

Von den kurzwelligen Bändern wurden in Methanol noch dasjenige bei etwa 2050 ÅE ( $\log \epsilon$  etwa 4.24) festgestellt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß das 2600-Band dem Benzol zuzuordnen ist; jedenfalls ist auch bei der Säure ein der Zimtsäure entsprechendes Band bei höheren Extinktionen nicht vorhanden.

Das Natriumsalz der Säure wurde bis 220  $\mu$  in wäßriger Lösung untersucht; das Maximum (2580 ÅE) ist etwas nach kurzen Wellen verlagert, der Charakter der Kurve hat sich nicht wesentlich geändert.

6) Methodisches u. a.: Wegen der photometrischen Messungen sei auf frühere Arbeiten verwiesen. Die Festlegung der schmalen Banden des Dibenzyls, Dibenzyläthylens u. a. wurde mit Hilfe des Konenschen Unterwasser-Funkens durchgeführt, der ein im Ultraviolett kontinuierliches Spektrum liefert. Wir benutzten dazu eine Funken-Apparatur, die der von Mc Nicholas<sup>19)</sup> verwendeten ähnlich war; sie wurde noch in manchen Einzelheiten vereinfacht und wird später genauer beschrieben. Als Elektroden dienten solche aus Aluminium.

Sämtliche käufliche Präparate von Dibenzyl zeigten die erwähnte, auf einen Gehalt an Stilben zurückzuführende Vorbande. Durch Behandeln mit Natrium in alkohol. Lösung lassen sich die Präparate reinigen. Ein von Schuchardt bezogenes Präparat zeigte die Bande bei  $\log \epsilon = 3.0$ , nach der ersten Hydrierung lag die Bande bei  $\log \epsilon$  ca. 2.1, nach der zweiten Reduktion bei  $\log \epsilon = 0.8$ . Nach der dritten Behandlung mit Natrium und Alkohol war die Bande verschwunden. Mit der nochmals reduzierten und aus Methylalkohol umkrystallisierten Substanz (Schmp. 52.5°) wurden die beschriebenen Messungen ausgeführt.

Dibenzyl-äthylen wurde nach der Vorschrift von Freund<sup>20)</sup> erhalten und mehrere Male aus Wasser und Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 45—45.5°. Zur Identifizierung wurde das Dibromid vom Schmp. 84° dargestellt<sup>20)</sup>.

Die  $\epsilon$ -Phenyl- $\gamma$ -pentensäure wurde nach den Angaben der Literatur<sup>21)</sup> erhalten und bis zur optischen Konstanz wiederholt aus Hexan umkrystallisiert; Schmp. 31°.

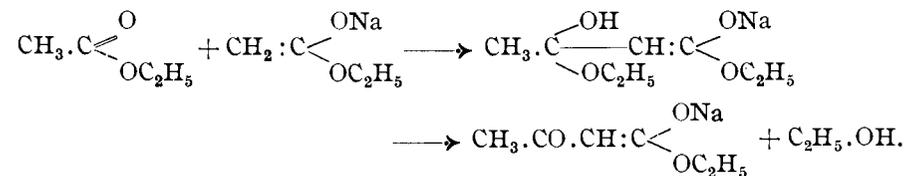
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für die Bewilligung von Mitteln verbindlichsten Dank.

## 259. K. Bodendorf: Über den Mechanismus von Aldehyd-, Keton- und Ester-Kondensationen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juni 1934.)

Im Juni-Heft dieser Berichte stellt G. W. Tschelinzew<sup>1)</sup> im Anschluß an eine eingehende Diskussion der bekannten Hypothesen über den Mechanismus der Ester-Kondensationen ein neues Reaktionsschema auf, das er für den Fall der Acetessigester-Kondensation wie folgt formuliert:



<sup>19)</sup> H. J. Mc Nicholas, Bureau Stand. Journ. Research **1928**, 939.

<sup>20)</sup> M. Freund u. P. Immerwahr, B. **23**, 2856 [1890].

<sup>21)</sup> A. v. Baeyer u. R. Jackson, B. **13**, 122 [1880]; H. Rupe, A. **369**, 341 [1909].

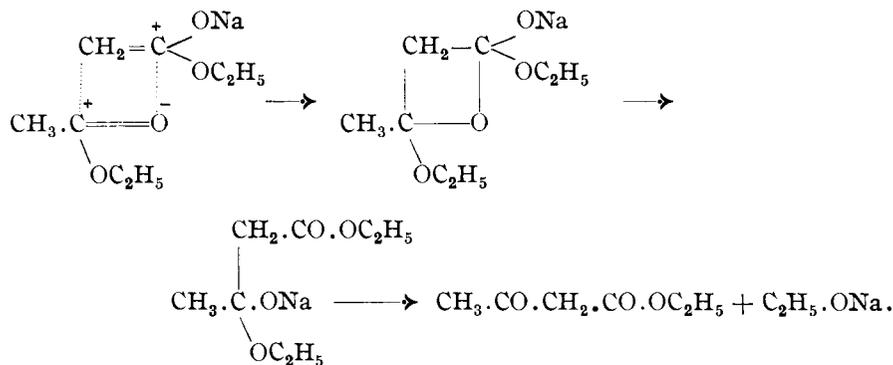
<sup>1)</sup> B. **67**, 955 [1934].

Auch andere Beispiele von Ester-Kondensationen fügen sich diesem Schema gut ein. Diese Deutung des Reaktionsverlaufes besitzt vor anderen besonders den Vorzug, eine Erklärungs-Möglichkeit für das Ausbleiben der Kondensation bei Estern vom Typus  $(R)_2CH.CO.OC_2H_5$  zu bilden.

Bei dieser Formulierung fehlt jedoch eine einleuchtende Erklärung für den Ablauf der ersten Reaktionsphase. Die Addition an die Carbonylgruppe, zu der erst das Enolat befähigt sein soll (da nur so das Ausbleiben der Kondensation bei dialkylierten Estern erklärt wird), setzt eine starke Auflockerung einer C-H-Bindung voraus, die sich aus dem Übergang in das Enolat nicht verstehen läßt. Man sollte sogar annehmen, daß mit diesem Übergang das C-Atom „negativer“, und damit die C-H-Bindung stabiler, geworden wäre. Es müßte demnach sogar der freie Ester der Kondensation leichter zugänglich sein, als das Ester-Enolat, da in jenem eine deutliche Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms sicher ist.

Diese Schwierigkeit entfällt, wenn man eine bereits an anderer Stelle ausgesprochene Anschauung<sup>2)</sup> zugrunde legt, die zugleich den Vorzug einer größeren Allgemeingültigkeit besitzt.

Man muß wohl annehmen, daß bei der Mehrzahl organischer Umsetzungen vor der Bildung des endgültigen Reaktionsproduktes eine wechselseitige Beeinflussung der reagierenden Moleküle stattfindet, die zuerst zur Bildung eines lockeren Additionsproduktes, und erst über dieses zum eigentlichen Reaktionsprodukt führt. Die Reaktions-Bereitschaft wird dabei durch die Größe des Dipolmomentes und die Polarisierbarkeit der reaktionsfähigen Gruppen bedingt sein, außerdem aber auch von gewissen konstitutionellen Eigenschaften abhängig sein. Für den vorliegenden Fall der Ester-Kondensationen kann die Umsetzung über eine Addition polarer Gruppen folgendermaßen formuliert werden:



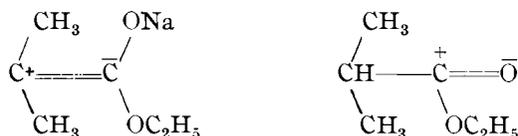
Hierbei wird allerdings das Ausbleiben der Kondensation bei dialkylierten Estern nicht so augenfällig zum Ausdruck gebracht, wie bei der Formulierung Tschelinzews. Diese Tatsache kann aber ganz zwanglos aus einem durch die Anhäufung von Alkylgruppen bedingten Abschirmungs-Effekt erklärt werden, wie ihn K. L. Wolf<sup>3)</sup> bei der Untersuchung

<sup>2)</sup> K. Bodendorf u. G. Koralewski, Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 1933, 101.

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 60 [1929].

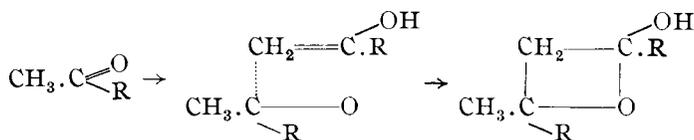
des Assoziationsgrades von Ketonen nachgewiesen hat (die Assoziation  $>C=O$

$O=C<$  nimmt mit der Anhäufung von Methylgruppen vom Aceton zum Hexamethyl-aceton stark ab). Es wird so verständlich, daß auch bei dialkylierten Estern eine Abschirmung der reaktionsfähigen polaren Gruppen stattfindet, die bewirkt, daß eine Annäherung bis in den eigentlichen Wirkungsbereich nicht mehr möglich ist:



Wie schon gesagt, hat eine solche Vorstellung zugleich den Vorzug, eine größere Zahl offenbar analoger Vorgänge im gleichen Sinne zu deuten. Sie vermag ganz allgemein den Ablauf von Aldehyd-, Keton- und Ester-

Kondensationen vom Typus  $>CO + H_2C< \rightarrow >C \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{CH} < \rightarrow >C = C <$  zu erklären, gleichgültig, ob es sich um saure oder alkalische Kondensation handelt. Der Reaktionsablauf der ersten Phase ist gebunden an das Auftreten einer polarisierbaren Doppelbindung. Bei enolisierenden Carbonylverbindungen kommt dem Kondensationsmittel die Aufgabe der katalytischen Beschleunigung der Gleichgewichts-Einstellung: Keton  $\rightleftharpoons$  Enol zu. Die Kondensation läuft um so leichter ab, je weiter bei einer Substanz das Gleichgewicht zugunsten der rechten Seite liegt; bei stark enolisierten Verbindungen unter Umständen schon ohne Kondensationsmittel, während bei schwach enolisierten Verbindungen die Darstellung des Enolats (also eine Begünstigung der Gleichgewichtslage) erforderlich wird. Man kann demnach solche Kondensationen ganz allgemein so schreiben<sup>4)</sup>:



Das entstehende Cyclo-halbacetal kann sich entweder zu dem Oxy-keton öffnen, oder auch unter der Mitwirkung dritter Stoffe (wie Amine<sup>4)</sup>) geöffnet werden, wobei die „Vorverbindung“ sich vielleicht nicht einmal erst zu dem Cyclo-halbacetal zu stabilisieren braucht.

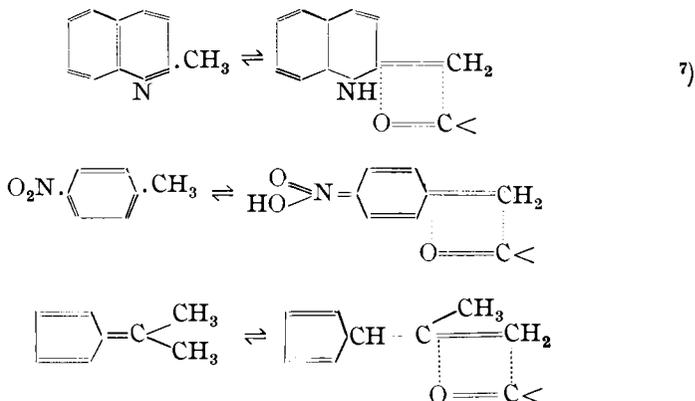
An die Stelle des Dipols der Carbonylgruppe ( $\mu$  etwa  $2.7 \times 10^{-18}$ <sup>5)</sup>) kann der von Äthylenoxyden treten (Äthylenoxyd  $\mu = 1.88 \times 10^{-18}$ <sup>6)</sup>).

4) Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **1933**, 108.

5) K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 39 [1929].

6) H. A. Stuart, Ztschr. Physik **51**, 490 [1928].

Ebenso ist verständlich, daß an die Stelle enolisierender Verbindungen solche mit analoger Tautomerie-Möglichkeit treten können:



Damit ist die ganze Gruppe der genannten Kondensationsreaktionen auf die einfache Folge zu bringen: 1) Herausbildung einer polarisierbaren Doppelbindung durch katalytische Erhöhung der Einstellungs-Geschwindigkeit eines Tautomerie-Gleichgewichtes (bzw. Verschiebung der Gleichgewichtslage), 2) Assoziation polarer Gruppen, 3) Stabilisierung der „Vorverbindung“.

## 260. Helmuth Scheibler: Über den Reaktionsverlauf der Ester-Kondensationen (XVIII. Mitteil. über Ester-enolate und Keten-acetale).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 19. Juni 1934.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung: „Über den Mechanismus der Ester-Kondensationen“<sup>1)</sup> gibt G. W. Tschelinzew eine historische Übersicht der verschiedenen Theorien, die zur Erklärung dieser Kondensationen, insbesondere der Acetessigester-Bildung, herangezogen worden sind, und erwähnt auch die von mir im Jahre 1922 aufgestellte Erklärung<sup>2)</sup>. Wenn er auch dieser gegenüber den früheren Theorien den Vorzug gibt, so glaubt er doch eine andere „völlig befriedigende Lösung des Problems“ gefunden zu haben, die die Schwächen der bisherigen Erklärungs-Versuche vermeidet.

Zunächst berücksichtigt Tschelinzew nur meine erste Mitteilung, in der ich auf diese Frage zu sprechen gekommen bin, nicht aber die weiteren<sup>3)</sup>, in denen ich meine Erklärung des Reaktionsverlaufes noch besser begründet

<sup>1)</sup> F. W. Bergstrom, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3027 [1931]; K. Ziegler u. H. Zeiser, A. **485**, 174 [1931].

<sup>2)</sup> B. **67**, 955 [1934].

<sup>3)</sup> H. Scheibler u. H. Ziegner, B. **55**, 789 [1922].

<sup>3)</sup> H. Scheibler u. H. Friese, A. **445**, 141 [1925]; H. Scheibler u. E. Marhenkel, A. **458**, 1 [1927]; H. Scheibler, B. **65**, 994 [1932].