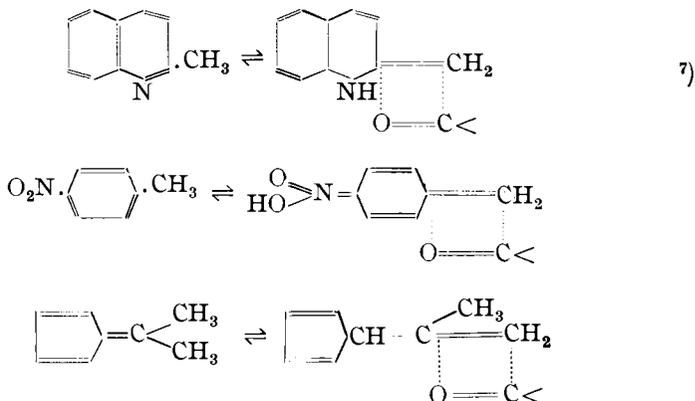


Ebenso ist verständlich, daß an die Stelle enolisierender Verbindungen solche mit analoger Tautomerie-Möglichkeit treten können:



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“¹⁾ 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 Erklärung²⁾. 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.

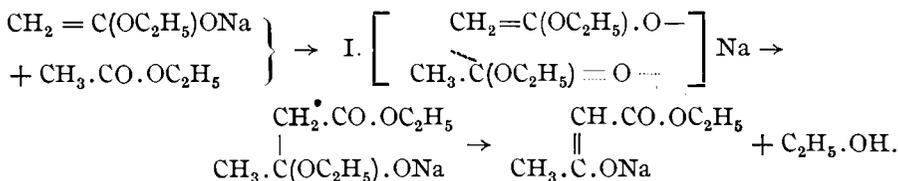
Zunächst berücksichtigt Tschelinzew nur meine erste Mitteilung, in der ich auf diese Frage zu sprechen gekommen bin, nicht aber die weiteren³⁾, in denen ich meine Erklärung des Reaktionsverlaufes noch besser begründet

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

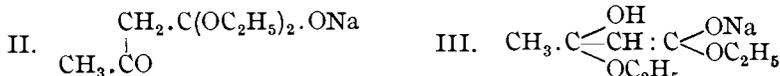
²⁾ B. **67**, 955 [1934]. ³⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, B. **55**, 789 [1922].

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

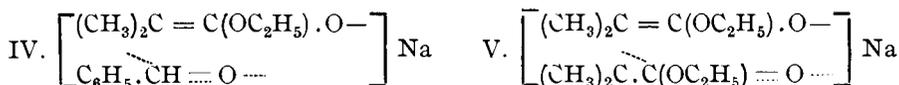
habe. Ferner wurde dem Zwischenprodukt der Essigester-Kondensation eine abgeänderte Formulierung gegeben; ich fasse es nun als „Molekül-Verbindung“ (I) auf in Anlehnung an die von P. Pfeiffer aufgestellten Konstitutionsformeln der Chinhydrone⁴⁾. Die Bildung von Natrium-acetessigester erfolgt demnach durch Zusammenschluß eines Moleküls Essigester-enolat mit einem Molekül Essigester in der Ketoform:



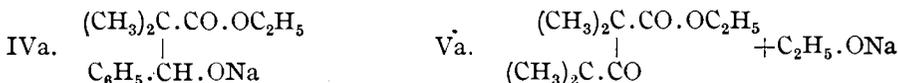
Meiner ursprünglichen Formulierung des Zwischenproduktes (II) stellt Tschelinzew seine Formel (III) gegenüber:



Er läßt also ein Wasserstoff-Atom der enolisierten Komponente zur Keto-Komponente wandern unter Aufrichtung des Carbonyl-Sauerstoffatoms. Als Beweis für seine Auffassung führt Tschelinzew an, daß Ester vom Typus $\text{R}_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ keine Autokondensation eingehen, weil in diesen Fällen der Enol-Komponente das Wasserstoffatom fehlt, das zur Keto-Komponente wandern könnte. Durch die Feststellung, daß sich Isobuttersäure-äthylester mit Benzaldehyd zu α, α' -Dimethyl- β -phenylhydracrylsäure-äthylester kondensieren läßt⁴⁾, was Tschelinzew übersehen hat, werden die von ihm gezogenen Schlußfolgerungen hinfällig. Ich bin auf die erwähnte Frage bereits früher ausführlich eingegangen, weil die Ansicht, daß „mindestens zwei Wasserstoff-Atome“ in dem enolisierten Ester-Molekül vorhanden sein müßten, weit verbreitet ist⁵⁾. Wenn die Kondensation von Isobuttersäure-ester mit Benzaldehyd glatt eintritt, nicht aber die Autokondensation des Isobuttersäure-esters, so wird dies verständlich, wenn man die als Molekülverbindungen aufgefaßten Anlagerungsprodukte (IV und V) mit einander vergleicht:



Nur IV führt zur Kondensation, nämlich zur Natriumverbindung des α, α' -Dimethyl- β -phenylhydracrylsäure-esters (IVa), während aus V der freie „Isobutyryl-isobuttersäure-ester“ (Va) hervorgehen müßte, da hier die Bildung einer Metall-Verbindung nicht möglich ist.



⁴⁾ H. Scheibler u. H. Friese, A. **445**, 148 [1925].

⁵⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. Organ. Chemie (2. Aufl.), Bd. I, Tl. II, S. 1112; s. auch A. **445**, 148 [1925], Anm. 1, 2 u. 3.

Die Ester-Kondensationen, die von Metallverbindungen, nämlich den Ester-enolaten, ausgehen, führen gleichfalls zu Metallverbindungen der Kondensationsprodukte. Nur wenn sich solche Metallverbindungen bilden können, erfolgt die Kondensation. — Auch bei der Claisenschen Zimtsäure-ester-Synthese entsteht eine Metallverbindung als Endprodukt der Kondensation, und dieses geht erst durch Behandlung mit Wasser in Zimtsäure-ester und zimtsaures Natrium über⁶⁾.

Die für den Fall der Acetessigester-Bildung bei der Essigester-Kondensation gegebene Erklärung läßt sich auf alle anderen Fälle übertragen, bei denen eine enolisierte Carbonylverbindung als Metallverbindung (ein „Enolat“) mit einer beliebigen Carbonylverbindung in Reaktion tritt. Gleichfalls lassen sich in entsprechender Weise noch andere Kondensationsvorgänge formulieren. So können an Stelle der Enolate andere Metallverbindungen, z. B. Fluorenatrium, treten⁷⁾, und die Carbonyl-Verbindungen lassen sich durch Äthylenoxyd ersetzen⁸⁾.

Wie ich mehrfach betont habe, hat die Keten-acetal-Bildung die Entstehung des Anlagerungsproduktes aus 1 Mol Ester-enolat und 1 Mol Ester in der Ketoform zur Voraussetzung. Auch die Ester vom Typus $R_2CH.CO.O C_2H_5$ sind befähigt, solche Anlagerungsprodukte und hieraus Keten-acetale zu bilden. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Isobuttersäure-ester treten diese Reaktionen allerdings nicht ein, doch hat das seinen Grund in der geringen Anlagerungsfähigkeit von Natriumäthylat an diesen Ester⁹⁾, die der Enolat-Bildung vorausgehen müßte. Da aber Isobuttersäure-äthylester-enolat auf anderem Wege darstellbar ist¹⁰⁾, so wird sich hieraus Dimethylketon-diäthylacetal durch Umsetzung mit Isobuttersäure-äthylester darstellen lassen. Beim Diäthoxy-essigester und Diphenoxy-essigester, die beide leicht mit Natriumäthylat reagieren, sind die zugehörigen Keten-acetale erhalten worden. Im ersten Falle entstehen wegen der gleichzeitig eintretenden „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ noch als weitere Reaktionsprodukte Pentaäthoxy-äthan und Tetraäthoxy-cyclopropanon¹¹⁾; im letzten Falle, wo die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung nur sehr schwer erfolgt, wie noch nicht veröffentlichte Versuche gezeigt haben, bildet sich ausschließlich Diphenoxyketen-diäthylacetal¹²⁾.

⁶⁾ H. Scheibler u. H. Friese, A. **445**, 147 [1925].

⁷⁾ W. Wislicenus, B. **33**, 771 [1900].

⁸⁾ W. Traube u. E. Lehmann, B. **34**, 1971 [1901].

⁹⁾ H. Scheibler, B. **65**, 995 [1932].

¹⁰⁾ H. Scheibler u. H. Stein, Journ. prakt. Chem. [2] **139**, 107, 111 [1934].

¹¹⁾ H. Scheibler, W. Beiser u. W. Krabbe, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 131 [1932].

¹²⁾ H. Scheibler u. E. Baumann, B. **62**, 2057 [1920].