

Abbild. 3. Umsetzungs-
produkt des Ketons III
mit Br-Essigester-Zn
und Acetanhydrid.

genommen, vom Neutralteil abgetrennt und der Äther-Rückstand mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, danach noch 15 Min. gekocht. Man gießt in Wasser, äthert aus, trocknet und destilliert im Hochvakuum. Sämtliche Operationen werden unter Stickstoff ausgeführt. Bei 115—120° geht ein dünnflüssiges gelbliches Öl über, von welchem Absorptions-Messung und Analysen ausgeführt werden.

5.082, 4.737 mg Subst.: 16.415, 15.280 mg CO₂, 4.88, 4.5 mg H₂O.

C₁₅H₂₂. Ber. C 89.01, H 10.99.
Gef. „, 88.12, 88.02, „ 10.74, 10.63.

Das Absorptions-Spektrum besitzt ein Maximum bei 280 mμ; ε = 37800. Nach 7-stdg. Erhitzen auf 200° unter Luftausschluß ist das Spektrum kaum verändert.

221. Walther Dilthey: Friedel-Crafts- und Acetessigester-Synthesen. Eine Parallele und ein Vorschlag zur Formulierung des Reaktionsmechanismus (Positive H-Atome, IX. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 23. Mai 1938.)

Die Friedel-Craftssche Synthese.

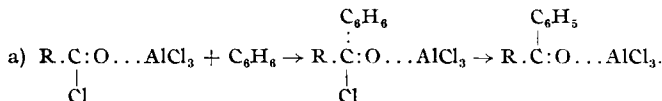
Bei der Einführung eines Acylrestes in einen Äthylenkörper (Benzol) durch Verwendung eines Säurechlorids mittels Aluminiumchlorids ist folgendes zu beachten:

1) Das Säurechlorid kann mit AlCl₃ ein Addukt R.C(Cl):O...AlCl₃ geben.

2) Die erstrebte Carbonylverbindung (Keton) fällt als Aluminiumchlorid-Addukt an, z. B. C₆H₅.C(R):O...AlCl₃.

3) Es muß stets mehr AlCl₃ verwandt werden, als einer Molekel entspricht.

Den beiden ersten Punkten wird die Formulierung a) von P. Pfeiffer²⁾ gerecht:



Eine katalytische Wirkung des AlCl₃ wird hier aber nicht erkennbar. Nach einem Vorschlag b) von R. Wizinger³⁾ wird dem Addukt von

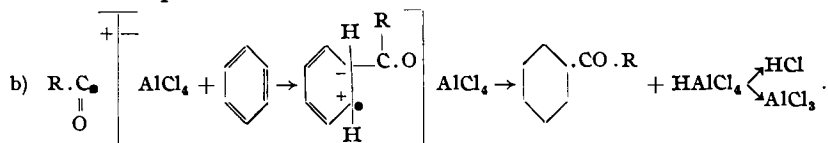
¹⁾ VIII. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 125 [1935].

²⁾ „Organische Molekelverbindungen“, 2. Aufl., S. 409.

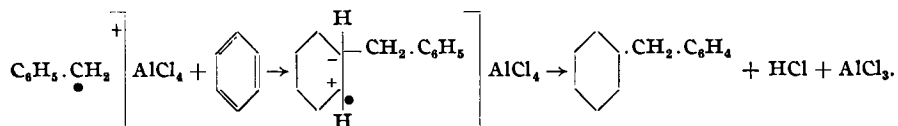
³⁾ Privatmitteilung.

Säurechlorid und Aluminiumchlorid auch die Form $R \cdot \overset{\ominus}{\underset{\text{O}}{\parallel}{C}} \cdot \overset{\oplus}{\text{AlCl}_4}$ gegeben,

in der es besonders befähigt ist, die Doppelbindung eines Äthylens (Benzols) zu aktivieren und das für den Ablauf der Reaktion notwendige nichtionoidische Zwischenprodukt zu liefern:

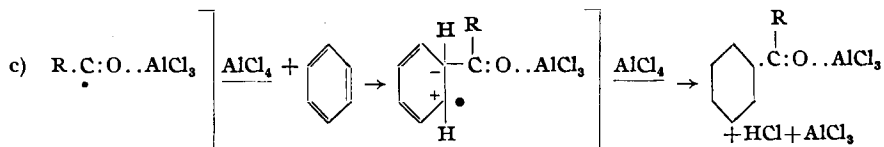


Dieser Vorschlag würde ohne weiteres auf diejenigen Reaktionen mit AlCl_3 übertragbar sein, bei denen man von einem Alkylhalogenid ausgeht, z. B.:



In ihm käme die katalytische Wirkung des AlCl_3 klar zum Ausdruck; die Punkte 1 und 2, die bei Verwendung eines Säurechlorids, also bei den Ketonsynthesen wichtig sind, wären aber nicht berücksichtigt.

Um allen Erfahrungstatsachen gerecht zu werden, sind im Vorschlag c) beide Schemen kombiniert:



Man erkennt leicht, daß die am Sauerstoff des Säurechlorids haftende AlCl_3 -Gruppe im Endprodukt verbleibt, also keine katalytische Wirkung haben kann, während die unterstrichene Molekel AlCl_3 als Katalysator wirkt, indem sie sich aus dem sofort zerfallenden Aluminiumchlorid-Chlorwasserstoff immer wieder neu bildet. Nach dem Schema wird klar, weshalb stets mehr als eine Molekel AlCl_3 zur Anwendung kommen muß, weshalb aber oft ein nur geringer Überschuß genügt.

Die Acetessigestersynthese.

Zur Formulierung dieser Synthese sind folgende Erfahrungen zu beachten:

1) Bei mit sich selbst reagierenden Estern darf die CH_3 -Gruppe nur einmal substituiert sein, es muß also noch eine Methylengruppe mit zwei H-Atomen vorhanden sein. Bei Kondensation zweier verschiedener Ester muß der eine von ihnen dieser Forderung entsprechen, also die Formel $R \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot R$ haben.

2) Die Reaktion findet statt unter dem Einfluß von Natrium oder Natriumalkoholat.

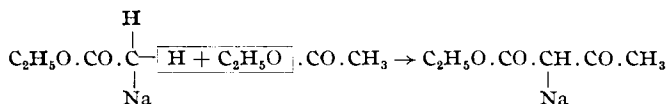
3) Der gebildete Acetessigester fällt als Natriumsalz an. Zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute ist ein mehrfaches an Natrium erforderlich, als der Ausbeute an Natriumsalz des Acetessigesters entspricht.

4) Essigester ist befähigt, mit Natrium oder Natriumalkoholat ein Natriumsalz zu bilden.

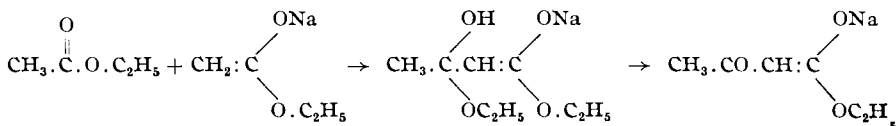
Alle Reaktionsschemen, die diesen vier Punkten nicht Rechnung tragen, sind unbrauchbar. Die meisten berücksichtigen Punkt 1 nicht. Insbesondere gehören hierzu alle nach der Reaktionsweise von Grignard aufgestellten Formulierungen. Sie seien nicht alle aufgeführt, sondern es sei nur auf W. Hüchel⁴⁾, G. W. Tschelinzew⁵⁾ sowie F. Arndt und B. Eistert⁶⁾ verwiesen, da von dort aus die ganze Literatur zu finden sein dürfte.

F. Arndt und B. Eistert meinen zwar, ihr Schema berücksichtige diesen Punkt 1, aber dies scheint irrtümlich, denn man kann nach ihrer Formulierung ganz gut mit einem Ester der Formel $R_2CH.COO.R$ arbeiten. Man bekommt dann allerdings die Ketoform des entsprechenden Acetessigesters, aber dies ist ja klar, da bei derartig doppelt substituierten Acetessigestern keine Salzform denkbar ist.

Allen vier Forderungen werden zwei Schemen gerecht, nämlich das älteste von Frankland und Duppa⁷⁾ aus dem Jahre 1866:



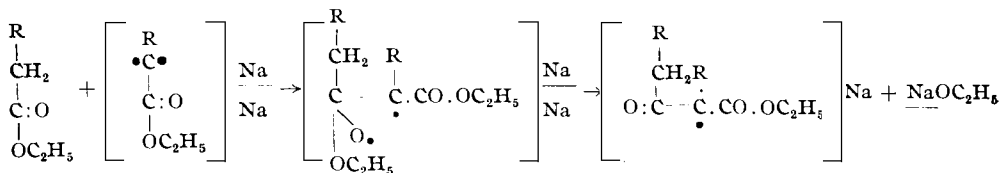
das man nur in ionoider Form zu schreiben braucht, um es ganz modern zu haben, und das neuere von Tschelinzew⁵⁾, das eine Aldolkondensation des zweiten H-Atoms annimmt:



bei dem man allerdings zu einer recht unwahrscheinlichen Form des Natriumacetessigesters kommt.

Beiden Schemen fehlt jedoch die Begründung für die eigenartige Reaktionsfähigkeit des bewußten zweiten H-Atoms (Punkt 1).

Die Begründung kann aber gegeben sein, wenn man sich vorstellt, daß ähnlich wie im Malonester auch das zweite H-Atom des Essigesters noch in gewissem Grade durch Na ersetzt werden kann. Dadurch würde ein Dinatriumsalz entstehen, dessen Energiereichtum für folgende Reaktionsweise verantwortlich wäre:



Das ionoide Addukt würde alsbald unter Abspaltung von Natriumalkoholat zerfallen, das dann wieder mit Essigester ein neues Natriumsalz bilden kann. Das unterstrichene Na wirkt als Katalysator.

⁴⁾ „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“, 2. Aufl., 1. Bd., S. 214 ff.

⁵⁾ B. **67**, 955 [1934].

⁶⁾ B. **69**, 2381 [1936].

⁷⁾ A. **138**, 342 [1866].

Hier ist das Mononatriumsalz des Essigesters in der Carbeniatform geschrieben, von der aus man ja ohne weiteres — worauf schon Arndt und Eistert hingewiesen haben — eine Formulierung nach Grignard vornehmen kann. Wählt man für das Salz die Enolform: $\text{CH}_2 : \text{C} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, so wird nachher eine Umlagerung nötig, wie sie von Claisen⁸⁾ auch vorgeschlagen wurde.

Bei einem Dinatriumsalz fallen diese Erwägungen weg, da auch in der Enolatform das zweite Na-Atom am Kohlenstoff sitzen muß:

$$\left. \begin{array}{c} \text{HC} \cdot \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO} \cdot \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{Na} \\ \text{Na} \end{array}$$

Diesem zweiten Na-Atom, mag man es nun in polarer oder unpolarer Form schreiben, muß dann die Reaktionsfähigkeit zur Kondensation nach der Art von Grignard zugeschrieben werden.

Die Parallele zwischen der Friedel-Craftsschen und den Acetessigestersynthesen liegt somit darin, daß der Stoff, der die Reaktion in Gang bringt — beim Friedel-Craftsschen das Aluminiumchlorid, beim Acetessigester das Natrium —, mit einem Reaktionsteilnehmer reagiert und bis zum Endprodukt mitgeführt wird, daß Teile desselben Stoffes jedoch darüber hinaus sehr reaktionsfähige Zwischenprodukte bilden, die den Ablauf der Reaktion ermöglichen, im Endprodukt nicht mehr erscheinen, sondern sich zurückbilden und somit als Katalysatoren wirken.

222. Gerhard Georg Schneider und Hans Bock: Über die Konstitution der Pektinstoffe, II. Mitteil.¹⁾: Konstitution und Geleebildung.

[Aus d. Institut für Chem. Technik d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 14. Mai 1938.)

Zahlreiche Forscher haben sich bereits mit dem Problem der Geleebildung beschäftigt. Schon der Entdecker der Pektinstoffe, Braconnot, erkannte die Bedeutung der Gallertbildung²⁾, nachdem bereits 1780 Vauquelin³⁾ über eine Gelatine aus Pflanzen Untersuchungen angestellt hatte, die unter gewissen Bedingungen Gelees gab.

Seit Frémy⁴⁾ bildeten sich 2 Richtungen in den Anschauungen über die Geleebildung aus, die sich bis heute erhalten haben: Eine Erklärung auf rein chemischer und eine Erklärung auf physikalisch-chemischer Grundlage.

Die chemische Richtung nimmt an, daß zunächst eine Hydrolyse der Pektinstoffe stattfindet, welche die Löslichkeit der Pektinstoffe herabsetzt, und dann durch die Salzbildung mittels Calcium- oder Magnesiumsalzen eine Gallerte gebildet wird. Nach dieser Erklärung hat der Zuckerzusatz bei der Geleebildung lediglich die Aufgabe, die Unlöslichkeit der Pektinprodukte in der Zuckerlösung zu erhöhen.

⁸⁾ Richter-Anschütz, 12. Aufl., 1. Bd., S. 517 (IIIb).

¹⁾ I. Mitteil.: Schneider u. Bock, B. 70, 1617 [1937]; vergl. auch Angew. Chem. 51, 94 [1938]: „Über die Bestimmung der Pektinstoffe“.

²⁾ Ann. Chim. 47, 266—280 [1831].

³⁾ Ann. Chim. 6, 275 [1790].

⁴⁾ Journ. Pharmac. Chim. [3] 12, 13 [1847]; A. 64, 383 [1847]; Compt. rend. Acad. Sciences 24, 1046 [1847].