

395. F. Adickes:

Zum Verlauf der Alkylierung von Enolaten (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. November 1933.)

G. Wanag¹⁾ hat die interessante Beobachtung gemacht, daß die Umlagerung von Bindon in Iso-bindon:



die beim Kochen mit Alkohol und Kaliumcarbonat nicht vor sich geht, bei dem reinen *O*-Äther bei der Verseifung unter denselben Bedingungen eintritt, und daß auch bei der Methylierung des Enolates (Bindon + Alkohol + Kaliumcarbonat + Alkylhalogenid) ein kleiner Teil Iso-bindonat entsteht.

Nehmen wir an, daß die Verschiebung der Doppelbindung wirklich nur auf dem unterstellten einleuchtenden Wege der Anlagerung und Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol vor sich gehen kann, so ist der Beweis, daß die *C*-Alkylierung intermediär über den *O*-Äther gehen müsse, von Wanag meines Erachtens doch nicht erbracht. Denn er findet, von reinem *O*-Äther ausgehend, beim Kochen mit Alkohol und Carbonat nur unveränderten *O*-Methyläther und als Verseifungsprodukte Bindon und Iso-bindon, aber kein *C*-Methyl-bindon. Also kann das unter denselben Bedingungen beim Methylieren erhaltene *C*-Methyl-bindon niemals über den *O*-Äther durch dessen Umlagerung erhalten sein. Bewiesen ist bei Annahme der genannten Voraussetzung zwar, daß auch *O*-Alkyläther entsteht, aber nur als Zwischenstufe auf dem Wege zum Verseifungsprodukt: Iso-bindon, nicht zum Alkylierungsprodukt: *C*-Methyl-bindon.

Das Resultat widerspricht also nicht, sondern entspricht den von mir²⁾ bei der Malonester-Alkylierung gemachten Beobachtungen: *C*-Alkylierungen müssen nicht notwendig über die *O*-Äther gehen.

¹⁾ B. 66, 1678 [1933].²⁾ B. 66, 826 [1933].