

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. LEHMANN, *Lancet* 250, 15 (1946), cité par *Pharm. Abstr.* 72, 241 (1946).
 [2] G. P. YOUMANS, G. W. RALEIGH & A. S. YOUMANS, *J. Bact.* 54, 409 (1947), cité par *Il Farmaco* 1949, 444; C. L. GOODACRE, B. W. MITCHELL & A. S. SEYMUR, *Quart. J. Pharmacy Pharmacol.* 27, 301 (1949); H. ERLIENMEYER, B. PRIJS, E. SORKIN & E. SUTER, *Helv.* 37, 988 (1948); R. HIRT & H. HURNI, *Helv.* 32, 378 (1949); W. TATERKA, A. DEMOLIS & R. URSPRUNG, *Experientia* 7, 28 (1951).
 [3] R. WILLSTÄTTER, E. ULBRICH, L. POGANY & C. MAIMERI, *Liebigs Ann. Chem.* 477, 161 (1930).
 [4] O. A. STAMM & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 40, 1955 (1957).
 [5] G. T. MORGAN & J. D. MAINSMITH, *J. chem. Soc.* 127, 2866 (1922); A. C. SIRCAR & E. R. WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* 32, 642 (1913), cité par *Chem. Zbl.* 1913, II, 1260.
 [6] L. I. SMITH & W. B. IRWIN, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 1036 (1941).
 [7] H. J. BARBER & T. S. WORK, *J. chem. Soc.* 1943, 79.
 [8] F. A. ROYLE & J. A. SCHEDLER, *J. chem. Soc.* 723, 1641 (1923).
 [9] P. FRIEDLÄNDER, H. HEILPERN & M. SPIELFOGEL, *Chem. Zbl.* 1899, I, 288.
 [10] Brevets I.G. cités dans *Chem. Zbl.* 1939, I, 4682; *Chem. Abstr.* 35, 5912 (1941).
 [11] Brevets I.G. cités dans *Chem. Zbl.* 1937, I, 5053.
 [12] K. DZIEWONSKI & T. STOLYHWO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 57, 1540 (1924).

53. Reaktionen der Salpetersäure mit aliphatischen Verbindungen

3. Mitteilung: Oxydative Spaltung von Mono- und Dicarbonsäuren

von G. Gut, R. v. Falkenstein und A. Guyer

(10. X. 65)

In der 2. Mitteilung [1] wurde über die oxydative Spaltung von Ölsäure mit Salpetersäure berichtet. Ölsäure liefert theoretisch durch Bruch der Doppelbindung eine Mono- und eine Dicarbonsäure mit je 9 Kohlenstoffatomen, nämlich Pelargon- und Azelainsäure. Wird die Reaktion praktisch durchgeführt, so fallen vor allem bei erhöhtem Druck auch eine Reihe von Nebenprodukten an, wie Nitroverbindungen sowie Mono- und Dicarbonsäuren mit einer geringeren Zahl Kohlenstoffatome. Für die Bildung von niedermolekularen Homologen der erwähnten Säuren finden sich in der Literatur verschiedene Erklärungen, wobei dieses Phänomen vor allem von VERKADE *et al.* [2] diskutiert wurde. Die experimentellen Befunde von Oxydations- und Nitrierungsreaktionen [1] [3] und die Untersuchungen über dabei entstandene Dicarbonsäuren lassen den Schluss zu, dass nicht nur Nitroprodukte und Monocarbonsäuren zu Dicarbonsäuren abgebaut werden, sondern dass vor allem auch entstehende höhermolekulare Dicarbonsäuren der Weiterspaltung unterliegen.

1. Dicarbonsäuren. Sebacinsäure wird unter erhöhtem Druck bei einer Temperatur von 120°C von Salpetersäure rasch abgebaut (Fig. 1). Als fassbare, nicht gasförmige Produkte treten praktisch nur Dicarbonsäuren auf, wobei neben Oxalsäure und relativ geringen Mengen anderer Dicarbonsäuren Bernstein- und Glutarsäure den Hauptanteil ausmachen.

Nitrierte Verbindungen finden sich nur in geringen Mengen (unter 1%). Die Anteile an Azelain- und Korksäure betragen 1–2%. Es zeigt sich somit, dass beim Öl-

säureabbau die grossen Mengen Korksäure nicht durch Sekundärreaktionen aus Azelainsäure entstehen, sondern in direkter Reaktion aus der Ölsäure gebildet werden. Dies geht auch aus dem Abbau von Azelainsäure (Fig. 2) hervor, indem hiebei der Anteil an Korksäure ebenfalls in der Grössenordnung von 1–2% liegt. Azelainsäure ist gegenüber Salpetersäure beständiger als Sebacinsäure. Als Hauptprodukte des Abbaues treten wiederum Bernstein- und Glutarsäure auf; interessant ist das Fehlen von Oxalsäure.

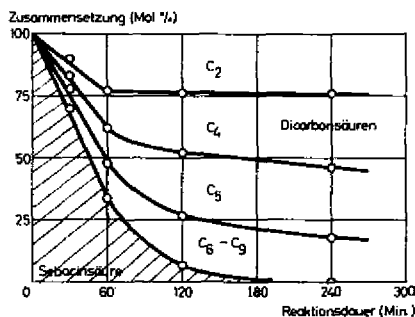


Fig. 1. Abbau von Sebacinsäure mit Salpetersäure

Temperatur 120°. Druck 15 atü. Salpetersäure 33-proz. Molverhältnis Edukt/Salpetersäure 1:60

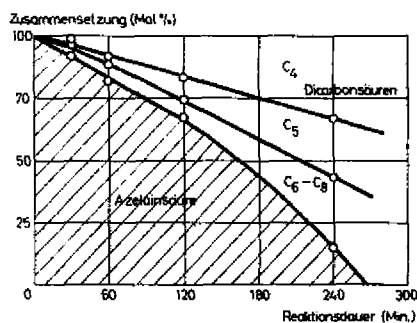


Fig. 2. Abbau von Azelainsäure mit Salpetersäure

Temperatur 120°. Druck 15 atü. Salpetersäure 33-proz. Molverhältnis Edukt/Salpetersäure 1:60

In Tabelle 1 sind die aus den Abbaueversuchen berechneten Geschwindigkeitskonstanten k aufgeführt. Daraus geht hervor, dass mit abnehmender Länge der Paraffinkette die Beständigkeit der Säuren rasch zunimmt. Wenn einzig Malon- und Oxalsäure dieser Regel nicht entsprechen, ist dies durch ihre besondere Konfiguration erklärlich.

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Dicarbonsäuren mit Salpetersäure

Edukt	k (Min. ⁻¹)	Edukt	k (Min. ⁻¹)
Sebacinsäure	$2 \cdot 10^{-2}$	Adipinsäure	$< 10^{-5}$
Azelainsäure	$3 \cdot 10^{-3}$	Glutarsäure	$< 10^{-5}$
Korksäure	$7 \cdot 10^{-4}$	Bernsteinsäure	$< 10^{-5}$
Pimelinsäure	$2 \cdot 10^{-4}$	Malonsäure	$> 10^{-1}$
		Oxalsäure	$> 10^{-1}$

So wird beispielsweise Pimelinsäure von Salpetersäure 100mal langsamer abgebaut als Sebacinsäure. Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure werden unter den gewählten Bedingungen von Salpetersäure praktisch nicht angegriffen; sie scheiden somit als Quelle für Dicarbonsäuren mit einer geringeren Anzahl Kohlenstoffatome aus. Malonsäure ist gegenüber Salpetersäure sehr unbeständig und wird schon während der Aufheizperiode, d. h. bei 70–80° angegriffen. In der geringen Oxydationsbeständigkeit der Malonsäure findet auch das Fehlen dieser Verbindung in den Abbauprodukten der höhermolekularen Dicarbonsäuren eine Erklärung. Oxalsäure ist, wenn auch nicht in gleichem Ausmass wie Malonsäure, gegenüber Salpetersäure ebenfalls unbeständig.

Die Abbaugeschwindigkeit, vor allem der höhermolekularen Dicarbonsäuren, hängt bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen sehr stark von der Konzentration der Stickoxide ab. So verläuft z. B. der Abbau von Korksäure in Anwesenheit von Oxalsäure nach dem Durchlaufen der Induktionsperiode rund 4mal schneller ($k = 3 \cdot 10^{-3}$ gegenüber $7 \cdot 10^{-4}$) als derjenige von reiner Korksäure (Fig. 3). Diese Geschwindigkeitserhöhung ist auf die infolge des Oxalsäureabbaues in erhöhter Konzentration auftretenden Stickoxide zurückzuführen. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich nun aber auch zwangsläufig bei der praktischen Durchführung der Oxydation von Ölsäure mit Salpetersäure.

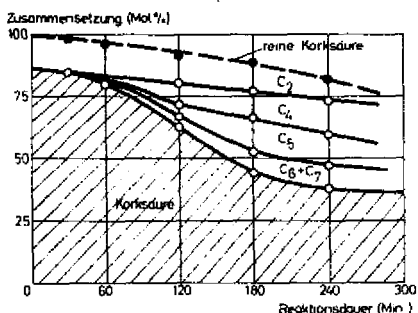


Fig. 3. Abbau von Korksäure mit Salpetersäure in Gegenwart von Oxalsäure
Temperatur 120°. Druck 15 atü. Salpetersäure 33-proz. Molverhältnis Edukt/Salpetersäure 1:60

Tabelle 2. Abbau von Azelainsäure unter Normaldruck

Salpetersäure: 62-proz. Molverhältnis: Azelainsäure/Salpetersäure 1:52. Temperatur: 80°.
Katalysator: Vanadiumpentoxid (Mol%, bezogen auf Azelainsäure)

Versuch Nr.	—	1	2	3	4
Reaktionsdauer (Std.)	0	4	72	4	72
Katalysator (Mol%)	—	0	0	2	2
HNO ₃ Umsatz (%)	—	0	0,2	7,1	14,0
Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (Mol%):					
Azelainsäure (Edukt)	92,7	92,6	92,0	92,1	63,0
Korksäure	3,5	3,5	3,4	2,1	0,1
Pimelinsäure	0,7	0,6	0,6	2,4	1,5
Adipinsäure	1,0	1,0	1,0	0,9	4,9
Glutarsäure	0,5	0,8	1,0	1,3	13,5
Bernsteinsäure	1,4	1,3	2,0	1,2	17,0
andere Produkte	0,2	0,2	—	—	—

Bei Atmosphärendruck ist Azelainsäure gegenüber Salpetersäure praktisch vollkommen beständig, was die Resultate von VERKADE *et al.* [2] bestätigt. Wird hingegen Vanadiumpentoxid zugegeben, so findet ein Abbau schon bei Atmosphärendruck statt (Tabelle 2). Vanadat begünstigt dabei nicht in erster Linie den Primärangriff, sondern beschleunigt den Abbau von primär entstandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen [4], wobei die dabei sich bildenden Stickoxide den Angriff auf die Molekel fortsetzen.

2. *Monocarbonsäuren.* Die aliphatischen Monocarbonsäuren werden alle relativ schnell zu niedermolekularen Dicarbonsäuren oxydiert. Fig. 4 gibt den zeitlichen Verlauf des Abbaues von Caprinsäure wieder. Daraus geht hervor, dass diese Säure bei 120° und 15 atü von 33-proz. Salpetersäure relativ leicht angegriffen wird. Es fällt dabei das ganze Spektrum der diesbezüglichen Dicarbonsäuren an, wobei das Schwerkgewicht bei den Säuren mit 4–6 Kohlenstoffatomen liegt.

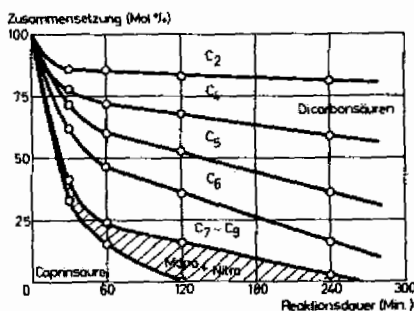


Fig. 4. Abbau von Caprinsäure mit Salpetersäure

Temperatur 120°. Druck 15 atü. Salpetersäure 33-proz. Molverhältnis Edukt/Salpetersäure 1:56

Im Unterschied zum Abbau von Dicarbonsäuren findet man bei der Spaltung von Monocarbonsäuren erhebliche Mengen Nitroprodukte neben geringen Mengen Monocarbonsäuren. Pelargonsäure (Fig. 5) ist gegenüber Salpetersäure bereits etwas beständiger.

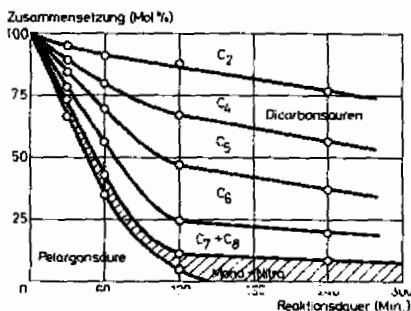


Fig. 5. Abbau von Pelargonsäure mit Salpetersäure

Temperatur 120°. Druck 15 atü. Salpetersäure 33-proz. Molverhältnis Edukt/Salpetersäure 1:51

Bezüglich Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ergeben sich aber sehr ähnliche Verhältnisse. Dasselbe gilt für die niedrigen Homologen.

In Fig. 6 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des oxydativen Abbaues von Mono- und Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Kettenlänge aufgetragen.

Mit abnehmender C-Zahl nimmt die Beständigkeit der Monocarbonsäuren gegenüber dem Oxydationsmittel zu, und es ergeben sich somit ähnliche Verhältnisse wie bei den Dicarbonsäuren, nur sind letztere widerstandsfähiger als die Monocarbonsäuren.

Oszillationserscheinungen nach gerad- und ungeradzahligem Homologen können nicht beobachtet werden. Der Angriff findet statistisch verteilt von der Kettenmitte

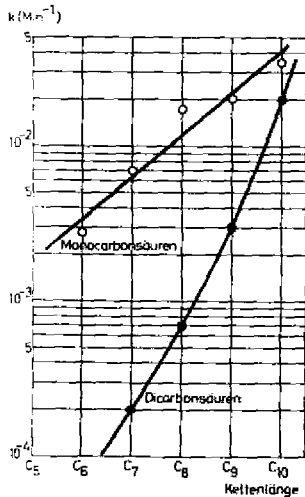


Fig. 6. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Kettenlänge für den Abbau von Mono- und Dicarbonsäuren mit Salpetersäure

gegen die CH_3 -Gruppe hin statt. Mit fortschreitender Reaktion bilden sich immer grössere Anteile an Dicarbonsäuren mit 4-6 Kohlenstoffatomen, da diese, wie gezeigt werden konnte, gegenüber Salpetersäure praktisch beständig sind.

Ein Vergleich der Salpetersäurebeständigkeit von Mono- gegenüber Dicarbonsäuren mit einer gleichen Anzahl Kohlenstoffatome bringt klar zum Ausdruck, dass die Carboxylgruppe eine abschirmende Wirkung auf die Molekel ausübt (Fig. 6). Dieser Einfluss wird bei kleineren Molekeln immer ausgeprägter, so dass diese beständiger sind als die langkettigen. Nitroprodukte werden nur in relativ geringem Mass gebildet; es handelt sich dabei vorwiegend um Nitrocarbonsäuren. Da sekundäre Nitroverbindungen in salpetersaurem Milieu relativ beständig sind, kann geschlossen werden, dass die primär angelagerten Radikale zum grössten Teil in Form von Nitro- oder Nitrato-Gruppen eingeführt werden. Die so entstehenden unbeständigen Zwischenprodukte werden unter Spaltung der Kette weiter abgebaut.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die oxydative Spaltung aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren mit Salpetersäure bei 120°C und 15 atü studiert. Aus den Abbauversuchen kann geschlossen werden, dass diese Verbindungen gegenüber Salpetersäure nur bedingt beständig sind. Mit zunehmender Kettenlänge besteht vermehrt die Tendenz zur Spaltung in Dicarbonsäuren mit vorwiegend 4-6 Kohlenstoffatomen, die ihrerseits von Salpetersäure nur mehr schwer angegriffen werden.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. GUT & A. GUYER, *Helv.* **47**, 1673 (1964).
 [2] P. VERKADE *et al.*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **45**, 373, 585 (1926); **46**, 137, 200 (1927).
 [3] G. GUT, H. U. REICH & A. GUYER, *Helv.* **46**, 2526 (1963).
 [4] J. S. LITTLER & W. A. WATERS, *J. chem. Soc.* **1959**, 4046.

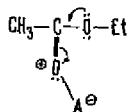
54. Etude de composés d'addition des acides de LEWIS XXVI [1]
Composés d'addition entre quelques acétates phénoliques et $TiCl_4$;
transposition de FRIES de l'acétate de *p*-tolyle

par J. Göhring et B. P. Susz

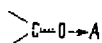
(11 X 65)

Introduction. – La possibilité d'obtenir un composé d'addition entre un ester carboxylique et un halogénure inorganique fut démontrée en 1873 par DEMARÇAY [2] qui synthétisa le composé 1:1 acétate d'éthyle- $TiCl_4$. Depuis lors, plusieurs composés d'addition entre des esters aliphatiques (bases de LEWIS) et des halogénures inorganiques déficients en électrons (acides de LEWIS) ont été décrits, notamment par OSIPOV (voir bibliographie de LAPPERT [3]). Tous ces complexes ont la composition 1:1, sauf ceux formés avec $SnCl_4$ ou $ZrCl_4$ dans lesquels l'acide de LEWIS est lié à deux molécules organiques.

En 1961, LAPPERT [3], se basant sur des données spectrales IR., proposa pour le composé signalé par DEMARÇAY la structure suivante:



En effet, la fréquence carbonyle du complexe est considérablement plus basse que celle de l'ester, ce qui, selon les considérations avancées par SUSZ [4] et TEREININ [5], confirmées par les calculs de CASSIMATIS [6] dans le cas de l'acétone, indique une liaison coordinative que nous écrivons ainsi:



Les esters d'acides carboxyliques aromatiques peuvent également former des composés 1:1 avec certains acides de LEWIS; dans nos laboratoires, divers méthylbenzoates de méthyle complexés avec $TiCl_4$ ont été isolés et décrits [7]. Les modifications spectrales apportées par l'addition de $TiCl_4$ permettraient, ici aussi et pour les mêmes raisons, de conclure à l'existence d'une liaison de type datif entre l'oxygène carbonyle et l'atome central de l'acide de LEWIS.

Les complexes d'addition d'esters phénoliques n'ont été que peu étudiés. Citons cependant: acétate de phényle- BF_3 (liquide visqueux) [8], acétate de *p*-tolyle- BF_3 , F. 146–150° [9], $PhCOOR-AlCl_3$ [10]. Tous ces complexes sont de composition 1:1.