

sationsgrad unabhängig. Die Beziehung (6) gestattet ihrerseits, aus den experimentell feststellbaren Grössen $\Delta_{\bar{v} \gg \lambda}$, K_1 und λ und aus der nach Anm. 2 leicht angebbaren Grösse b die Länge A_m zu bestimmen und kann daher ebenfalls zur Ermittlung der Gestalt und Grösse gelöster Fadenmolekel benützt werden.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

62. Beitrag zum Problem der Decarboxylierung

(2. Mitteilung)

von **H. Schenkel**.

(11. II. 46.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde die Decarboxylierung der Pyridin-2-carbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Leichtigkeit der CO_2 -Abspaltung wird bei dieser Säure dem besonderen Einfluss des Heteroatoms zugeschrieben. Entsprechend wird in den meisten bisher untersuchten Decarboxylierungsreaktionen die Neigung zur Decarboxylierung auf den Einfluss spezieller Atome oder Atomgruppen zurückgeführt.

In der Anthracen-9-carbonsäure, über deren Decarboxylierung im folgenden berichtet wird, liegt nun eine Säure vor, bei der die gesamte Molekel für die Fähigkeit zur CO_2 -Abspaltung verantwortlich zu machen ist, da keine speziellen Schlüsselatome im Sinne von *Arndt* und *Eistert*²⁾ vorhanden sind.

Über die Verteilung der π -Elektronen im Anthracen liegen theoretische Untersuchungen von *Svartholm*³⁾ und *Jonsson*⁴⁾ vor. Ihre Berechnungen ergeben, dass an den Mesostellen des Anthracens eine besonders hohe π -Elektronendichte vorliegt, die für die Leichtigkeit der Decarboxylierung verantwortlich gemacht werden kann.

Im Gegensatz zu den Befunden bei der Pyridin-2-carbonsäure findet bei der Anthracen-9-carbonsäure die Decarboxylierung in sauren Medien leichter statt als in basischen. Auch ist die Aktivierungsenergie, die im Falle der α -Picolinsäure unabhängig vom Lösungsmittel befunden wurde, bei der Anthracen-9-carbonsäure

¹⁾ *H. Schenkel* und *A. Klein*, *Helv.* **28**, 1211 (1945).

²⁾ *B. Eistert*, *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart 1938.

³⁾ *N. Svartholm*, *Ark. Kem.* **15** A, Nr. 13 (1941).

⁴⁾ *C. V. Jonsson*, *Ark. Kem.* **15** A, Nr. 14 (1941).

davon weitgehend abhängig. Ausserdem scheint sie für ein und dasselbe Lösungsmittel etwas mit der Temperatur zu variieren.

Experimenteller Teil.

Apparatur: Die in der ersten Mitteilung¹⁾ beschriebene apparative Anordnung wurde zur Erreichung besserer Temperaturkonstanz der Figur 1 entsprechend abgeändert.

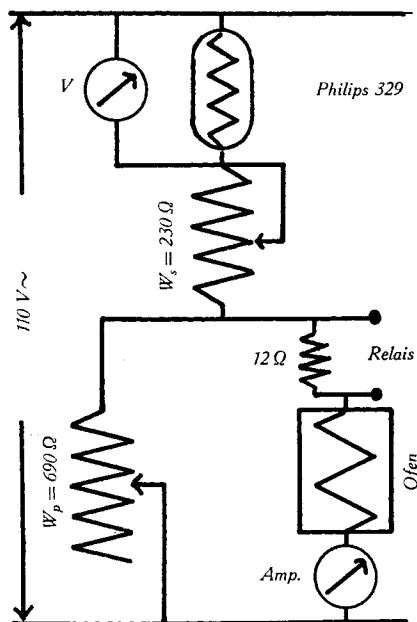


Fig. 1.

Zur Konstanthaltung der Stromstärke wurde eine Philips-Stromregulatrörre 329 verwendet. Die regulierte Stromstärke beträgt 1,15 Amp. Die Stromstärke durch den Ofen wird durch einen Parallelwiderstand w_p variiert, während der Widerstand w_s die Spannung über der Regulatrörre innerhalb der, für diese vorgeschriebenen, Grenzen — 10–30 Volt — hält. Der Thermoregulator ist so eingebaut, dass bei zu niedriger Temperatur ein kleiner Seriewiderstand (6–12 Ω) zum Ofen kurzgeschlossen wird, wodurch die Ofentemperatur ansteigt. Ferner wurde im Thermoregulator der Zylinder aus Graphit, der an der Berührungsstelle mit dem Quecksilber langsam zerbröckelte, durch einen solchen aus Silberstahl ersetzt, was sich sehr gut bewährte.

Messungen: Die Auswertung der Messungen geschah nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode. Die experimentell bestimmten Endwerte stimmten sehr gut mit den aus dem Hauptteil der $[\log(x_\infty - x)\text{-Zeit}]$ -Kurve errechneten überein, ausgenommen bei den Messungen mit Dichloressigsäure als Lösungsmittel. Diese decarboxyliert sich bei den Versuchstemperaturen gleichfalls, nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit viel geringer. Diesem Umstand wurde bei der Auswertung der Messungen Rechnung getragen und die Werte dementsprechend korrigiert.

¹⁾ H. Schenkel und A. Klein, Helv. **28**, 1211 (1945).

1. Anthracen-9-carbonsäure geschmolzen.

| t° | $1/T \times 10^6$ | k | $\log k \times 10^4$ |
|--|-------------------|--------|----------------------|
| 226,6 | 2001 | 0,0092 | 1,964 |
| 226,7 | 2000 | 0,0086 | 1,935 |
| 258,5 | 1881 | 0,0126 | 2,100 |
| 258,5 | 1881 | 0,0110 | 2,041 |
| 281,6 | 1803 | 0,0174 | 2,240 |
| Aktivierungsenergie $226^{\circ}/258^{\circ} = 2400$ $258^{\circ}/282^{\circ} = 4500$ | | | |

2. Anthracen-9-carbonsäure in Pyren.

| t° | $1/T \times 10^6$ | k | $\log k \times 10^4$ | Molarität |
|--|-------------------|--------|----------------------|-----------|
| 226,9 | 2000 | 0,0030 | 1,477 | 0,179 |
| 226,9 | 2000 | 0,0034 | 1,532 | 0,179 |
| 258,5 | 1881 | 0,0062 | 1,792 | 0,182 |
| 258,6 | 1880 | 0,0067 | 1,826 | 0,181 |
| 281,0 | 1804 | 0,0099 | 1,996 | 0,180 |
| Aktivierungsenergie $227^{\circ}/281^{\circ} = 5600$ | | | | |

3. Anthracen-9-carbonsäure in α -Naphthochinolin.

| t° | $1/T \times 10^6$ | k | $\log k \times 10^4$ | Molarität |
|---|-------------------|---------|----------------------|-----------|
| 227,2 | 1998 | 0,00037 | 0,568 | 0,177 |
| 227,4 | 1998 | 0,00030 | 0,477 | 0,178 |
| 256,6 | 1888 | 0,00099 | 0,996 | 0,178 |
| 258,4 | 1881 | 0,00104 | 1,017 | 0,178 |
| 280,8 | 1805 | 0,00290 | 1,462 | 0,172 |
| Aktivierungsenergie $227^{\circ}/257^{\circ} = 9800$ $257^{\circ}/281^{\circ} = 13100$ | | | | |

4. Anthracen-9-carbonsäure in Pikrinsäure

| t° | $1/T \times 10^6$ | k | $\log k \times 10^4$ | Molarität |
|---|-------------------|----------|----------------------|-----------|
| 132,7 | 2464 | 0,000115 | 0,061 | 0,171 |
| 146,8 | 2381 | 0,00039 | 0,591 | 0,171 |
| 157,1 | 2324 | 0,00084 | 0,924 | 0,171 |
| Aktivierungsenergie $133^{\circ}/157^{\circ} = 14300$ | | | | |

5. Anthracen-9-carbonsäure in Dichloressigsäure.

| t° | $1/T \times 10^6$ | k | $\log k \times 10^4$ | Molarität |
|--|-------------------|--------|----------------------|-----------|
| 117,4 | 2560 | 0,0089 | 1,949 | 0,150 |
| 132,7 | 2464 | 0,0210 | 2,322 | 0,152 |
| 146,7 | 2383 | 0,0420 | 2,623 | 0,146 |
| Aktivierungsenergie $117^{\circ}/146^{\circ} = 8900$ | | | | |

In Fig. 2 und Fig. 3 sind die Messresultate der Versuche mit Anthracen-9-carbonsäure graphisch dargestellt.

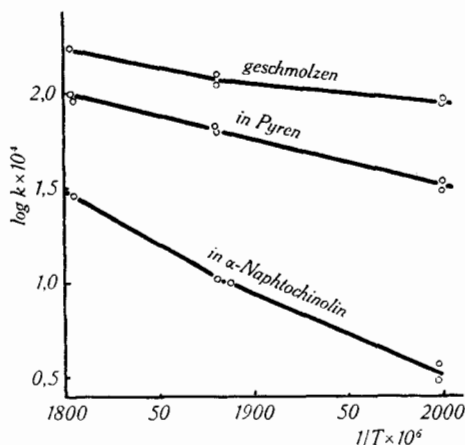


Fig. 2.

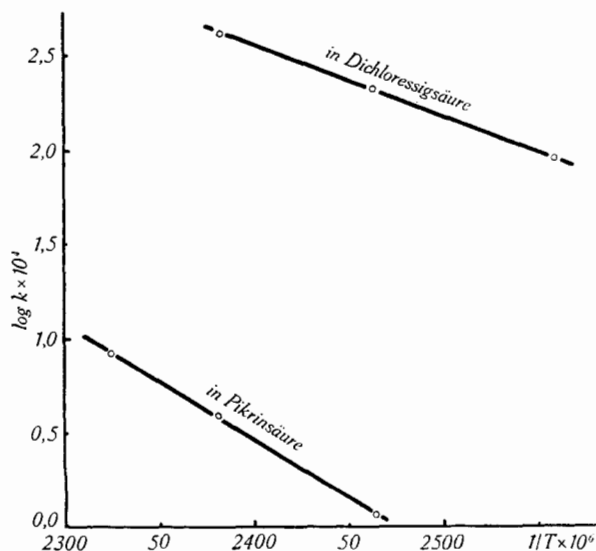


Fig. 3.

In Schwefelsäure tritt schon bei ca. 70° deutliche Decarboxylierung ein, gleichzeitig findet jedoch auch eine Oxydation statt, was am viel zu grossen Gewichtsverlust und am auftretenden SO_2 -Geruch festzustellen ist.

Phosphorsäure (84-proz.) wirkt ebenfalls beschleunigend auf den Zerfall ein. Jedoch ist Anthracen-9-carbonsäure nur sehr wenig darin löslich, so dass dieses Lösungsmittel für unsere Zwecke nicht in Frage kommt.

Dem Kuratorium der „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“ danke ich verbindlichst für die Gewährung eines Stipendiums.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.