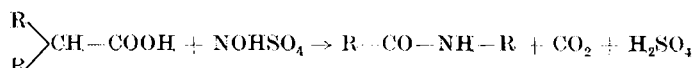


Über die Nitrosodecarboxylierung aliphatischer Carbonsäuren

VON KARL SMEYKAL, WILHELM PRITZKOW, GEORG MAHLER,
KLAUS KRETSCHMANN¹⁾ und ERIKA RÜHLMANN

Inhaltsübersicht

Ähnlich wie Hexahydrobenzoesäure setzen sich auch andere α -verzweigte Carbonsäuren mit Nitrosylschwefelsäure und Pyroschwefelsäure unter Decarboxylierung um:



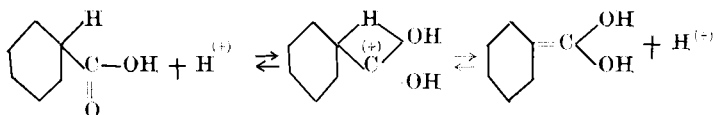
Unverzweigte Carbonsäuren liefern an Stelle der N-substituierten Säureamide Nitrile. Diese werden jedoch weiter abgebaut, so daß man nach Verseifung Gemische aller möglichen niederen Carbonsäuren erhält.

Vor einiger Zeit wurde ein neues Verfahren zur Synthese von Caprolactam bekannt. Hexahydrobenzoesäure liefert bei der Umsetzung mit Nitrosylschwefelsäure in Oleum unter Abspaltung von Kohlendioxyd Caprolactam²⁾. Die Ausbeuten der „Nitrosodecarboxylierung“ sollen bis 95% betragen; wir selbst erreichten bei der Nacharbeitung nur Ausbeuten um 75%.

Für die Reaktion läßt sich zwar auch ein radikalischer Mechanismus diskutieren³⁾, das Geschwindigkeitsgesetz

$$RG = k_2 \cdot [\text{Hexahydrobenzoesäure}] [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7]$$

in dem die Nitrosylschwefelsäure nicht auftritt, spricht aber für einen ionioiden Verlauf über eine primäre α -Nitrosierung¹⁾³⁾⁴⁾. Dabei ist die Bildung des Säureenols der geschwindigkeitsbestimmende Schritt,



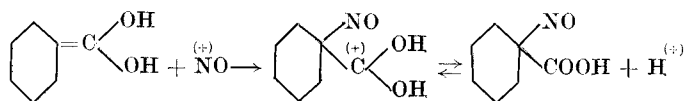
¹⁾ K. KRETSCHMANN, Dissertation Merseburg 1963.

²⁾ Snia Viscosa AG., Belg.P. 582 793 v. 18. 9. 1959; W. MUENCH, Chim. e. Ind. (Milano) **44**, 636 (1962).

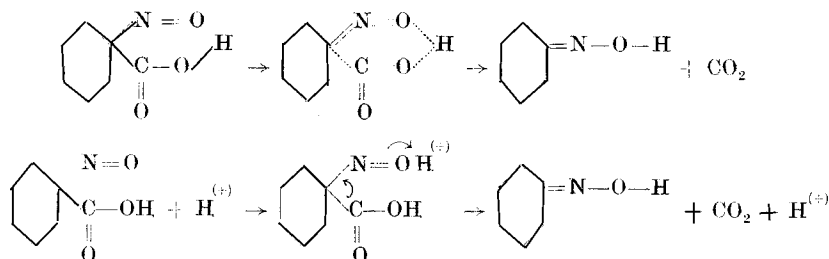
³⁾ W. PRITZKOW u. H. NITZER, J. prakt. Chem. (4), **25**, 69 (1964).

⁴⁾ Y. OGATA, Y. FURUYA u. M. ITO, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3649 (1963).

dem sich dann als schnelle Reaktion die Bildung der protonierten α -Nitrosocarbonsäure anschließt:

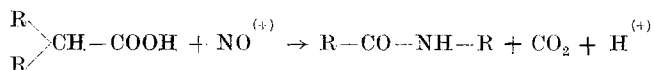


Die Decarboxylierung der α -Nitrosocarbonsäure könnte intramolekular oder unter Säurekatalyse (als Fragmentierung) ablaufen, führt aber sicher direkt zum Oxim:



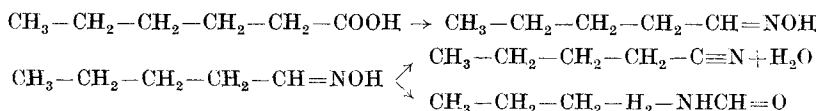
Man sollte erwarten, daß sich die Methode der Nitrosodecarboxylierung verallgemeinern läßt, doch gibt es dafür bisher nur einen Literaturhinweis: ZIEGENBEIN und LANG konnten Cycloundecan- und Cyclodocecancarbonsäure mit 75–90% Ausbeute in C_{11} - bzw. C_{12} -Lactam überführen⁵⁾.

Wir haben einige α -verzweigte Carbonsäuren bzw. deren Methylester unter den Bedingungen der Nitrosodecarboxylierung umgesetzt und dabei die erwarteten N-substituierten Säureamide erhalten (Tab. 1).



Außer im Fall der Hexahydrobenzoesäure und ihres Methylesters wurden keine systematischen Versuche zur Verbesserung der Ausbeuten durchgeführt, demgemäß waren diese meist gering.

Bei der Nitrosodecarboxylierung der n-Capronsäure erwarteten wir die Bildung von n-Valeronitril neben wenig N-n-Butylformamid:



Nach Verseifung des Reaktionsproduktes erhielten wir aber nicht nur n-Valeriansäure, Ammoniak und n-Butylamin, sondern es konnten alle Carbonsäuren von C_2 bis C_6 identifiziert und durch halbquantitative Papierchromatographie auch bestimmt werden (Tab. 2). Offenbar wird das zunächst ge-

⁵⁾ W. ZIEGENBEIN u. W. LANG, Angew. Chem. 74, 943 (1962).

Tabelle 1. Nitrosodecarboxylierung von α -verzweigten Carbonsäuren und Estern

Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausbeute ^{a)} % d. Th.	Kp. °C/Torr.	F. ^{b)} °C	Lite- ratur	Analyse % C H N
Hexahydrobenzoesäure	ϵ -Caprolactam	60—65	112/2	67—68	6)	—
Hexahydrobenzoesäure- methylester	ϵ -Caprolactam	60—70	112/2	67—68	6)	63,80 9,68 63,68 9,80
Hexahydro-p-tolylsäure- methylester	C ₆ H ₁₁ NO (113,2), ber. 4-Methyl- ϵ -caprolactam	66	125/2	40	7)	65,90 10,24 66,10 10,30
Cyclopentancarbonsäure- methylester	Piperidin	10—15	114/3	35—37	8)	60,74 9,21 60,58 9,15
Cycloheptancarbonsäure	C ₅ H ₉ NO (99,1), ber. ζ -Önantholactam	49	107/1	20	9)	64,99 10,07 66,10 10,30
Diäthyllessigsäure	C ₇ H ₁₃ NO (127,2), ber. N-Äthylpropionsäureamid	13 ^{c)}	85/5	—	10)	59,10 10,91 59,37 10,96
Di-n-propyllessigsäure	C ₅ H ₁₁ NO (101,1), ber. N-n-Propylbuttersäureamid	32	108—110/6	24	11)	64,84 11,61 65,07 11,70
Di-n-butyllessigsäure	C ₇ H ₁₅ NO (129,2), ber. N-n-Butylvaleriansäureamid	50	95—97/0,5	21	12)	68,25 12,05 68,74 12,18
Di-n-amylessigsäure	C ₉ H ₁₉ NO (157,3) N-n-Amylcapronsäureamid	59	133/1,5	28	13)	72,07 11,95 71,30 12,51

^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetzte Säure bzw. umgesetzten Ester; bei Einsatz von 1 Mol Säure bzw. Ester wurden stets 0,05—0,12 Mol „Rücksäure“ erhalten.

^{b)} Es sind die Erstarrungspunkte der destillierten, aber nicht umkristallisierten Rohprodukte angegeben.

^{c)} Bei Verseifung des Reaktionsgemisches und Aufarbeitung der Carbonsäure- und der Aminfraktion wurden 28% Propionsäure und 28% Äthylamin erhalten.

6) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **312**, 187 (1900).

7) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **346**, 249 (1906).

8) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **312**, 179 (1900).

9) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **309**, 19 (1899).

10) J. v. BRAUN, F. JOSTES u. A. HEYMONS, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 92 (1927).

11) L. G. DONARUMA u. M. L. HUBER, J. org. Chemistry **21**, 965 (1956).

12) A. A. STREPICHEJEV, S. M. SKURATOW, O. N. KATSHINSKAJA, R. S. MUROMOWA, J. P. BRYKINA u. S. M. SCHTECHER, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **102**, 105 (1955).

13) W. H. SHARKEY u. W. E. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3000 (1959).

Tabelle 2
Nitrosodecarboxylierung von n-Carbonsäuren

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt nach Verseifung ^{a)} Carbonsäuren % d. Th.	Stickstoffbasen % d. Th.
n-Caproneisäure	36 n-Caproneisäure	67 NH ₃
	18 n-Valeriansäure	1 n-Butylamin
	10 n-Buttersäure	
	7 Propionsäure	
	1 Essigsäure	
n-Valeriansäure	33 n-Valeriansäure	69 NH ₃
	21 n-Buttersäure	1 n-Propylamin
	15 Propionsäure	
	4 Essigsäure	
n-Valeronitril	33 n-Valeriansäure	88 NH ₃ ^{b)}
	15 n-Buttersäure	1 n-Propylamin
	9 Propionsäure	
	3 Essigsäure	

^{a)} Die Versuche mit n-Caproneisäure wurden im präparativen und im Mikro-Maßstab ausgeführt; die Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Versuche mit n-Valeriansäure und n-Valeronitril wurden nur im Mikromaßstab ausgeführt.

^{b)} Auf 1 Mol n-Valeronitril 880 m Mol NH₃.

bildete n-Valeronitril gleich schnell oder sogar schneller nitrosiert und abgebaut wie die Caproneisäure. Versuche mit n-Valeriansäure und n-Valeronitril zeigten, daß tatsächlich Nitrile genauso reagieren wie die freien Carbonsäuren (Tab. 2).

Erwartungsgemäß entstanden die Formamide bzw. die aus ihnen durch Verseifung gewonnenen Amine nur in ganz untergeordneter Menge.

Beschreibung der Versuche

Durchführung der Nitrosodecarboxylierung

1. In präparativem Maßstab

In einen mit Rührer, Rückflußkühler und heizbarem Tropftrichter versehenen 1-l-Dreihalskolben gibt man 100 ml Cyclohexan und 1 Mol des zu untersuchenden Carbonsäurederivates. Man heizt mit einem Ölbad auf 80°, der Tropftrichter wird mit Hilfe eines Thermostaten ebenfalls auf 80° gehalten. Nun tropft man unter gutem Rühren innerhalb von 1 Stunde ein Gemisch aus 1 Mol NOHSO₄, 1 Mol H₂SO₄ und 1 Mol SO₃ ein. Die Reaktion setzt unter lebhafter Gasentwicklung sofort ein, die Reaktionswärme wird durch das verdampfende Cyclohexan abgeführt. Nach Eintropfen des Nitrosierungsgemisches rührt man noch 15 Minuten bei 80°, dann läßt man etwas abkühlen und gießt den gesamten Ansatz unter gutem Rühren und unter äußerer Kühlung auf 200 g Eis. Man trennt das Cyclohexan ab, in dem die nicht umgesetzte Säure gelöst ist, dann wird die wäßrige Phase mit Ammo-

niak auf $\text{pH} = 5-6$ gebracht und mit Chloroform oder Trichloräthylen erschöpfend extrahiert. Durch Destillation des Trichloräthylenextraktes erhält man das gebildete Säureamid (Tab. 1).

2. Im Mikromaßstab

In einen mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler und Heizmantel ausgerüsteten 50-ml-Kolben gibt man je 10 m Mol NOHSO_4 , H_2SO_4 und SO_3 . Man erwärmt mit Hilfe eines Ölbadthermostaten auf 80° und tropft bei dieser Temperatur innerhalb von etwa 90 Minuten 10 m Mol des Carbonsäurederivates ein. Nach Ende der zunächst sehr lebhaften Gasentwicklung gießt man den Kolbeninhalt auf 30 g Eis und verseift dann durch fünfstündiges Kochen am Rückfluß. Danach werden 70 ml Wasser zugegeben, die gleiche Menge wird abdestilliert. Im Destillat bestimmt man die mit dem Wasserdampf übergegangenen Säuren durch Titration; die erhaltene Lösung der Na-Salze wird zur Trockene eingedampft. Die Na-Salze werden mit 15 m Mol NaN_3 vermischt und dem SCHMIDT-Abbau unterworfen; die entstandenen Amine werden papierchromatographisch identifiziert und halbquantitativ bestimmt¹⁴⁾. Der nach der Wasserdampfdestillation der Säuren verbleibende Rückstand wird mit 50 ml 2n Natronlauge versetzt, die Stickstoffbasen werden in vorgelegte 0,5n HCl eindestilliert. Durch Rücktitration der Salzsäure bestimmt man die Menge der basischen Verbindungen. Nun macht man erneut mit 50 ml 2 n Natronlauge alkalisch und destilliert die Stickstoffbasen in 5 ml vorgelegten Eisessig. In dieser essigsäuren Lösung werden die gebildeten Amine papierchromatographisch identifiziert und halbquantitativ bestimmt¹⁴⁾.

¹⁴⁾ W. PRITZKOW u. A. SCHUBERTH, Chem. Ber. **93**, 1725 (1960).

Frl. G. BAUDISCH und Frl. R. SIMKE danken wir für ihre Mithilfe bei der Herstellung der Ausgangsprodukte; der Werkleitung des VEB-Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ und

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen Grund- und Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1964.