

### 163. K. Bodendorf: Zur Frage nach dem Mechanismus der Aldehyd-, Keton- und Ester-Kondensationen.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Istanbul.]

(Eingegangen am 22. März 1935.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung „Zur Frage nach dem Mechanismus der Ester-Kondensationen“ beschäftigt sich Tschelinzew<sup>1)</sup> mit einem von mir unternommenen Versuch<sup>2)</sup>, in dem Reaktions-Ablauf von Kondensationen der Carbonylverbindungen das Gemeinsame zu erkennen und herauszuheben. Tschelinzew kommt dabei zu dem nicht näher begründeten Ergebnis, daß dieser Versuch fruchtlos geblieben sei; die Frage der Beziehungen zwischen den genannten Kondensationen sei schon in seiner eigenen, demnächst erscheinenden Abhandlung ausführlich besprochen.

Die Anwendung meiner Auffassung auf den Ablauf der Ester-Kondensationen lehnt Tschelinzew als unwahrscheinlich ab; auch sei der vermeintlich von mir eingeführte „Abschirmungs-Effekt“ zur Erklärung des Ausbleibens der Kondensation bei  $\alpha$ -dialkylierten Verbindungen nicht befriedigend, „da Isobutyraldehyd eine Kondensation mit sich selber eingehen kann“. Wie weit übrigens diese Tatsache, ebenso wie die Kondensationsfähigkeit des Isobuttersäure-esters<sup>3)</sup> Tschelinzews eigenes Schema, das die strikte Unmöglichkeit dieser Reaktion verlangt, bedroht, sei nicht erörtert. Es sei aber betont, daß der „Abschirmungs-Effekt“ keineswegs eine von mir neu eingeführte Hypothese darstellt, sondern, wie ich angegeben habe, eine bei der Assoziation von Ketonen gut untersuchte und wohl bekannte Erscheinung darstellt. Ich vermag nicht zu erkennen, warum eine Erscheinung, die dort experimentell belegt ist, bei völlig gleichsinniger Übertragung auf einen gleichartigen Zustand nun hier eine gewagte Hypothese bedeuten soll. Ich bin vielmehr der Ansicht, daß diese Erklärung diejenigen Differenzierungen ermöglicht, die das Beobachtungsmaterial verlangt. Es ist ersichtlich, daß zwischen den beiden Extremen: die Reaktion muß eintreten, oder die Reaktion kann nicht eintreten, wie sie bei anderen Deutungs-Versuchen nur möglich sind, nach dieser Auffassung Nuancierungen mehr oder weniger erschwerter Reaktionsfähigkeit liegen, wie sie in Wirklichkeit ja auch vorhanden sind. Es ist richtig, daß diese Unterschiede sich durch Strukturformeln nicht ausdrücken lassen; hier versagen übrigens auch die Elektronen-Formeln. Bei der Betrachtung meines gesamten Reaktions-Schemas wird jedoch die Anwendung der Elektronen-Formeln nützlich sein und weniger „unwahrscheinlich“ wirken.

Von den beiden extremen Schwingungs-Zuständen I und II der Elektronen der C : O-Bindung wird durch Annäherung eines positiven Ions an die Carbonyl-



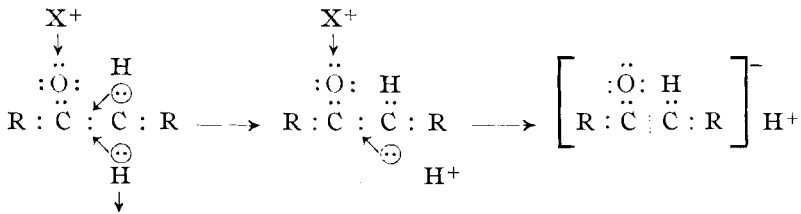
gruppe der Zustand II erleichtert; dabei wird das in diesem Zustand „unge-sättigte“ C-Atom einen Elektronen-Zug auf die benachbarten Elektronen ausüben, der die Ablösung eines Protons erleichtert; das dabei auftretende

<sup>1)</sup> B. **68**, 327 [1935].

<sup>2)</sup> B. **67**, 1338 [1934].

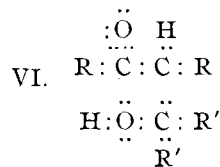
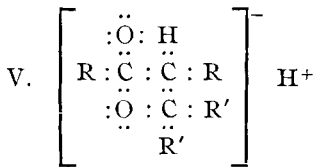
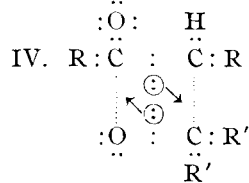
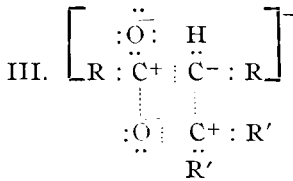
<sup>3)</sup> Scheibler, A. **445**, 158 [1925].

einsame Elektronen-Paar schwingt gleichzeitig in die Oktett-Lücke des benachbarten C-Atoms ein:



Das gesamte Bild ist der Vorgang der Enolisierung<sup>4)</sup>. Es ist ersichtlich, daß das katalysierende positive Ion ( $\text{X}^+$ ) verschiedenartigster Natur sein kann; der bewirkte Effekt ist eine Proton-Ablösung von der „aktiven“ Methylengruppe.

Das stark polare Enol kann nun eine andere polare Gruppe, z. B. ein Carbonyl, fixieren (auch ohne daß es zu einer Reaktion kommen muß) (vergl. III). Wie weit die Reste R und R' diese gegenseitige Annäherung und Fixierung erschweren (oder unmöglich machen) wird von ihrer Raum-Erfüllung und der Stärke der Polarität abhängen. Ist die Annäherung ausreichend, so wiederholt sich eine Elektronen-Verschiebung wie bei dem Enolisierungsvorgang, wobei das  $\text{C}^+$  des Enols auf die Elektronen der Carbonylbindung so einwirkt, wie vorher das  $\text{X}^+$  (vergl. IV), während gleichzeitig ein Elektronen-



Paar der  $\text{C} : \text{C}$ -Bindung in die Oktett-Lücke des C-Atoms der CO-Gruppe einrückt (vergl. V). Von den beiden Rekombinations-Möglichkeiten (Ver- einigung des Protons mit einem der beiden Sauerstoffatome) führt nur die eine zu einem durch Elektronen-Verschiebung stabilisierbaren Produkt (vergl. VI). Damit ist auf plausible und — wie mir scheint — ungezwungene Art die ganze Gruppe der genannten Kondensationen einheitlich auf die einfache Folge von drei Stufen gebracht, die ich am Schluß meiner vorher- gehenden Mitteilung angegeben habe.

<sup>4)</sup> Man darf sich diese verschiedenen Schwingungs-Zustände natürlich nicht als tautomere Formen vorstellen; vergl. auch F. Arndt u. B. Eistert, B. 68, 196 Anm. 8 [1935].