, Soc. **1939**, 809.

dieses Reaktionstypus vom Standpunkt der heutigen Anschauungen über den Mechanismus von Reaktionen aus, neues experimentelles Material zu liefern.

Experimentelle Anordnung.

Zur experimentellen Bestimmung der Decarboxylierungsgeschwindigkeit wurden bis jetzt drei Verfahren angewandt: die volumetrische, die manometrische und die gravimetrische Bestimmung des gebildeten Kohlendioxids nach Absorption. Wir haben eine Methode gewählt, bei welcher das bei der Decarboxylierung gebildete CO_2 aus offenem Gefäß entweicht und der dadurch bedingte Gewichtsverlust durch Wägen festgestellt wird. Eine analoge Methode wurde zuerst von *Guichard* zum Entwässern von Salzhydraten verwendet¹⁾. Dazu sei folgendes bemerkt:

Die Bestimmungen lassen sich mit 0,1–0,2 g Substanz durchführen, wobei der Gewichtsverlust auf 0,2 mg genau bestimmt werden kann. Es lässt sich somit, z. B. im Falle der Picolinsäure mit einem Totalverlust von 35,8% CO_2 , die Gewichtsabnahme auf 0,3–0,6% genau feststellen. Speziell klein wird der Wägefehler dann, wenn die Decarboxylierung bei einer Temperatur vorgenommen wird, die höher liegt, als der Siedepunkt der decarboxylierten Substanz. Es entweicht dann neben CO_2 auch der Rest der Molekel, wobei also der Gewichtsverlust der gesamten decarboxylierten Substanz entspricht. Als Fehlerquelle dieser Methode ist zu berücksichtigen, dass Gewichtsverluste durch blosses Verdampfen der Säure entstehen können, um so mehr als durch die CO_2 -Entwicklung ein Gasstrom entsteht. Um dies zu vermeiden, haben wir als Reaktionsgefäße lang- und enghalsige Glaskölbchen verwendet. Der Hals wird mit Glaswolle gestopft und kann gegebenenfalls zum Ofen herausragen. Auch lassen sich leicht zwischen zwei Glaswollepfropfen Absorptionsmittel einfüllen, beispielsweise mit konz. Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen für flüchtige Basen.

Die Skizze (Fig. 3, S. 1214) bringt eine schematische Darstellung der Apparatur, deren Aufbau kurz besprochen werden soll. — Als Wage wählten wir eine Analysenwaage mit Kettengewicht. Der Vorteil gegenüber einer solchen mit Reiter besteht darin, dass die Einstellung bei schwingender Waage durchgeführt werden kann. Die eine Wageschale trägt an der Unterseite ein Häkchen, woran durch ein Loch im Bodenbrett, an dünnem Draht das Reaktionsgefäß in den darunter befindlichen Ofen gehängt wird. Der Ofen besteht aus zwei senkrecht gestellten, 35 cm langen Eisenrohren, die gemeinsam mit dem Heizdraht umwickelt sind. Dieser Heizkörper steht in einem weiten Zylinder aus Asbest. Zur Wärmeisolation ist der Zwischenraum mit Glaswolle angefüllt. Zum Schutz gegen momentane Temperaturschwankungen (Zugluft) steht dieser Ofen in einem Gehäuse aus Patatexplatten. Das weitere der Eisenrohre mit einem Durchmesser von 4,5 cm ist zur Aufnahme des Reaktionsgefäßes und des Thermometers bestimmt. Im andern Rohr von 3 cm Durchmesser ist der Thermoregulator untergebracht. Die Heizung geschieht über zwei regulierbare Widerstände. Der Hauptwiderstand von 230 Ω dient dazu, die Temperatur des Ofens (Eigenwiderstand 74 Ω) ungefähr einzustellen, und zwar 1–2° tiefer als zur Decarboxylierung gewünscht. Der Feinwiderstand von 690 Ω ist dem Hauptwiderstand parallel geschaltet und erhöht die Temperatur des Ofens, wenn dauernd eingeschaltet, um etwa 3°. Er dient dazu, die Ofentemperatur auf der gewünschten Höhe konstant zu halten und wird zu diesem Zweck von dem im Ofen befindlichen Thermoregulator (Fig. 1) aus- und eingeschaltet. Wir verwenden einen Hg-Regulator, dessen Hg-Reservoir die Form eines Hohlzylinders hat. Es wird damit ein sehr rasches Ansprechen auf Temperaturänderungen erhalten. Diesem Gefäß ist die Kapillare mit Kontaktstift und ein KPG-Rohr mit einge-

¹⁾ *M. Guichard*, Bl. [4] 33, 258 (1923); Ann. chim. [11] 9, 323 (1938).

passtem Graphitzylinder angeschmolzen. Durch Verschieben des Zylinders mittels einer Schraube lässt sich das Hg-Niveau in der Kapillare verschieben und damit die Schalttemperatur einstellen. Wirklich einwandfreies Funktionieren des Regulators erhält man auf die Dauer nur bei sehr kleinem Regulatorstrom, weil bei grösseren Stromstärken (10 mAmp) beim Stromunterbruch ein Öffnungsfunke entsteht, was zur Oxydation der Hg-Oberfläche führt und den Kontakt zwischen Pt-Stift und Hg unzuverlässig macht.

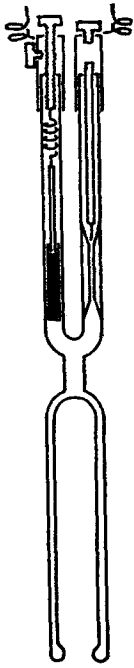


Fig. 1.

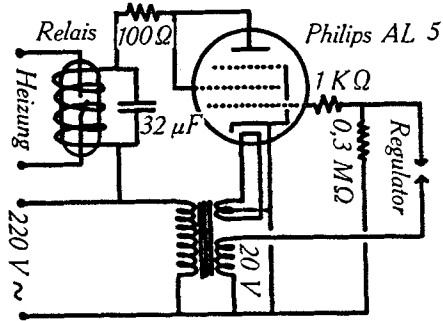


Fig. 2.

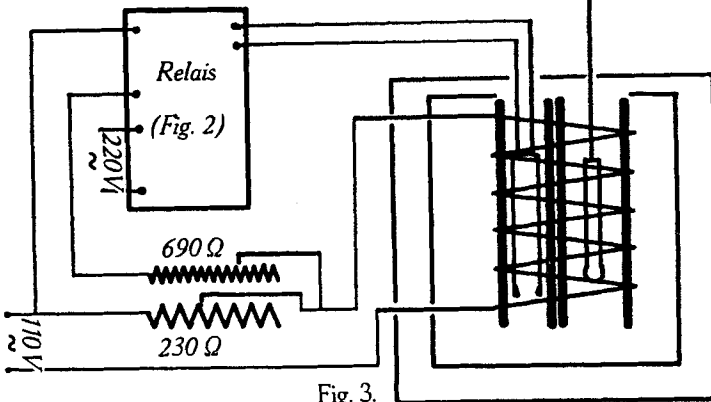
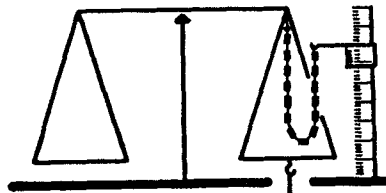


Fig. 3.

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3.
Apparative Anordnung.

Die von uns verwendete Anordnung ist dem Schaltschema (Fig. 2) zu entnehmen: Dem Relais (Vertex Type 15) ist eine Verstärkerröhre (*Philips AL5*) vorgeschaltet. Diese wird mit 220 Volt Wechselstrom betrieben. Im Gitterkreis der Röhre liegt der Thermostatregulator. Wird der Gitterkreis durch den Regulator geschlossen — bei zu hoher Temperatur — so besitzt das Gitter ein Potential von ungefähr -20 Volt, die Röhre wird gesperrt. Es fließt kein Anodenstrom, und das durch die Röhre gesteuerte Relais unterbricht dann den zusätzlichen Heizstrom. Wird der Gitterkreis vom Regulator unterbrochen — bei zu niedriger Temperatur — so besitzt das Gitter das Potential Null. Es fließt dann der volle Anodenstrom, und das Relais schaltet den zusätzlichen Heizstrom ein. Die Gittervorspannung wird einem kleinen Transformator entnommen, und zwar gegenphasig zur primären Wechselspannung. In der stromführenden Phasenhälfte des Wechselstromes — die Röhre als Gleichrichter lässt nur die eine Hälfte des Wechselstromes durch — besitzt dann diese Spannung den gewünschten negativen Betrag. Mit dieser Anordnung lässt sich die Temperatur des Ofens bis zu 300° auf $\pm 0,1^{\circ}$ genau einstellen.

Auswertung der Messungen.

Um unsere Apparatur auf ihre Brauchbarkeit und das übliche Verfahren zur Auswertung kinetischer Messungen von Decarboxylierungsreaktionen auf ihre Fehler zu prüfen, haben wir Versuche mit Malonsäure durchgeführt, da darüber exakte Angaben von *Hinshelwood*¹⁾ vorliegen. Fig. 4 gibt drei unserer, zur Prüfung der Apparatur aufgenommenen, Messkurven wieder. Es wurde aufgetragen der Gewichtsverlust x als Funktion der Zeit t .

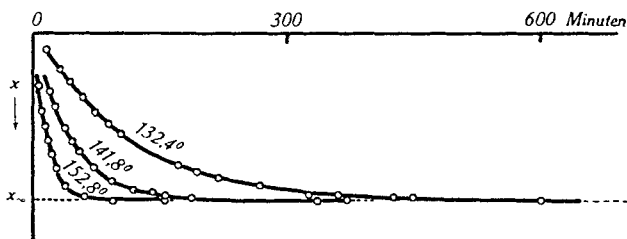


Fig. 4.
Malonsäure.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k wird der experimentell bestimmte Reaktionsendwert x_{∞} (Volumen, Druck usw.) benötigt. Die Differenz zwischen x_{∞} und dem zu einer beliebigen Zeit t gemessenen Reaktionswert x ($x_{\infty} - x$) entspricht dann der zur Zeit t noch vorhandenen, nicht decarboxylierten Substanzmenge. Diese wird bei exakten Messungen nie aus der eingewogenen Substanz berechnet, da sich vom Moment des Einbringens in den Ofen bis zur Erreichung der Temperaturkonstanz die Messgröße durch verschiedene Faktoren in unkontrollierbarer Weise verändert. Deshalb wird auch als Nullpunkt der Zeitrechnung nicht die Zeit zu Beginn des Versuches, sondern der Zeitpunkt des erreichten Temperaturausgleichs gewählt.

¹⁾ C. N. Hinshelwood, Soc. 117, 156 (1920).

Die Geschwindigkeitskonstante k berechnet sich dann nach einer der folgenden Formeln:

$$k = -\frac{1}{t} \log \frac{x_\infty - x}{x_\infty} \quad (1)$$

oder

$$k = -\frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{x_\infty - x_2}{x_\infty - x_1} \quad (2)$$

(bei unseren Rechnungen ist $t = \text{Minuten}$ und \log_{10} benützt worden).

Bei langdauernden Experimenten konnten wir den x_∞ -Wert nicht mehr einwandfrei bestimmen. Wir haben deshalb versucht, den k -Wert aus dem mittleren Hauptstück der Reaktionskurve zu bestimmen. Dies lässt sich auf graphischem Wege durchführen (Fig. 5).

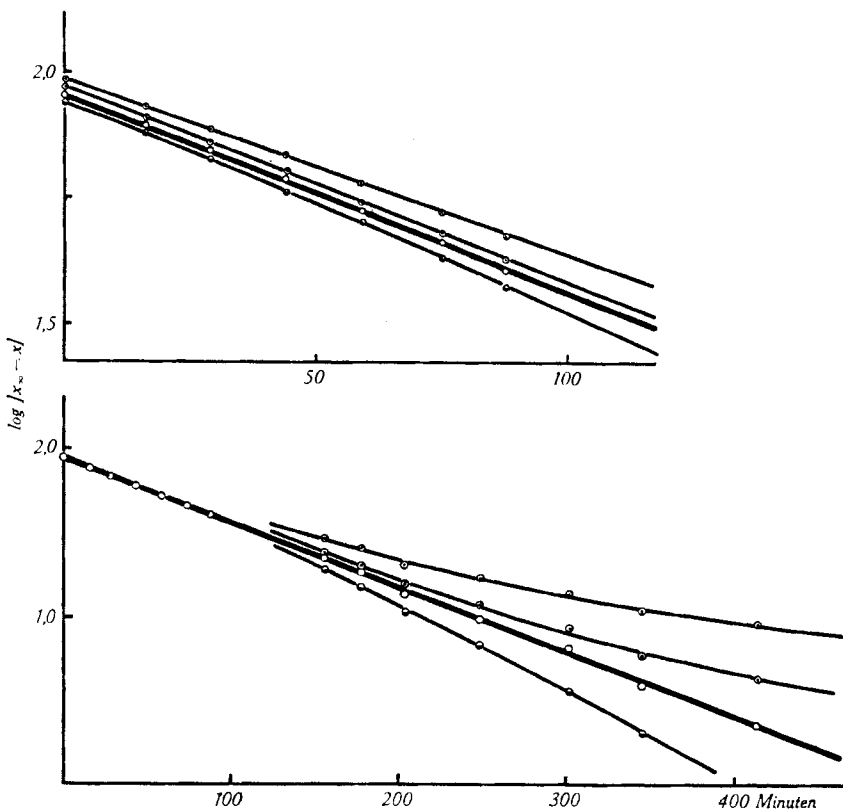


Fig. 5.

- $\log x_\infty = 1,98$ und $1,97$ zu gross
- $\log x_\infty = 1,955$ richtig
- $\log x_\infty = 1,94$ zu klein

obere Fig.: linke obere Ecke der untern Fig. dreifach vergrössert.

$\log(x_\infty - x)$ (Ordinate) als Funktion von t (Abszisse) aufgetragen sollte eine Gerade mit der Neigung $-k$ sein, welche die Ordinatenachse im Abstand $\log x_\infty$ schneidet.

$$\log(x_\infty - x) = \log x_\infty - kt$$

Tragen wir diese Funktion mit einem experimentell bestimmten, nicht ganz richtigen x_{∞} -Wert auf, so erhalten wir keine Gerade mehr. Bei zu kleinem x_{∞} (Fig. 5, Kurve \ominus) erhalten wir eine zur Geraden nach unten, bei zu grossem x_{∞} (Fig. 5, Kurve \odot) eine nach oben gekrümmte Kurve. Je nach der Abweichung von der Geraden können wir den x_{∞} -Wert korrigieren. Mit diesem korrigierten Wert tragen wir die gleiche Funktion erneut auf und vergleichen mit einer Geraden. Wir wiederholen dieses Verfahren eventuell mehrmals und greifen aus der Kurvenschar diejenige heraus, deren Punkte am besten auf einer Geraden liegen. Ihr entspricht das richtige x_{∞} und der richtige Wert für k . Bei mittlerer Zersetzungstemperatur lässt sich so der $\log x_{\infty}$ -Wert auf 1% genau als der beste erkennen, und der k -Wert lässt sich auf $\pm 2\%$ genau bestimmen. In Fig. 6 sind die so aus den Messpunkten der Fig. 4 erhaltenen logarithmischen Kurven aufgezeichnet.

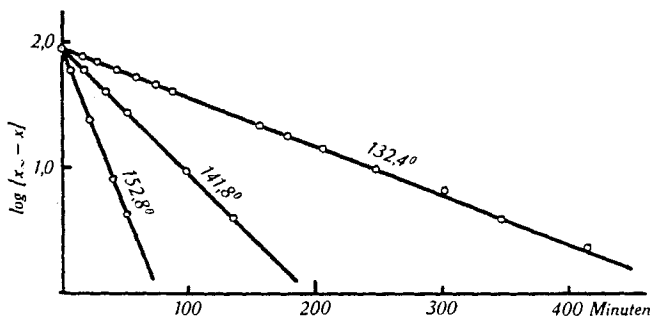


Fig. 6.
Malonsäure.

Fig. 7 gibt den Vergleich unserer k -Werte (\bullet) mit denjenigen *Hinshelwood's* (\circ). Die Übereinstimmung ist recht gut.

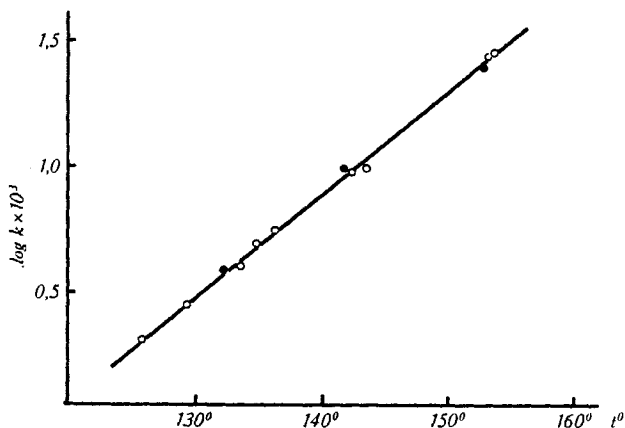


Fig. 7.
Malonsäure

\circ *Hinshelwood's* Werte \bullet unsere Werte

Versuche mit Pyridin-2-carbonsäure.

Während Pyridin-3- und -4-carbonsäure erst oberhalb 250° decarboxylieren und das nur unter gleichzeitiger Destillation resp. Sublimation, findet bei der Pyridin-2-carbonsäure CO_2 -Abspaltung schon bei 160° statt. Unsere Resultate an Picolinsäure ge-

schmolzen und in Lösung werden im folgenden mitgeteilt. Die Versuche sind alle in langhalsigen, dünnwandigen Glaskölbchen durchgeführt worden. Der Hals ragte teilweise aus dem Ofen heraus und enthielt in diesem Teil Bimssteinstückchen mit konz. H_2SO_4 getränkt, zur Absorption des entweichenden Pyridins. Bei den Versuchen mit SbJ_3 als Lösungsmittel wurde darüber noch Bimsstein getränkt mit KJ-Lösung gefüllt, zur Absorption von Jod und Jodwasserstoff, welche infolge der Sublimation des SbJ_3 in die H_2SO_4 -Absorptionsschicht zuweilen entstanden.

1. α -Picolinsäure geschmolzen.

t°	$1/T \times 10^6$	k	$\log k \times 10^4$
165,5 ^o	2280,5	0,00260	1,4150
172,0 ^o	2247,2	0,00497	1,6964
183,4 ^o	2191,0	0,0125	2,0951
185,8 ^o	2179,6	0,0165	2,2175
190,7 ^o	2156,4	0,0229	2,3598
196,2 ^o	2131,2	0,0375	2,5740

2. α -Picolinsäure in Phenanthren.

t°	$1/T \times 10^6$	k	$\log k \times 10^4$	Molarität
165,5 ^o	2280,5	0,00192	1,283	0,148
174,8 ^o	2233,1	0,00470	1,672	0,154
183,4 ^o	2191,0	0,00913	1,9605	0,167
187,9 ^o	2169,6	0,0137	2,136	0,143
196,4 ^o	2129,0	0,0261	2,416	0,167

3. α -Picolinsäure in Chinolin.

t°	$1/T \times 10^6$	k	$\log k \times 10^4$	Molarität
167,1 ^o	2272,2	0,00216	1,3345	0,143
173,0 ^o	2242,1	0,00348	1,5416	0,1455
183,8 ^o	2189,1	0,00948	1,9768	0,133
189,2 ^o	2163,5	0,0154	2,1875	0,139
195,2 ^o	2135,8	0,0206	2,3139	0,132
197,0 ^o	2127,1	0,0296	2,4713	0,167

4. α -Picolinsäure in Tetrahydro-chinolin.

t°	$1/T \times 10^6$	k	$\log k \times 10^4$	Molarität
166,4 ^o	2275,8	0,00278	1,4440	0,154
175,0 ^o	2232,1	0,00647	1,8109	0,161
182,7 ^o	2194,3	0,0122	2,0864	0,1315
188,0 ^o	2169,2	0,0200	2,3010	0,152
192,4 ^o	2148,6	0,0259	2,4130	0,154

5. α -Picolinsäure in SbJ_3 .

t°	$1/T \times 10^6$	k	$\log k \times 10^4$	Molarität
182,0 ^o	2197,8	0,000320	0,505	0,172
201,7 ^o	2106,6	0,00145	1,161	0,204
227,3 ^o	1998,8	0,00703	1,847	0,200

Bei noch höherer Temperatur lässt sich kein k-Wert mehr bestimmen, da nach einer schnellen Zersetzung zu Beginn des Experimentes die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer als exponentiell abnimmt. Schon die Konstante bei 227,3^o konnte nicht mehr mit der üblichen Genauigkeit bestimmt werden.

6. α -Picolinsäure in 100-proz. H_2SO_4 .

Selbst bei 320^o konnte keine Decarboxylierung festgestellt werden.

Fig. 8 gibt die Resultate in graphischer Darstellung wieder,

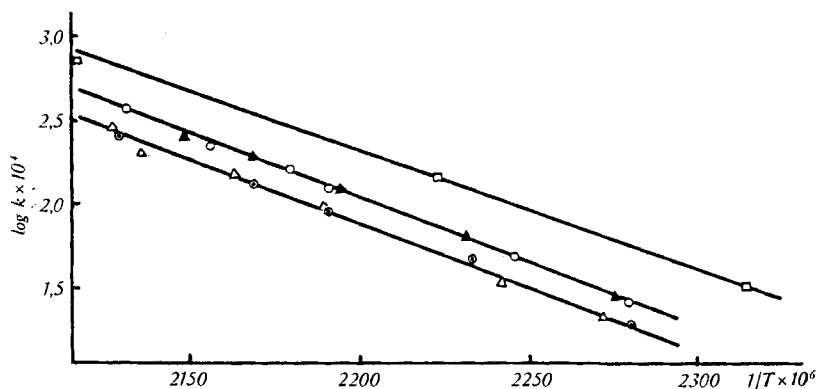


Fig. 8.

Decarboxylierung der Picolinsäure.

- geschmolzen
- △ in Chinolin
- ◊ in Phenanthren
- ▲ in Tetra-hydrochinolin
- in SbJ_3

und zwar $\log k \times 10^4$ als Funktion von $1/T \times 10^6$. Um die Werte der Versuche mit SbJ_3 als Lösungsmittel in der gleichen Fig. zur Darstellung zu bringen (oberste Gerade), wurde für sie der Koordinatenursprung um 1,0 Einheiten nach oben und um 117,5 Einheiten nach rechts verschoben. Die Versuchsreihen ergeben Gerade, die unter sich parallel sind. Die Punkte der Versuche an Picolinsäure geschmolzen und in Tetrahydro-chinolin liegen auf derselben Geraden. Dasselbe gilt für die Versuche in Chinolin und Phenanthren. Sogar die Gerade für die SbJ_3 -Versuche hat noch angenähert dieselbe Neigung, obwohl die Temperaturen rund 50^o höher liegen. Die Aktivierungsenergie für die Decarboxylierung der α -Picolinsäure in den untersuchten Lösungsmitteln ist deshalb überall dieselbe, nämlich 17 100 kcal/Mol.

Theoretische Betrachtungen über die Decarboxylierung werden wir erst später im Zusammenhang mit weitem experimentellen Untersuchungen anstellen.

Dem Kuratorium der „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“ dankt der eine von uns (H. S.) für die Gewährung eines Stipendiums.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.