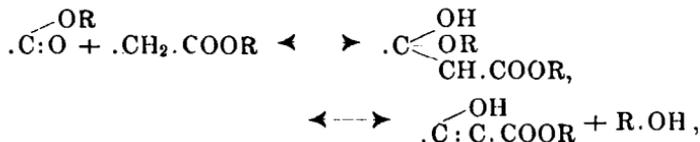
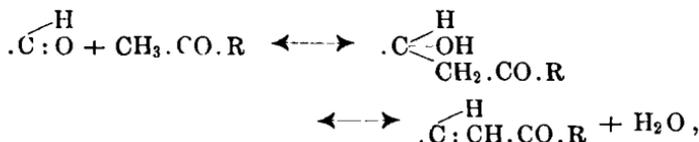


Die Reaction kann als ein Beispiel dafür gelten, dass COOR und $\text{CH}_2\text{.COOR}$ ohne Condensationsmittel durch Erhitzen bis auf etwa 200° , sich mit einander verbinden lassen,



und dass diese Condensation durch verdünnte wässrige Alkalilauge ebenso beschleunigt wird wie durch Natriumäthylat¹⁾. Für die analoge Condensation von Aldehyden mit Ketonen:



hat Claisen²⁾ bereits vor längerer Zeit nachgewiesen, dass Alkalihydrat und Natriumäthylat gleichwerthige Condensationsmittel sind.

524. D. Vorländer: Ueber die Anlagerung von Ketomethan-derivaten an ungesättigte Verbindungen.

(Eingegangen am 9. November.)

Bei meinen Untersuchungen über die Anlagerung von Natriummalonester an α -ungesättigte Ketone³⁾ fiel mir auf, dass die Reaction in alkoholischer Lösung oft nicht stattfand, während sie in Gegenwart von Benzol oder Aether leicht eintrat. So vereinigt sich das in Benzol gelöste Pulegon sehr leicht mit Natriummalonester⁴⁾, in absolut-alkoholischer Lösung aber wird unverändertes Pulegon wiedergewonnen.

Die Erklärung für diese Erscheinung fand ich bei dem Versuch, Benzalbisbenzoylessigester mit alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat in eine Enolform zu verwandeln⁵⁾. Hierbei erhielt ich zwar ein Product, das mit Eisenchlorid reagirte, jedoch die weitere Untersuchung ergab, dass der Benzalbisbenzoylessigester sich in

¹⁾ Vergl. in der vorhergehenden Abhandlung die Condensation von Anilidiessigcarbonsäure mit Alkalilauge und Natriumalkoholat.

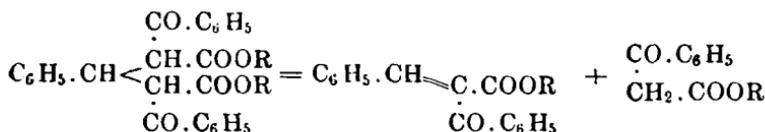
²⁾ Diese Berichte 20, 657.

³⁾ Ann. d. Chem. 304, 3 u. a.

⁴⁾ Vorländer und Gärtner, ebenda, 21.

⁵⁾ Vergl. F. Wilcke, Diss. Halle, 1900.

Benzalmonobenzoylessigester verwandelt hatte, und dass die Eisenchloridreaction vom abgespaltenen Benzoylessigester herrührte:



Auch bei der Verseifung des Benzalbisessigesters mit kalter alkoholischer Kalilauge entstand Benzalmonobenzoylessigsäure, bezw. Benzalacetophenon.

Nun wurde eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumalkoholat und Pulegonmalonester¹⁾ erwärmt und nachgewiesen, dass der Ester (in alkoholischer Lösung fast vollkommen in Pulegon und Malonester zerfällt²⁾), und dass unter diesen Umständen die Versuche zur Zusammenlagerung natürlich misslingen mussten.

Diese Resultate sind in mehrfacher Hinsicht beachtenswerth. Die Reaction der Ketomethanderivate mit den ungesättigten Verbindungen ist umkehrbar: Natriumalkoholat (oder Alkali-hydrat) vermittelt ebensowohl die Vereinigung der Summanden wie die Spaltung der Additionsproducte³⁾:

Pulegonmalonester \longleftrightarrow Pulegon + Malonester

Benzalbisbenzoylessigester \longleftrightarrow Benzalmonobenzoylessigester
+ Benzoylessigester

Benzaldiacetophenon $\leftarrow \right\rangle$ Benzalacetophenon + Acetophenon⁴⁾,



Ob Spaltung oder Zusammenlagerung überwiegt, hängt von den Reactionsbedingungen ab: in alkoholischer (oder wässriger) Lösung

¹⁾ Erhalten durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf das Dilacton der Pulegonmalonsäure: der Dimethylester schmilzt bei 49° und siedet bei 187° unter 15 mm Druck; der Diäthylester siedet bei 209–210° unter 25 mm Druck.

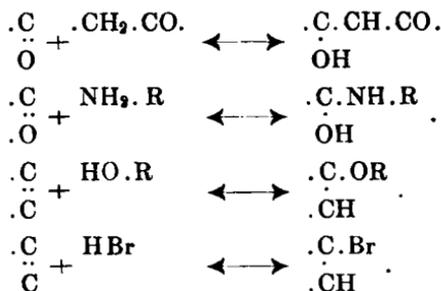
²⁾ Vergl. W. König, Diss. Halle, 1900.

³⁾ Auch ohne Condensationsmittel kann die Reaction eintreten; vergl. die Versuche mit Aethylidendimalonester von Komnenos, Ann. d. Chem. 218, 160 und die oben stehende Abhandlung über Ester der Acylphenylglycincarbonsäure.

⁴⁾ Cornelson und von Kostanecki, diese Berichte 29, 240; von Kostanecki und Roszbach, diese Berichte 29, 1488; von Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 1495.

geht die Spaltung leichter vor sich als in Gegenwart eines alkohol-freien Lösungsmittels¹⁾).

Die beschriebene Reaction steht nicht vereinzelt da; auch die Anlagerung von Ketomethanderivaten an das Carbonyl, die Aldolcondensation, die Acetessigesterbildung und andere auf Addition beruhende Vorgänge sind umkehrbar²⁾ und von gleicher Art:



Die Reaction von Ketomethanderivaten mit Chinonen³⁾ nimmt anfangs wohl einen ähnlichen Verlauf wie mit ungesättigten Ketonen, dann aber weicht sie ab in Folge der »Neigung dihydrierter aromatischer Systeme, in die echt aromatischen überzugehen«⁴⁾.

Die Rückbildung der ungesättigten Ketone, Pulegon, Benzalacetophenon u. A. aus den gesättigteren Additionsproducten durch Einwirkung von alkoholischer Natriumalkoholatlösung erinnert an die Entstehung ungesättigter Verbindungen aus ihren Halogenwasserstoff-Additionsproducten durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge. Die einfach mit einander gebundenen Kohlenstoffatome lassen sich mit der grössten Leichtigkeit von einander trennen, wenn ihnen Carbonyle benachbart stehen, wie im Benzalbisbenzoylessigester, Benzaldiacetophenon, überhaupt in den Additionsproducten α -ungesättigter Ketone und Säureester. Die in jüngster Zeit oft beobachteten Kohlenstoffringsspaltungen von Terpenketonen kann man vielleicht in ähnlicher Weise erklären: der ungesättigte Zustand dieser Verbindungen, welcher durch ringförmige Structur, durch Kohlenstoffdoppelbindung, sowie durch Carbonyle in den Formeln zum Ausdruck kommt, veranlasst die Sprengung der Kohlenstoffringe.

¹⁾ Vergl. auch Ann. d. Chem. 294, 335 und 304, 4.

²⁾ Ueber die Spaltung von Acetessigester mit Natriumalkoholat berichtete kürzlich Dieckmann, diese Berichte 33, 2681.

³⁾ Liebermann, diese Berichte 31, 2903; 32, 260 und 916.

⁴⁾ Vergl. Knorr, diese Berichte 32, 745.