

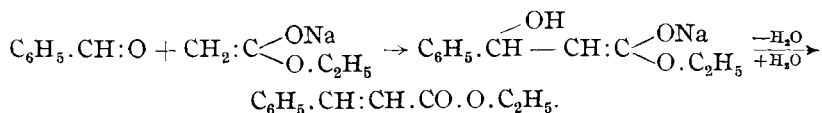
#### 64. G. W. Tschelinzew: Zur Frage nach dem Mechanismus der Ester-Kondensationen. Erwiderung an die HHrn. Scheibler und Bodendorf.

Aus d. „Lassin“-Institut d. Akad. d. Wissensch. zur Erforschung u. Synthese pflanzl. u. tierisch. Produkte, Moskau.]

(Eingegangen am 14. November 1934.)

In meiner Abhandlung „Über den Mechanismus der Ester-Kondensationen“<sup>1)</sup> schlug ich eine neue Hypothese vor, die mir am besten geeignet erschien, den Verlauf der Kondensationen von Carbonyl-Verbindungen unter dem Einfluß von Alkalimetallen oder ihren durch Wasser zersetzbaren Derivaten zu erklären. In der Übersicht der hierüber schon früher aufgestellten Hypothesen habe ich jedoch die letzten Schemata von Scheibler<sup>2)</sup>, die er nach der Veröffentlichung meiner Abhandlung in etwas modifizierter Form erneut aufstellte<sup>3)</sup>, nicht berücksichtigt.

Diesen Schemata liegt die Auffassung zu Grunde, daß als Zwischenprodukt der Kondensationen eine auf Kosten von Nebenvalenzen gebildete „lockere Molekül-Verbindung“ auftritt, die bei gewissen chemischen Einwirkungen fähig ist, wieder in die sie zusammensetzenden Komponenten zu zerfallen. Die Notwendigkeit dieser Annahme war auf der Betrachtung der Claisenschen Kondensation des Benzaldehyds mit Essigester<sup>4)</sup> begründet. Wenn man Benzaldehyd auf das Pulver einwirken läßt, das bei der Reaktion von Natrium und Essigester in der Kälte und nachfolgendem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum entsteht, so erhält man Zimtsäure-ester; desgleichen entsteht Zimtsäure-ester bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf das in Diäthyläther hergestellte Natrium-Enolat des Essigesters; es entsteht dagegen kein Zimtsäure-ester bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf fertigen Natrium-Acetessigester<sup>5)</sup>. Diese Tatsachen erfordern jedoch zu ihrer Erklärung nicht den komplizierten Aufbau der Scheiblerschen Annahmen: das bei der Einwirkung von Natrium auf Essigester in der Kälte erhältliche Pulver ist zweifellos das Essigester-Natrium-Enolat, und der Mechanismus seiner Reaktion mit Benzaldehyd kann, wie auch im zweiten Versuch, durch mein Schema ausgedrückt werden:



Bei der Betrachtung des Systems  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2 : \text{C} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$  kann man in Bezug auf den Charakter der intermediären Gebilde nur dann richtige Schlüsse ziehen, wenn man die gesamte Erfahrung der organischen Chemie bezüglich der Möglichkeit jeweiliger Umwandlungen vom Standpunkt der Strukturtheorie berücksichtigt. Wenn man aus dem Scheiblerschen Schema<sup>3)</sup> die „Molekül-Verbindung“ ausschließt, so wird es ziemlich unwahrscheinlich. Die Versuche von Claisen<sup>6)</sup> und Bodendorf<sup>7)</sup>, dasselbe System, wie das des Scheiblerschen Schemas, mit Hilfe von Strukturformeln zu lösen, sind erfolglos geblieben. Wenn Scheibler

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

<sup>2)</sup> A. **445**, 141 [1925], **458**, 1 [1927].

<sup>3)</sup> B. **67**, 1341 [1934].

<sup>4)</sup> B. **23**, 976 [1890].

<sup>5)</sup> A. **445**, 141 [1925].

<sup>6)</sup> B. **38**, 709 [1905].

<sup>7)</sup> B. **67**, 1338 [1934].

das intermediäre Molekül durch eine „Molekül-Verbindung“ ersetzt, so wirkt das Schema dadurch nicht überzeugender. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei fortschreitender Entwicklung der Vorstellungen über Nebenvalenzen und Reaktions-Kinetik viele, jetzt durch Strukturformeln ausgedrückte Reaktionen in abgestufte, intermediäre, die Energetik der Prozesse ausdrückende Assoziationen zergliedert werden können; es unterliegt aber keinem Zweifel, daß auch dann noch die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Assoziationen an den Erfahrungen der Strukturtheorie kontrolliert werden wird.

Meine Hypothese stimmt mit der unbedingt feststehenden Tatsache<sup>8)</sup>, daß die Ester vom Typus  $\begin{matrix} R \\ > \\ R' \end{matrix} \text{CH.CO.O.C}_2\text{H}_5$  nicht fähig sind, die Rolle der zweiten Komponente in den Ester-Kondensationen zu spielen, überein. Scheibler verlangt eine Abwendung von dieser Gesetzmäßigkeit, weil der Benzaldehyd sich mit Isobuttersäure-ester in Gegenwart von Natriumalkoholat zu  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäure-ester kondensiert<sup>9)</sup>. Unter fehlerhafter Anwendung seines Schemas behauptet Scheibler, daß der Isobuttersäure-ester sich deswegen nicht mit sich selber kondensiert, weil das kondensierte Molekül zur Bildung eines Metallderivats unfähig sei, während in Wirklichkeit das kondensierte Molekül (aus Benzaldehyd und Isobuttersäure-ester) diese Fähigkeit besitzt<sup>3)</sup>. Worauf sich diese Behauptung stützt und wie sie mit dem Scheiblerschen Schema übereinstimmen soll, bleibt unverständlich. Die Fähigkeit des Benzaldehyds, sich mit Isobuttersäure-ester zu kondensieren, erklärt sich durch die im Vergleich mit der Carbonylgruppe der Ester höhere Aktivität des Aldehyd-Carbonyls. Eine Begründung dieses Standpunktes bringe ich in meiner Abhandlung „Über die Kondensationen der Carbonyl-Verbindungen“, die 1935 im (russischen) „Journal für allgemeine Chemie“ zur Veröffentlichung gelangen wird.

Von einem andern Standpunkt aus kritisiert Bodendorf<sup>7)</sup> meine Hypothese. Der Versuch, die Vorstellungen von Vorländer<sup>9)</sup> mit meinem Schema zu verknüpfen, führt ihn zur Schlußfolgerung, daß die Zunahme der Elektro-negativität des  $\alpha$ -Kohlenstoffs im Essigester-Natrium-Enolat die Bindung dieses Kohlenstoffatoms mit den Wasserstoffatomen festigt und die letzteren wenig beweglich macht; infolgedessen muß das Essigester-Natrium-Enolat sich nur mit größerer Schwierigkeit an Kondensationen beteiligen können als der freie Essigester, dessen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen lockerer sind. Diese von Bodendorf gezogene Schlußfolgerung widerspricht direkt den Vorländerschen Konstruktionen, denen zufolge die Labilität der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome um so größer ist, je größer das Dipol-Moment der Bindung, d. h. je elektronegativer der Kohlenstoff ist. Die richtige Anwendung der Vorländerschen Auffassungen in Verknüpfung mit meinem Schema bezeugt die größere Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Natrium-Enolaten der Ester als in den freien Estern. Das von

<sup>8)</sup> Wislicenus, A. **246**, 339 [1888]; Mc Elvain, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3124 [1929]; Claisen u. Lowman, B. **21**, 1156 [1888].

<sup>9)</sup> B. **37**, 1664 [1904], **52**, 263 [1919], **58**, 1893 [1925]; vergl. ferner Lapworth, Journ. chem. Soc. London **121**, 416 [1922]; Kermack u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **121**, 427 [1922].

Bodendorf vorgeschlagene Schema für den Mechanismus der Ester-Kondensationen stützt sich auf wenig wahrscheinliche intermediäre Umwandlungen und widerspricht den experimentellen Tatsachen. Um die Erfahrung, daß die Ester vom Typus  $\begin{matrix} R \\ > \\ R' \end{matrix} \text{CH.CO.O.C}_2\text{H}_5$  zur Auto-kondensation unfähig sind, die mit seinem Schema nicht gut stimmt, erklären zu können, führt Bodendorf den Begriff des „Abschirmungs-Effekts“ ein. Wie wenig überzeugend diese Erklärung wirken muß, folgt schon daraus, daß der Iso-butyrnaldehyd in Gegenwart verschiedener kondensierender Agenzien leicht eine Kondensation mit sich selber eingeht<sup>10)</sup>.

Nach Bodendorf soll sein Schema allgemein anwendbar sein für ein großes Gebiet mannigfaltiger Kondensationen der Carbonylverbindungen, wobei die Rolle des kondensierenden Mittels in allen Fällen darauf beschränkt bleibt, den Prozeß der Enolisierung der zweiten Kondensations-Komponente katalytisch zu beschleunigen. Die Bestrebung, in der großen Vielfältigkeit der Kondensationen der Carbonylverbindungen das ihnen allen Gemeinsame herauszufinden, ist sehr zweckmäßig. Diese Bestrebung kann aber nur dann fruchtbar sein, wenn das Gemeinsame, das diese Umwandlungen zusammenfaßt, richtig definiert und die spezifische Rolle der verschiedenen Agenzien in verschiedenen Fällen richtig bewertet wird. Die Frage der Beziehungen der „Ester-Kondensationen“ zu den Kondensationen der Carbonylverbindungen im allgemeinen ist in meiner schon oben erwähnten Abhandlung „Über die Kondensationen der Carbonyl-Verbindungen“ ausführlich besprochen.

## 65. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über die Konstitution der Triarylmethyl-Derivate.

(Eingegangen am 8. Januar 1935.)

Kürzlich hat I. Lifschitz<sup>1)</sup> es für notwendig gehalten, auf unsere Veröffentlichungen über die Konstitution der Triarylmethyl-Derivate<sup>2)</sup> nochmals zurückzukommen. Da seine Ausführungen nichts wesentlich Neues enthalten und wiederum fast nur aus unbegründeten Behauptungen und unrichtigen Darstellungen des wahren Sachverhalts bestehen, hätten wir keine Veranlassung, hierauf nochmals einzugehen. Allein da die dem Problem fernstehenden Fachgenossen durch die Ausführungen von I. Lifschitz irreführt werden könnten, sei die Streitfrage kurz dargelegt.

Nach I. Lifschitz<sup>3)</sup> sollten neben den farblosen, ester-artigen Triphenylmethyl-Derivaten vom Typus des Triphenyl-chlor-methans und den farbigen Salzen vom Typus des Triphenylmethyl-perchlorats auch farblose echte Carbonium-Salze von der Formel I existieren, die nach ihm eine Vorstufe der farbigen Carbonium-Salze sein würden.



<sup>10)</sup> vergl. z. B. Kirchbaum, Monatsh. Chem. **25**, 249 [1904]; Brauchbar, Monatsh. Chem. **17**, 643 [1896].

<sup>1)</sup> I. Lifschitz, B. **67**, 1413 [1934].

<sup>2)</sup> A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **63**, 1181 [1930], **64**, 1622 [1931], **67**, 793 [1934].

<sup>3)</sup> I. Lifschitz u. G. Girbes, B. **61**, 1463 [1928].