

120. Zum Mechanismus der Decarboxylierung substituierter Salicylsäuren.

Vorläufige Mitteilung

von A. V. Willi.

(17. V. 57.)

Die Kinetik der Decarboxylierung von 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure in wässriger Lösung ist von *B. R. Brown, W. W. Elliot & D. Ll. Hammick*¹⁾ und später von *W. M. Schubert & J. D. Gardner*²⁾ untersucht worden. Beide Arbeitsgruppen fanden eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der undissoziierten Säure (bzw. vom Produkt $[H^+][A^-]$) und gelangten zu der Schlussfolgerung, dass der Mechanismus der Reaktion entweder durch einen unimolekularen Zerfall der undissoziierten Säure (S_E1 oder S_{N1}) oder durch bimolekulare elektrophile Substitution (S_E2) von CO_2 im 2,4,6-Trihydroxybenzoat-Ion durch ein das C-Atom 1 angreifende Proton darstellbar ist.

*A. V. Willi & J. F. Stocker*³⁾ untersuchten die Kinetik der Decarboxylierung von p-Aminosalicylsäure. Auf Grund der Beobachtung, dass die Reaktion viel langsamer verläuft, wenn die para-ständige Gruppe in Form von $-NH_3^+$ vorliegt, entschieden sich die Autoren für den durch Angriff eines positiven Teilchens zustandekommenden bimolekularen Mechanismus. Dieser wird ja bei Vorhandensein der p- NH_2 -Gruppe auch durch die Erhöhung der Elektronendichte am Ring-C-Atom 1 begünstigt, während die Ablösung von $COOH^+$ im unimolekularen Mechanismus unter diesen Bedingungen erschwert würde.

Allgemein muss man wohl damit rechnen, dass viel leichter CO_2 von einem Carboxylat-Ion abgespalten wird als $(COOH)^+$ von einer nicht ionisierten Carbonsäure. In der 2,4,6-Trinitrobenzoesäure⁴⁾ ist die Elektronendichte am C 1 so stark erniedrigt, dass Decarboxylierung nach dem S_E1 -Mechanismus (oder vielleicht auch durch nucleophilen Angriff von H_2O auf das Carboxylat-C⁵⁾) möglich geworden ist. Auch hier reagiert nach den Messungen von *D. Trivich & F. H. Verhoek*⁴⁾ nicht die Carbonsäure, sondern ihr Anion unter CO_2 -Abspaltung.

In dieser Arbeit soll über Messungen der Decarboxylierungsgeschwindigkeiten von 4-Methoxysalicylsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure

¹⁾ J. chem. Soc. **1951**, 1384.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 1401 (1953).

³⁾ Helv. **37**, 1113 (1954).

⁴⁾ *D. Trivich & F. H. Verhoek*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1919 (1943).

⁵⁾ *H. Schenkel & M. Schenkel-Rudin*, Helv. **31**, 517 (1948).

und 4-Aminosalicylsäure in salzsauren wässrigen Lösungen der Ionenstärke 0,1-n. (KCl) bei 50° berichtet werden. Es ist die gleiche spektrophotometrische Methode zur Verfolgung der Reaktionen angewandt worden wie in der vorhergehenden Arbeit³). Bei allen 3 Substanzen ist die Geschwindigkeitskonstante Pseudo-1.-Ordnung um so grösser, je mehr die Ionisation der betreffenden Säure HA durch die zugefügte Salzsäure zurückgedrängt ist. Es gilt für die Decarboxylierungsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit der vorhergehenden Arbeit:

$$v = k_0^{\text{HA}} [\text{HA}] = k_{\text{H}}^{\text{A}} [\text{A}^-] [\text{H}^+]. \quad (1)$$

Die unimolekularen Konstanten k_0^{HA} erhält man aus direkt gemessenen, pH-abhängigen Konstanten Pseudo-1.-Ordnung mit Hilfe der Gleichung:

$$k_0^{\text{HA}} = k_1 (1 + K_1/[\text{H}^+]). \quad (2)$$

(Die Aciditätskonstanten K_1 sind nach der früher beschriebenen Methode³) durch pcH-Messungen bei 50° bestimmt worden.) Die für 2,4-Dihydroxybenzoesäure erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen $[\text{H}^+]$ sind in Tab. 1 als Beispiel angeführt.

Tabelle 1.

Decarboxylierung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in wässriger Lösung bei 50,0° und der Ionenstärke $\mu = 0,1$ -n.

$[\text{H}^+]$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	k_1 (sec^{-1})	k_0^{HA} (sec^{-1})
$4,77 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$
$9,74 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$
$1,97 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$

Die bimolekulare Konstante ergibt sich aus:

$$k_{\text{H}}^{\text{A}} = k_0^{\text{HA}} / K_1. \quad (3)$$

In Tab. 2 sind k_0^{HA} , k_{H}^{A} und die pK-Werte bei 50° für die 3 Substanzen zusammengefasst.

Tabelle 2.

Decarboxylierung einiger substituierter Salicylsäuren bei 50,0° und der Ionenstärke $\mu = 0,1$ -n.

Substituent	pK ₁	k_0^{HA} (sec^{-1})	k_{H}^{A} ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
4-OCH ₃	2,99	$9,47 \cdot 10^{-7}$	$9,08 \cdot 10^{-4}$
4-OH	3,12	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$
4-NH ₂	3,52	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-1}$

k_{H}^{A} wächst also mit steigenden Elektronendonator-Eigenschaften des Substituenten, entsprechend den Erwartungen auf Grund des bimolekularen Mechanismus.

Bei graphischer Darstellung von $\log k_{\text{H}}^{\text{A}}$ in Abhängigkeit von den *Hammett*'schen σ -Werten fallen die 3 Punkte nicht genau auf eine Gerade, doch ist immer noch eine gute Korrelation vorhanden, und es ergibt sich ein mittlerer ρ -Wert von $-6,9$. Dessen Absolutbetrag ist höher als alle in wässrigen Lösungen gefundenen ρ -Werte für Reaktionen an Substituentengruppen. Er hat durchaus die für den Angriff eines Ions auf ein Atom des aromatischen Ringes zu erwartende Größenordnung⁶⁾.

Der hohen Beeinflussbarkeit dieser Reaktion durch mesomere Effekte kann auch dadurch Rechnung getragen werden, dass man statt der σ -Werte die auf elektrophile Substitutionen anzuwendenden σ^+ -Werte⁷⁾ in die *Hammett*'sche Gleichung einsetzt. Leider geben *H. C. Brown & Y. Okamoto* in ihrer kürzlich veröffentlichten Arbeit noch keine σ^+ -Werte für die Substituenten p-NH₂ und p-OH an, eine Korrelation unserer Daten mit σ^+ ist also heute noch nicht möglich. Man kann nur abschätzen, dass der zu den σ^+ -Werten gehörige ρ -Wert zwischen 3 und 4 liegen würde.

Bis jetzt kann nicht darüber entschieden werden, ob die Anlagerung von H⁺ und die Abspaltung von CO₂ in einem Schritt erfolgen oder ob entsprechend den Umkehrungen der für die aromatische Nitrierung⁸⁾ und für die Azokupplung⁹⁾ geltenden Mechanismen die Zwischenstufe mit dem an das Ring-C-Atom 1 des Salicylat-Ions gebundenen Proton in einem vorgelagerten Gleichgewicht gebildet wird.

Wir haben beobachtet, dass die Decarboxylierung von p-Aminosalicylat-Ion durch das Ion H₂PO₄⁻ katalysiert wird. Längere Zeit bekannt sind die Katalysen der Decarboxylierung von 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure¹⁾ und von Acetessigsäure¹⁰⁾ durch aromatische Amine, die auch als Katalysen der Decarboxylierung der Anionen der betreffenden Säuren durch die entsprechenden Ammonium-Ionen betrachtet werden können. Es handelt sich also um allgemeine Säurekatalysen¹¹⁾. Dabei kann die Aufgabe des Katalysators eine Protonen-Übertragung sein. Gleichzeitig mit dieser müsste dann CO₂ abgespalten werden, denn bei einem vorgelagerten Säure-Base-Gleichgewicht würde die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der H⁺-Konzentration der Lösung abhängig sein können. Daneben besteht jedoch die Möglichkeit, dass ein Proton in einem vorgelagerten Gleichgewicht ange-

⁶⁾ Für die pK-Werte subst. Pyridine ist $\rho = 5,71$ gefunden worden. *H. H. Jaffé & G. O. Doak*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4441 (1955).

⁷⁾ *H. C. Brown & Y. Okamoto*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1913 (1957). Dort weitere Referenzen.

⁸⁾ *C. K. Ingold*, „Structure and Mechanism in Organic Chemistry“, Cornell University Press, New York 1953, S. 269.

⁹⁾ *H. Zollinger*, *Helv.* **38**, 1597, 1617, 1623 (1955).

¹⁰⁾ *K. J. Pedersen*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 2098 (1929).

¹¹⁾ *R. P. Bell*, „Acid-Base Catalysis“, Oxford University Press, Oxford 1941; *A. A. Frost & R. G. Pearson*, „Kinetics and Mechanism“, Wiley, New York 1953, S. 204.

lagert wird, während die dem formalen Katalysator korrespondierende Base (d. h. das Ion HPO_4^{-2} oder das freie Amin) das C-Atom der abzulösenden Carboxylat-Gruppe angreift. Derartige Vorstellungen über die Rolle von Basen in Decarboxylierungsreaktionen – allerdings ohne Mitwirkung des Protons am C-Atom 1 – sind bereits vor einiger Zeit von *H. Schenkel & M. Schenkel-Rudin*⁵⁾ entwickelt worden. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von *M. L. Bender & B. W. Turnquest*¹²⁾ über allgemeine Basenkatalyse bei Esterhydrolysen verwiesen. Dort ist der Katalysator auch nicht an einer Protonenübertragung beteiligt, sondern reagiert mit dem Carbonyl-C-Atom des Esters.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt unter Einbeziehung weiterer Substanzen, und wir beabsichtigen, später ausführlicher über sie zu berichten.

Forschungsinstitut *Dr. A. Wander AG.*, Bern
(Leiter: Prof. Dr. *G. Schönholzer*).

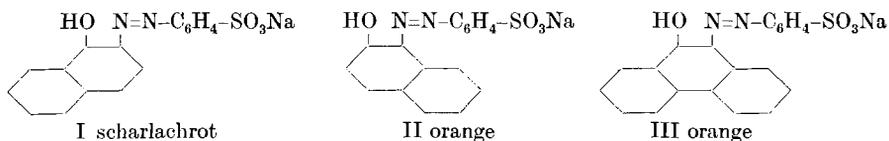
¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **79**, 1656 (1957).

121. Zum Anellierungseffekt bei o-Hydroxy-azokörpern

von *Ellinor Weiss-Berg* und *R. Wizinger*.

(17. V. 57.)

Bei der Einwirkung von p-Phenylhydrazinsulfosäure auf β -Naphthochinon entsteht der mit β -Naphtolorange (II) isomere Azofarbstoff I¹⁾. Dieses Produkt ergibt auf Wolle ein schönes Scharlachrot. Es ist also beachtlich tiefer farbig als β -Naphtolorange.



Kondensiert man aber Phenylhydrazinsulfosäure mit Phenanthrenchinon, so ist der nun entstehende Azofarbstoff III nur ganz wenig tiefer farbig als das β -Naphtolorange und auffallend heller farbig als der Farbstoff I aus β -Naphtochinon. Die angulare Anellierung eines dritten Benzolrings hat gegenüber II den subjektiven Farbeindruck nur ganz schwach bathochrom, gegenüber I aber erheb-

¹⁾ Das viel diskutierte Problem der Tautomerie zwischen o-Hydroxyazoform und Chinonphenylhydrazonform (Wasserstoffbrücke) braucht an dieser Stelle wohl nicht behandelt zu werden.