

# Art und Ausmaß der Isomerisierung unverzweigter Monoolefine bei der Kochschen Carbonsäure-Synthese [1]

VON DR. K. E. MÖLLER

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, MÜLHEIM/RUHR

*Herrn Professor Dr. Karl Ziegler zum 65. Geburtstag gewidmet*

*Unterwirft man die unverzweigten Monoolefine vom Penten bis zum Decen der Kochschen Carbonsäure-Synthese, so entstehen durch Anlagerung von CO und H<sub>2</sub>O oder CH<sub>3</sub>OH in Gegenwart stark saurer Katalysatoren neben den zu erwartenden sekundären Säuren stets auch Gemische eines ganz bestimmten Typs tertiärer Säuren bzw. der Methylester dieser Säuren. Beim Arbeiten mit bor trifluorid-haltigen Katalysatoren wird für die sekundären Säuren eine Isomeren-Verteilung gefunden, die sich im untersuchten Bereich unabhängig von den Reaktionsbedingungen einstellt und mit den Werten gut übereinstimmt, die man aus den Isomerisierungs-Gleichgewichten der entsprechenden n-Olefine errechnet. Mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator erhält man einen größeren Anteil tertiärer Säuren als mit BF<sub>3</sub>-haltigen Katalysatoren; unter den sekundären Säuren überwiegen (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator) die Isomeren, deren COOH-Gruppe näher zur Molekülmittie steht.*

## I. Einleitung

Die Isomerisierung unverzweigter Olefine ist wegen ihrer Bedeutung bei zahlreichen chemischen Reaktionen häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und zwar sowohl im Hinblick auf die einfache Wanderung der Doppelbindung als auch auf die Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes [2]. Soweit es sich dabei um Reaktionen in Gegenwart saurer Katalysatoren handelt, ist man heute wohl der einheitlichen Auffassung, daß als erster Reaktionsschritt die Bildung von Carbonium-Ionen [3] anzunehmen ist. Dagegen gehen die Ansichten über die Umlagerung dieser Carbonium-Ionen noch auseinander. Fest steht nur, daß alle Umlagerungen außerordentlich rasch erfolgen, offenbar keine große Energie erfordern, und daß bevorzugt die stabilsten Ionen gebildet werden [4]. Man wird annehmen dürfen, daß sich in Gegenwart stark saurer Katalysatoren bereits für die Carbonium-Ionen ein Gleichgewicht einstellt, das – zumindest für die Wanderung der Doppelbindung bei unverzweigten Olefinen – als Vorstufe des Isomerisierungs-Gleichgewichtes angesehen werden kann.

## II. Die Kochsche Carbonsäure-Synthese

Ein solches Gleichgewicht annähernd quantitativ zu erfassen, ist schwierig, zumal man in Gegenwart stark saurer Katalysatoren (z. B. konz. Schwefelsäure) stets mehr oder weniger stark mit Spaltung und Polymerisation als Nebenreaktionen rechnen muß. Die am Gleich-

[1] Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Aachen 1961; Angew. Chem. 73, 767 (1961).

gewicht beteiligten Komponenten lassen sich aber fassen, wenn man mit den n-Olefinen die Kochsche Carbonsäure-Synthese [5] ausführt, d. h. durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser, in Gegenwart stark saurer Katalysatoren, die entsprechenden Carbonsäuren herstellt. Dieses Verfahren gestattet darüber hinaus eine quantitative Aussage über das Ausmaß der Umlagerung innerhalb des Kohlenstoffgerüstes der n-Olefine, da in wechselndem, von den Reaktionsbedingungen abhängigem Maße neben den zu erwartenden sekundären Säuren auch tertiäre Säuren vom Typ der 2-Methyl-alkan-2-carbonsäuren, 3-Methyl-alkan-3-carbonsäuren usw. gebildet werden. Dagegen entstehen keine unverzweigten Carbonsäuren durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an das endständige C-Atom, d. h. die Reaktion verläuft streng nach der Markownikoffschen Regel.

Die Zahl der möglichen Carbonsäure-Isomeren (Z) ergibt sich aus der einfachen Beziehung

$$Z = N - 2$$

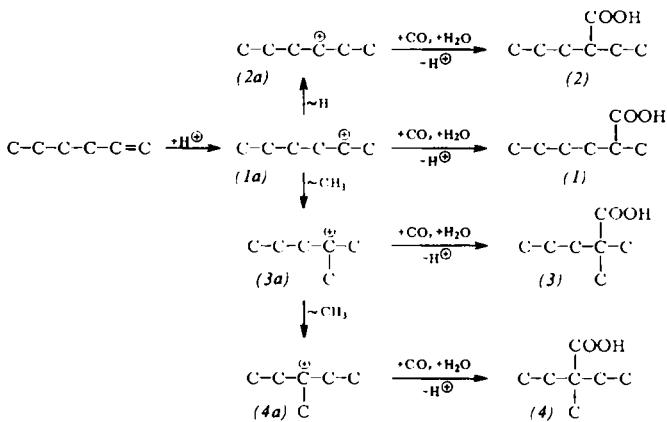
wobei N die Zahl der C-Atome im eingesetzten Olefin ist. Angewendet auf das n-Δ<sup>1</sup>-Hexen, errechnet sich daraus Z = 4, entsprechend vier isomeren C<sub>7</sub>-Säuren (Hexan-2-carbonsäure (1) und Hexan-3-carbonsäure (2) als sekundäre, 2-Methyl-pentan-2-carbonsäure (3) und 3-Methyl-pentan-3-carbonsäure (4) als tertiäre Säuren).

[2] G. Collin, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1961; F. Asinger, B. Fell u. G. Collin, Chem. Ber. 96, 716 (1963).

[3] L. Schmerling, Ind. Engng. Chem. 45, 1447 (1953).

[4] J. Hine: Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1960, S. 303.

[5] H. Koch, Brennstoff-Chem. 36, 321 (1955); Fette, Seifen, Anstrichmittel 59, 493 (1957).



Weitere Isomere treten nicht auf, da die Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes auf die Bildung tertiärer Carboinium-Ionen vom Typ (3a) und (4a), d. h. mit einer Methylgruppe an der Verzweigungsstelle, als Zwischenprodukte beschränkt bleibt.

### III. Reaktionsbedingungen und Katalysatoren

Das Ausmaß der Bildung tertiärer Säuren bestimmen die Reaktionsbedingungen. Die Synthese liefert bei -20 °C bis +80 °C, bei Kohlenoxyd-Drucken von 20 bis 100 at und mit folgenden Katalysatoren die besten Ergebnisse:

konz. Schwefelsäure

Flußsäure allein oder mit BF<sub>3</sub>

H[BF<sub>3</sub>OH] (Monohydroxo-fluoroborsäure)

[H<sub>3</sub>O][BF<sub>3</sub>OH] = BF<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Hydronium-monohydroxo-fluoroborat)

BF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

BF<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (> 95 %)

Nach beendeter CO-Anlagerung und Zusatz der stöchiometrischen Wassermenge erhält man die Carbonsäuren in Ausbeuten von durchschnittlich 85 bis 95%, bezogen auf eingesetztes Olefin. Wird statt Wasser Alkohol zugesetzt, so entstehen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder BF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O als Katalysatoren die Ester der Säuren. Auch von russischen Autoren [6] ist diese Arbeitsweise kürzlich beschrieben worden.

Mit Alkoxofluoroborsäuren, z. B. BF<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>OH, BF<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und BF<sub>3</sub>·n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH [7], als Katalysatoren erhält man unter den gleichen milden Bedingungen nahezu quantitativ direkt die Ester [8]. Auch bei der Zugabe von Wasser nach der CO-Anlagerung entstehen praktisch nur die Ester, da das BF<sub>3</sub> auf Grund seiner größeren Affinität zum Wasser dieses aufnimmt und den Alkohol dem Acyl-Ion überlässt.

### IV. Analyse der Reaktionsprodukte

Alkoxofluoroborsäure-Katalysatoren bieten besonders bei der Untersuchung des Ausmaßes der Isomerisierung Vorteile. Das Reaktionsprodukt bleibt hier im überschüssigen Katalysator homogen gelöst. Bei den rein

[6] K. V. Puzitskii, Ya. T. Eidus u. K. G. Ryabova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 141, 636 (1961).

anorganischen Katalysatoren ist das nur zum Teil der Fall. Ferner lassen sich die Säuregemische, wenn sie verestert sind, wesentlich besser analysieren. Mit Hilfe der Kapillarsäulen-Chromatographie gelingt es, die Isomeren-Gemische bis einschließlich der C<sub>12</sub>-Säuren (als Methylester) zu trennen und quantitativ zu analysieren. Für die Zuordnung der Fraktionen des Chromatogramms wurden zahlreiche nach bekannten Verfahren hergestellte Modellsubstanzen verwendet.

### V. Zusammensetzung der Isomeren-Gemische

#### 1. Mengenverhältnis der tertiären und sekundären Säuren

Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder BF<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>OH als Katalysator, mit den unverzweigten Δ<sup>1</sup>-Oleinen Hexen bis Decen als Ausgangsmaterial und bei konstantem CO-Druck (100 at) nimmt der Anteil tertiärer Säuren bei einer Temperatursteigerung von -5 auf +15 °C deutlich zu (Tabelle 1). Ferner läßt Tabelle 1 die mit konz. Schwefelsäure als Katalysator stärkere Tendenz zur Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes unter Bildung tertiärer Säuren erkennen.

Tabelle 1. Mengenverhältnis der tertiären und sekundären Säuren in Abhängigkeit von der Temperatur. CO-Druck: 100 at.

Olefin	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)				BF <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> OH			
	tert. Säure [%]		sek. Säure [%]		tert. Säure [%]		sek. Säure [%]	
	-5 °C	+15 °C	-5 °C	+15 °C	-5 °C	+15 °C	-5 °C	+15 °C
1-Hexen	43	58	57	42	22	35	78	65
1-Hepten	54	68	46	32	26	42	74	58
1-Octen	50	64	50	36	30	43	70	57
1-Nonen					34	44	66	56
1-Decen					33	50	67	50

Schon früher wurde erkannt [9], daß man durch Steigerung des CO-Druckes die Bildung tertiärer Säuren weitgehend unterdrücken kann. Dieser Druckeinfluß nimmt jedoch oberhalb einer vom Olefintyp abhängigen Temperatur ab.

#### 2. Isomeren-Verhältnis der sekundären Säuren

##### a) Bortrifluorid-haltige Katalysatoren

Das Mengenverhältnis der isomeren sekundären Säuren, das sich bei der Synthese aus n-Δ<sup>1</sup>-Oleinen in Gegenwart BF<sub>3</sub>-haltiger Katalysatoren einstellt, hängt zwischen -5 und +15 °C weder von der Temperatur noch vom CO-Druck ab.

Auch die Lage der Doppelbindung in den eingesetzten n-Oleinen ist ohne Belang. Beispielsweise erhält man

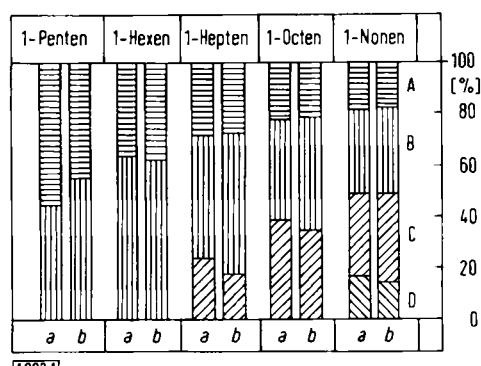
[7] DBP. 1064941 (3. März 1960), Studiengesellschaft Kohle mbH, Mülheim/Ruhr, Erf.: H. Koch u. K. E. Möller.

[8] DBP. 1085143 (14. Juli 1960), Chemische Werke Bergkamen AG, Erf.: G. Rohlfs u. S. Pawlenko.

[9] K. E. Möller, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1954.

aus 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten und 3-Hepten sekundäre Säuren mit der gleichen Isomeren-Verteilung wie aus den entsprechenden  $\Delta^1$ -Olefinen (Tabelle 2).

Koch und Richter [10] veröffentlichten 1944 eine Aufstellung rechnerisch ermittelten Werte für die Zusammensetzung der Gleichgewichtsgemische von n-Olefinisomeren mit 4 bis 9 C-Atomen bei 190 °C. Wir haben die auf Grund dieser Werte zu erwartenden Anteile an sekundären Carbonsäuren den von uns gefundenen Werten gegenübergestellt (Abb. 1). Abgesehen von einer etwas größeren Abweichung beim C<sub>5</sub>-Olefin stimmen die berechneten und experimentell ermittelten Zusammensetzungen der Isomeren-Gemische gut überein.



A333.1

Abb. 1. Isomeren-Verteilung der aus n- $\Delta^1$ -Olefinen gewonnenen Methylester sekundärer Carbonsäuren.

(a) Nach Koch u. Richter [10] berechnete Werte.

(b) Eigene experimentell ermittelte Werte.

A = Alkan-2-carboxylic acids

B = Alkan-3-carboxylic acids

C = Alkan-4-carboxylic acids

D = Alkan-5-carboxylic acids

Auch mit anderen borfluorid-haltigen Katalysatoren wie BF<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, BF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O und BF<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O erhält man unter vergleichbaren Bedingungen die gleiche Isomeren-Verteilung. Offenbar stellen sich also in Gegenwart die-

Tabelle 2. Isomeren-Verteilung der sekundären Carbonsäuren in Abhängigkeit vom Katalysator. CO-Druck: 100 at; Temperatur: +15 °C.

Olefin	Carbonsäure	Isomere [%]	
		Katalysator BF <sub>3</sub> -haltig	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)
1-Hexen	Hexan-2-	36,5	30,3
	Hexan-3-	63,5	69,7
1-Hepten	Heptan-2-	25,4	17,4
	Heptan-3-	56,3	64,6
	Heptan-4-	18,3	18,1
1-Octen	Octan-2-	20,5	14,4
	Octan-3-	43,9	44,8
	Octan-4-	35,6	40,7
1-Nonen	Nonan-2-	14,5	5,2
	Nonan-3-	35,2	36,2
	Nonan-4-	36,2	35,0
	Nonan-5-	14,1	23,7
1-Decen	Decan-2-	14,8	7,9
	Decan-3-	30,2	30,2
	Decan-4-	26,7	28,2
	Decan-5-	28,3	33,6

[10] H. Koch u. H. Richter, Oel u. Kohle 40, 231 (1944).

ser Katalysatoren unter den primär gebildeten Carboinium-Ionen Gleichgewichte ein, die durch die anschließende Reaktion mit CO und H<sub>2</sub>O oder CH<sub>3</sub>OH fixiert werden.

### b) Schwefelsäure als Katalysator

Mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator weichen die Isomeren-Verteilungen bei steigender C-Zahl des eingesetzten Olefins von den mit borfluorid-haltigen Katalysatoren erhaltenen Werten ab. Sekundäre Säuren mit näher zur Molekülmitte stehender Carboxylgruppe sind gegenüber den Alkan-2-carboxylic acids deutlich bevorzugt (Tabelle 2).

Tabelle 3 zeigt am Beispiel des 1-Hexens, daß diese Isomeren-Verteilung zwischen 90 und 101 % von der Säurekonzentration unabhängig ist.

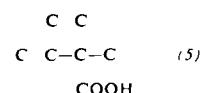
Tabelle 3. Mengenverhältnis der beiden sekundären C<sub>7</sub>-Säuren in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-Konzentration. Olefin: 1-Hexen; CO-Druck: 100 at; Temperatur: +15 °C.

Katalysator	Hexan-3-carbon-säure [%]	Hexan-2-carbon-säure [%]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (90,4 %)	68,5	31,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (93,7 %)	69,3	30,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96,0 %)	69,7	30,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (101,1 %)	69,4	30,6

### 3. Isomeren-Verhältnis der tertiären Säuren

Die Entstehung der tertiären Säuren läßt sich auch durch Anwendung tiefer Temperaturen (unter 0 °C) und hoher CO-Drucke (bis 500 at) nicht ganz unterdrücken. Voraussetzung für ihre Bildung ist eine Isomerisierung des Kohlenstoffgerüstes zu verzweigten Carboinium-Ionen vom Typ (3a) und (4a). Eine weitergehende Isomerisierung der tertiären Carbonsäuren erfolgt unter den Bedingungen der Kochschen Carbonsäure-Synthese nicht.

Sie findet jedoch in Abwesenheit von Kohlenoxyd statt. Lundeen [11] zeigte, daß sich z. B. 3-Methyl-pentan-3-carboxylic acid in Gegenwart von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in ein Gemisch der drei isomeren tertiären C<sub>7</sub>-Säuren (3), (4) und (5) umlagert.



Auch hier stellt sich – was Tabelle 4 am Beispiel der aus 1-Hexen gebildeten tertiären Carbonsäuren zeigt – mit borfluorid-haltigen Katalysatoren immer wieder die gleiche Isomeren-Verteilung ein. Sie ist im untersuchten Bereich (-5 bis +15 °C) von der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer und vom CO-Druck unabhängig. Dagegen führen unterschiedliche Schwefelsäure-Konzentrationen (im Gegensatz zu den Verhältnissen bei sekundären Säuren) zu verschiedenen Isomeren-Verteilungen (Tabelle 4).

Die Gesamtausbeute an Carbonsäuren, bezogen auf die Menge des eingesetzten Olefins, liegt bei 85 %, wenn man Schwefelsäure-Konzentrationen von 93 bis 98 % anwendet; oberhalb und unterhalb dieser Konzentra-

[11] A. Lundeen, J. Amer. chem. Soc. 82, 3228 (1960).

Tabelle 4. Isomeren-Verhältnis der tertiären C<sub>5</sub>-Säuren in Abhängigkeit vom Katalysator. Olefin: 1-Hexen; CO-Druck: 100 at; Temperatur: -15 °C.

Katalysator	2-Methyl-pentan-2-carbonsäure [%]	3-Methyl-pentan-3-carbonsäure [%]
BF <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	65,6	34,4
BF <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	65,8	34,2
BF <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	63,8	36,2
BF <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	63,3	36,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (84,6 %)	55,0	45,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (90,4 %)	57,7	42,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (93,7 %)	58,8	41,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96,0 %)	59,8	40,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (101,1 %)	76,4	23,6

tionen erreicht man selten 50 %. Daß auch bei den tertiären Säuren die Bildung der Isomeren mit mehr mittelständiger COOH-Gruppe mit steigender Kettenlänge des eingesetzten Olefins bevorzugt ist, zeigt Tabelle 5 für die aus 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen gebildeten Säuren.

Die quantitative Analyse tertiärer Säuren ab C<sub>10</sub> ist sehr schwierig, weil sich die 2-Methyl-alkan-2-carbonsäuren und

Tabelle 5. Isomeren-Verteilung der tertiären Carbonsäuren aus den n- $\omega$ -Olefinen Hexen bis Decen, in Abhängigkeit vom Katalysator. CO-Druck: 100 at; Temperatur: -15 °C.

Olefin	Carbonsäure	Isomere [%]	
		Katalysator BF <sub>3</sub> -haltig	Katalysator H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)
1-Hexen	2-Methyl-pentan-2- 3-Methyl-pentan-3-	65,6 34,4	59,8 40,2
1-Hepten	2-Methyl-hexan-2- 3-Methyl-hexan-3-	45,4 54,6	40,7 59,3
1-Octen	2-Methyl-heptan-2- 3-Methyl-heptan-3- 4-Methyl-heptan-4-	39,0 42,0 18,8	28,8 49,2 22,0
1-Nonen	2-Methyl-octan-2- 3-Methyl-octan-3- 4-Methyl-octan-4-	65,3 34,7	54,8 45,2
1-Decen	2-Methyl-nonan-2- 3-Methyl-nonan-3- 4-Methyl-nonan-4- 5-Methyl-nonan-5-	53,6 31,0 15,4	50,5 32,5 17,0

[12] G. Schomburg, J. Chromatogr., im Druck.

die 3-Methyl-alkan-3-carbonsäuren mit mäßig polaren Säulen gar nicht und mit stark polaren Säulen nur unvollständig trennen lassen. Über Einzelheiten der gaschromatographischen Trennung sekundärer und tertiärer Säuren wird an anderer Stelle berichtet [12].

Trägt man die Logarithmen der Retentionsvolumina der Methylester gegen ihre C-Zahl auf, so ergeben sich Geraden für homologe Säuren mit gleicher Verzweigung, also z. B. für die Alkan-2-carbonsäuren, die Alkan-3-carbonsäuren, die 2-Methyl-alkan-2-carbonsäuren und die 3-Methyl-alkan-3-carbonsäuren. Auf diese Weise ist es möglich, auch diejenigen Säuren zu identifizieren, für die keine Vergleichssubstanzen vorliegen.

## VI. Experimentelles

Die Versuche wurden in einem Magnetrührautoklaven (V4A-Stahl, 1 l Inhalt) ausgeführt, der jeweils mit 250 ml Katalysator beschickt war. Bei einem CO-Druck von 100 at und einer Temperatur von -5 °C oder +15 °C wurden 0,5 bis 1 Mol Olefin, verdünnt mit 150 ml n-Hexan, langsam eingespritzt. Die gesamte Reaktionszeit betrug 2 bis 5 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis zersetzt, die freien Carbonsäuren in ihre Kaliumsalze übergeführt und so isoliert. Bei den Versuchen mit Alkoxofluoroborsäure als Katalysator wurde die organische Phase durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung von sauren Anteilen befreit.

Die freien Carbonsäuren wurden mit Diazomethan verestert oder in Abwandlung des von Metcalfe et al. [13] vorgeschlagenen Verfahrens durch Lösen der Säuren in überschüssigem BF<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>OH. Dieses Reaktionsgemisch läßt man über Nacht stehen, zersetzt mit Eis und extrahiert die mit CaCl<sub>2</sub> gesättigte Lösung mit Pentan. Die Pentanphase wird nach dem Trocknen gaschromatographisch analysiert.

*Dr. G. Schomburg danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der zahlreichen gaschromatographischen Analysen sowie vor allem für sein Interesse bei der Diskussion der Ergebnisse. Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. H. Koch, der mir seine wertvolle Hilfe und Erfahrung in jeder Weise zuteil werden ließ.*

Eingegangen am 18. Juni 1963 [A 333]

[13] L. D. Metcalfe u. A. A. Schmitz, Analytic. Chem. 33, 363 (1961).

## ZUSCHRIFTEN

### Synthese von 3-substituierten 2-Azaindolin-Abkömmlingen

Von Prof. Dr. K. Winterfeld und Dr. H. Franzke

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

In 3-Stellung substituierte 2-Azaindoline wurden aus geeigneten Carbonsäuren durch direkte Kondensation mit 2-Picolylamin (1) in Polyphosphorsäure erhalten:

1. aus Propionsäure das 3-Äthyl-2-azaindolin (4); farblose Nadeln, Fp ~ 61 °C (aus Cyclohexan); Ausbeute 58 %.

2. aus Laurinsäure das 3-Lauryl-2-azaindolin (5); farblose Blättchen, Fp ~ 69 °C (aus Äthanol/Cyclohexan); Ausbeute 72 %.

3. aus Benzoësäure das 3-Phenyl-2-azaindolin (6); farblose Nadeln, Fp ~ 110 °C (aus Cyclohexan); Ausbeute 86 %.

Carbonsäuren, die unter den Kondensationsbedingungen unter Selbstkondensation reagieren (z. B. Phenylessigsäure), wurden durch Umsetzung der Äthylester mit 2-Picolylamin zuerst in die N-(2-Picolyl)-carbonsäureamide übergeführt,

