

ZUM MECHANISMUS DER DECARBOXYLIERUNG VON SÄUREANHYDRIDEN MIT  
PYRIDIN-N-OXYD

C. Rüchardt und O. Krätz

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 22 September 1966)

Für die Bildung von Benzaldehyd und  $\text{CO}_2$  aus Pyridin-N-oxyd und Phenyllessigsäure-anhydrid (I,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) wurde ein radikalischer Verlauf ausgeschlossen<sup>1)</sup> und das Auftreten von Carboniumionen (II, Weg A)<sup>1)</sup>, Enolen (III, Weg B)<sup>2)</sup> oder Carbanionen (IV, Weg C)<sup>3)</sup> als Zwischenstufen diskutiert (s. Abb.). Die Ergebnisse der Tabelle tragen zur Klärung bei.

Das Entstehen von Crotonaldehyd bzw. Vinyl-methylketon aus Buten-1-carbonsäure-anhydrid (Vers. 3) bzw. Tiglinsäureanhydrid (Vers. 5) und das Fehlen allylisomerer Produkte bei Vers. 4 und 6 der Tabelle widerlegen Reaktionsweg A.

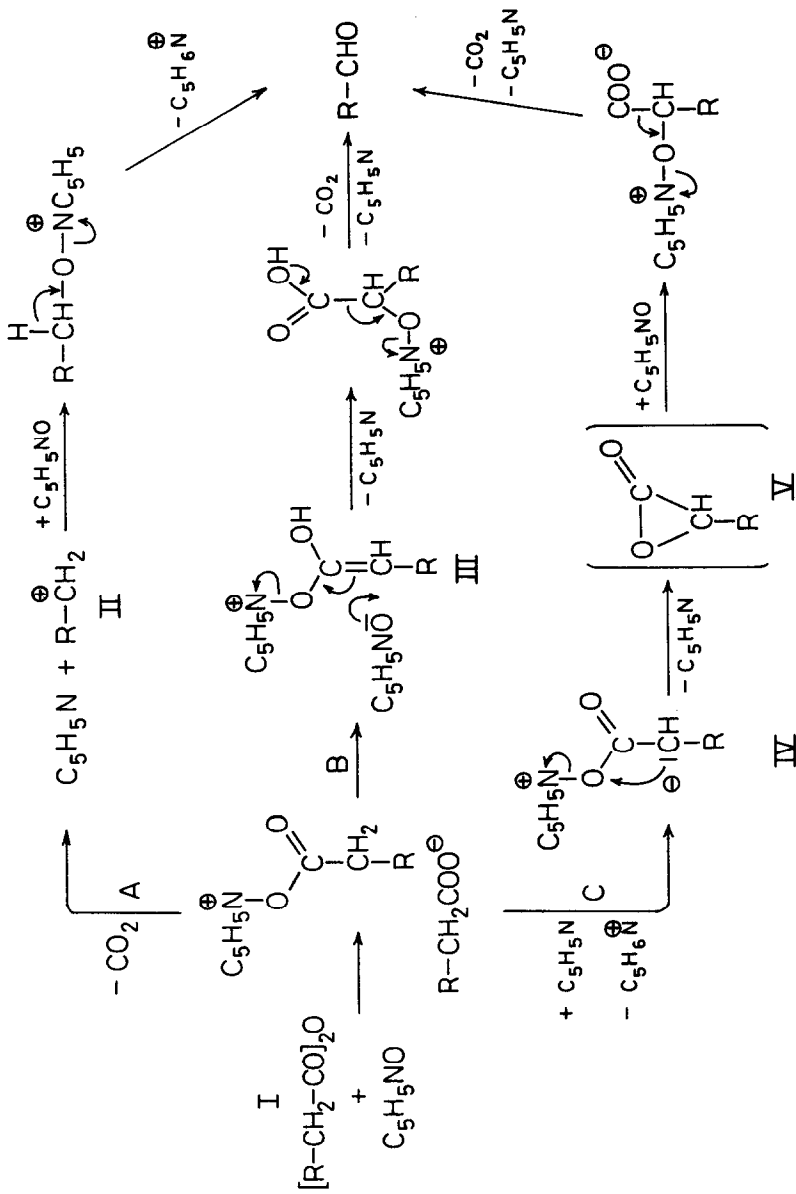
Gegen Weg B sprechen folgende Ergebnisse: 1. Die hohe Ausbeute an Acrolein (Vers. 1) und die fehlende Isomerenbildung (Vers. 3-6) würden bei den ungesättigten Anhydriden einen spezifischen Angriff des N-Oxyds am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Allylsystems in III verlangen. Dies wäre besonders für eine primäre Pyridinabspaltung aus III und anschließende Vereinigung mit dem N-Oxyd unwahrscheinlich. 2. Aus Vers. 6 zurückgewonnene Isopenten-1-carbonsäure-(1) war nicht durch die stabilere Isopenten-2-carbonsäure-(1)<sup>4)</sup> verunreinigt. 3. Die glatte Decarboxylierung von  $\alpha$ -Phenoxy- und  $\alpha$ -Alkoxy-essigsäure-anhydriden (Vers. 8 und 9) ist durch Weg B schwer zu erklären, da in III ein nucleophiler Angriff an einer elektronenreichen,

TABELLE

Umsetzung von 1 Mol/1 (R'-CO)<sub>2</sub>O mit 4 Mol/1 Pyridin-N-oxyd bei 140° a)

R'	Zeit	CO <sub>2</sub> %	Produkte b)
1. CH <sub>3</sub> CH=CH-	70	0.73	CH <sub>2</sub> =CHCHO (0.86); CH <sub>3</sub> CH=CHCOOH (0.87)
2. CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> - <sup>c)</sup>	60 <sup>d)</sup>	0.74	CH <sub>2</sub> =CHCHO (0.76); CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> COOH (0.71) <sup>e)</sup>
3. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CH-	100	0.78 <sup>c)</sup>	CH <sub>3</sub> CH=CHCHO (0.59) <sup>f)</sup> ; CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCOOH (0.90) <sup>g)</sup>
4. n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH=CH-	65	0.63 <sup>c)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCHO (0.49) <sup>f)</sup> ; n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH=CHCOOH (0.70) <sup>g)</sup>
5. CH <sub>3</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>h)</sup>	-	0.53 <sup>c)</sup>	CH <sub>2</sub> =CHCOCH <sub>3</sub> (0.35) <sup>f)</sup> ; CH <sub>3</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )COOH <sup>h)</sup> (0.80) <sup>f)</sup>
6. i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH=CH-	25	0.63 <sup>c)</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCHO (0.37) <sup>f)</sup> ; i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=CHCOOH (0.80) <sup>f)</sup>
7. CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <sup>i)</sup>	400	0.37	Polymere
8. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> - <sup>c)</sup>	-	0.71	CO (0.65); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (0.41); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> COOH (0.65)
9. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> - <sup>c)</sup>	-	0.83	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-CHO (0.39); C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (0.22-0.45) <sup>k)</sup>

a) Zeit in Min.; Ausbeuten in Mol/Mol Anhydrid; b) Carbonylverbindungen als DNP bestimmt, Säuren durch Bicarbonatextraktion; c) in Chlorbenzol; d) langsames Eintropfen des spontan reagierenden Anhydrids; e) bei 100° nach 13 Stdn. zu 18 %, bei 140° vollkommen isomerisiert zu Crotonsäure; f) in Phthalsäurediäthylester; g) in Tetralin; h) Tiglinsäure bzw. Tiglinsäureanhydrid; i) in o-Dichlorbenzol; k) Esterausbeute am höchsten bei langsamem Eintropfen des Pyridin-N-oxys.

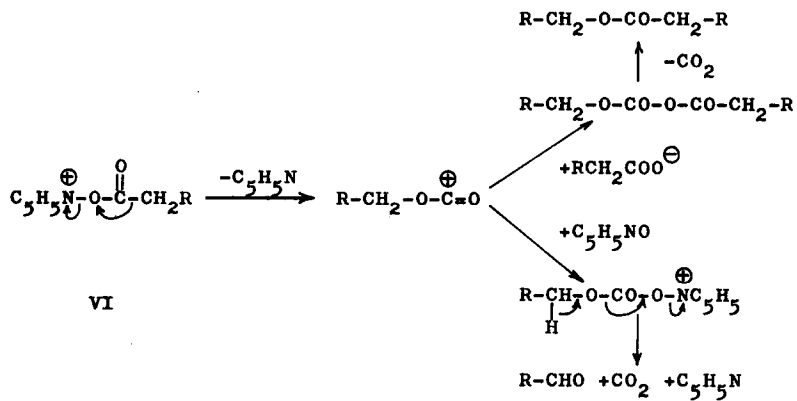


von drei Sauerstofffunktionen flankierten Doppelbindung eintreten müßte<sup>5)</sup>). Gegen eine primäre Pyridinabspaltung aus III, die zu einem Carbonium-oxoniumion führen würde sprechen die oben geschilderten Versuche. Bei diesen Beispielen stieg die sonst nur in wenigen Proz. beobachtete Esterbildung<sup>1)</sup> auf fast 50 % an, besonders wenn man das Aminoxyd langsam in das Anhydrid eintropfte. 4. Die Tatsache, daß nicht zur Enolisierung fähiges Methacrylsäure-anhydrid 37 % CO<sub>2</sub> bildete (Vers. 7) und aromatische sowie tert.-Alkylcarbonsäuren 5-12 % CO<sub>2</sub> freisetzen zeigt, daß Enolisierung nicht Voraussetzung für die Decarboxylierung ist.

Reaktionsweg C<sup>3)</sup> wird durch die Ergebnisse der Tabelle ebenfalls unwahrscheinlich, da aus den Carbanionen IV  $\alpha$ ,  $\beta$  bzw.  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigter Carbonsäure-anhydride bevorzugt  $\gamma$ -Lactone entstehen sollten, im Widerspruch mit den hohen Aldehydausbeuten. Die kinetischen Versuche von Koenig<sup>3)</sup> verlieren für die Diskussion des Mechanismus an Aussagekraft, da wir unter deren Bedingungen nur 3 % CO<sub>2</sub> und 16 % Benzaldehyd isolierten. Um zu prüfen, ob  $\alpha$ -Lacton-Zwischenstufen V von Pyridin-N-oxyd zur Carbonylverbindung decarboxyliert werden können, bedienen wir uns des mit ziemlicher Sicherheit über  $\alpha$ -Lactone zerfallenden Diphenyl-dipermalonsäure-di-tert.-butylesters<sup>6)</sup>. Ein der Zerfallslösung in Cumol bei 70° zugesetzter fünffacher Überschuss an Pyridin-N-oxyd brachte jedoch keine Steigerung der CO<sub>2</sub>- (78 %) und Benzophenon-Ausbeute (24 %) im Vergleich zur Perester-Thermolyse in Abwesenheit des Aminoxyds (86 % CO<sub>2</sub> und 25 % Benzophenon).

Eine Interpretation der Ergebnisse ist dadurch erschwert, daß der Einfluß von Strukturveränderungen auf die konkurrierende  $\alpha$ -Pyridonbildung<sup>7)</sup>, die z.B. bei Pivalinsäure-anhydrid im Vordergrund steht, nicht bekannt ist. Außerdem konnten wir zeigen, daß auch aus  $\alpha$ -Phenylacetoxy-pyridin, dem vermutlichen Primärprodukt der zu  $\alpha$ -Pyridon führenden Reaktion, mit 4 Mol Pyridin-N-oxyd<sup>7)</sup> CO<sub>2</sub> (0.17 Mol), Benzaldehyd (0.31 Mol) und  $\alpha$ -Pyridon (1.5 Mol) entstehen.

Wir nehmen an, daß die begleitende Esterbildung<sup>1)</sup> über die gleichen Zwischenstufen verläuft, und überprüfen z. Zt. durch stereochemische Untersuchungen die Annahme einer Carboxyl-Inversion<sup>8)</sup> im N-Acyloxy-pyridiniumion VI<sup>9)</sup> als Primärschritt dieser Reaktion<sup>10)</sup>.



LITERATUR

- 1) C.Rüchardt, S.Eichler und O. Krätz, Tetrahedron Letters 1965, 233.
- 2) T.Cohen, I.H.Song und J.H.Fager, Tetrahedron Letters 1965, 237.
- 3) T.Koenig, Tetrahedron Letters 1965, 3127.
- 4) s.z.B. S.Patai, The Chemistry of Alkenes, Interscience Publ. 1964, S. 428.
- 5) R.W.Hoffmann, Chem.Ber. 99, 1892 (1966) u. zw. S. 1895 für eine Diskussion.
- 6) P.D.Bartlett und L.B.Gortler, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1864 (1963); s.a. C.Rüchardt, Fortschritte der Chemischen Forschung 6, 251 (1966).
- 7) S.Oae und S.Kozuka, Tetrahedron 21, 1971 (1965) und zit. Lit.
- 8) D.B.Denney und N.Sherman, J.Org.Chem. 30, 3760 (1965) und zit. Lit.
- 9) R.Huisgen und W.Kolbeck, Tetrahedron Letters 1965, 783; C.W.Muth und R.S.Darlock, J.Org.Chem. 30, 1909 (1965); V.J.Traynelis, A.Gallagher und R.F.Martello, J.Org.Chem. 26, 4365 (1961).
- 10) Dieser Mechanismus wurde unabhängig von Koenig<sup>3)</sup> als Weg der Esterbildung diskutiert.