

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 CO_2 aus Pyridin-N-oxyd und Phenyllessigsäure-anhydrid (I, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) wurde ein radikalischer Verlauf ausgeschlossen¹⁾ und das Auftreten von Carboniumionen (II, Weg A)¹⁾, Enolen (III, Weg B)²⁾ oder Carbanionen (IV, Weg C)³⁾ 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 α -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)⁴⁾ verunreinigt. 3. Die glatte Decarboxylierung von α -Phenoxy- und α -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)₂O mit 4 Mol/1 Pyridin-N-oxyd bei 140° a)

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

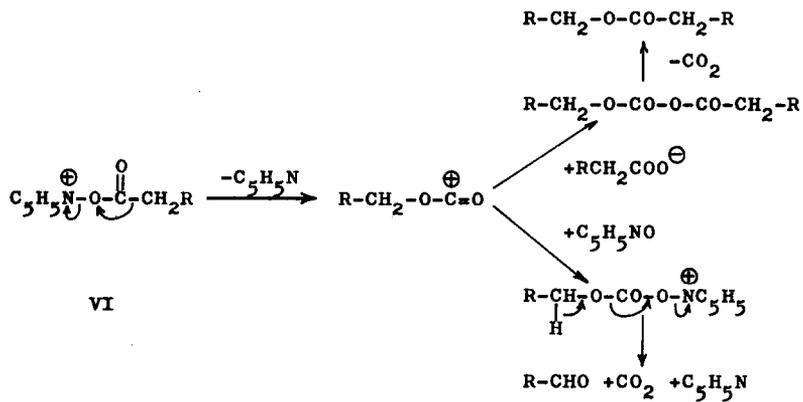
a) Zeit in Min.; Ausbeuten in Mol/Mol Anhydrid; b) Carbonylverbindungen als DNP bestimmt, Säuren durch Bicarbonatextraktion; c) in Chlorbenzol; d) langsames Eintropfen des spontan reagierenden Anhydrids; e) bei 100° nach 13 Stdn. zu 18 %, bei 140° vollkommen isomerisiert zu Crotonsäure; f) in Phthalsäurediäthylester; 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 müßte⁵⁾). 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 Esterbildung¹⁾ 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 % CO₂ bildete (Vers. 7) und aromatische sowie tert.-Alkylcarbonsäuren 5-12 % CO₂ freisetzen zeigt, daß Enolisierung nicht Voraussetzung für die Decarboxylierung ist.

Reaktionsweg C³⁾ wird durch die Ergebnisse der Tabelle ebenfalls unwahrscheinlich, da aus den Carbanionen IV α , β bzw. β , γ -ungesättigter Carbonsäure-anhydride bevorzugt γ -Lactone entstehen sollten, im Widerspruch mit den hohen Aldehydausbeuten. Die kinetischen Versuche von Koenig³⁾ verlieren für die Diskussion des Mechanismus an Aussagekraft, da wir unter deren Bedingungen nur 3 % CO₂ und 16 % Benzaldehyd isolierten. Um zu prüfen, ob α -Lacton-Zwischenstufen V von Pyridin-N-oxyd zur Carbonylverbindung decarboxyliert werden können, bedienen wir uns des mit ziemlicher Sicherheit über α -Lactone zerfallenden Diphenyl-dipermalonsäure-di-tert.-butylesters⁶⁾. Ein der Zerfallslösung in Cumol bei 70° zugesetzter fünffacher Überschuss an Pyridin-N-oxyd brachte jedoch keine Steigerung der CO₂- (78 %) und Benzophenon-Ausbeute (24 %) im Vergleich zur Perester-Thermolyse in Abwesenheit des Aminoxyds (86 % CO₂ und 25 % Benzophenon).

Eine Interpretation der Ergebnisse ist dadurch erschwert, daß der Einfluß von Strukturveränderungen auf die konkurrierende α -Pyridonbildung⁷⁾, die z.B. bei Pivalinsäure-anhydrid im Vordergrund steht, nicht bekannt ist. Außerdem konnten wir zeigen, daß auch aus α -Phenylacetoxy-pyridin, dem vermutlichen Primärprodukt der zu α -Pyridon führenden Reaktion, mit 4 Mol Pyridin-N-oxyd⁷⁾ CO₂ (0.17 Mol), Benzaldehyd (0.31 Mol) und α -Pyridon (1.5 Mol) entstehen.

Wir nehmen an, daß die begleitende Esterbildung¹⁾ über die gleichen Zwischenstufen verläuft, und überprüfen z. Zt. durch stereochemische Untersuchungen die Annahme einer Carboxyl-Inversion⁸⁾ im N-Acyloxy-pyridiniumion VI⁹⁾ als Primärschritt dieser Reaktion¹⁰⁾.



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 Koenig³⁾ als Weg der Esterbildung diskutiert.