

Kettenlängeneffekte in Paraffinen, 4. Mitt.¹:

Synthese von primären Carbonsäuren neben Alkylmalonsäuren aus *n*-Paraffinen durch Ummetallierung und anschließende Carboxylierung

Von

H. Mergard und **F. Korte***

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 13. Februar 1967)

Aus *n*-Paraffinen lassen sich mit Hilfe des Systems Quecksilberdialkyl/Kalium und nachfolgender Carboxylierung mit CO₂ primäre Monocarbonsäuren neben alkylierten Malonsäuren darstellen. Sekundäre Monocarbonsäuren bilden sich aus Paraffinen dabei höchstens in Spuren. Verzweigte Paraffine reagieren unter den beschriebenen Versuchsbedingungen schwer und stören als Verunreinigungen in *n*-Paraffinen nicht.

Bei radikalischer Substitution an *n*-Paraffinen werden alle statistisch möglichen Monosubstitutionsprodukte gebildet². Unter speziellen Bedingungen ist aber eine gewisse Selektivität der Substitutionsreaktion zu erreichen. Der bevorzugte Angriff erfolgt dann an den sekundären Kohlenstoffatomen³. Ziel dieser Arbeit war, durch eine selektive Substitution an den Methylgruppen der Paraffine eine weitere experimentelle Stütze des von uns kürzlich vorgeschlagenen Elektronendelokalisations-Modells⁴ zu erhalten. Dabei sollten Unterschiede der p_K -Werte der CH-Bindungen⁵ in Paraffinen ausgenutzt werden. Ermutigt wurden wir dadurch, daß

* Herrn Professor *Asinger* zu seinem 60. Geburtstag herzlichst zugeeignet.

¹ *F. Korte, W. Klein* und *E. J. Schmid*, *Tetrahedron* **1966**, Suppl. **8**, 93 (1966).

² Zusammenfassung bei *F. Asinger*, „Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe“, Akad. Verl. Berlin (1956), S. 598 ff.; *F. Asinger* und *B. Fell*, *Erdöl u. Kohle* **17**, 74 (1964).

³ *B. Fell* und *L. Hoan-Kung*, *Chem. Ber.* **98**, 2871 (1965).

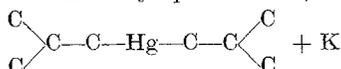
⁴ *F. Korte* und *H. Höver*, *Tetrahedron* **21**, 1287 (1965).

⁵ *R. P. Bell*, „The Proton in Chemistry“, Cornell Univ. Press, Ithaca 1959, S. 87 ff.; Zusammenfassung bei *G. Klopman*, *Tetrahedron* **19**, Suppl. **2**, 111 (1963).

a) aus sekundären metallorganischen Verbindungen durch selektive Isomerisierung primäre entstehen⁶, und daß b) *Finnegan*⁷ bei der Darstellung von Butylkalium und Amylkalium aus den entsprechenden Quecksilberdialkylen in *n*-Pentan, *n*-Hexan oder Cyclohexan stets auch durch Kalium substituiertes „inertes Dispersionsmittel“ fand.

Wir versuchten nun, festzustellen, an welchem Kohlenstoffatom der Wasserstoff durch Kalium ersetzt wird, und wieviele Kaliumatome sich im Einzelmolekül befinden. Dabei haben wir drei Systeme entwickelt, die durch Ummetallierung und anschließende Carboxylierung mit CO₂ eine gezielte Substitution am primären C-Atom von Paraffinen ermöglichen:

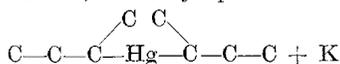
System I: Diisobutyl-quecksilber + Kalium



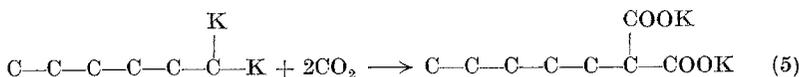
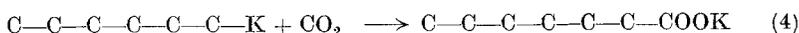
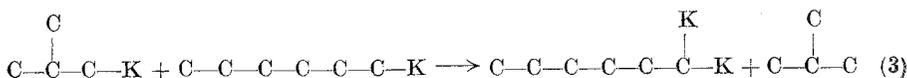
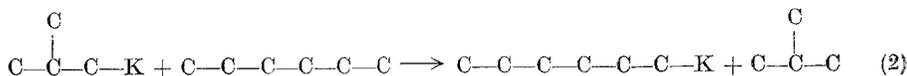
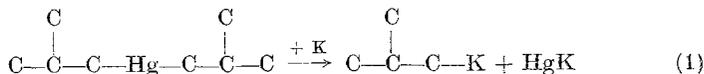
System II: Di-*n*-butyl-quecksilber + Kalium



System III: 2,2'-Dibutyl-quecksilber + Kalium



Als Reaktionspartner wurden geradkettige Paraffine wie *n*-Pentan, *n*-Hexan etc. bis *n*-Decan und verzweigte Paraffine wie 2-Methyl-pentan und 2,2-Dimethyl-butan in großem Überschuß („Dispersionsmittel“) verwendet. Nach Carboxylierung und Hydrolyse entstehen primäre Carbonsäuren neben *n*-Alkyl-malonsäuren. Das folgende Schema verdeutlicht den Reaktionsverlauf:



⁶ *F. Asinger, B. Fell und R. Jansen, Chem. Ber.* **97**, 2515 (1964); *H. Höver, H. Mergard und F. Korte, Ann. Chem.* **685**, 89 (1965); *G. Bruno, Chem. Eng. News* **1964**, 27. Januar, S. 47; *H. C. Brown, „Hydroboration“, New York 1962*, 140—147; *G. D. Cooper und H. L. Finkbeiner, J. Org. Chem.* **27**, 1493 (1962); *H. L. Finkbeiner und G. D. Cooper, ibid.* 3395 (1962).

⁷ *R. A. Finnegan, Tetrahedron Letters* **1963**, 851, 429, **1962**, 1303.

Die gleichen Säuren erhält man auch bei der Carboxylierung von Natriumalkylen mit CO_2 ⁸.

Aus Paraffinen bildeten sich bei der von uns durchgeführten Ummetallierungsreaktion keine sekundären Carbonsäuren. Sie entstanden aber bei Verwendung des Systems III aus den sekundären Kaliumalkylen ohne Ummetallierung.

Die Kaliumalkyle sind in Paraffinen nicht löslich. Man muß daher eine Oberflächenreaktion annehmen, bei der das entstehende, feinverteilte Quecksilber eine Rolle zu spielen scheint. Versuche, die Kaliumalkyle bei tiefer Temperatur aus den entsprechenden Chloriden darzustellen, erbrachten nur geringe Ausbeuten an Ummetallierungsprodukten.

Bei der Reaktion muß unter strengem Sauerstoff- und Wasserausschluß gearbeitet werden. Carboxylierungen mit nicht genügend getrocknetem CO_2 führen zu Explosionen.

Reaktionen mit System I

Diisobutyl-quecksilber wurde mit Kalium/Natrium (20:1) in *n*-Pentan, *n*-Hexan etc. bis *n*-Decan bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Ausbeuten der aus den *n*-Paraffinen entstehenden Monocarbonsäuren betragen 25-36% d. Th., die der Dicarbonsäuren 17—23% d. Th., bezogen jeweils auf die eingesetzte Menge an Quecksilberdialkylen (1 Mol Quecksilberdialkyl bildet 1 Mol Dicarbonsäure, aber 2 Mol Monocarbonsäure). Die übrigen Produkte waren Isovaleriansäure und Isopropyl-malonsäure, die aus den Quecksilberalkylen über die Kaliumalkyle entstanden, ferner Polymere¹⁰ und Substanzen mit kürzerem Kohlenstoffgerüst als C_4 ⁷.

Wurde nach einer Reaktionszeit von etwa 20 Stdn. carboxyliert, so waren die Ausbeuten an Isovaleriansäure und Isopropylmalonsäure vernachlässigbar gering.

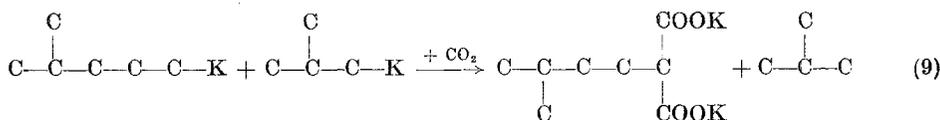
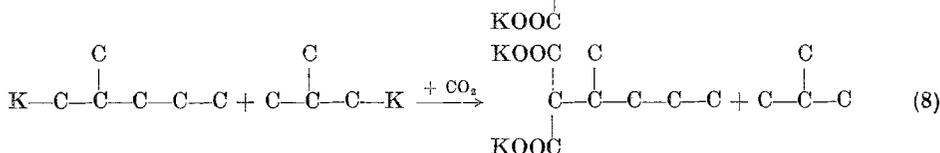
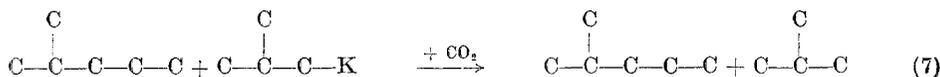
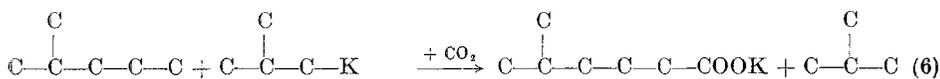
Bei Einzelversuchen sanken die Ausbeuten an Carbonsäuren mit steigendem Molgewicht der eingesetzten *n*-Paraffine; wurden aber äquimolekulare Mengen von *n*-Pentan bis *n*-Decan gleichzeitig eingesetzt, so stiegen die Ausbeuten mit wachsendem Molgewicht an.

2-Methyl-pentan hat zwei verschiedene Angriffsmöglichkeiten, so daß vier verschiedene Säuren entstehen können (s. Tabelle)

⁸ A. A. Morton, W. J. Le Fevre und J. Heckenbleikner, J. Amer. chem. Soc. **58**, 754 (1936); A. A. Morton und J. Heckenbleikner, *ibid.* **58**, 1024 (1936); A. A. Morton und E. Cluff, *ibid.* **74**, 4056 (1952); W. Carothers und D. D. Coffman, *ibid.* **51**, 588 (1929); **52**, 1254 (1930); A. A. Morton, F. D. Marsh, R. D. Coombs, A. L. Lyons, S. E. Penner, H. E. Ramsden, V. B. Baker, E. L. Little und R. L. Letsinger, *ibid.* **72**, 3785 (1950).

⁹ C. D. Broaddus, J. Org. Chem. **29**, 2689 (1964).

¹⁰ A. A. Morton und H. A. Newey, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2247 (1942) (Bildung von „tarry acids“ bei Natriumalkylen).



Alle vier Säuren konnten im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Die Ausbeuten waren wesentlich geringer als die bei den Versuchen mit *n*-Paraffinen. Die nach Gleichung (7) und (8) gebildeten Säuren traten in größerer Ausbeute auf als die nach (6) und (9) gebildeten.

2,2-Dimethyl-butan und System I tauschten unter Standardbedingungen kein Kalium aus. Es entstanden 50% d. Th. an Isovaleriansäure und 23% d. Th. an Isopropyl-malonsäure aus den Quecksilberalkylen über die Kaliumalkyle.

Da verzweigte Kohlenwasserstoffe unter den benutzten Bedingungen langsamer reagieren als unverzweigte, stören sie als Verunreinigungen in *n*-Paraffinen nicht. Eine in mehreren Versuchen eingesetzte käufliche „Nonan-Fraktion“ (Fluka, *GLC* ~ 65% *n*-Nonan, ~ 35% Isomere) verhielt sich bei unseren Versuchen wie reines *n*-Nonan. Es entstanden nur Spuren isomerer Säuren. Geringe Verunreinigungen der Paraffine mit Olefinen hingegen verhindern die oben angeführte Ummetallierung, da Olefine eine viel größere CH-Acidität besitzen als Paraffine⁵.

Reaktionen mit System II

Etwas ungünstiger als bei System I lagen die Ausbeuten (25–30% d. Th. Monocarbonsäure, 16–20% d. Th. Dicarbonsäure) bei Verwendung von System II unter sonst gleichen Bedingungen. Die Ummetallierungen verliefen weniger vollständig als bei Verwendung von System I.

Reaktionen mit System III

Auch System III verhielt sich qualitativ wie I und II, wenn eine Reaktionstemperatur von 0° C eingehalten wurde¹¹. Die Ummetallierung

¹¹ Man vergleiche dazu den Umsatz von Na mit dem gleichen Quecksilberdialkyl, *J. F. Lane* und *S. E. Ulrich*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5470 (1951).

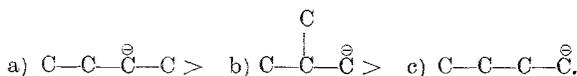
von kurzkettigen primären zu langkettigen primären metallorganischen Verbindungen kann durch das früher³ von uns vorgeschlagene Modell verstanden werden. Ob die Substitution am primären Kohlenstoffatom oder zunächst statistisch erfolgt und erst danach eine Umlagerung zum endständigen Produkt eintritt, kann aus den Versuchen nicht eindeutig geschlossen werden. Gegen eine intramolekulare Umlagerung spricht, daß bei Verwendung des Systems III neben 1-Methyl-buttersäure nur

Tabelle 1. Versuche zur Substitution am primären C-Atom einfacher Paraffine

Systeme	Paraffine	Monosubstitutionsprodukte	Disubstitutionsprodukte
I	<i>n</i> -Pentan	Capronsäure Isovaleriansäure (jeweils)	<i>n</i> -Butyl-malonsäure Isopropylmalonsäure (jeweils)
I	<i>n</i> -Hexan	Önanthsäure	<i>n</i> -Amyl-malonsäure
I	<i>n</i> -Heptan	Caprylsäure	<i>n</i> -Hexyl-malonsäure
I	<i>n</i> -Octan	Nonylsäure	<i>n</i> -Heptyl-malonsäure
I	<i>n</i> -Nonan	Caprinsäure	<i>n</i> -Octyl-malonsäure
I	<i>n</i> -Decan	Undecylsäure	<i>n</i> -Nonyl-malonsäure
I	2-Methylpentan	4-Methylcapronsäure 2-Methylcapronsäure	[3-Methyl-butyl]-malonsäure [1-Methyl-butyl]-malonsäure
I	2,2-Dimethylbutan	Isovaleriansäure	Isopropylmalonsäure
II	<i>n</i> -Pentan	Valeriansäure	<i>n</i> -Propyl-malonsäure
	<i>n</i> -Hexan	sonst wie oben	sonst wie oben
	<i>n</i> -Heptan		
III	<i>n</i> -Hexan	1-Methyl-buttersäure Önanthsäure	Methyl-äthyl-malonsäure <i>n</i> -Amylmalonsäure

wenig Valeriansäure bei der Carboxylierung entstand. Die Reaktionszeit betrug in diesem Falle aber eine Stunde gegenüber 6 bis 12 Stdn. und die Temperatur 0° C gegenüber 26° C. Als beste Arbeitshypothese zur Deutung der Reaktion erscheint uns die Annahme einer protophilen Reaktion¹²,

in der die Base $\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}$ ein Proton aus dem *n*-Paraffin herauslöst, so daß eine neue Base $\text{C}-\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}$ mit einer geringeren Basizität entsteht. Ordnet man die drei Basen nach fallender Basizität, so entsteht folgende Reihe¹²:



¹² D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc. [London] 1954, 1079.

Die Stabilität in einem CH-aciden Reaktionsmedium nimmt von a) nach c) zu.

Experimenteller Teil

Ausgangsparaffine

n-Pentan Merck für die Chromatographie mind. 95%; *n*-Hexan Merck für die Chromatographie mind. 95%; *n*-Heptan: Merck normal-Heptan; *n*-Octan Fluka purum olefinfrei; *n*-Nonan Fluka Nonan-Fraktion (gaschrom. etwa 65% *n*-Nonan); *n*-Decan Fluka olefinfrei; 2-Methyl-butan Fluka purum; 2,2-Dimethyl-butan Fluka purum.

Alle Paraffine wurden durch Ausschütteln mit konz. H₂SO₄ von eventuell vorhandenen Olefinen befreit, über P₂O₅ destilliert und über Na-Draht aufbewahrt.

Kalium

Das Kalium (Stangenform) wurde mit Hexan gewaschen und sorgfältig geschält.

Quecksilberdialkyle

Die Quecksilberdialkyle wurden nach einer von *Gilman* und *Brown*¹³ angegebenen Methode aus den entsprechenden Grignard-Verbindungen dargestellt. Als Lösungsmittel wurde dabei aber anstelle von Diäthyläther wasserfreies Tetrahydrofuran verwendet. HgCl₂ ist darin gut löslich, der höhere Siedepunkt erlaubt eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 3—4-Stdn.

Gase

Das als Inertgas verwendete Argon und das zur Carboxylierung verwendete CO₂-Gas wurden aus Bomben entnommen und zur Trocknung durch eine mit P₂O₅/Glaswolle gefüllte Röhre von 1 m Länge und 3 cm Durchmesser geleitet.

Apparatur und Verfahren

Die Austauschreaktionen wurden in einem 500 ml Sulfierkolben (Solidex), der mit je einem NS 14,5 und NS 29 Seitenhals versehen war, durchgeführt. Gerührt wurde mit einem Vibromischer (Bopp u. Reuther GmbH, Mannheim, Typ E 1). Der Vibratorteller (Durchmesser 55 mm) besaß eine Durchbohrung zur Einleitung von Gasen. Dieses System sorgte für eine gute Durchquirlung von Gas und Aufschlammung und war unempfindlich für Störungen. Als Verschlusskappe diente ein Gummistopfen mit eingesetzter Gummimembran. Die kleine Schlifföffnung wurde mit einem Anschütz-Aufsatz, der einen Tropftrichter mit Druckausgleich und einen Kühlfinger aufnahm, die große mit einem Thermometer versehen.

Die entweichenden Gase wurden durch eine Sicherheitsflasche und eine Waschflasche mit Paraffinöl geführt. Das Reaktionsgefäß konnte durch ein Eisbad gekühlt werden. Eine dicke Plexiglasscheibe diente als Schutzwand gegen Explosionen.

Substitutionsreaktionen

Önanthsäure, n-Amyl-malonsäure

Die oben beschriebene Apparatur wurde mit Argon durchspült und zur Trocknung auf ungefähr 200° C aufgeheizt. 8 g K und 0,4 g Na wurden im

¹³ *H. Gilman* und *R. E. Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 928 (1929); **52**, 3315 (1930).

Reaktionskolben miteinander verschmolzen. Mit einem Rührmagnet wurde die Schmelze bis zum Erstarren gerührt. Durch den Tropftrichter wurden 100 ml *n*-Hexan in den Kolben eingelassen und der Finger des Rückflußkühlers mit Methanol/Trockeneis gefüllt. Das Hexan wurde zum Sieden erhitzt, wobei die Kaliumlegierung wieder schmolz; so konnte sie gut vom Vibrationsmischer zerschlagen werden. In den Tropftrichter wurde eine Lösung von 11 g Diisobutyl-quecksilber (1) in 50 ml *n*-Hexan eingefüllt. Bei einer Temp. von etwa 40° C wurden einige Tropfen dieser Lösung zur Kaliumsuspension gegeben.

Beim Einsetzen der Reaktion färbten sich die Kaliumkügelchen schwarz. Nach Abkühlen auf etwa 25° C wurde die restliche Menge der Quecksilberdialkylösung über einen Zeitraum von 2 Stdn. eingetroppt, wobei eine geringe Temperaturerhöhung auftrat. Im Reaktionsgefäß entstand ein schwarzer Schlamm, so daß auch nach dem Abstellen der Verquirlung keine Sedimentation eintrat. Der Mischer blieb über 4—6 Stdn. eingeschaltet. Nach Stehenlassen über Nacht wurde mit einem Eisbad gekühlt und CO₂-Gas in mäßiger Geschwindigkeit durchgeleitet. Trotz Eiskühlung stieg die Temperatur im Kolben dabei auf etwa 25—30° C an, um nach wenigen Min. wieder zu sinken. Noch eine weitere Stunde wurde bei 0° CO₂-Gas durchgeleitet. Danach wurde das CO₂ durch Argon verdrängt und 100 ml Wasser langsam eingetroppt. Dabei trat noch einmal starke Erwärmung auf.

Die wäßrige und die Hexan-Phase wurden voneinander getrennt und das Hexan abdestilliert. Es hinterblieb ein übelriechender Rückstand von etwa 0,7 g. Gaschromatographisch waren darin mehrere Komponenten erkennbar, sie wurden nicht identifiziert. Die mit Hexan ausgewaschene und filtrierte wäßrige Phase wurde angesäuert und 4mal mit je 50 ml Pentan ausgeschüttelt. Nach Trocknen über wasserfr. Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel wieder abdestilliert. Im Rückstand befanden sich Isovaleriansäure und Önanthsäure. Von den Dicarbonsäuren waren in dieser Fraktion gaschromatographisch nur Spuren zu finden. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit Äther extrahiert. In dieser Phase fanden sich Isopropyl-malonsäure und *n*-Amyl-malonsäure neben geringen Mengen der Monocarbonsäuren.

Beide Extrakte wurden mit der zehnfachen Menge Methanol p. a. und wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure durch 4stdg. Erhitzen in die Methyl ester übergeführt. Gesamtausb. Monocarbonsäureester 3,5 g, Alkyl-malonsäureester 1,9 g.

Die Ausbeute an Önanthsäuremethylester betrug 35,5% d. Th., die Ausbeute an *n*-Amyl-malonsäuredimethylester 23% d. Th., bez. jeweils auf die eingesetzte Menge an Quecksilberverbindung.

Unter diesen Standardbedingungen wurden weitere Versuche mit *n*-Pentan, *n*-Heptan, *n*-Octan, *n*-Nonan und *n*-Decan durchgeführt. Die Ausb. an Monocarbonsäuren schwankten dabei von 24 bis 35% d. Th., die der Dicarbonsäuren von 18 bis 23% d. Th.

n-Pentan, *n*-Hexan etc. bis *n*-Decan wurden in äquimol. Mengen von je 1/10 Mol in einem Versuch unter Standardbedingungen eingesetzt. Es bildeten sich die durchgehend homologen Reihen der Monocarbonsäuren und Alkyl-malonsäuren (s. Tab. 1).

2-Methyl-pentan wurde mit 1 in der oben beschriebenen Weise umgesetzt. Dabei entstanden 4-Methyl-capronsäure und 2-Methyl-capronsäure, die Ausb. betrug nur etwa 5% d. Th. Als Hauptprodukte wurden Isovaleriansäure und Isopropyl-malonsäure erhalten. Die beiden Methyl-capronsäuremethylester wurden gaschromatographisch nur analytisch getrennt. Das Kern-

resonanzspektrum wurde von der Mischung der beiden Methylester aufgenommen.

2,2-Dimethyl-butan wurde mit **1** nach dem Standardverfahren umgesetzt. Eine Ummetallierung fand nicht statt. Es wurden 50% d. Th. Isovaleriansäure und 23% d. Th. Isopropyl-malonsäure gebildet.

Beim Einsatz von *System II* unter Standardbedingungen und äquimolekularen Mengen von *n*-Pentan, *n*-Hexan und *n*-Heptan ergaben sich qualitativ die gleichen Ergebnisse wie bei Verwendung von *System I*. Die Ausbeuten waren hier etwas geringer. Als zweites Säure-Paar traten dabei Valeriansäure und Propyl-malonsäure auf.

Beim Einsatz von *System III* und *n*-Hexan wurden die Standardbedingungen variiert, indem während der gesamten Versuchszeit unter Eiskühlung gearbeitet wurde. Die 2,2'-Dibutyl-quecksilber-Lösung (**3**) wurde innerhalb von 90 Min. eingetropt und die weitere Reaktionszeit auf eine Stunde beschränkt. Önanthsäure und *n*-Amyl-malonsäure wurden bei den hier veränderten Bedingungen wie bei Verwendung der Systeme I und II gebildet. Als zweites Säure-Paar traten 1-Methyl-buttersäure und Methyl-äthyl-malonsäure auf. Die Ausbeuten waren geringer als bei den entsprechenden Versuchen mit **1** und **2**.

Analytische Auswertung

Die gaschromatographischen Arbeiten wurden mit einem Gerät der Dr. Virus KG, Gasofrakt, Mod. 300 B, ausgeführt, dabei wurden folgende Säulen verwendet:

- A 5 Ft. 10% Apiezon L auf 60—80 W 770;
- B 2 m 25% Dioctylsebacinat 32 G + Sebacinsäure 8 G auf Kieselgur 0,2—0,3 M/M;
- C 4 m 25% Polyäthylenglykol 1400 auf Sterchamol.

Die Retentionszeiten t_{dr} der Ester auf den Säulen A und B wurden in einer graphischen Darstellung gegeneinander aufgetragen, die Verbindungslinie ergab jeweils eine Gerade. Die Ester wurden mit authent. Material gaschromatographisch auf Identität geprüft. Alle Monocarbonsäuremethylester wurden gaschromatographisch isoliert und mit dem NMR-Spektrum des Nonylsäuremethylesters verglichen¹⁴. Auch die Strukturen der Alkylmalonsäuredimethylester konnten mit Hilfe der NMR-Spektren bestätigt werden. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 Spektrometer in CCl_4 mit *TMS* als internem Standard gemessen.

Wir danken Herrn *H. Lander* für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. *H. Höver* für angeregte Diskussionen. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe zur Förderung unserer Arbeiten.

¹⁴ „The Sadtler Standard Spektra“, Sadtler-Res. Lab. Philadelphia, PA (1965), NMR-Spektrum Nr. 249.