

# Kondensation, I. Teil.

## Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen ohne Abspaltung von Atomen oder Gruppen.

Von

F. ADICKES, Berlin (S. 344—361 und 389—403)

und

H. DU MONT, Danzig (S. 361—389).

### Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorbemerkung .....	345
A. Anlagerungen an die C=C-Doppelbindung .....	346
I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers .....	346
1. Anlagerung von Olefinen und ihren Derivaten .....	346
2. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung .....	347
3. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung .....	350
4. Anlagerung von Blausäure .....	356
II. Andere Additionen .....	357
1. Anlagerung unter Trennung einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung .....	357
2. Anlagerung von Formaldehyd .....	358
3. Anlagerung von Kohlendioxyd an Ketene .....	359
4. Anlagerung von Äthylenbindungen zu Cyclobutanderivaten .....	359
B. Anlagerungen an die C≡C-Dreifachbindung .....	359
I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers .....	359
1. Anlagerung von Olefinen und ihren Derivaten .....	359
2. Anlagerung von Acetylenen und ihren Derivaten .....	359
3. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung .....	359
4. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung .....	360
5. Anlagerung von Blausäure .....	361
II. Andere Additionen .....	361
Anlagerung unter Trennung einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung .....	361
C. Anlagerungen an die O=C-Doppelbindung .....	361
I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers .....	361
1. Allgemeines .....	361
2. Anlagerung von Olefinen und Acetylenen .....	364
3. Aldolkondensation .....	367
4. Anlagerung von Säuren und Estern an Aldehyde und Ketone .....	374
5. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung .....	377

Vorbemerkung.	345
	Seite
6. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung sowie Anlagerung an CO <sub>2</sub> .....	379
7. Acyloinkondensation .....	382
8. Kondensation von Formaldehyd und Oxyaldehyden unter Bildung von Kohlehydraten .....	386
9. Anlagerung von Blausäure .....	389
II. Andere Additionen .....	390
Dimerisation von $\alpha$ -Ketosäurenitrilen .....	390
D. Anlagerungen an Chinone .....	391
1. Anlagerung von Blausäure .....	391
2. Anlagerung von Enolate bildenden Körpern .....	391
3. Anlagerung von aromatischen $\text{>C—H}$ -Gruppen .....	392
E. Anlagerungen an Kohlenoxyd und seine Derivate .....	392
1. Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an Kohlenoxyd .....	393
2. Anlagerung von Alkoholen an Kohlenoxyd .....	393
3. Anlagerung von Olefinen (+H <sub>2</sub> O) an Kohlenoxyd .....	393
4. Anlagerung von Kaliumcarbonat an Kohlenoxyd .....	394
5. Anlagerung von Kalium-Phenyllessigester an Kohlenoxyd .....	394
6. Anlagerung von aromatischen $\text{>C—H}$ -Gruppen an Knallsäure .....	394
F. Anlagerung an die S=C-Doppelbindung .....	395
G. Anlagerungen an die N=C-Doppelbindung .....	395
1. Anlagerung von Blausäure .....	396
2. Anlagerung von Verbindungen mit aktiver Methyl-, Methylene- oder Methingruppe .....	397
3. Anlagerung von aromatischen $\text{>C—H}$ -Gruppen .....	398
H. Anlagerungen an die N $\equiv$ C-Dreifachbindung .....	399
1. Dimerisation der Blausäure .....	399
2. Anlagerung aktivierter Methylene- oder Methingruppen .....	399
3. Anlagerung der aromatischen $\text{>C—H}$ -Gruppe .....	400
J. Anlagerung an die Enden eines aufgespaltenen Ringkohlenwasserstoffs .....	400
K. Anlagerungen unter Lösung einer O—C-Bindung .....	401
1. Anlagerung an Alkylenoxyde und Äther .....	401
2. Anlagerung an Lactone .....	402
3. Anlagerung an Säureanhydride zweibasischer Säuren .....	402

### Vorbemerkung.

Die Grenze zwischen dem Wirken eines Stoffes als Katalysator im strengsten Sinne und dem als Kondensationsmittel oder Hilfsstoff der Synthese ist bei den Reaktionen der organischen Chemie nicht immer leicht zu ziehen. Oftmals vereinigt der angewandte Stoff beide Eigenschaften in sich. Der Führung der Trennungslinie haftet eine gewisse Willkür an. Trotzdem die Additionsreaktionen des Natriummalonesters und ähnlicher Verbindungen hier behandelt werden, habe ich die Additionsreaktionen der eigentlichen Organometallverbindungen von der Besprechung ausgeschlossen, und zwar auch in den Fällen, wo diese durch direkte Substitution des Wasserstoffs durch Metall oder durch Addition des Metalls an Doppelbindungen oder an Radikale erhalten werden können, oder durch doppelte Umsetzungen beliebig hergestellter metallorganischer Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen.



wird also das Wasserstoffatom am  $\alpha$ -C-Atom aktiviert und lagert sich an das  $\alpha$ -C-Atom des zweiten Moleküls an, an dessen  $\beta$ -C-Atom das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des ersten Moleküls tritt. Der Dimethylacrylsäureester und der Zimtsäureester reagieren nicht in dieser Weise<sup>1</sup>, was mit der Notwendigkeit einer gewissen nicht zu starken Polarisierung der Doppelbindung zusammenhängen dürfte<sup>2</sup>. Über die Art der katalytischen Wirkung des Alkoholats ist nichts bekannt. Die ohne experimentelle Begründung ausgesprochene<sup>3</sup> Vermutung der Mitwirkung von Äthoxyverbindungen (da sich Alkohol an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ester anlagern läßt) ist an sich unwahrscheinlich. Bei der Dimerisation von Isaconitssäureester  $(\text{ROOC})_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOR}$  und Dicarboxyglutaconsäureester  $(\text{ROOC})_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOR})_2$  mit Pyridin wird die Bildung von Cyclobutan-derivaten angegeben<sup>4</sup>, wobei die Reaktion wahrscheinlich in zwei Stufen, einer dimolekularen und einer innermolekularen Anlagerung verläuft, da für den  $\alpha$ -Cyanoglutaconsäureester ein Gleichgewicht zwischen dem ungesättigten Dimeren und dem Cyclobutanderivat angenommen wird<sup>5</sup>.

Für die katalytische Anlagerung von Acetylenen an die C=C-Doppelbindung wurde im Schrifttum kein Beispiel gefunden.

## 2. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung.

Es handelt sich hier um folgende Reaktionen:

- Anlagerung von Paraffinen und Naphthenen an Olefine.
- Anlagerung von Nitroparaffinen an C=C-Doppelbindungen.
- Anlagerung von Aldehyden und Ketonen an C=C-Doppelbindungen.
- Anlagerung von Malonester und ähnlichen Verbindungen an C=C-Doppelbindungen.
- Additionen von Malonester, Ketonen usw. an erst in der Reaktion aus  $\beta$ -Alkylamino-ketonen entstehende ungesättigte Ketone.

Hiervon gehören die unter b—d genannten Reaktionen aufs engste zusammen und werden auch fast durchweg durch Zugabe von Alkalimetallen oder Alkoholaten bewerkstelligt. Einzeln stehende C=C-Doppelbindungen sind allerdings zu diesen Additionen nicht befähigt, sondern nur solche, die mit O=C- oder O=N-Doppelbindungen konjugiert sind.

### a) Anlagerung von Paraffinen und Naphthenen an Olefine.

Diese Reaktion (im einfachsten Fall  $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ), die eine Umkehrung des Crackprozesses ist, dürfte für das Laboratorium nur selten von Bedeutung sein. Bei der Reaktionsträgheit der Paraffine sind trotz Anwendung des so aktiven  $\text{AlCl}_3$ <sup>6</sup> doch sehr gesteigerte Reaktionsbedingungen nötig, die ein Nebeneinander von Spaltungs- und Aufbaureaktionen unvermeidlich mit sich bringen. Tragen die Paraffine ein tertiäres C-Atom, so genügt die weniger heftige Einwirkung von  $\text{BF}_3$  unter Zusatz von fein verteiltem Nickel

<sup>1</sup> A. KÖTZ: J. prakt. Chem. (2) 75, 471 (1907). Methylgruppen an der Doppelbindung erschweren die Addition.

<sup>2</sup> A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) 60, 437 (1899). — O. SCHMITZ-DUMONT: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 175 (1937).

<sup>3</sup> E. BERGMANN, H. TAUBADEL, H. WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1496 Ann. 8 (1931).

<sup>4</sup> M. GUTHZEIT: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2753 (1898); 34, 675 (1901); J. prakt. Chem. (2) 80, 393, 408 (1909).

<sup>5</sup> C. K. INGOLD, E. A. PERREN, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 121, 1789, 1786 (1922). — Vgl. P. E. VERKADE: Chem. Zbl. 1920 I, 796.

<sup>6</sup> V. N. IPATIEFF und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 58, 913 (1936).

und etwas Wasser oder HF<sup>1</sup>. Auch wenn man Schwefelsäure als Katalysator benützt, findet ein Nebeneinander von vielen Reaktionen statt<sup>2</sup>. Diese Anlagerung von Paraffinen an Olefine ist für die Herstellung von klopffesten Benzinen von höchster technischer Bedeutung<sup>3</sup>.

#### b) Anlagerung von Nitroparaffinen an C=C-Doppelbindungen.

In den Nitroparaffinen ist der Wasserstoff am  $\alpha$ -C-Atom ebenso gelockert wie in der Nachbarschaft von O=C-Doppelbindungen. So ließen sich Nitromethan und Nitroäthan als Natriumverbindungen an Benzalacetophenon, Benzalmalonester usw. anlagern<sup>4</sup>.

#### c) Anlagerung von Aldehyden und Ketonen an C=C-Doppelbindungen.

Die Dimerisationen von ungesättigten Aldehyden und ungesättigten Ketonen wie Vinylmethylketon, Benzalacetophenon usw., die der Art der Reaktion nach hierher gehören, sind im Abschnitt Polymerisation und Depolymerisation behandelt (siehe I. Bandhälfte, S. 300).

Bei den Anlagerungen zwischen verschiedenen Molekülarten wird als ungesättigter, durch Konjugation der Doppelbindung additionsfähiger Partner häufig Benzalacetophenon<sup>5, 6, 7, 8</sup> benützt. Ferner z. B. Benzalmalonester<sup>5</sup>, Benzalacetessigester<sup>5</sup>, Benzalpinakolin<sup>7</sup>, Furfurylidenacetophenon<sup>7</sup>, Zimtaldehyd<sup>5</sup>, Acetylcyclopenten<sup>9</sup>, Acrolein<sup>5</sup>,  $\alpha$ -Methylacrolein<sup>5</sup>, Crotonaldehyd<sup>5</sup>.

Angelagert wurden z. B. Isobutyraldehyd<sup>5</sup>, Isovaleraldehyd<sup>5</sup>, Phenylacetaldehyd<sup>5</sup>, Acetophenon<sup>7</sup>, Propio-, Butyr-, Isobutyrylphenon<sup>7</sup>, Pinakolin<sup>7</sup>, Cyclohexanon<sup>7</sup>, Cyclopentanon<sup>8</sup>, Dihydroresorcin<sup>6</sup>, 6-Methoxy-tetralon<sup>9</sup>, Desoxybenzoin<sup>5</sup>, Anthron<sup>5</sup>.

Da die Auflockerung des Wasserstoffs am  $\alpha$ -C-Atom einer Carbonylgruppe in für viele Reaktionen genügender Weise durch eine konjugierte C=C-Doppelbindung auf das  $\gamma$ -C-Atom übertragen werden kann, ist es nicht verwunderlich, daß  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone, z. B.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein<sup>5</sup>, sich mit dem  $\gamma$ -C-Atom anlagern können.

Die Anlagerungen finden wohl ausnahmslos in  $\beta$ -Stellung zum Carbonyl statt.

Die Additionen wurden meist durch Zugabe von alkoholischem Alkali-alkoholat in Alkohol oder Äther ausgeführt. Aber auch Piperidin<sup>6</sup>, Pyridin<sup>5</sup> und Diäthylamin<sup>5</sup> sind gute Katalysatoren für diese Zwecke. Besonders vorteilhaft ist es, den ungesättigten Körper erst im Reaktionsgemisch durch Zerfall eines quartären Ammonsalzes entstehen zu lassen<sup>9</sup> (siehe e, S. 350).

#### d) Anlagerung von Malonester und ähnlichen Verbindungen an C=C-Doppelbindungen.

Das Schrifttum über diese Additionen ist sehr umfangreich. Bezüglich der älteren Arbeiten sei deshalb neben BEILSTEIN auf die in HOUBEN: Methoden der

<sup>1</sup> V. N. IPATIEFF, A. V. GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 57, 1616 (1935). — Mit Naphthenen: V. N. IPATIEFF, A. V. GROSSE, V. I. KOMAREWSKY: Ebenda 57, 1722 (1935).

<sup>2</sup> S. F. BIRCH, A. E. DUNSTAN: Angew. Chem. 1939, 531. Dort weitere Zitate.

<sup>3</sup> S. F. BIRCH, A. E. DUNSTAN usw.: Chem. Fabrik 13, 107 (1940); Ind. Engng. Chem. 31, 1079 (1939).

<sup>4</sup> E. P. KOHLER: J. Amer. chem. Soc. 38, 889 (1916); 41, 764 (1919).

<sup>5</sup> H. MEERWEIN: J. prakt. Chem. (2) 97, 225 (1918); Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1829 (1920).

<sup>6</sup> B. M. MICHAÏLOW: Chem. J., Ser. A, J. allg. Chem. [Moskau] 7 (69), 2950; Chem. Zbl. 1938 II, 3917.

<sup>7</sup> D. B. ANDREWS, R. CONNOR: J. Amer. chem. Soc. 57, 895 (1935).

<sup>8</sup> H. STOBBE und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. 86, 209—276 (1912). — Nebst vielen anderen Anlagerungen dieser Art.

<sup>9</sup> E. C. DU FEU, F. J. McQUILLIN, R. ROBINSON: J. chem. Soc. [London] 1937, 53.



absoluter Alkohol zu meiden und besser in Äther oder Benzol zu arbeiten, da die Reaktion in alkoholischer oder wässriger Lösung umkehrbar ist<sup>1</sup>.

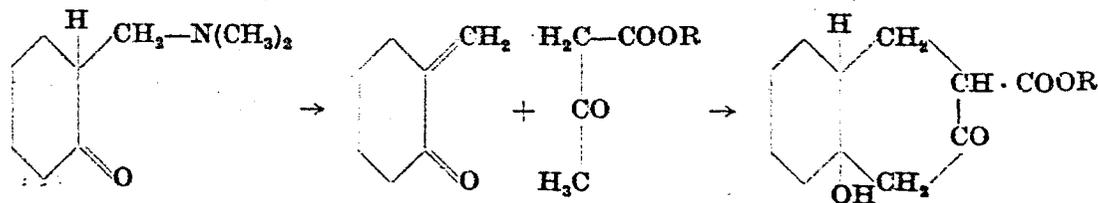
Als präparative Beispiele seien außer den schon zitierten Arbeiten lediglich zwei Vorschriften aus den Organic Syntheses<sup>2</sup> genannt.

Über die Beeinflussung dieser Additionen (besonders des Malonesters: „MICHAEL-Kondensation“) durch Zahl und Art der Substituenten sowohl im Träger der Doppelbindung wie im addierten Körper sind umfangreiche Untersuchungen<sup>3, 4, 5, 6, 7</sup> angestellt, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

#### e) Additionen von Malonester, Ketonen usw.

an erst in der Reaktion aus  $\beta$ -Dialkylaminoketonen entstehende ungesättigte Ketone.

Die Additionen können auch bei Körpern eintreten, die erst im Reaktionsgemisch unter dem Einfluß des Katalysators in ungesättigte Verbindungen übergehen. Dies wurde ungefähr gleichzeitig und offenbar unabhängig voneinander von MANNICH und von ROBINSON beobachtet. Ersterer ließ  $\alpha$ -(Dimethylaminomethyl-)cyclohexanon und Acetessigesters<sup>8</sup> unter täglicher Zugabe von wenig Alkoholat innerhalb 7 Tagen (im ganzen etwa  $\frac{1}{7}$  Äquivalent) 14 Tage reagieren.



In der zweiten Arbeit wurde in analoger Weise Malonester an Dimethylaminobutanon addiert. ROBINSON<sup>9</sup> benützt die Jodmethylate von  $\beta$ -Dimethylaminoketonen und die Natriumverbindungen der anzulagernden Ketone bzw. ein Äquivalent Natriumamid zur Synthese von z. B. bicyclischen Oktalonen und Ketotetrahydrindenem vom angular-methylsubstituierten Typ. Diese Modifizierung der Additionsreaktionen ist unter Umständen präparativ vorteilhaft.

### 3. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung.

Da das Schrifttum über diese Reaktionen ausgedehnt ist, seien sie zur leichteren Übersicht weiter unterteilt:

- Additionen an Äthylen.
- Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe an höhere, auch cyclische Olefine.
- Anlagerung von Phenolen oder anderen aromatischen Körpern an höhere, auch cyclische Olefine.
- Additionen an ungesättigte aliphatische oder alicyclische Alkohole und Säuren, Keten usw.
- Additionen an aromatische oder heterocyclische ungesättigte Verbindungen.
- Innermolekulare Anlagerungen.

<sup>1</sup> D. VORLÄNDER: Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3185 (1900). — D. VORLÄNDER, KÖTNER: Liebigs Ann. Chem. 345, 158 (1906).

<sup>2</sup> Org. Syntheses 15, 14 (1935), I. dtsch. Sammelbd. S. 266 (1937).

<sup>3</sup> Siehe Anm. 10, S. 349. <sup>4</sup> Siehe Anm. 11, S. 349. <sup>5</sup> Siehe Anm. 12, S. 349.

<sup>6</sup> M. V. JONESCU: Bul. Soc. Ştiinţe Cluj 2, 280; 3, 18, 112, 250 (1926); Chem. Zbl. 1925 I, 2221; 1927 I, 600, 601; 1927 II, 76. <sup>7</sup> Siehe Anm. 8, S. 349.

<sup>8</sup> C. MANNICH, W. KOCH, F. BOBKOWSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 355 (1937). — C. MANNICH, J. P. FOURNEAU: Ebenda 71, 2090 (1938).

<sup>9</sup> R. ROBINSON und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] 1937, 53; 1938, 1097.

## a) Additionen an Äthylen.

Die Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe bedeutet natürlich ihre Äthylierung, und es ist selbstverständlich, daß die Reaktion immer zu einer Mischung verschiedener Äthylierungsstufen führen wird, auf deren Zusammensetzung allerdings durch die Wahl von Druck, Temperatur, Reaktionsdauer, Mengenverhältnissen und die Wahl der Katalysatoren Einfluß zu nehmen ist. Kurze Einwirkungszeit, Rühren, Druck begünstigen begreiflicherweise die Monosubstitution<sup>1</sup>. Da höher äthylirtes Benzol auch selbst als Äthylierungsmittel wirkt (z. B. gegenüber Naphthalin<sup>2</sup>), führt man gegebenenfalls diese Produkte wieder in den Prozeß zurück, um die Gleichgewichtseinstellung zugunsten der niedrigen Äthylierungsstufen zu beeinflussen. Die angewandten Katalysatoren sind folgende:  $\text{AlCl}_3$ <sup>1, 2, 3, 4, 7, 8, 9</sup> (oft mit HCl-Zusatz),  $\text{AlBr}_3$ <sup>8</sup>,  $\text{BeCl}_2$ <sup>4</sup>,  $\text{BF}_3$ <sup>4, 5, 6, 12</sup>,  $\text{TiCl}_4$ <sup>4</sup>,  $\text{ZrCl}_4$ <sup>4</sup>,  $\text{HfCl}_4$ <sup>4</sup>,  $\text{ThCl}_4$ <sup>4</sup>,  $\text{NbCl}_5$ <sup>4</sup>,  $\text{TaCl}_5$ <sup>4</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>6</sup> und  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>11</sup>, hochporöse Hydrosilicate, wie durch Säurebehandlung aktivierte Bleicherden usw.<sup>10</sup>.

Die Einwirkung von Äthylen auf Benzol wird in den Arbeiten 1—6 und 11 behandelt, Äthylen und Chlorbenzol in 7. Da Äthylen schneller mit Chlorbenzol reagiert als Äthylchlorid, ist es sicher, daß letzteres *nicht* als Zwischenprodukt betrachtet werden darf. Bei 1, 2, 8 und 10—12 ist die Reaktion zwischen Äthylen und Naphthalin (auch seinen Substitutionsprodukten), bei 9 die zwischen Äthylen und Diphenyl untersucht. Temperaturen und Drucke werden in so weiten Grenzen angewendet, daß allgemeine Angaben darüber zwecklos sind.

Bei Phenolen scheint sich die Anlagerung der Kern-H—C-Gruppen zum Teil durch Umlagerung der Äthylaryläther zu vollziehen, da bei kurzer Einwirkung hauptsächlich die Äther, bei langer intensiver Einwirkung die im Kern äthylirten Phenole entstehen. Dieser Umweg ist jedoch offenbar nicht der einzige Reaktionsweg, da Phenetol durch Propylen in kernpropylierte Verbindungen übergeführt wird<sup>13</sup>. Als Katalysator werden Halogenide des Bors und deren Doppelverbindungen allein oder in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren angewendet<sup>14</sup>. Ferner katalysiert Phosphorsäure die Reaktion<sup>12</sup>. Auch hier treten die verschiedenen Äthylierungsstufen nebeneinander auf.

<sup>1</sup> Carbide and Carbon Chemicals Corp. J. G. Davidson: Amer. P. 1953702, Chem. Zbl. 1935 I, 3747 (Äthylbenzol als Antiklopfmittel). — HORN, FUCHS: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 10, 163 (1930). — S. NATELSON: Ind. Engng. Chem. 25, 1931 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1723.

<sup>2</sup> C. H. MILLIGAN, E. EMMET REID: J. Amer. chem. Soc. 44, 206 (1922).

<sup>3</sup> M. BALSON: Bull. Soc. chim. France (2) 31, 539 (1879). — L. GATTERMANN, S. FRITZ, K. BECK: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1122 (1899).

<sup>4</sup> A. V. GROSSE, VL. N. IPATIEFF: J. organ. Chemistry 1, 559 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 761.

<sup>5</sup> IPATIEFF, GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 58, 2339 (1936).

<sup>6</sup> S. J. SLANINA, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 1547 (1935) ( $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

<sup>7</sup> J. BÖESEKEN: Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 1912, 1035. — PRENS: J. prakt. Chem. 89, 425 (1914). Hier weitere Literatur.

<sup>8</sup> R. MICHEL, I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1741473, Chem. Zbl. 1930 I, 2010; DRP. 505403, ebenda 1930 II, 2306; DRP. 523691, ebenda 1931 I, 3811.

<sup>9</sup> P. ADAM: Bull. Soc. chim. France (2) 47, 686 (1887); Ann. Chimie (6) 15, 232 (1888).

<sup>10</sup> K. SCHÖLLKOPF: Rheinische Kampferfabrik G. m. b. H.: DRP. 638756; E. P. 319205; F. P. 681049, Chem. Zbl. 1930 I, 736; 1930 II, 1132.

<sup>11</sup> B. W. MALISHEW: J. Amer. chem. Soc. 57, 883 (1935) ( $\text{P}_2\text{O}_5$  mit Ruß als Schutzkolloid und Kresol als Dispergierungsmittel). — N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 437072, Chem. Zbl. 1936 I, 4805; F. P. 782194, ebenda 1936 I, 1311.

<sup>12</sup> F. HOFMANN, C. WULFF: DRP. 513414, Chem. Zbl. 1934 II, 331.

<sup>13</sup> V. N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 1161 (1938).

<sup>14</sup> F. HOFMANN, C. WULFF, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 604867, Chem. Zbl. 1933 II, 1250.

## b) Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe an höhere, auch cyclische Olefine.

Leichter noch als an Äthylen lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe an die höheren Olefine, wie Propylen<sup>6-8, 11-14, 19, 20, 22, 24, 25</sup>, Butylen<sup>6, 13, 14, 16, 22, 24</sup>, Isobutylen<sup>4, 11, 14, 20</sup>, Amylen<sup>3, 14, 20, 24</sup>, Trimethyläthyl<sup>20</sup>, Hexen-1<sup>1</sup>, Hexen-3<sup>19, 21</sup>, Octen<sup>14</sup>, Nonen<sup>14</sup>, Dodecen<sup>14</sup>, Allylchlorid<sup>2</sup>, 3-Chlor-2-methylpropen<sup>19</sup>, und auch an cyclische Olefine, wie Cyclohexen<sup>2, 5, 9, 15, 20</sup>, anlagern. Diese Tatsache kann man zur Abtrennung des Äthylens aus beim Cracken erhaltenen Gemischen benützen<sup>22, 25</sup>. Als olefinische Reaktionskomponenten lassen sich ferner vor oder in der Reaktion gecrackte Paraffine und Benzine verwenden<sup>8, 10, 23, 24, 25</sup>. Gewisse Olefine erleiden eine Verschiebung der Doppelbindung vor der Anlagerung<sup>18</sup> oder gar Spaltung<sup>19</sup>. Statt der Olefine kann man auch Verbindungen nehmen, aus denen unter dem Einfluß der Katalysatoren in der Reaktion Olefine entstehen können, wie Ester<sup>17, 19</sup>, Äther<sup>19, 21</sup> oder Alkohole<sup>19, 21</sup>.

Außer Benzol<sup>1-3, 5, 8, 9, 11-16, 19-25</sup> wurden als aromatische Kohlenwasserstoffe besonders Toluol<sup>11, 13, 14, 19, 21, 22</sup>, m-Xylol<sup>4, 5, 21, 22</sup>, Diphenyloxyd<sup>19, 22</sup>, Naphthalin<sup>5-7, 14, 19, 20, 21, 24, 25</sup>, Acenaphthen<sup>6, 21</sup>, Phenanthren<sup>6</sup>, Fluoren<sup>6</sup>, Anthracen<sup>6, 21, 24, 25</sup>, Tetrahydronaphthalin<sup>19, 25</sup> und Chlorbenzol<sup>21, 22</sup> benützt, ferner Pyridin<sup>24</sup>, Chinolin<sup>24</sup>, Thiophen<sup>24</sup>.

Zur katalytischen Beschleunigung dienten  $\text{AlCl}_3$ <sup>3-5, 15, 21</sup> (meist in katalytischen Mengen),  $\text{BF}_3$ <sup>9</sup>,  $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>13, 14</sup>,  $\text{BF}_3 + \text{Phenol}$ <sup>13</sup>,  $\text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{F}_2$ <sup>16, 21</sup>,  $\text{H}_2\text{F}_2$ <sup>19-21</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>1, 2, 14, 15, 21</sup>,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>2</sup> (auf Kieselsäure)<sup>12</sup>,  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>11, 24</sup> und hochporöse Hydrosilicate, wie Bleicherden, Fullererden, Bentonit usw.<sup>23, 24, 25</sup>

Bei Schwefelsäure als Katalysator soll der Ester das eigentliche Alkylierungsmittel sein<sup>14</sup>. Die neue C—C-Bindung mit dem aromatischen Körper tritt immer von dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom aus ein, so daß aus Propylen und Benzol z. B. Isopropylbenzole entstehen, aus Butylen-1 1-Methyl-1-phenylpropan usw.

<sup>1</sup> A. BROCHET: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 117, 115 (1893).

<sup>2</sup> R. TRUFFAULT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202, 1286 (1936).

<sup>3</sup> EESNER: Bull. Soc. chim. France (2) 86, 130 (1881).

<sup>4</sup> Agfa: DRP. 184230, Chem. Zbl. 1907 II, 366 (als Vorstufe des Xylolmoschus von technischer Bedeutung).

<sup>5</sup> D. BODROUX: Ann. Chimie (10) 11, 511 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 1531.

<sup>6</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 323100, Chem. Zbl. 1930 I, 2010. — DRP. 550494, Friedlaender 19, 922.

<sup>7</sup> R. MICHEL, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 525834, Chem. Zbl. 1931 II, 1056.

<sup>8</sup> M. D. TILITSCHJEV, K. S. KUBYNDIN: Chem. Zbl. 1931 I, 2559.

<sup>9</sup> F. HOFMANN, C. WULF: DRP. 513414, Chem. Zbl. 1934 II, 331.

<sup>10</sup> A. V. GROSSE, V. N. IPATIEFF: J. Amer. chem. Soc. 57, 2415 (1935).

<sup>11</sup> B. W. MALISHEV: J. Amer. chem. Soc. 57, 883 (1935).

<sup>12</sup> V. L. IPATIEFF, Universal Oil Products Comp.: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. 1936 I, 1156.

<sup>13</sup> S. J. SLANINA, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 1547 (1935).

<sup>14</sup> V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, H. PINES: J. Amer. chem. Soc. 58, 919 (1936).

<sup>15</sup> B. B. CORSON, V. N. IPATIEFF: J. Amer. chem. Soc. 59, 645 (1937).

<sup>16</sup> T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 60, 656 (1938).

<sup>17</sup> J. F. MCKENNA, F. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. 59, 1204 (1937).

<sup>18</sup> V. N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 353, 577 (1938).

<sup>19</sup> W. S. CALCOTT, J. M. TINKER, V. WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. 61, 1010 (1939).

<sup>20</sup> J. H. SIMONS, S. ARCHER: J. Amer. chem. Soc. 60, 2952 (1938).

<sup>21</sup> L. SPIEGLER, J. M. TINKER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1002 (1939).

<sup>22</sup> R. R. DREIBACH, Dow Chemical Co.: Amer. P. 2078238, Chem. Zbl. 1937 II, 2941.

<sup>23</sup> G. EGLOFF, Universal Oil Products Co.: Amer. P. 2009108 (klopffeste Benzine).

<sup>24</sup> N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 437072, Chem. Zbl. 1936 I, 4805; F. P. 782194, ebenda 1936 I, 1311 ( $\text{P}_2\text{O}_5$  mit Peptisationsmitteln und Schutzkolloiden).

<sup>25</sup> I.G. Farbenindustrie AG., E. P. 316951, Chem. Zbl. 1930 I, 3724.

c) Anlagerung von Phenolen und anderen aromatischen Körpern an höhere, auch cyclische Olefine.

Über den Reaktionsverlauf gilt das unter a für die Reaktion zwischen Äthylen und Phenolen Gesagte, daß die Kernalkylierung offenbar nicht nur über die Phenoläther und deren Umlagerung geht<sup>1</sup>. Auch hier verläuft die Reaktion bei den höheren Olefinen viel glatter als bei Äthylen.

Wir finden im wesentlichen wieder dieselben Katalysatoren. Doch sind neben  $\text{AlCl}_3$ <sup>1, 4, 8</sup> auch weniger stark wirkende Metallchloride, wie  $\text{ZnCl}_2$ <sup>1, 4, 17</sup> und  $\text{FeCl}_3$ <sup>1</sup>, brauchbar. Die Reaktion wird durch einen geringen Zusatz von Alkylhalogeniden oder HCl eingeleitet<sup>1</sup>. Außer  $\text{BF}_3$ <sup>7, 9</sup> werden weiterhin besonders Säuren benützt:  $\text{HCl}$ <sup>2</sup>, Eisessig +  $\text{HCl}$ <sup>13</sup>,  $\text{HBr}$ <sup>2</sup>,  $\text{HJ}$ <sup>2</sup>,  $\text{H}_2\text{F}_2$ <sup>2, 4, 5</sup>,  $\text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2$ <sup>4, 6</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>2, 4, 17</sup>, Eisessig +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>3</sup>,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>2, 10, 17</sup>,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf Kieselgel usw.<sup>16</sup>,  $\text{HClO}_4$ <sup>4</sup>, Oxalsäure<sup>2</sup>, Sulfosäuren, wie Toluolsulfosäure<sup>2</sup>. Ferner dienen  $\text{Cl}_3$ <sup>2</sup>,  $\text{Br}_2$ <sup>2</sup>,  $\text{J}_2$ <sup>2</sup>,  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>2</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>17</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>17</sup>, Kieselgel<sup>15, 17</sup>, Kieselgur<sup>17</sup>, Bleicherden<sup>17</sup>, Florida- oder Fullererde<sup>2</sup>, Tonsil<sup>12</sup>, aktivierte Silicate<sup>11, 15</sup> auch unter Zusatz von vorgenannten Katalysatoren<sup>14</sup> zur Beschleunigung der Additionen.

Neben Phenol<sup>1, 4, 5, 6, 9, 15</sup> findet man Angaben über die Reaktion mit m-Kresol<sup>1, 5, 8, 14, 17</sup>, o-Kresol<sup>1, 4</sup>, Thymol<sup>3</sup>, Phenetol<sup>10</sup>, Hydrochinon<sup>4, 5</sup>, Brenzkatechin<sup>4</sup>, den Naphtholen<sup>2, 4, 5</sup>, Chloroxytoluolen<sup>4, 11, 12</sup> und Oxybenzoesäuren<sup>7</sup>.

Von den Olefinen wurden angewandt: Propen<sup>4-11, 14, 15, 17</sup>, Butylen<sup>6, 9</sup>, Isobutylen<sup>1, 9</sup>, Amylen<sup>1, 9</sup>, Isoamylen<sup>3</sup>, Hexylen-3<sup>4</sup>, Cyclohexen<sup>9, 15</sup>, Terpenkohlenwasserstoffe<sup>2, 3</sup> und Crackgase<sup>9, 14</sup>.

Die Alkylierung findet bei den Phenolen zunächst in p-, dann in o-Stellung statt. Das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom der Olefinbindung stellt die neue C—C-Bindung her. Auch hier lassen sich statt der Olefine Stoffe wie Äther usw. verwenden, die unter den Reaktionsbedingungen in Olefine übergehen<sup>5, 17</sup>.

d) Additionen an ungesättigte aliphatische oder alicyclische Alkohole und Säuren, Ketën usw.

Von den unter a—c genannten Katalysatoren wurden insbesondere  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{F}_2$  auch bei diesen Anlagerungen angewandt. Während beim Allylkohol

<sup>1</sup> REICHHOLD, FLÜGGER, BOECKING: F. P. 697711, Chem. Zbl. 1931 II, 1491.

<sup>2</sup> HENRY WUYTS: F. P. 539494, Chem. Zbl. 1923 IV, 951.

<sup>3</sup> W. KOENIGS, R. W. CARL: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 3899 (1891).

<sup>4</sup> L. SPIEGLER, J. M. TINKER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1002 (1939).

<sup>5</sup> W. S. CALCOTT, J. M. TINKER, V. WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. 61, 1010 (1939).

<sup>6</sup> T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 60, 656 (1938).

<sup>7</sup> W. J. CROKALL, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 1549 (1935).

<sup>8</sup> Schering-Kahlbaum AG.: F. P. 723377, Chem. Zbl. 1932 II, 932.

<sup>9</sup> F. HOFMANN, C. WULFF, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 604867, Chem. Zbl. 1933 II, 1250.

<sup>10</sup> V. N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 1161 (1938).

<sup>11</sup> K. SCHÖLLKOFF, Rheinische Kampferfabrik AG.: E. P. 319205, Chem. Zbl. 1930 I, 736.

<sup>12</sup> K. SCHÖLLKOFF: F. P. 681049, Chem. Zbl. 1936 II, 1152.

<sup>13</sup> L. CLAISEN: DRP. 374142, Chem. Zbl. 1923 IV, 725.

<sup>14</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 316951, Chem. Zbl. 1930 I, 3724.

<sup>15</sup> W. SCHOKELLER, H. JORDAN, Schering-Kahlbaum AG.: DRP. 598298. — E. P. 308662, Chem. Zbl. 1931 II, 1492.

<sup>16</sup> V. N. IPATIEFF, Universal Oil Products Comp.: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. 1936 I, 1156.

<sup>17</sup> K. SCHÖLLKOFF, Rheinische Kampferfabrik AG.: E. P. 298600, 325856, 325857, 326215; F. P. 657416, Chem. Zbl. 1930 II, 984, 985; 1930 I, 2009.

bei der Anlagerung von Benzol mittels  $H_2F_2$  unter Wasserabspaltung  $\alpha, \beta$ -Diphenylpropan gebildet wird<sup>1</sup>, bleibt die Alkoholgruppe namentlich bei höheren Alkenolen, wie z. B. Oleylalkohol, bei Umsetzung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder mit Phenolen und  $AlCl_3$  erhalten<sup>2</sup>. Es entstehen technisch sowohl selbst, wie auch nach weiteren Umsetzungen interessante Produkte. Nicht minder geeignet sind ungesättigte Äther<sup>3</sup> oder Ketone<sup>3</sup> zu diesen Additionen. Auch ungesättigte Säuren reagieren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen unter dem Einfluß von  $AlCl_3$  sowohl wenn die Doppelbindung mit der Carboxyl- oder Estergruppe konjugiert ist, wie auch, wenn sie einzeln steht wie in der Ölsäure<sup>4, 5</sup>. Daß Crotonsäure, nicht aber  $\beta$ -Chlorbuttersäure der Reaktion zugänglich ist, beweist wieder, daß die Reaktion offenbar selbst wenn  $HCl$  eingeleitet werden muß, nicht über die Halogenverbindungen geht<sup>5</sup>. Auch die Doppelbindung des Maleinsäureanhydrids ist zu solchen Additionen geeignet, wobei sich unter den Reaktionsbedingungen dann allerdings weitere Kondensationen anschließen<sup>6</sup>. Endlich ist die Anlagerung von Benzol an Keten zu Acetophenon erwähnenswert, bei der ebenfalls  $AlCl_3$  als Katalysator benützt wurde<sup>7</sup>.

#### e) Additionen an aromatische oder heterocyclische ungesättigte Verbindungen.

Zu solchen Additionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenolen zeigte sich besonders Styrol sehr befähigt<sup>8, 9</sup>, wobei auch hier das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom die neue C—C-Bindung eingeht. Ebenso läßt sich Dihydronaphthalin<sup>9</sup> und Benzalacetophenon<sup>10</sup> verwenden. Ferner wurden Zimtsäuren, Phenylisocrotonsäure<sup>11, 12</sup> usw. untersucht. Im allgemeinen geht die

<sup>1</sup> W. S. CALCOTT, J. M. TINKER, V. WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. 61, 1010 (1939).

<sup>2</sup> NIEDERL: Amer. P. 2029539, Chem. Zbl. 1936 II, 4050. — Ges. f. chem. Ind. Basel: Schwz. P. 168344, ebenda 1934 II, 3845. — J. P. SISLEY: Ebenda 1934 II, 597.

<sup>3</sup> H. HOPFF, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 666466, Chem. Zbl. 1939 I, 1063. — A. HOFFMANN: J. Amer. chem. Soc. 51, 2542 (1929). — D. VORLÄNDER, A. FRIEDBERG: Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1146 (1923).

<sup>4</sup> J. MARCUSSON: Z. angew. Chem. 33, 234 (1920); Chemiker-Ztg. 1923, 847. — B. H. NICOLET, C. M. DE MILT: J. Amer. chem. Soc. 49, 1103 (1927). — E. G. SCHMID: Ebenda 52, 1172 (1930). — P. M. BARANGER: F. P. 679041, Chem. Zbl. 1930 II, 307. — E. SCHLUTTUS: J. prakt. Chem. (2) 142, 70 (1935).

<sup>5</sup> J. F. ERYKMAN: Chem. Weekbl. 4, 727; 5, 655; Chem. Zbl. 1907 II, 2045; 1908 II, 1100.

<sup>6</sup> G. KRÄNZLEIN, H. VOLLMANN, I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 277342; DRP. 550766, Chem. Zbl. 1932 II, 3166. — G. P. RICE: J. Amer. chem. Soc. 53, 3153 (1931).

<sup>7</sup> C. DE WITT HURD: J. Amer. chem. Soc. 47, 2777 (1925). — K. PACKENDORFF und Mitarbeiter: Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 1072 (1933). — F. S. SPRING, T. VICKERSTAFF: J. chem. Soc. [London] 1935, 1873.

<sup>8</sup> G. KRAEMER, A. SPILKER: Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 3169 (1890). — G. KRAEMER, P. EBERHARDT: Ebenda 23, 3259 (1890) (mit  $H_2SO_4$ ).

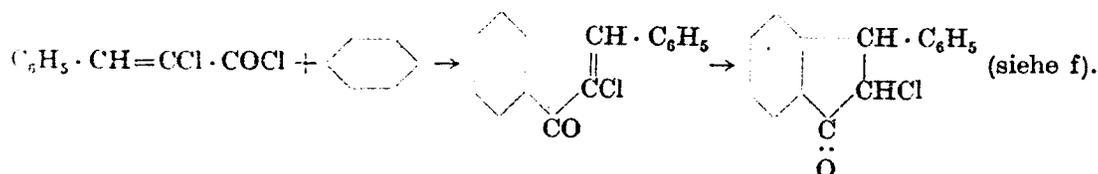
<sup>9</sup> W. KOENIGS, R. W. CARL: Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 179, 3899 (1891); 23, 3144 (1890) (mit Eisessig +  $H_2SO_4$ ).

<sup>10</sup> D. VORLÄNDER, A. FRIEDBERG: Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1144 (1923) ( $AlCl_3$ ); Org. Syntheses 17, 51 (1937) ( $AlCl_3$ ). — Viel schlechter mit  $H_2SO_4$ : E. P. KOHLER: Amer. chem. J. 31, 642 (1905).

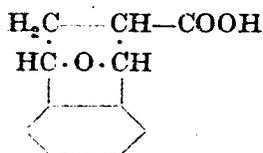
<sup>11</sup> C. LIEBERMANN, A. HARTMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2582 (1891); 25, 957 (1892) (Eisessig +  $HCl$  bzw.  $H_2SO_4$ ). — J. F. ERYKMAN: Chem. Weekbl. 4, 727; 5, 655; Chem. Zbl. 1907 II, 2045; 1908 II, 1100. — D. VORLÄNDER, R. CSENSNY: Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1131 (1923) Ann. 2. — J. MARCUSSON: Z. angew. Chem. 33, 234 (1920); Chemiker-Ztg. 1923, 847. — G. R. GOGTE: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 5, 535; Chem. Zbl. 1938 I, 305.

<sup>12</sup> E. BERGMANN, H. TAUBADEL, H. WEISS: Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 1493 (1931) ( $AlCl_3$ ). — Siehe jedoch Ann. 11 oben ERYKMAN 1908: *n*-Isopentensäure.

Phenylgruppe bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren in die  $\beta$ -Stellung. Die einzige Ausnahme hiervon scheint die Addition von Benzol an  $\alpha$ -Phenylacrylsäure zu bilden<sup>1</sup>. Bei den heterocyclischen Verbindungen ist die Addition von Benzol an Cumarin bekannt, die mit Hilfe von  $\text{AlCl}_3$  zu  $\beta$ -Phenyl- $\alpha, \beta$ -dihydrocumarin<sup>2</sup> führt. Unter Umständen geben reaktionsfähige Gruppen in einem der Reaktionspartner Veranlassung zu weiteren oder auch andersartigen Kondensationen. Erwähnt sei, daß aus Zimtsäurechlorid und Benzol nicht nur 1,1-Diphenyl-2-benzoyl-äthan und  $\beta, \beta$ -Diphenylpropionsäure, sondern auch Phenylindanon entsteht<sup>3</sup>.  $\alpha$ -Chlor-transzimtsäurechlorid bildet überhaupt nur 1-Phenyl-2-chlor-indanon<sup>3,4</sup>.



Furan-2-carbonsäure addiert Benzol (mittels  $\text{AlCl}_3$ ) wohl über



unter Wasserabspaltung zu Naphthalin-1-carbonsäure<sup>5</sup>. In anderen Fällen werden an der C=C-Doppelbindung sitzende p-Chlorphenylreste unter den Bedingungen der Addition durch Phenyl ersetzt<sup>6</sup>.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß auch eine große Zahl der unter a—c genannten Katalysatoren sich ebenfalls für die obigen Reaktionen eignen würde.

#### f) Inermolekulare Anlagerungen.

Die soeben genannte Kondensation von Zimtsäuren zu Indanonon ist hierher zu zählen, da sie eine inermolekulare Weiterkondensation des Produktes der normalen FRIEDEL-CRAFTSschen Ketonsynthese darstellt, ein Vorgang, der auch sonst bei der Verwendung von ungesättigten Säurechloriden beobachtet wurde<sup>7</sup>. Benzolderivate mit einer in der Seitenkette passend liegenden Doppelbindung ( $\gamma$ - $\delta$ ,  $\delta$ - $\epsilon$ ) können wohl allgemein durch  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Tetralinderivate übergeführt werden<sup>8</sup>. Ebenso führt die Kondensation von entsprechenden

<sup>1</sup> Siehe Anm. 12, S. 354.      <sup>2</sup> E. J. KING: J. Amer. chem. Soc. 49, 563 (1927).

<sup>3</sup> J. F. EYKMAN: Chem. Zbl. 1908 II, 1100. — K. v. AUWERS, E. AUFFENBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 110 (1919) Anm. — A. MCKENZIE, F. BARROW: J. chem. Soc. [London] 119, 69 (1921). — E. P. KOHLER, HERITAGE, BURNLEY: Amer. chem. J. 44, 60 (1910).

<sup>4</sup> K. v. AUWERS, R. HÜGEL: J. prakt. Chem. (2) 143, 166 (1935). — K. v. AUWERS, E. RISSE: Liebigs Ann. Chem. 502, 282 (1933).

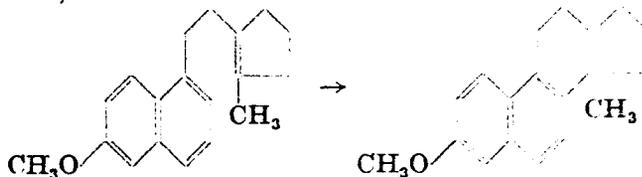
<sup>5</sup> H. GILMAN, M. McCORKLE, N. O. CALLOWAY: J. Amer. chem. Soc. 56, 745 (1934).

<sup>6</sup> R. C. FUSON und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 55, 2002, 3799 (1933); 56, 1241, 2105 (1934). — ALEXANDER: Chem. Age 36, 50 (1937); Chem. Zbl. 1937 I, 4035.

<sup>7</sup> K. v. AUWERS, E. RISSE: Liebigs Ann. Chem. 502, 282 (1933). — K. v. AUWERS, HÜGEL: J. prakt. Chem. 143, 166 (1935). — F. MAYER, PH. MÜLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2278 (1927) (Doppelbindung entsteht hier erst in der Reaktion durch Halogenwasserstoffabspaltung, Katalysator  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

<sup>8</sup> G. DARZENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 183, 748 (1926). — W. SCHLENK, F. BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 479, 65, 76 (1930). — E. BERGMANN, H. WEISS: Ebenda 480, 51 (1930). — E. BERGMANN, H. TAUBADEL, H. WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1493 (1931).

Benzolalkoholen mit  $H_2SO_4$  über die ungesättigten Verbindungen zu Indan oder Tetralinderivaten<sup>1</sup>. Außer den genannten Katalysatoren gebraucht man häufig auch  $SnCl_4$ . Diese innermolekulare Anlagerung einer aromatischen CH-Gruppe an eine olefinische Doppelbindung hat auch bei der Synthese höher kondensierter Ringsysteme<sup>2</sup>, auch solcher, die mit den Sterinen usw. verwandt sind, gute Dienste getan<sup>3</sup>, z. B.



#### 4. Anlagerung von Blausäure.

Wenn man von der Anlagerung von Blausäure an  $\alpha, \alpha$ -Diphenyläthylen zu  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -cyan-äthan<sup>4</sup> mittels Aluminiumchlorid und Salzsäure absieht, bei der es sich ja zweifellos nicht um eine Anlagerung der unveränderten Blausäure handelt, so ist diese Reaktion offenbar bei einer einzelnen Äthylenbindung unmöglich. Sie bedarf eines konjugierten Systems, wie es bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen<sup>5</sup>, Estern, Cyaniden usw. zu finden ist<sup>6, 7</sup>, wobei der Wasserstoff an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom geht, also  $\beta$ -Cyan-Ketone, Ester, Cyanide usw. entstehen. Die meist in verdünntem Alkohol ausgeführten Reaktionen werden durch alkalisches Medium beschleunigt oder überhaupt erst möglich. Man arbeitet also mit einem Überschuß von Alkalicyanid, aus dem mit Salzsäure oder Eisessig die für die Anlagerung berechnete Menge Blausäure in Freiheit gesetzt wird. Auch organische Basen wie Äthyl- und Diäthylamin, Piperidin, Pyridin, Chinolin, Anilin sind vorteilhafte Katalysatoren<sup>7</sup>. Die Ausbeuten sind meist recht gut.

<sup>1</sup> D. PRICE, D. DAVIDSON, M. T. BOGERT: J. organ. Chemistry 2, 540; Chem. Zbl. 1939 I, 929.

<sup>2</sup> E. BERGMANN: J. Amer. chem. Soc. 60, 1798 (1938).

<sup>3</sup> J. W. COOK und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] 1934, 657, 1737; 1935, 453, 870, 1325, 1636. — G. A. R. KON, E. S. NARRACOTT: Ebenda 1938, 672.

<sup>4</sup> H. WIELAND, E. DORRER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 819 (1925); 63, 404 (1930).

<sup>5</sup> Diese können auch am Carbonyl anlagern: Siehe LAPWORTH Anm. 6, ferner HUAN: Anlagerung an Alkylidenacetessigester. Bull. Soc. chim. France (5) 5, 1341, 1345 (1938). — KIUCHI ABE: Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku, Sect. A 3, 217 (1938) (Anlagerung an Carvon); Chem. Zbl. 1939 I, 3895; auch 1936 I, 3691; a. a. O. Nr. 47/49, 17 (1935) (an Mesityloxyd und Benzylidenacetone).

<sup>6</sup> A. CLAUS: Liebigs Ann. Chem. 191, 33 (1878) (an Crotonnitril und ungesättigte halogenhaltige Verbindungen). — J. BREDT, J. KALLEN: Ebenda 298, 338 (1896) (an Benzalmalonester und an Cumarin). — J. THIELE, J. MEISENHEIMER: Ebenda 306, 247 (1899) (an Cinnamylidenmalonester). — A. LAPWORTH: Proc. chem. Soc. [London] 19, 189 (1903); 20, 245 (1904); J. chem. Soc. [London] 83, 995 (1903); 85, 1214 (1904); 89, 945, 1869 (1906); 97, 38 (1910); 121, 1699 (1923); 127, 560 (1925) (an Phenylzimtsäurenitril, Mesityloxyd, Phoron, Alkylidencyanessigsäuren, Carvon, Pulegon usw.). — W. J. JONES: J. chem. Soc. [London] 105, 1547 (1914) (Mechanismus der Cyanionkatalyse). — E. HOPE, W. SHELDON: Ebenda 121, 2223 (1922) (an  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methyl (und  $\beta, \gamma$ -dimethyl)-glutaconsäureester). — J. BOUGAULT: C. R. heb. Seances Acad. Sci. 148, 936 (1908) (an Benzoylacrylsäure usw.). — Org. Syntheses 10, 80 (1930) (an Benzalacetophenon). — Siehe auch H. M. CRAWFORD: J. Amer. chem. Soc. 61, 608 (1939). — D. A. DUFF, C. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1934, 87 (an Cinnamylidenmalonsäuremethylester). — Org. Syntheses, dtsh. Sammelbd., S. 450 (an  $\alpha$ -Cyanzimtsäureester). — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 427416, Chem. Zbl. 1926 II, 1100 (an  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril).

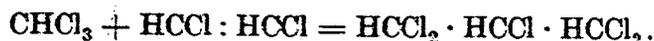
<sup>7</sup> E. KNOEVENAGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4065 (1904) (an Mesityloxyd, Dimethylcyclohexanon, Benzalacetone, Benzalacetessigester,  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril). Die Katalysatorwirksamkeit beim letzten ist: Chinolin < Amylamin < Äthylamin < Diäthylamin < Piperidin.

## II. Andere Additionen.

### 1. Anlagerung unter Trennung einer Halogen-Kohlenstoffbindung.

#### a) Halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe und Äther.

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (nicht dagegen Mono- und Dichlormethan) lassen sich durch Zugabe von wenig Aluminiumchlorid als Katalysator an Chloräthen und alle höher chlorierten Äthylene anlagern<sup>1</sup>. Beispielsweise:



Meist verläuft die Reaktion schon bei niedriger Temperatur glatt. Die unbeeinflusste Doppelbindung im Äthylen selbst ist dagegen nicht zu dieser Addition befähigt. In den späteren Arbeiten werden die Möglichkeiten der Reaktion weiter verfolgt. Sehr verschieden leicht gelingt die Dimerisierung chloresubstituierter Äthylene oder der Umsatz chloresubstituierter Propene mit ihnen. Hexachlorpropen gibt mit Trichloräthen z. B. fast quantitativ Nonachlorpenten. Ferner ließ man zwei Mol einer Äthylenverbindung auf ein Mol einer Propylenverbindung einwirken. Auch Tri- und Tetrachloräthan lagern sich an.

Chlordimethyläther<sup>2, 3, 4</sup> und andere Chlormethyläther<sup>3</sup>, ferner  $\omega$ -Methoxybenzylchlorid<sup>5</sup> lassen sich dagegen auch an die einfache Olefinbindung des Äthylens<sup>2</sup>, Propylens<sup>2</sup>, Isobutylens<sup>3</sup>, Trimethyläthylens<sup>5</sup>, Cyclohexens<sup>3, 4</sup> und Styrols<sup>5</sup> anlagern sowie an Diolefine wie Butadien, Cyclopenta- und Cyclohexadien<sup>5</sup>, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{CCl} \cdot \text{O} \cdot \text{R} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ . Dabei dienten Quecksilberchlorid<sup>5</sup>, Wismutchlorid<sup>3</sup>, Zinkchlorid<sup>4, 5</sup>, Zinntetrachlorid<sup>5</sup>, Titan-tetrachlorid oder Bromid<sup>3</sup> und Antimonpentachlorid<sup>5</sup> als Katalysatoren. Bei der Reaktion zwischen Isobutylen und Chlordimethyläther tritt hierbei Ätherspaltung unter Bildung des 3-Chlor-3-methyl-butanols ein<sup>3</sup>. Bei der Anlagerung an Cyclohexen kann das Chlor aus der ortho-Stellung in die para-Stellung gehen<sup>4</sup>.

#### b) Säurehalogenide.

Auf die früheren Annahmen intermediärer Entstehung von Chlorketonen durch Anlagerung von Säurechloriden an C=C-Doppelbindungen zur Erklärung der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion braucht hier nicht eingegangen zu werden. H. WIELAND und L. BETTAG<sup>6</sup> haben erstmals am Beispiel der Anlagerung von Acetylchlorid an Cyclohexen und Trimethyläthylen mittels Aluminiumchlorid das Chlorketon wenigstens als Semicarbazon isoliert. Später sind zahlreiche Veröffentlichungen über die Anlagerung erschienen, nach denen diese bei vorsichtigem Arbeiten bei tiefer Temperatur und langsamer Zugabe des Aluminiumchlorids glatt zu den Chlorketonen führt. So wurde an Äthylen nach  $\text{R} \cdot \text{COCl} + \text{H}_2\text{C} : \text{CH}_2 = \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  Acetylchlorid<sup>7</sup>, Acetylbromid<sup>7</sup>,

<sup>1</sup> H. J. PRINS: J. prakt. Chem. (2) 89, 414 (1914); Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 1065 (1932); 54, 250 (1935); 56, 119, 779 (1937); 57, 659 (1938); Chem. Zbl. 1933 I, 924; 1935 I, 2968; 1937 I, 3308; 1937 II, 2337; 1938 II, 1392. —

$\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2 + \text{HCCl}_2 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ ; Org. Syntheses 17, 58 (1937).

<sup>2</sup> Du Pont de Nemours & Co.: E. P. 423520, Chem. Zbl. 1935 II, 920.

<sup>3</sup> Du Pont de Nemours & Co. (übertr. von E. L. MARTIN): Amer. P. 2143021, Chem. Zbl. 1939 II, 227.

<sup>4</sup> C. D. NENTIZESCU, V. PRZEMETZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2706 (1936).

<sup>5</sup> F. STRAUS, W. THIEL: Liebigs Ann. Chem. 525, 151 (1936). Hier weitere Patentliteratur.

<sup>6</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2246 (1922).

<sup>7</sup> W. SCHOELLER, CL. ZÖLLNER, Schering-Kahlbaum A.G.: Amer. P. 1737203, Chem. Zbl. 1930 II, 1133.

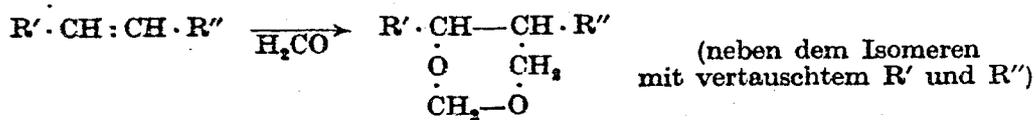
Propionylchlorid<sup>1</sup>,  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid<sup>2</sup>, Benzoylchlorid<sup>3</sup> und Phosgen<sup>4</sup> angelagert, an Propylen Crotonsäurechlorid<sup>2</sup> und Phosgen<sup>5</sup>, an Vinylchlorid Benzoylchlorid<sup>6</sup>, an Isoamylen Phosgen zu  $\beta$ -Chlorisocapronsäurechlorid<sup>4</sup>. Ferner wurde Phosgen an ungesättigte Alkohole, wie Allylalkohol und Zimtalkohol<sup>4</sup>, angelagert, was wegen Salzsäureabspaltung zwischen Hydroxyl und Halogen des primär entstandenen Säurechlorids unter den Reaktionsbedingungen natürlich zu den Lactonen führte.

Als Katalysator wird durchweg Aluminiumchlorid genannt, auch Ferrichlorid. In früheren nicht zur Reindarstellung der Chlorketone führenden Arbeiten werden ferner Zinntetrachlorid und Zinkchlorid benützt.

Neuerdings ist auch ein Verfahren<sup>7</sup> geschützt, nach dem bei der Anlagerung der aliphatischen Säurechloride an aliphatische Olefine bei Temperaturen von 100—300° und Drucken von 20—200 at gearbeitet wird. Als Katalysatoren sind Holzkohle, Bimsstein, Chlorwasserstoff, Wismut-3-chlorid, Kupfer-2-chlorid und Aluminiumchlorid angegeben.

## 2. Anlagerung von Formaldehyd.

Mit Hilfe von 20—30proz. Schwefelsäure oder 10proz. Schwefelsäure in Eisessig (oder Ameisensäure) hat sich Formaldehyd (als Trioxymethylen) an ungesättigte aromatische Verbindungen (Styrol usw.) oder Terpene anlagern lassen<sup>8</sup>. Man erhält 1,3-Glykolacetate, 1,3-Glykolmethylenäther:



oder ungesättigte Alkohole  $\text{R}' - \text{HC} = \text{C}(\text{R}'') \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Der gegebenen Erklärung ihrer Entstehung durch Reaktion der intermediären Anlagerungsverbindung  $\text{---CH} = \text{CH---}$  mit Eisessig bzw. mit Formaldehyd, bzw. durch Umlagerung (oder Hydrolyse und Wasserabspaltung) kann man wohl die Addition des Formaldehydhydrats  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$  als  $\text{---CH}_2\text{OH}$  und  $\text{---OH}$  als gleich wahrscheinlich gegenüberstellen. Zimtaldehyd und Zimtsäureester dagegen reagieren nicht mit Formaldehyd in saurer Lösung.

Ferner ließ sich Formaldehyd mit konzentrierter Schwefelsäure an Tetrachloräthylen anlagern, wobei durch Hydrolyse 2,2-Dichlorhydracrylsäure  $\text{HOCH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  entsteht. Bei der Addition an Trichloräthylen tritt dann noch Verätherung der offenbar in analoger Weise intermediär entstandenen Oxysäure zu  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH})_2$  ein. Dichloräthylen liefert nur Harze<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> Siehe Anm. 7, S. 357.

<sup>2</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 459537, Chem. Zbl. 1938 I, 180.

<sup>3</sup> C. F. H. ALLEN, H. W. J. CRESSMAN, A. C. BELL: Canad. J. Res. 8, 440 (1933). Chem. Zbl. 1933 II, 1025 (in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  unter geringem Überdruck in besonderer Apparatur mit 90% Ausbeute).

<sup>4</sup> LIPPMANN: Liebigs Ann. Chem. 129, 81 (1864). — E. PACE: Gazz. chim. ital. 59, 578 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 213; zum Teil nachgearbeitet und verbessert: A. L. KLEBANSKI, K. K. TSCHEWYTSCHALOWA: Chem. Zbl. 1935 II, 3090; 1936 I, 1335.

<sup>5</sup> Du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2020685, 2028012, Chem. Zbl. 1936 I, 2439; 1936 II, 866.

<sup>6</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 466891, Chem. Zbl. 1938 I, 1875.

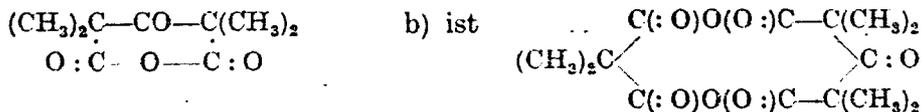
<sup>7</sup> Standard Oil Development Co., übertr. von P.-K. FROLICH, P. J. WIEZEVICH: Amer. P. 2006198, Chem. Zbl. 1936 I, 2827.

<sup>8</sup> H. J. PRINS: Chem. WEEKBL. 14, 932; 16, 1510 (1919); Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 27, 1496 (1919); Chem. Zbl. 1918 I, 168; 1919 III, 1001; 1920 I, 423.

<sup>9</sup> H. J. PRINS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 469 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 854.

## 3. Anlagerung von Kohlendioxyd an Ketene.

Trimethylamin als Katalysator ermöglicht es, Kohlendioxyd an Dimethylketen anzulagern<sup>1</sup>. Die Vereinigung findet in den Verhältnissen Keten zu Kohlendioxyd wie a) 2 : 1, b) 3 : 2, c) 4 : 3 statt. c) ist ungeklärt. a) ergibt Tetramethylacetondicarbon säure-anhydrid



## 4. Früher beschriebene Fälle der Anlagerung von Äthylenverbindungen zu Cyclobutanderivaten

werden heute anders aufgefaßt und sind als Dimerisationen im Kapitel Polymerisation und Depolymerisation (1. Bandhälfte, S. 300) behandelt. Siehe jedoch auch S. 346.

## B. Anlagerungen an die C≡C-Dreifachbindung.

## I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers.

## 1. Anlagerung von Olefinen und ihren Derivaten.

Äthylen läßt sich an Acetylen zu Butadien anlagern<sup>2</sup>. Von den im Bereich von 200—600° untersuchten Kontakten<sup>3</sup>: aktive Kohle, Aluminiumoxyd, ein Mischkontakt der beiden, Nickeloxyd, dasselbe auf Asbest, Nickel auf Aluminiumoxyd und Zinkchlorid war nur die aktive Kohle geeignet, bei der die Ausbeute jedoch auch unbefriedigend blieb.

Weitere Reaktionen dieser Art scheinen nicht bekannt zu sein (siehe jedoch unter B I 4 c die Dimerisation der Phenyl-propionsäureester).

## 2. Anlagerung von Acetylenen und ihren Derivaten.

Die Dimerisation von Acetylen zu Vinylacetylen wird im Kapitel Polymerisation und Depolymerisation (siehe 1. Bandhälfte, S. 300) behandelt, wohin natürlich auch die bekannten Trimerisationen der Acetylene gehören.

## 3. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung.

a) Bei 200—350° lassen sich Methan und seine Homologen an die dreifache Kohlenstoffbindung des Acetylen oder seiner Homologen anlagern, wenn man die Gemische bei höheren Drucken über Kieselsäure, Tonerde, Titandioxyd usw. leitet<sup>4</sup> oder über Katalysatoren aus Gemischen von edlen und unedlen Metallen<sup>5</sup> auf Bimsstein bei 100—200°.

b) Bei den Körpern mit aktiven Methyl-, Methylen- oder Methingruppen wie β-Diketonen, Desoxybenzoin, β-Ketosäureestern, Malonestern, α-Cyan-carbonsäureestern usw. geht die Addition an die Acetylenbindung meist glatt durch Erhitzen unter Zusatz von etwas Natriumäthylat in Alkohol oder Äther. Ge-

<sup>1</sup> H. STAUDINGER: *Helv. chim. Acta* 8, 306 (1925).

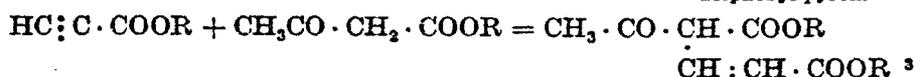
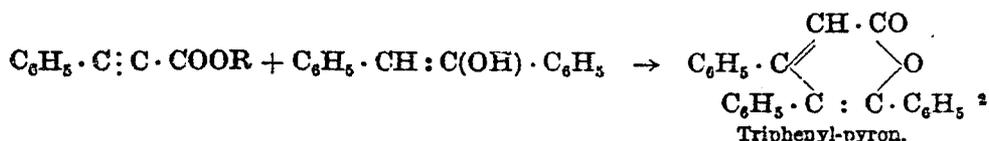
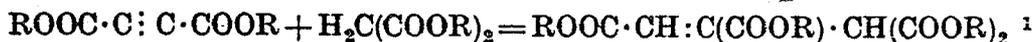
<sup>2</sup> Beim Leiten durch ein dunkelrot glühendes Porzellanrohr. D. BERTHELOT: *Ann. Chimie* (4) 9, 466 (1867). — PRUNIER: *Ebenda* (5) 17, 17 (1879); *Bull. Soc. chim. France* (2) 20 72 (1860). — Vgl. GRIMAUZ, CLOEZ: *Ebenda* (2) 48, 31, *Ann.* (1887).

<sup>3</sup> N. KOSLOW, P. FEDOSSEJEW: *Synthet. Kautschuk* [russ.] 3, 36, Nr. 5 (1934); *Chem. Zbl.* 1935 II, 1861.

<sup>4</sup> Chemische Fabrik Buckau-Magdeburg: DRP. 294794 (1919), *Chem. Zbl.* 1920 IV, 222. <sup>5</sup> A. HEINEMANN: DRP. 315747 (1919), *Chem. Zbl.* 1920 II, 186.

gebenenfalls können so in einem Molekül zusammengeführte aktive Gruppen natürlich noch weitere Kondensationen veranlassen.

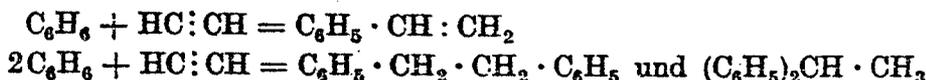
Beispiele:



Weitere Beispiele sind: Malonsäureester und Phenylpropionalsäureester<sup>1</sup> oder Benzoylphenylacetylen<sup>4</sup>, letzteres mit Cyanessigester oder  $\alpha$ -Cyan-propionsäureester<sup>4</sup>, Phenylpropionalsäureester und Acetylaceton<sup>5</sup> oder Acetessigester<sup>6</sup>, Acetylen-dicarbonensäureester und Oxalessigester<sup>7</sup> usw. (siehe z. B. Anm. 5).

#### 4. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung.

a) Durch Einleiten von Acetylen in Benzol läßt sich mit Hilfe von Aluminiumchlorid Benzol an Acetylen anlagern, wobei ein und zwei Moleküle Benzol reagieren zu Styrol und zu unsymmetrischem und symmetrischem Diphenyläthan neben anderen Produkten<sup>8, 9</sup>.



Auch Toluol, Chlorbenzol und Dimethylanilin (sehr wenig!) geben die unsymmetrischen Diaryläthane<sup>9</sup>. Zu dieser Darstellung von alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen hat man später auch Quecksilbersulfat (oder Quecksilberoxyd und Schwefelsäure) benützt, wobei die unsymmetrischen Diaryläthane erhalten wurden<sup>10</sup>.  $\text{HC} : \text{CH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{R} = \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{R})_2$ . Ferner wurde die Reaktion mit Phosphorpentoxyd und Fullererde oder Kieselsäuregel bei etwa 50 at und 150—300° ausgeführt<sup>11</sup>.

b) Ebenfalls in Gegenwart von Quecksilbersalzen und konzentrierter Schwefelsäure lassen sich Phenole und Phenoläther an Acetylen anlagern, was mit Aluminiumchlorid nicht möglich ist. Mit Resorcindimethyläther wurde 1,3-Dimethoxy-4-vinylbenzol erhalten, während bei freiem Resorcin die Kondensation unter den Reaktionsbedingungen weitergeht<sup>12</sup>.

<sup>1</sup> A. MICHAEL: J. prakt. Chem. 49, 20 (1894). — S. RUEHMANN: J. chem. Soc. [London] 73, 1006 (1898); 75, 245 (1899).

<sup>2</sup> S. RUEHMANN: J. chem. Soc. [London] 97, 457 (1910).

<sup>3</sup> J. L. SIMONSEN: J. chem. Soc. [London] 97, 1913 (1910). — Neben 2-Methylbenzol-tricarbonsäure-1,3,5-triäthylester.

<sup>4</sup> E. P. KOHLER: J. Amer. chem. Soc. 44, 379 (1922); 46, 747 (1924).

<sup>5</sup> S. RUEHMANN, CUNNINGTON: J. chem. Soc. [London] 75, 778 (1899).

<sup>6</sup> F. FEIST, G. POMME: Liebigs Ann. Chem. 370, 72 (1909).

<sup>7</sup> J. M. LOVÉN: Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 3053 (1889).

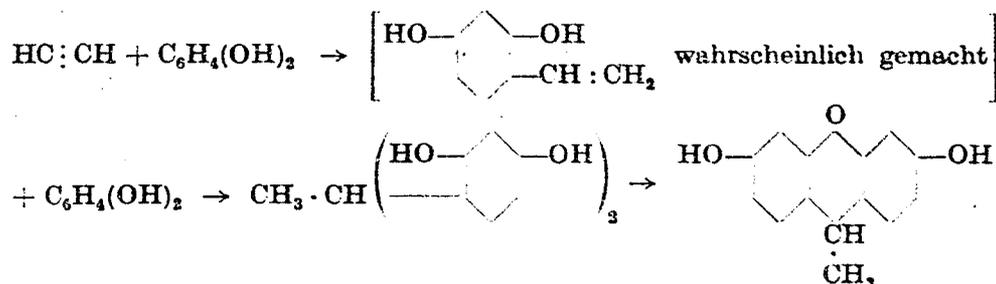
<sup>8</sup> R. VARET, G. VIENNE: Bull. Soc. chim. France (2) 47, 917 (1887). — E. PARONE: L'Orosi 25, 148 (1902); Chem. Zbl. 1903 II, 662.

<sup>9</sup> G. W. COOK, V. J. CHAMBERS konnten dagegen kein Dibenzyl isolieren. J. Amer. chem. Soc. 43, 336 (1921).

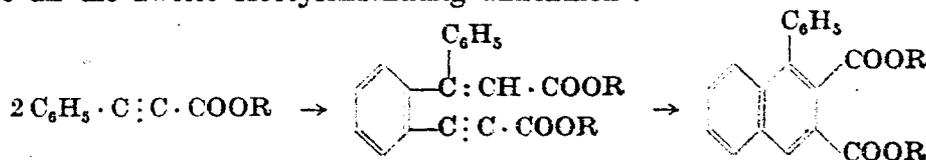
<sup>10</sup> J. A. REILLY, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 50, 2564 (1928). — Mit J. S. REICHERT: Ebenda 45, 3090 (1923).

<sup>11</sup> N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 782194, Chem. Zbl. 1936 I, 1311; E. P. 437072, ebenda 1936 I, 4805.

<sup>12</sup> S. A. FLOOD, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 50, 2566 (1928).



c) Bei der Dimerisation der Phenylpropioisäure und ihres Esters kann man die Aufeinanderfolge der Anlagerung einer aromatischen  $H-C$ -Bindung an die  $C=C$ -Dreifachbindung und der Anlagerung der entstandenen olefinischen  $H-C-C$ -Gruppe an die zweite Acetylenbindung annehmen<sup>1</sup>.



Beim Ester erfolgt sie bei 10—12stündigem Erhitzen auf 210° mit 40% Ausbeute, dürfte aber wahrscheinlich durch Kondensationsmittel zu beschleunigen sein. Bei der freien Säure erhält man durch Digerieren mit Phosphoroxychlorid oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gleich das Anhydrid der wohl zunächst entstehenden 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonensäure in nahezu quantitativer Ausbeute.

### 5. Anlagerung von Blausäure an Acetylen.

Die Anlagerung, bei der Vinylcyanid (Acrylsäurenitril)  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{N}$  entsteht, läßt sich herbeiführen, wenn man gleiche Raumteile der Gase bei 400—500° im Stickstoffstrom über Kohle (oder Silicagel) leitet, die mit 10% Bariumcyanid beladen ist. Durch Fraktionierung des Kondensats lassen sich 10% d. Th. gewinnen<sup>2</sup>.

## II. Andere Additionen.

### Anlagerung unter Trennung einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung.

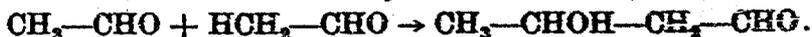
Unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid läßt sich Acetylchlorid an Acetylen anlagern, wobei Methyl- $\beta$ -chlorvinyl-keton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CHCl}$  entsteht<sup>3</sup>.

## C. Anlagerungen an die $O=C$ -Doppelbindung.

### I. Unter Trennung einer $H-C$ -Bindung des addierten Körpers (Aldolkondensation und aldolartige Kondensationen).

#### 1. Allgemeines.

Die Aldolkondensation verdankt ihren Namen dem Acetaldo, das WURTZ<sup>4</sup> bei der Kondensation des Acetaldehyds unter Zusatz von Salzsäure erhielt:



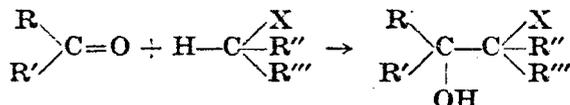
<sup>1</sup> R. LANSER: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2481 (1899). — A. MICHAEL, J. E. BUCHER: J. Amer. chem. Soc. 20, 93 (1898). — J. E. BUCHER: Ebenda 30, 1244 (1908). — P. PYEIFFER, W. MÖLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3839 (1907). Hier weitere Literatur.

<sup>2</sup> E. BAUM, W. O. HERRMANN, Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: DRP. 559734, Chem. Zbl. 1932 II, 3305.

<sup>3</sup> A. CORNILLOT, R. ALQUIER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201, 837 (1935).

<sup>4</sup> WURTZ: Jahresber. 1872, 449; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 74, 1361 (1872).

Diese „unechte oder kondensierende Polymerisation“<sup>1</sup> wird als Kondensation bezeichnet, da das entstehende Produkt leicht unter Wasserabspaltung in den ungesättigten Crotonaldehyd übergeht. Hier soll jedoch nur der Fall des Reaktionsverlaufes ohne Wasserabspaltung betrachtet werden<sup>2</sup>. Die Reaktion ist allgemein auf Aldehyde und Ketone, die an einem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom Wasserstoffatome tragen, anwendbar. Bei aldolartigen Kondensationen addiert sich ein durch die Nachbarschaft einer negativierenden (acidifizierenden) Gruppe gelockertes Wasserstoffatom als Proton an eine Carbonylgruppe, deren Kohlenstoffatom sich mit dem das gelockerte Wasserstoffatom ursprünglich tragenden Rest verbindet.



Hierbei können grundsätzlich R, R', R'', R''' Wasserstoffatome, Alkyl, Aryl oder andere Gruppen sein. X steht für —CHO, >C=O, —COOR, —CN, —NO<sub>2</sub>, —CH=CH—COOR oder dergleichen, aber auch  $\alpha$ -Picolin<sup>3</sup>, o-Nitrotoluol<sup>4</sup> und Pyridiniumverbindungen<sup>5</sup>, bei denen eine Methylengruppe mit dem Stickstoff verbunden ist, sowie auch Phenole<sup>6</sup> mit paraständigem Wasserstoffatom geben mit Aldehyden und Ketonen analoge Reaktionen<sup>7</sup>. Als Carbonylkomponente kann auch CO- in manchen Fällen wirken.

Ist die Carbonylkomponente der Aldolkondensation durch eine Kette mit der das gelockerte Wasserstoffatom tragenden Komponente verbunden, so läßt sich durch innermolekulare Aldolkondensation Ringschluß herbeiführen<sup>8</sup>. Auch die Enolbildung kann als innermolekulare Aldolbildung aufgefaßt werden, bei der sich ein zweigliedriger Ring bildet.

Aldolkondensation von Aldehyden gleicher oder verschiedener Art führt zu  $\beta$ -Oxyaldehyden („Aldole“), analoge Kondensation von Aldehyden mit Ketonen oder von Ketonen untereinander führt zu  $\beta$ -Oxyketonen („Ketole“). Bei Konkurrenz von Aldehyd- und Keton-Carbonylgruppe wird also stets die Aldehydgruppe das Proton aufnehmen und somit in die Hydroxygruppe übergehen.

Wie bei der Kondensation von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd Aldol ein Zwischenprodukt darstellt, wie also der Kondensation unter Wasserabspaltung eine Aldolkondensation hier vorgelagert ist, so tritt fast stets bei ähnlichen Reaktionen einer Carbonylgruppe mit gelockerten Wasserstoffatomen erst eine Aldolkondensation ein, bevor durch Wasserabspaltung ungesättigte Verbindungen

<sup>1</sup> STAUDINGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1073 (1920).

<sup>2</sup> Reaktionen unter Wasserabspaltung siehe Abschnitt WEIDLICH, S. 404.

<sup>3</sup> LADENBURG: Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2583 (1889). — MATZDORFF: Ebenda 23, 2709 (1890). — BACH: Ebenda 34, 2223 (1901). — KOENIGS, HAPPE: Ebenda 35, 1343 (1902); 36, 2904 (1903). — LIPP, RICHARD: Ebenda 37, 737 (1904). — LIPP, WIDMANN: Ebenda 38, 2276, 2471 (1905). — LIPP, ZIRNGIBL: Ebenda 39, 1045 (1906).

<sup>4</sup> Vgl. auch S. 379—382.

<sup>5</sup> KRÖHNKE: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 656 (1934).

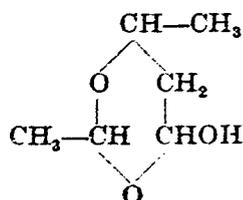
<sup>6</sup> MANASSE: Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2409 (1894). — LEDERER: J. prakt. Chem. (2) 50, 223 (1894); DRP. 85588. — K. AUWERS: Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2525, 2532 (1907); DRP. 113512, 136680, 132475, 113723, 114194, 120374. — STOERMER, BEHN: Ebenda 34, 2455 (1901); DRP. 254122, 234805, 238487. — AUWERS, ERCKLENTZ: Liebigs Ann. Chem. 302, 115 (1898). — v. BRAUN: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2977 (1912); 46, 3056, 3460 (1913); DRP. 268486. — ALBRECHT: Ebenda 21, 3292 (1879). — DANCKWORT: Ebenda 42, 4163 (1909); DRP. 119464. — BOESSNEK: Ebenda 18, 1516 (1885). — BOESSNEK, KNOEFLER: Ebenda 20, 3193 (1887); DRP. 45806.

<sup>7</sup> Sterische Hinderungen u. a. können zuweilen die Reaktion stören. So reagiert Cyanessigester nicht mit Benzophenon, wohl aber mit Acetophenon.

<sup>8</sup> Vgl. Innermolekulare Umlagerung a. a. O. in diesem Werk.

entstehen. Bei genügender Verfeinerung der Methoden ist es oft gelungen, diese Aldolvorstufe festzuhalten; oft jedoch liegen die Reaktionsbedingungen so nahe am Zersetzungspunkt dieser Aldole, daß bei den gewöhnlichen Bedingungen die Aldole nicht in Erscheinung treten<sup>1</sup>. Aldolkondensationen treten zuweilen intermediär auf, z. B. in der Benzoinkondensation<sup>2</sup>. Der Aldolkondensation verwandte Reaktionen sind außer der Acyloinkondensation noch die Kondensation des Formaldehyds zu Zuckern sowie die Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer oder aromatischer H—C-Bindung an Carbonylgruppen. Die Aldolkondensation bzw. aldolartige Kondensationen dürften mit zu den am weitesten verbreiteten Reaktionen überhaupt zählen.

Die Aldolkondensation wurde frühzeitig als reversible Reaktion erkannt. Das Gleichgewicht ist im einzelnen Falle von der Struktur der Aldehyde als auch allgemein von der Temperatur und Konzentration abhängig. Mit steigender Temperatur und Verdünnung wird die Spaltung begünstigt. Bei Isobutyraldol liegt das Gleichgewicht<sup>3</sup> bei 0°, 60°, 100° bei 90, 66,8 bzw. 10% Aldol.  $\alpha$ -Methylbutyraldol ist leichter spaltbar, hier liegt das Gleichgewicht bei 25° bei nur 41%, bei 62° bei nur 9% Aldol<sup>4</sup>. Während die Acetaldolbildung eine monomolekulare Reaktion ist, stellt die Isobutyraldolkondensation eine bimolekulare Reaktion dar. Die Bildungswärme wurde zu 20 Cal gemessen. Nach E. A. SCHLOW<sup>5</sup> komplizieren sich die Verhältnisse dadurch, daß beim Vermischen von Acetaldol mit Acetaldehyd erhebliche Wärmemengen frei werden (7000 Mol-cal). Es besteht hiernach nicht allein ein Gleichgewicht zwischen Acetaldehyd und dem Acetaldol, sondern es findet dazu die Bildung einer Verbindung in Art einer Acetalisierung statt. SCHLOW nimmt eine Cyclisierung zu folgendem Körper an:



Die Kondensationskatalysatoren der Aldolkondensation variieren außerordentlich, so daß man von vornherein berechnete Zweifel haben darf, ob in allen Fällen ein grundsätzlich gleicher Reaktionsverlauf angenommen werden darf.

Als Kondensationsmittel wurden angewandt und vorgeschlagen: Alkali-hydroxyde und -carbonate in alkoholischer Lösung, Alkalimetalle, insbesondere Natrium, Natriumamid, -acetat, -sulfid, -phosphat, Alkalialkoholate, Kaliumcyanid, Oxyde, Hydroxyde und Alkoholate der alkalischen Erden, Calciumcarbid, Calciumcarbonat in Gemisch mit Bleihydroxyd, Alkoxy-magnesiumhalogenide, Alkylarylamino-magnesiumhalogenide, Aluminiumhydroxyd, Aluminiumalkoholat, Eisen-3-hydroxyd, Zinkhydroxyd, Ammoniak, prim., sec., tert.-Amine, Pyridin, Chinolin. Außer dieser großen Anzahl basischer Katalysatoren wurden auch solche saurer Natur verwendet wie Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure), Sulfurylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphorechloride, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid sowie Kaliumbisulfat. Aber auch auf fermentativem Wege lassen sich einige Aldolkondensationen durchführen.

<sup>1</sup> Vgl. PERKINSsche Zimtsäuresynthese, KNOEVENAGELsche Reaktion u. s.

<sup>2</sup> Nach Addition von KCN an Benzaldehyd wird das ursprünglich reaktionsträge Aldehyd-Wasserstoffatom durch die benachbarte CN-Gruppe gelockert und einer Aldolkondensation unterworfen.

<sup>3</sup> E. H. USHERWOOD: J. chem. Soc. [London] 123, 1717 (1923).

<sup>4</sup> E. H. USHERWOOD, INGOLD: J. chem. Soc. [London] 125 I, 435 (1924).

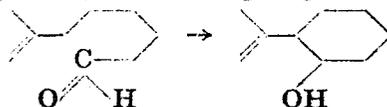
<sup>5</sup> Chem. J. Ser. D, J. angew. Chem. (russ.) 8, 93 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 2879.

Mechanismus.

Betreffs den *Mechanismus* der hier behandelten Reaktionen sei auf den „Allgemeinen Teil“ dieses Bandes, besonders die Abschnitte SCHMID (1. Bandhälfte, S. 1) und HESSE (1. Bandhälfte, S. 68) hingewiesen. Doch sei wenigstens eine vollständige Literaturzusammenstellung gegeben<sup>1</sup>.

2. Anlagerung von Olefinen und Acetylenen.

Die Aktivierung einer CH<sub>2</sub>-Gruppe durch benachbarte Doppelbindung ist im allgemeinen recht gering. Ein Beispiel hierfür bietet die Umlagerung von Citronellal in Isopulegol<sup>2</sup>; hierbei findet eine innermolekulare Aldolisierung unter den Reaktionsbedingungen der PERKINschen Synthese statt. Es entsteht dabei zunächst der Essigsäureester des Isopulegols.



Ein Grund für das seltene Eintreten analoger Reaktionen mag darin zu suchen sein, daß die durch die Nachbarschaft der Aldehydgruppe gelockerten Wasserstoffatome des Aldehyds sich leichter an die Doppelbindung einer ungesättigten Verbindung anlagern.

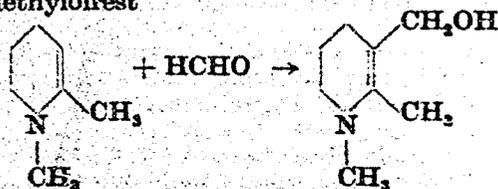
Die Aktivierung der Methylengruppen durch zwei benachbarte Doppelbindungen wie im Cyclopentadien, Inden und Fluoren führt nur über den Umweg der Natriumverbindung zu Anlagerungen an Carbonylgruppen; derartige Reaktionen stellen jedoch keine Trennung einer C—H-Bindung dar, sondern sind als metallorganische Additionen an Carbonylverbindungen anzusehen.

In seltenen Fällen können Additionen auch unter Beteiligung eines direkt an der Doppelbindung stehenden H-Atoms vor sich gehen. Die Seltenheit einer solchen Reaktion erklärt sich daraus, daß sich bei solchen Ausgangsstoffen eher eines der Carbonylgruppe benachbartes Wasserstoffatom an die Doppelbindung anlagert<sup>3</sup>. Daher ist die Anlagerung von Äthylen an CO<sub>2</sub> zu Acrylsäure leichter

<sup>1</sup> K. H. MEYER: Liebigs Ann. Chem. 398, 57 (1913). — BACKÉ: C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 200, 1669 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 836. — Amer. P. 1844930. Chem. Zbl. 1933 II, 3048. — BODENDORF: Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1338 (1934); 68, 831 (1935). — Tanno Vortila (Fjäder) Suomen Kemistilehti, B 9, 30 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 4629. — VELLAY: Bull. Soc. chim. France (4) 41, 788; Chem. Zbl. 1927 II, 1261. — GRIGNARD, COLONGE: C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 194, 929 (1932); Chem. Zbl. 1932 I, 2830. — GRIGNARD, FLUCHAIRE: Ann. Chimie (10) 9, 5; Chem. Zbl. 1928 I, 1959. — R. P. BELL: J. chem. Soc. [London] 1937, 1637; Chem. Zbl. 1938 I, 2850. — RONHOEFFER, D. D. WALTERS: Z. physik. Chem., Abt. A 181, 441 (1938). — LAPWORTH, HIGGINBUTHEAM: J. chem. Soc. [London] 121, 2823 (1922). — A. C. COPE: J. Amer. chem. Soc. 59, 2327 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 4443. — TSCHELINZEW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 5 (67), 562 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 2352. — ARNDT, EISTERT: Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 238 (1936). — EISTERT: Mesomerie und Tautomerie, S. 138. Stuttgart: Enke 1938. — MEERWEIN: Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 1830 (1920). — DU MONT, FLEISCHHAUER: Ebenda 71, 1958 (1938).

<sup>2</sup> TIEMANN, SCHMIDT: Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 913 (1896).

<sup>3</sup> LIPP und WIDMANN [Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 2276, 2471 (1905)] nehmen bei der Kondensation von N-Methyltetrahydro- $\alpha$ -picolin mit Formaldehyd eine Addition in  $\beta$ -Stellung an, also eine Trennung einer olefinischen C—H-Bindung und Substitution durch den Methylrest



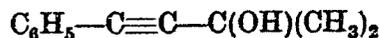
vgl. auch S. 374 Anm. 2: Kondensation von Benzil und Isopropylidenaceton.

möglich, weil zwar die festere Bindung der olefinischen Wasserstoffatome zu trennen ist, aber keine Konkurrenzreaktion mit anderen gelockerten Wasserstoffatomen zu befürchten ist. Als Katalysator dieser Acrylsäuresynthese dienen sauer reagierende Stoffe wie saure Salze, saure Metallhydroxyde, hydrolysierende Phosphate, die auf Tonscherben oder Silicagel niedergeschlagen sind. Das DRP. 553179 von *Röhm und Haas AG.* arbeitet bei 200—350° und erzielt dabei eine Ausbeute von 10%. Wie Äthylen, so läßt sich auch Phenyläthylen (Styrol) mit Kohlensäure kondensieren. KINNEY und WARD<sup>1</sup> benutzen dabei einen der Methanolsynthese ähnlichen Katalysator aus Kupfer-Zink- und Chromoxyd-Gemisch, das auf Asbest niedergeschlagen ist; sie arbeiteten bei etwa 300° und maßen einen Überdruck von 22 atü. Die Ausbeute war nur gering (0,28%), doch werten die Verfasser die Versuche zunächst nur als Vorversuche. Wesentlich ist, daß zunächst festgestellt wurde, daß es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ferner aber, daß durch geeignete Wahl des Katalysators sowie der übrigen Versuchsbedingungen die Ausbeuten verbessert werden können.

In den Acetylenen liegt das Wasserstoffatom an dem die dreifache Bindung tragenden Kohlenstoffatom in sehr gelockelter Form vor. Eine Addition an Carbonylgruppen ist daher durchaus möglich. Als Katalysatoren der Kondensation finden vornehmlich Natrium, Natriumamid und tertiäres Natriumamylat Verwendung. Wurde bei der Aldolkondensation ein Verlauf über eine Alkali-carbeniatform angenommen, die man als eine Art metallorganische Verbindung betrachten kann, so bildet sich bei dem viel stärker „sauen“ Acetylen die metallorganische Verbindung sehr leicht und hat geradezu den Charakter eines Salzes. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Kondensationen zumeist über das Natriumacetylid laufen, ja dieses oft zweckmäßigerweise in gesondertem Reaktionsprozeß erst dargestellt wird. Ähnlich wie das Natriumacetylid findet das Magnesiumacetylidbromid (Acetylenmagnesiumbromid) hierzu Verwendung. Es ist daher oft recht willkürlich, wenn man die Reaktion als eine katalytische Anlagerung des Acetylenwasserstoffatoms an eine Carbonylgruppe mit Natriumacetylid als isolierbares Zwischenprodukt oder als eine Anlagerung einer metallorganischen Verbindung an Ketone usw. auffassen will. Hier werden daher nur Reaktionen behandelt werden, bei denen die Trennung der H—C-Bindung an einem Äthin und Addition an Carbonylverbindungen ohne vorherige Darstellung des Natriumacetylids erfolgt. Als Reaktionsprodukt werden Äthinylcarbinole erhalten.



So gewann FAWORSKI<sup>2</sup> Phenyläthinyldimethylcarbinol



aus Phenylacetylen und Aceton. Hierbei wurde wasserfreies Kaliumhydroxyd als Katalysator benutzt. DULOU<sup>3</sup> verwendet Natriumamid in ätherischer Suspension als Kondensationsmittel zur Addition von Acetylen an Campher in ätherischer Lösung. Ähnlich wie das so erhaltene Äthinylcamphanol läßt sich aus Nopinon das Äthinylpinocamphol, aus Pinocamphon das Äthinylpinocamphol darstellen. GOULD und THOMPSON lassen in ätherischer Lösung befindliches  $\beta$ -Ionon<sup>4</sup>

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 3796 (1933); DRP. 553179.

<sup>2</sup> Chem. Zbl. 1905 II, 1018; J. russ. physik.-chem. Ges. 37, 643.

<sup>3</sup> Chem. Zbl. 1935 I, 2377; Bull. Inst. Pin (2) 1934, 164, 178, 197.

<sup>4</sup> RUZICKA: Helv. chim. Acta 6, 500 (1923) (Kondensation von Dihydropseudoionon und Acetylen mittels Natriumamid. — RUPE, KAMBLI: Ebenda 9, 672 (1925). — F. G. FISCHER, LÖWENBERG: Liebigs Ann. Chem. 475, 190, 195 (1929). — GOULD, THOMPSON: J. Amer. chem. Soc. 57, 342 (1935).



carbonsäuren<sup>1</sup> umsetzen. Es ist zu erwarten, daß solche metallorganische Umsetzungen in katalytisch geleitete Prozesse umgearbeitet werden.

### 3. Aldolkondensation.

#### a) Zwischen Formaldehyd und andern Aldehyden oder Ketonen.

Aldolkondensationen, in denen *Formaldehyd* sich mit Aldehyden oder Ketonen kondensiert, gehen stets in der Richtung vor sich, daß die Carbonylgruppe des Formaldehyds ein Wasserstoffatom eines zu der Carbonylgruppe des Aldehyds oder Ketons benachbarten Kohlenstoffatoms addiert; es entstehen daher Methylol- (—CH<sub>2</sub>OH) Verbindungen; tertiäre und sekundäre Wasserstoffatome reagieren leichter als primäre. Nebenreaktionen sind außer CANNIZZAROScher Umlagerung Reduktionen entstandener Produkte durch den Formaldehyd, bei überschüssigem Formaldehyd Bildung mehrerer Methylolgruppen, unter Umständen sogar am selben Kohlenstoffatom, ferner Wasserabspaltung usw.

Die Kondensation von Formaldehyd mit Acetaldehyd wurde schon 1882 von TOLLENS<sup>2</sup> durchgeführt. Über verschiedene Zwischenstufen hinweg bildet sich leicht der Pentaerythrit:



der zunächst entstehende Trimethylolacetaldehyd tritt nicht in Erscheinung, sondern wird durch weiteren Formaldehyd zum Pentaerythrit reduziert<sup>3</sup>. Als Katalysator wird besonders Kalkmilch empfohlen. Darstellungsvorschriften finden sich bei TOLLENS<sup>4</sup>, KUSIN<sup>5</sup> und in einigen Patentschriften<sup>6</sup>.

Analoge Reaktionen sind zwischen Formaldehyd und anderen Aldehyden sowie Ketonen möglich: Formaldehyd und Isobutyraldehyd<sup>6</sup> mit alkalischen Stoffen sowie 20—60% Wasser kondensieren sich unter Reduktion zu 2,2-Dimethyltrimethylenglykol.

Die Kondensation von Formaldehyd mit Aceton<sup>7</sup> bleibt meist nicht bei der Bildung einer Methylolgruppe stehen, sondern kann bis zur vollständigen Methylierung weiterschreiten. Im übrigen ist die Reaktion oft von Verharzungen begleitet. Die Bildung eines Formaldehydhydrates ist nicht Voraussetzung, da die Reaktion auch in absolutem Alkohol vor sich geht<sup>8</sup>. Als Katalysator dient Kaliumcarbonat<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> LAGERMARK: Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 853 (1879). — MOUREU: DRP. 132802, Chem. Zbl. 1888 II, 242. — FITTICA: Jber. 1888 I, 799. — FAWORSKI: J. prakt. Chem. (2) 37, 417 (1888). — STRAUS, Voss: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1681 (1926). — SKAREWSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. 36, 863; Chem. Zbl. 1904 II, 1024. — GLASER: Liebigs Ann. Chem. 154, 162 (1870).

<sup>2</sup> TOLLENS, WIGAND: Liebigs Ann. Chem. 265, 318 (1891); 276, 82 (1893).

<sup>3</sup> Russ. P. 24874, Chem. Zbl. 1933 I, 673. — Amer. P. 2130592, Chem. Zbl. 1939 I, 2678. In kontinuierlichem Prozeß lassen sich 1—3 Wasserstoffatome durch Methylolgruppen ersetzen, ohne daß Reduktion der Aldehydgruppe eintritt.

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 1633 (1892).

<sup>5</sup> Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 5 (67), 1527 (1935) (russ.); Chem. Zbl. 1937 I, 330.

<sup>6</sup> TOLLENS: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1087 (1894); Liebigs Ann. Chem. 289, 36 (1896). — WESSELY: Mh. Chem. 21, 216. — KOHN: Ebenda 17, 126; 18, 189; 18, 354. — LIEBEN: Ebenda 22, 289 (1901). — NEF: Liebigs Ann. Chem. 318, 160 (1901). — McLEOD: J. Amer. chem. Soc. 37, 20 (1907). — ROSINGER: Mh. Chem. 22, 545 (1901); Liebigs Ann. Chem. 322, 131 (1902). — NEUSTÄDTER: Mh. Chem. 27, 879 (1906); Liebigs Ann. Chem. 351, 294 (1907) (Reaktion von Isovaleraldehyd mit Formaldehyd in analoger Weise). — TOLLENS, MARLE: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1341 (1903).

<sup>7</sup> TOLLENS, APEL: Liebigs Ann. Chem. 289, 36, 46 (1896).

<sup>8</sup> L. A. GERMANN: C. R. heb. Séances Acad. Sci. 203, 586 (1936). — J. DÉCOMBE: Ebenda 203, 1685 (1936). — GAULT, GERMANN: Chem. Zbl. 1933 II, 3408. — F. P. 801356, Chem. Zbl. 1936 II, 3963.

<sup>9</sup> DRP. 223297; E. P. 381686.

Arbeitet man mit überschüssigem Formaldehyd, so gelingt es schließlich, alle Wasserstoffatome an den der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen durch Methylolgruppen zu ersetzen. So erhielt TOLLENS<sup>1</sup> und APEL durch Kondensation von Formaldehyd mit Propionaldehyd 1,1,1-Trimethyloläthan und aus Isovaleraldehyd analog 2-Methyl-1,1,1-trimethyloläthan, aus Aceton und Formaldehyd Anhydroenneaheptit, das ist ein Anhydrid (innerer Äther) des Hexamethylisopropylalkohols (p-Oxy-m,m'-tetramethylolpyran). Durch Nebenreaktion kann Wasserabspaltung und Bildung von Methylengruppen eintreten. Das dürfte besonders bei höherer Temperatur der Fall sein und führt zu komplexen höher kondensierten Produkten von technischer Bedeutung<sup>2</sup>.

In gleicher Weise wie bei Aceton lassen sich durch Umsatz mit Formaldehyd eine oder zwei Methylolgruppen in die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Methyläthylketons<sup>3</sup>, des Diäthylketons sowie an das tertiäre C-Atom des Methylisopropylketons und des Diisopropylketons einführen. Die Verharzungsfahr ist gegenüber der bei Aceton vermindert. Als Katalysator dient eine geringe Menge 2 n Natronlauge. Formaldehyd kann als 40% Formalin in wässriger Lösung angewendet werden. Die Löslichkeit des Ketons kann durch Zusatz von etwas Methanol oder durch Arbeiten in alkoholischer Lösung gesteigert werden.

Analog<sup>4</sup> entsteht aus Äthylphenylketon<sup>5</sup> (= Propiophenon) und Formaldehyd nebeneinander das an der Methylengruppe ein- und zweifach methylierte Produkt. Die analoge Kondensation von Acetophenon mit Formaldehyd ließ sich auch mit Ammonchlorid als Katalysator vornehmen. Acetomesitylen<sup>6</sup> wird in Methylalkohol mit Kaliumcarbonat als Katalysator durch Paraformaldehyd durch viertägiges Schütteln bei 22° in das α-Monomethylolprodukt (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH verwandelt, ebenso das Propiomesitylen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CO—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Während bei diesem Produkt Temperaturerhöhung die Bildung ungesättigter Verbindungen bewirkt, ist das α-Methylolprodukt des Isobutyromesitylens (Mesityl-isopropylketon) mangels herauspaltbarer Wasserstoffatome selbst bei 50stündigem Kochen beständig. Das dimethylierte Produkt aus Acetophenon acetalisiert sich mit einem weiteren Molekül Formaldehyd; nur dies Acetal ließ sich isolieren.

Enthält das Keton selbst schon katalytisch wirkende basische Gruppen, so ist weiterer Zusatz von Katalysatoren unnötig. So erhielt MATSUMURA<sup>7</sup> durch 2- bis 3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad von 1 g p-Dimethylaminophenyl-benzylketon oder p-Dimethylaminobenzyl-phenylketon mit 10 ccm 40proz. Formaldehyd und eventuellem Zusatz von 10 ccm Pyridin zur Erhöhung der Löslichkeit die entsprechenden an der Methylengruppe monomethylierten Körper, die nach Vertreiben des Formaldehyds und nach Eingießen des Sirups in Wasser kristallisierten. Ohne Zusatz von Pyridin wurde in gleicher Weise das p-Aminoacetophenon einmal methyliert (dabei wurde durch Nebenreaktion des Formaldehyds mit der Amin-

<sup>1</sup> Vgl. Anm. 7, S. 367; auch hier wird durch den Formaldehyd die Aldehydgruppe des entstandenen Primärprodukts reduziert.

<sup>2</sup> Fast schrumpffrei machende waschechte Appretur; F. P. 801356, Chem. Zbl. 1926 II, 3963.

<sup>3</sup> DECOMBE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203, 1685 (1936). — G. T. MORGAN, GRIFFITH: J. chem. Soc. [London] 1937, 841. — G. T. MORGAN, HOLMES: Ebenda 1932, 2667. — G. T. MORGAN, MEGSON, PEPPER: Chemical Ind. [London] 57, 885 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 4320. — DECOMBE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203, 1077 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1670.

<sup>4</sup> Analoge Reaktion findet zwischen Brenztraubensäure und Formaldehyd statt: ROSAUS: Liebigs Ann. Chem. 276, 81 (1893).

<sup>5</sup> J. MANTA: J. prakt. Chem., N. F. 142, 11 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3129.

<sup>6</sup> R. C. FUSON, ROSS KEEVER: J. Amer. chem. Soc. 60, 2935 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 3359, 3360.

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 496 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 1882.

gruppe das Methylenaminoprodukt erhalten). Auch bei aliphatischen Aminoketonen ist weiterer Zusatz von Katalysatoren nicht nötig<sup>1</sup>. 1-Dimethylaminobutanon-3 wird durch Formaldehyd schon in der Kälte in den 2-Mono- und 2,4-Dimethylolkörper überführt. Die Produkte selbst waren jedoch nicht isolierbar; sie wurden aber durch Reduktion zu den entsprechenden zwei- und dreiwertigen Alkoholen (Dioxybasen und Trioxybasen) nachgewiesen. Die Methylolgruppen stehen in diesem Falle also nicht am selben, sondern an verschiedenen C-Atomen.

Auch in *alicyclischen* Ketonen werden die Wasserstoffe an den der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen hinreichend aktiviert, um mit Formaldehyd Aldolkondensation eingehen zu können. So wird aus überschüssigem Cyclopentanon<sup>2,3</sup> und Formaldehyd bei niedriger Temperatur und unter Zusatz von Kaliumcarbonat ein 2-Methylolcyclopentanon- und ein 2,2-Dimethylolcyclopentanon erhalten. Ist dagegen Formaldehyd im Überschuß vorhanden, so kommt man leicht zu einem 2,2,5,5-Tetramethylolcyclopentanon. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Cyclohexanon<sup>2</sup>; aus ihm entstehen ein 2-Methylol-, ein 2,2-Dimethylol- und ein 2,2,6,6-Tetramethylolcyclohexanon je nach den Konzentrationsbedingungen. Ein Trimethylolprodukt hat sich nicht isolieren lassen. Bei Verwendung von Calciumhydroxyd als Katalysator war die Bildung des Mono-, bei Verwendung von Kaliumcarbonat die des Dimethylolprodukts begünstigt. Auch ohne Katalysator erhält man aus Cyclohexanon und Formaldehyd bei 100—150° ein Dimethylolprodukt, das als 2,6-Dimethylolcyclohexan angesehen wird<sup>4</sup>.

#### b) Aldolbildung anderer Aldehyde und Ketolbildung mit Ketonen.

Die Kondensation von *Acetaldehyd* zu Acetaldol, die Reaktion, welche dem ganzen Typ von Anlagerung ihren Namen gab, geht unter der Einwirkung der verschiedensten Substanzen als Katalysatoren vor sich. Die hauptsächlichsten Nebenreaktionen sind Wasserabspaltungen unter Bildung von ungesättigten Verbindungen, weitere Kondensation und Verharzung sowie CANNIZZAROSche Umlagerungen. Die vielen Variationen unter den Versuchsbedingungen laufen nur darauf hinaus, diese Nebenprodukte zu vermeiden und den Prozeß einfach und kontinuierlich zu gestalten. Für die Herstellung des Aldols sind praktisch alle oben angeführten Katalysatoren angewendet worden. HAMMARSTEN<sup>5</sup> stellte fest, daß 3% Zusatz von festem Bleihydroxyd zu einer n/2 Acetaldehydlösung, die 3 Stunden auf 50° gehalten wurden, besonders günstig war, da weder CANNIZZAROSche Umlagerung noch Verharzung eintrat. 29,5% Aldol entstanden, 67,3% Acetaldehyd wurden nicht umgesetzt. Technische Verfahren<sup>6</sup> leiten Acetaldehyd entweder bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur des Aldols über Kontaktmassen, die mindestens einen basenaustauschenden Körper, amphotere Metalloxyde oder -hydroxyde wie Al(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb(OH)<sub>3</sub>, ZnO enthalten, oder sie arbeiten in wässriger Lösung unter Zusatz von Alkali (etwa 1% KOH fest) oder Alkalicarbonaten. Zur Darstellung im Laboratorium empfiehlt GRIGNARD<sup>7</sup>:

In einem 1,5-l-Kolben wird ein Gemisch von 200 g Äther und 200 g Acetaldehyd, beide von 0°, unter Schütteln allmählich mit 75—80 ccm 15proz. Natriumsulfid bei

<sup>1</sup> MANNICH, SALZMANN: Ber. dtech. chem. Ges. 72, 499 (1939).

<sup>2</sup> MANNICH, BROSE: Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 833 (1923). — H. GAULT, SKODA, KEEVER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207, 429, 475 (1938).

<sup>3</sup> Menthon, Carvon und Campher gaben diese Reaktionen nicht.

<sup>4</sup> E. P. 381696, Chem. Zbl. 1933 I, 311. <sup>5</sup> Liebigs Ann. Chem. 421, 293 (1920).

<sup>6</sup> E. P. 313466, Chem. Zbl. 1930 I, 1218; DRP. 400310, ebenda 1925 I, 295; Amer. P. 1864908, ebenda 1933 I, 3629. — GRÜNSTEIN: Ebenda 1921 IV, 653.

<sup>7</sup> GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (4) 1, 114 (1907).

einer Temperatur unter  $10^{\circ}$  versetzt. Man läßt danach unter dauerndem Schütteln auf Zimmertemperatur kommen ( $25\text{--}28^{\circ}$ ), trennt die wässrige Schicht ab, äthert sie aus und trocknet die mit der Ätherschicht vereinigten Ätherauszüge mit Calciumchlorid, destilliert den Äther bei einer Temperatur unter  $60^{\circ}$  ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Kp.<sub>20 mm</sub>  $83^{\circ}$ . Ausbeute etwa 45%.

Acetaldehyd vermag mit anderen Aldehyden in gleicher Weise Aldole („gemischte Aldole“) zu bilden. Man kann dabei nicht im Voraus sagen, ob die Carbonylgruppe des Acetaldehyds oder die des anderen Aldehydpartners das Proton anlagern wird. Bei der Kondensation mit Butyraldehyd<sup>1</sup> addiert der Acetaldehyd das Proton, im Falle der Kondensation mit  $\alpha$ -Äthylhexaldehyd<sup>2</sup> addiert dieser das Proton und bildet 3-Oxy-4-äthylcaprylaldehyd. Nebenher entstehen Acetaldol usw. als Produkte eigener Aldolisierungen, sie werden durch Vakuumdestillation abgetrennt.

Homologe des Acetaldehyds<sup>3</sup> lassen sich gleichfalls zu homologen Aldolen kondensieren. Als Katalysator lassen sich dabei sekundäre Amine wie Dimethylamin verwenden.

Bei der Kondensation von Aldehyden mit Ketonen ist zu beachten, daß die Aldolisierungsgeschwindigkeit der Aldehyde untereinander erheblich größer ist als die der Aldehyde mit Ketonen oder der Ketone untereinander. Sowohl die Dissoziation im Proton und Rest als auch die Addition des Protons an die Carbonylgruppe verläuft bei Aldehyden leichter. Präparativ ergibt sich daraus, daß zur Vermeidung von Kondensationen der Ketonmoleküle untereinander die Temperatur niedrig zu halten ist und möglichst wenig Katalysator verwendet wird, um die Alkalität möglichst gering zu halten. Zur Vermeidung der Kondensation der Aldehydmoleküle untereinander ist stets ein großer Ketonüberschuß (zwei- bis achtfache) der berechneten Menge anzuwenden. Durch gutes Rühren und langsames Eintropfen des Aldehyds bleibt bei der Reaktion das Keton dauernd in großem Überschuß.

So kondensiert sich Aceton und Acetaldehyd unter dem Einfluß von methylalkoholischer Kalilauge<sup>4</sup> oder von 1 n wässriger Natronlauge<sup>5</sup> zu Pentanolon-2,4 ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ), Methyläthylketon mit Acetaldehyd zu 2-Methylpentanol-2-on-4<sup>6</sup>.

Die Kondensation *anderer Aldehyde* mit Aceton oder anderen Ketonen schließt sich diesen Darstellungsweisen im wesentlichen an (z. B. Diäthylacetaldehyd und Aceton<sup>7</sup>, Äthylbutylacetaldehyd und Aceton u. a.). Bei der Kondensation mit anderen Methylketonen besteht für diese die Möglichkeit, an der Methylengruppe oder an der Methylgruppe das Proton abzuspalten. Es zeigte sich, daß bei Reaktion mit normalen Aldehyden die Methylengruppe des Ketons reagiert<sup>8</sup>, daß aber bei verzweigter Kette in den di- und trisubstituierten Acetaldehyden  $\text{RR}'\text{—CH—CHO}$  die Methylgruppe des Methylketons reagiert, desgleichen bei Kondensation von  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -propylacrolein mit Methylketonen<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> DRP. 575350, Chem. Zbl. 1933 II, 133. — TIFFENEAU, WEILL: C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 204, 590 (1937).

<sup>2</sup> E. P. 438848, Chem. Zbl. 1936 I, 4218; F. P. 788944, ebenda 1936 I, 1509, 1510.

<sup>3</sup> Can. P. 356598, Chem. Zbl. 1936 II, 4079.

<sup>4</sup> E. P. 390905, Chem. Zbl. 1933 II, 1759; E. P. 435466, ebenda 1936 I, 2828.

<sup>5</sup> Vgl. auch CLAISEN: Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3164 (1892) (KCN als Kondensationsmittel). — KOENIGS, WAGSTAFF: Ebenda 26, 554 (1893). — WISLIZENUS: Ebenda 26, 908 (1893).

<sup>6</sup> L. P. KYRIAKIDES: J. Amer. chem. Soc. 55, 3431 (1933).

<sup>7</sup> G. G. POWELL, BALDWIN: J. Amer. chem. Soc. 53, 1871 (1936).

<sup>8</sup> G. G. POWELL: J. Amer. chem. Soc. 46, 2514 (1924) (Alkohol KOH als Katalysat.). — Vgl. Ann. 7. — POWELL, MURRAY, BALDWIN: J. Amer. chem. Soc. 55, 1153 (1933).

<sup>9</sup> E. P. 446026, Chem. Zbl. 1936 II, 2634.

Bei der Kondensation von *aromatischen Aldehyden* mit Ketonen muß man entweder ohne oder in organischen Lösungsmitteln arbeiten. So lassen sich o- sowie m- und p-Nitrobenzaldehyd<sup>1</sup> mit Aceton oder Acetophenon<sup>2</sup> zum Teil in sehr guter Ausbeute zu den Ketolen kondensieren. TANASESCU und BACIU<sup>3</sup> stellten dabei die Wirkung verschiedener Substitution im Phenylkern des Ketons fest: bei Substitution mit Nitro-, Cyan-, Carboxyl-, Methyl-, Methoxygruppe oder mit Chlor oder Brom ließen sich die Ketole fassen, bei der Substitution mit Aminogruppen erhielt man sofort die durch Wasserabspaltung entstandene ungesättigte Verbindung. Mit Ausnahme der Nitrogruppe darf die Substitution nicht in ortho-Stellung erfolgen, da sonst keine Ketolbildung stattfindet. Da die Substanzen in alkoholischer Lösung mit Laugen leicht in Indigoderivate übergehen, wird zweckmäßig tertiäres Natriumphosphat als Katalysator angewandt.

Ferner ist die Ketolbildung von o-Nitrobenzaldehyd<sup>3</sup> mit para-Chlor-, p-Brom-, p-Methyl-, p-Cyan-, p-Methoxy-, p-Carboxy- sowie 3,4-Dimethyl-, 3-Nitro-4-brom-, 3-Nitro-4-methyl- und 2-Nitro-acetophenon beschrieben.

Aldolkondensationen gehen auch zwischen aromatischen Aldehyden und alicyclischen Ketonen vor sich. Benzaldehyd kondensiert sich mit Cyclohexanon ein- oder zweimal in 2- bzw. 2,5-Stellung, wobei also an ein und demselben C-Atom nur ein Benzaldehydmolekül angreift<sup>4</sup>. Ob bei der Kondensation die Ketole oder ob ungesättigte Verbindungen entstehen, hängt von der Konzentration des katalytisch wirkenden Alkalihydroxyds und von dem Lösungsmittel ab<sup>5</sup>: in alkoholischer und methanolischer Lösung werden vorzugsweise ungesättigte Verbindungen, in wässriger Lösung meist Ketole erhalten. Der Katalysator bewirkt nicht nur die Synthese des Ketols, sondern auch Spaltung: o-Benzylolcyclohexanon gibt mit 0,38proz Alkali versetzt das 2,5-Dibenzylolcyclohexanon. Ob das Mono- oder das Dibenzylolprodukt bei der Reaktion von Benzaldehyd mit Cyclohexanon entsteht, hängt also nicht allein von den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten, sondern auch von der Konzentration des Katalysators ab.

Wurde dagegen 2-Isopropyl-4-methyl-cyclohexanon-1 mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriummethylat als Katalysator kondensiert, so trat neben der Bildung des Benzylolprodukts noch eine Reduktion der Carbonylgruppe des Cyclohexanonderivats auf, während mit Chlorwasserstoff als Katalysator die Benzylidenverbindung entstand.

Auf die Aldolbildung von Aldehyden mit Ketosäuren (Brenztraubensäure<sup>6</sup>, Benzoylessigsäure<sup>7</sup>, Acetessigsäure) sowie mit Malonsäure<sup>8</sup> bzw. deren Ester wird an anderer Stelle eingegangen werden.

<sup>1</sup> BAEYER, DREWSEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 1857 (1882). — BAEYER, BECK: Ebenda 16, 1968 (1883). — DRP. 19768; DRP. 146294 (Natriumsulfid oder Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> als Kondensationsmittel; Darst.: HOUBEN Bd. 2, S. 938 mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). — KRASZEWSKI, WEICOWNA: Roczniki Chem. 15, 506 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 2540.

<sup>2</sup> Kondensationen zwischen Acetophenon und aliphatischen Aldehyden wie Chloral und Butylchloral CH<sub>3</sub>·CHCl·CCl<sub>2</sub>·CHO wurden beschrieben: KOENIGS, WAGSTAFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 554 (1893); 25, 792. — WISLICIENUS, KIRCH-EISEN, SATTLER: Ebenda 26, 908 (1893). Die Ketole entstanden durch Erhitzen der Gemische eventuell in Eisessig.

<sup>3</sup> D. TANASESCU, BACIU: Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1673 (1937).

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2079 (1926). — Bei Verwendung von Natriummethylat als Kondensationsmittel tritt dazu noch Reduktion ein: CORNUBERT, LE BIHAN: Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1077; Chem. Zbl. 1927 II, 2188.

<sup>5</sup> VORLÄNDER, KUNZE: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2079 (1926). — Vgl. auch Anm. 4.

<sup>6</sup> COEDIER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 205, 918 (1937).

<sup>7</sup> SCHÖPF, THIERFELDER: Liebigs Ann. Chem. 518, 127 (1935).

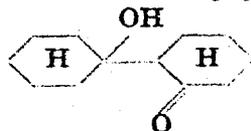
<sup>8</sup> H. GAULT, ROESCH: Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1410, 1429, 1643 (1937).

## c) Ketolbildung zwischen Ketonen.

Die aldolartige Kondensation von *Ketonen* mit Ketonen ist ein Prozeß, der erheblich langsamer verläuft als die der Aldehyde. Dementsprechend sind höhere Konzentrationen des Katalysators, höhere Temperaturen und längere Einwirkungsdauer geboten. Unter solchen Bedingungen besteht jedoch für viele der erhaltenen Ketole die Gefahr, schon während der Reaktion durch Wasserabspaltung in ungesättigte Körper überzugehen. HAMMARSTEN<sup>1</sup> stellte fest, daß auch zwischen Aceton und dem Diacetonalkohol (2-Methylpentanon-2,4) ein Gleichgewicht besteht, das bei n/2 wässriger Acetonlösung mit 3 g Bleihydroxyd pro 100 g Lösung nach 7stündigem Erhitzen auf 90° sich bei 14% Ketol einstellte. Nach KÖLICHEN<sup>2</sup> soll es unabhängig von Art und Menge des Katalysators sein.

Bei der Darstellung nach KYRIKIADES<sup>3</sup> erhitzt man auf dem Wasserbad Aceton mit etwas Weinsäure in einem Soxhlet einige Tage, wobei in der Extraktionshülse Bariumhydroxyd als Katalysator stets mit frischem Aceton in Berührung kommt. Man hört auf, wenn kein Aceton mehr vorhanden ist (das Sieden aufhört); durch die Weinsäure wird eventuell herabgerissenes Bariumhydroxyd neutralisiert. Reinigung des Rohproduktes durch Filtration, Destillation niedriger siedender Bestandteile und Vakuumdestillation Kp.<sub>14</sub> 66—68°. Kp.<sub>gew.</sub> 164—166°. Andere Verfahren schütteln gleiche Volumina Aceton und Natronlauge (31 proz.) 8 Stunden bei 30°, neutralisieren mit Oxalsäure und arbeiten wie oben auf<sup>4</sup>. Eine Reihe Patente gestalten das Verfahren kontinuierlich, indem sie Aceton entweder in flüssiger Form<sup>5</sup> über festes Alkalihydroxyd laufen lassen oder in Dampfform<sup>6</sup> über den durch ein Bindemittel, wie etwa Portlandzement (oder synthetische Harze), granuliert gehaltenen Katalysator (meist basisch wirkende Stoffe, Hydroxyde, Oxyde, Oxychloride u. a. von Ca, Ba, Al, Fe, Mn, Sn, Pb usw.) führen und dann durch Vakuumdestillation das Produkt abtrennen. Der Katalysator kann durch Behandeln mit Dampf oder Wasser regeneriert werden (als Katalysator wurden auch Säuren und saure Salze patentiert). Das Verfahren ist auch für die Herstellung anderer aldolartiger Produkte verwendbar (Pentaerythrit,  $\beta$ -Oxypropionaldehyd, Di- und Trimethylolacetaldehyd) sowie für alle Aldehyde und Ketone (!) patentiert. Prinzipiell nichts Neues bietet daher die Kondensation von Aceton mit Butanon<sup>7</sup> mit Natriumhydroxyd und Calciumcarbonat als Katalysator, wobei die Carbonylgruppe des Acetons mit der Methylgruppe des Methyläthylketons reagiert. Dasselbe Verhalten fand man, wie erwähnt, bei der Kondensation von Aldehyden verzweigter Kette mit Methylketonen.

In dieser Weise wurden Methylnonylketon, Methyltertiärbutylketon (Pinakolin), Methylisopropylketon, Acetophenon sowie Dipropylketon und Cyclohexanon ketolisiert. Auch hier kondensieren sich die Methylgruppen der Methylketone bzw. die der Carbonylgruppe benachbarten Methylgruppen der „Nichtmethylketone“. Im Falle des Cyclohexanons erhält man 1-Oxycyclohexyl-cyclohexanon-2'.



Aber auch mit den Organomagnesiumhalogeniden als Katalysator ließ sich Ketolisierung in erstaunlich guter Ausbeute erreichen<sup>8</sup>. So wurde Methylisopropylketon in 70proz. Ausbeute durch *Isopropylmagnesiumchlorid* zum zugehörigen Ketol [2,3,6-Trimethylheptanon-(3)-on(5)] kondensiert. (Die Ver-

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 421, 293 (1920).    <sup>2</sup> Z. physik. Chem. 33, 129 (1900).

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 86, 530 (1914). — Vgl. Org. Syntheses, Coll.-Bd., S. 193.

<sup>4</sup> Adamanis Roczniki Chemiji 8, 349; Chem. Zbl. 1928 II, 1869.

<sup>5</sup> DRP. 591316, Chem. Zbl. 1934 I, 1834; E. P. 502450, ebenda 1939 II, 4350; in Benzollösung: Amer. P. 1654103, ebenda 1928 I, 1230, du Pont de Nemours.

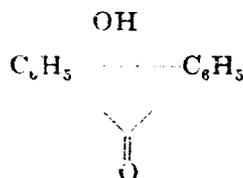
<sup>6</sup> Amer. P. 2130592, Chem. Zbl. 1939 I, 1678.

<sup>7</sup> Amer. P. 1926567, Chem. Zbl. 1933 II, 3617.

<sup>8</sup> IVANOFF, SPASSOFF: Bull. Soc. chim. France (5) 2, 1435.

suche gingen von der Beobachtung aus, daß die gewöhnliche GRIGNARDSche Reaktion mit Ketonen oft unvollständig und mit schlechter Ausbeute verläuft).

Bei Kondensationen mit *aromatischen* Ketonen wurde aus Benzil und Aceton 1.5-Diphenylcyclopenten(1)-ol(5)-on(3) erhalten<sup>1</sup>.



Es fand also sowohl eine Aldolisierung als eine Kondensation unter Wasserabspaltung statt. Wurde Acenaphthenchinon mit Acenaphthenon mit Natriumacetat in Eisessig als Katalysator erhitzt, so erhielt man nach 5—6 Stunden bei 60—70° das Ketol, bei 100° die ungesättigte Verbindung<sup>2</sup>. Unter den Bedingungen der Zimtsäuresynthese wird aus Phenanthrenchinon und Acenaphthenon nach 6—8 Stunden Erwärmen auf dem Wasserbad nur das Ketol, bei Verwendung von Benzil nur das ungesättigte Produkt erhalten. Die Kondensation von Isatin mit Aceton kann wie bei den KNOEVENAGEL-Kondensationen mit Diäthylamin als Katalysator ausgeführt werden<sup>3</sup>. Nur die  $\beta$ -ständige Carbonylgruppe lagert das Aceton an 3-Acetyl-3-oxindol, dies seinerseits vermag wieder mit der freien Methylgruppe des Acetonanteiles mit Isatin zu aldolisieren. N-Methylisatin zeigt das gleiche Verhalten.

Ein für Aldol bzw. Ketolkondensationen ungewöhnliches Kondensationsmittel stellt Aluminiumchlorid dar. Mit ihm erreichten COURTOT und OUPÉROFF<sup>4</sup> analog der Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol eine Aldolisation des Propions zu „Dipropionalkohol“. Bei 40—50° wurde eine Ausbeute von 20% Ketol erhalten.

Die Verwendung von „gemischten“ Magnesiumalkoholaten (Magnesiumhalogenidalkoholaten)  $\text{ROMgX}$ , wobei R verschiedene Alkylreste, X Chlor, Brom oder Jod darstellt, sowie von substituierten Aminomagnesiumhalogeniden  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NMgX}$  als Katalysatoren<sup>5</sup> der Ketolkondensation von Ketonen untereinander durch GRIGNARD<sup>6</sup>, FLUCHAIRE und COLONGE hat die sonst oft nur recht wenig zugänglichen Ketole der Synthese erschlossen. Der Vorteil gegenüber anderen Katalysatoren liegt darin, daß die Ketolkondensation gegenüber der CANNIZZAROSchen Reaktion u. a. Nebenreaktionen stark vorwiegt<sup>7</sup>. Durch Variation des Alkohols sowie der Halogenide in den Magnesiumhalogenidalkoholaten können optimale Ausbeuten erhalten werden. Störend wirken jedoch die durch den Katalysator hervorgerufenen Enolisierungen, die einerseits die Addition an die Carbonylgruppe verlangsamen, andererseits den Katalysator zersetzen können. Darunter leiden die Ausbeuten erheblich. Methylketone reagieren mit der Methylgruppe, andere Ketone mit der der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppe. So ließen sich mit Magnesiumhalogenidalkoholaten Aceton, Methyläthyketon,

<sup>1</sup> JAPP: Proc. chem. Soc. 21, 152; Chem. Zbl. 1905 II, 244; vgl. auch Chem. Zbl. 1884 I, 1070, 1071; 1885 I, 1649. — (FITTICA): Ber. dtsch. chem. Ges. 17. 2825 (1884); 18, 179 (1885).

<sup>2</sup> ANAKUL CHANDRA SIRCAB, M. D. RAJA GOPALAN: Chem. Zbl. 1933 I, 3193; J. Indian chem. Soc. 9, 638 (1932). <sup>3</sup> BRAND, LINDWALL: Chem. Zbl. 1933 I, 1944.

<sup>4</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 191, 416 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 2650.

<sup>5</sup> Zum Beispiel Methyl-phenyl-amino-Magnesiumhalogenid aus Methylanilin und Grignard-Lösung.

<sup>6</sup> GRIGNARD, FLUCHAIRE: Ann. Chimie (10) 9, 5; Chem. Zbl. 1928 I, 1958. — GRIGNARD, COLONGE: Bull. Soc. chim. Roumanie 15, 5; Chem. Zbl. 1934 I, 365.

<sup>7</sup> Die im Verlaufe der Kondensation vorsichgehende Hydrolyse des Katalysators verhindert die Rückspaltung des Ketols in die Komponenten. Dieser Umstand wirkt zwar günstig auf die Ausbeute, läßt aber die Reaktion nicht mehr streng katalytisch erscheinen.

Methylpropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Methylamylketon (letztere reagieren recht träge) ketolisieren. Bei Diäthylketon und Dipropylketon waren die Ausbeuten an Ketol nur etwa 4%.

Die Ausbeuten bei der Verwendung von substituierten Aminomagnesiumhalogeniden sind dagegen recht hoch (etwa 50—70%).

Katalytisch unterschiedliche Beeinflussung bei verschiedenem Lösungsmittel oder bei verschiedener Konzentration des Katalysators zeigte sich auch bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Aceton zu Diacetonphenanthrenchinon, Acetonphenanthrenchinon und Acetondiphenanthrenchinon<sup>1</sup>. Auch in diesem Falle kann der Katalysator Spaltung bewirken und aus dem Acetonphenanthrenchinon das Acetondiphenanthrenchinon aufbauen. Analoge Kondensation wie zwischen Benzil und Aceton wurden bei Kondensation von Benzil und Isopropylidenaceton beobachtet. Nach JAPP<sup>2</sup> wird dabei auch das Wasserstoffatom, das an ein die Doppelbindung tragendes Kohlenstoffatom gebunden ist, als Proton losgelöst unter Bildung des 1,5-Diphenyl-4-isopropyliden-cyclopenten(1)ol(5)on-3. Dibenzilketon verhält sich in analoger Kondensation mit Benzil wie Aceton. Katalysator in diesen Kondensationen ist 33proz. Kalilauge.

Auch 20proz. wässriges Diacetyl<sup>3</sup> vermag unter katalytischer Wirkung von n-Kalilauge Aldolkondensation einzugehen und 3-Methylheptanol-(3)-trion-2,5,6 zu bilden, das durch überschüssige Kalilauge unter Wasserabspaltung in p-Xylochinon übergeht.

#### *Faustregeln zur Aldolkondensation:*

1. Möglichst bei niederer Temperatur und geringer Alkalität kondensieren! Gutes Rühren stets zweckmäßig!

2. Bei Kondensation von HCHO mit Aldehyden und Ketonen: Monomethylolprodukte durch großen Überschuß des Aldehyds oder Ketons erreichbar. Polymethylolprodukte: Konzentration des HCHO steigern!

3. Kondensation von ungleichen Aldehyden: den schwerer kondensierbaren Aldehyd im Überschuß halten!

4. Kondensation von Aldehyden mit Ketonen: Aldehyd-Keton-Gemisch zu großem Überschuß von Keton mit Katalysator bei niederer Temperatur und gutem Rühren zutropfen.

5. Ketone untereinander: Darstellung nach GRIGNARD<sup>4</sup> mit substituierten Aminomagnesiumhalogenid oft empfehlenswert.

6. Komplikationen: zu hohe Alkalität fördert CANNIZZAROSche Reaktion der Ausgangsaldehyde oder der Aldole. Zu hohe Temperatur verursacht erstens oft weitere Aldolisierung zu komplexen Produkten uneinheitlicher Natur, wenn auch von großem technischem Interesse, zweitens Wasserabspaltung und Bildung ungesättigter Produkte und Harze.

7. Aufarbeitung: Stoppen der Kondensation durch Neutralisieren, Filtrieren, fraktionierte Destillation (eventuell im Vakuum).

#### 4. Anlagerung von Säuren und Estern an Aldehyde und Ketone (Lockerung der H-Atome durch benachbarte Carboxylgruppen).

Die Kondensation von Acetaldehyd mit *Acetessigestern* oder *Methylacetessigestern*<sup>5</sup> verläuft analog der Aldolkondensation und führt zu mono- und di-äthylollierten Körpern.

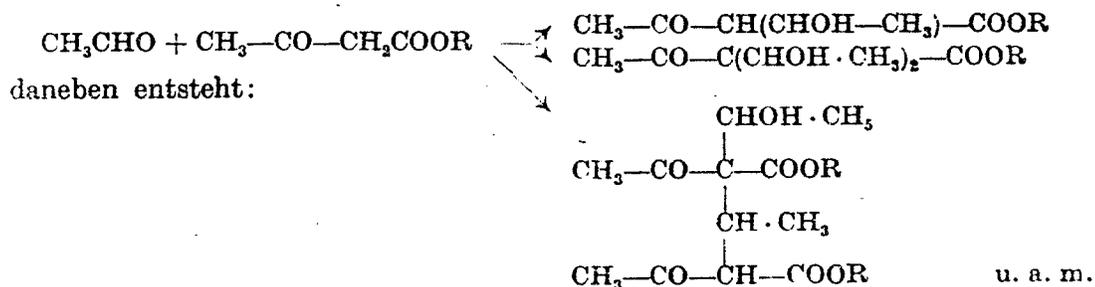
<sup>1</sup> HENDERSON, CORSTOPHINE: J. chem. Soc. [London] 79, 1256 (1901).

<sup>2</sup> Proc. chem. Soc. 21, 152; Chem. Zbl. 1905 II, 244; vgl. auch Chem. Zbl. 1884 I, 1070, 1071; 1885 II, 1649.

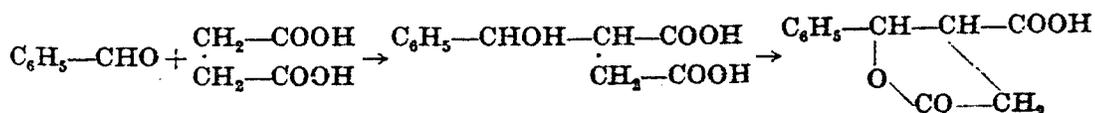
<sup>3</sup> v. PESCHMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1417 (1888); 28, 1845 (1895).

<sup>4</sup> GRIGNARD, COLONGE: Roczniki Chem. 13, 475 (1933) und Anm. 6, S. 373.

<sup>5</sup> H. GAULT, TH. WENDLING: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199, 1052 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 3412; Bull. Soc. chim. France (5) 3, 53, 369, 549 (1936); Chem. Zbl.



Man arbeitet mit 33proz. wässrigem Acetaldehyd und Kaliumcarbonat als Katalysator bei 0—15°. Mit Formaldehyd erhält man entsprechend den Dimethylolacetessigester. In gleicher Weise reagiert *Malonester*<sup>1</sup> mit Acetaldehyd zum Monoäthylolmalonester, mit Formaldehyd je nach den Versuchsbedingungen zum Mono- oder Di-methylolmalonester. Als Katalysator dient Kaliumcarbonat oder **Kaliumcyanid**<sup>2</sup>. Beim Erhitzen spaltet sich das Produkt in seine Komponenten, beim Verseifen mit KOH läßt sich die Dimethylolmalonsäure, dagegen nicht die Monoäthylolmalonsäure fassen. Auch die *freie Malonsäure* und Methylmalonsäure reagiert aldolartig, z. B. mit Benzaldehyd zur Benzylolmalonsäure, deren Lacton isoliert wurde<sup>3</sup>, oder mit Aceton zur  $\beta$ -Oxyisopropylmalonlactonsäure<sup>4</sup>. Die Versuchsbedingungen ähneln denen der PERKINSchen Synthese: Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierte Schwefelsäure dienen als Katalysator. Die Lactonbildung stabilisiert die Aldolzwischenstufe der Reaktion. Das gleiche gilt für die Kondensation von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Chloral, Önanthol, Benzaldehyd<sup>5</sup> und anderen aliphatischen und aromatischen Aldehyden<sup>6</sup> sowie von Ketonen mit Bernsteinsäure oder Brenztraubensäure bzw. ihren Natriumsalzen zu substituierten Paraconsäuren, z. B.



Dem schließt sich die Kondensation von Acetaldehyd mit Äthan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäure durchaus an<sup>7</sup>. Auch Salze von Monocarbonsäuren wie Isobuttersäure geben bei gleicher Kondensation mit Benzaldehyd die aldolartige Verbindung<sup>8</sup>: Phenyloxy-pivalinsäure (in diesem Falle fehlt ein Wasserstoffatom zur Wasser-

1936 I, 2920, 4556; 1936 II, 63, 3295; Cong. int. Chim. pura appl. Paris 9 IV, 352 (1934). — TH. WENDLING: Bull. Soc. chim. France (5) 3, 790 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 967. — H. GAULT, K. BURKHARDT: Bull. Soc. chim. France (5) 5, 385, 409; Chem. Zbl. 1938 II, 1216, 1217. — Bei höherer Temperatur entstehen höhere Kondensationsprodukte.

<sup>1</sup> H. GAULT, A. ROESCH: Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1410, 1429; Chem. Zbl. 1938 I, 299.

<sup>2</sup> ROESCH: Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1643 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 1971. — WELCH: Chem. Zbl. 1930 I, 2724; J. chem. Soc. [London] 1930, 257.

<sup>3</sup> MICHAEL, WEINER: J. Amer. chem. Soc. 58, 630 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 1916.

<sup>4</sup> MELDRUM: J. chem. Soc. [London] 93, 1598 (1908). — OTT: Liebigs Ann. Chem. 401, 159.

<sup>5</sup> FITTIG, JAYNE: Liebigs Ann. Chem. 216, 99, 108 (1882).

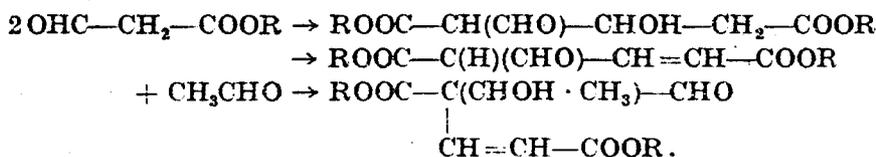
<sup>6</sup> FITTIG, PENFIELD: Liebigs Ann. Chem. 216, 119 (1882). — ERDMANN, KIRCHHOFF: Ebenda 247, 368 (1888). — FITTIG, SCHNEEGANS: Ebenda 227, 85 (1885). — FITTIG, SCHMIDT: Ber. dtseh. chem. Ges. 20, 3180 (1887). — FITTIG, DELIBLE: Liebigs Ann. Chem. 255, 56 (1889). — FITTIG und Mitarbeiter: Ebenda 255, 1—144 (1889).

<sup>7</sup> A. MICHAEL, J. ROSS: J. Amer. chem. Soc. 55, 3684 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 34.

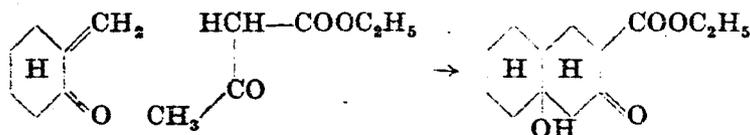
<sup>8</sup> FITTIG, JAYNE: Liebigs Ann. Chem. 216, 118 (1882). — FITTIG, OTT: Ebenda 227, 61 (1885).

abspaltung). In den meisten Fällen hingegen geht die Reaktion durch Wasserabspaltung weiter unter Bildung ungesättigter Säuren<sup>1</sup>.

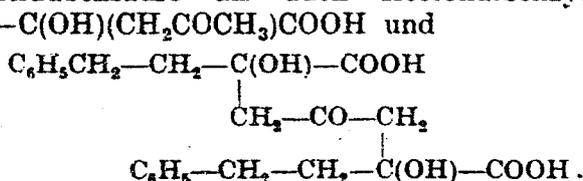
Wie im Acetessigester, so sind auch im *Formylessigester*<sup>2</sup> die Wasserstoffatome der Methylengruppe gelockert und vermögen nach Aldolbildung Formylglutaconsäureester zu bilden. Auch in diesem ist wiederum ein Wasserstoffatom vorhanden, das durch eine benachbarte Aldehyd- und Carboxylgruppe aktiviert ist und daher mit Acetaldehyd unter Aldolisierung das zu erwartende Äthylolprodukt liefert.



Zum Aufbau eines bicyclischen Ringsystems benutzt MANNICH<sup>3</sup> die Kondensation von  $\alpha$ -Methylen-cyclohexanon (das im Prozeß selbst aus Dimethylaminomethyl-cyclohexanon entsteht) mit Acetessigester mit Natrium als Katalysator. Während sich ein Methylenwasserstoffatom des Esters an die Doppelbindung anlagert und so Acetessigester und Cyclohexanonkomponente miteinander verknüpft, findet zwischen der Methylgruppe des Acetessigesters und der Ketogruppe des Cyclohexanons eine Aldolkondensation statt unter Bildung eines Dekanon-carbonsäureesters.

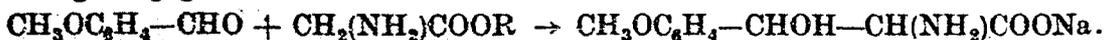


Auch  $\alpha$ -Ketosäuren vermögen sich mit Ketonen zu kondensieren: bei der Kondensation von Phenylbrenztraubensäure<sup>4</sup> mit Aceton wird eine Methylgruppe des Acetons von der Ketogruppe der  $\alpha$ -Ketosäure addiert. Als Katalysator wurde Kalllange, besser noch Kaliumcarbonat in wässriger Lösung verwendet. Bei analoger Reaktion mit Benzylbrenztraubensäure<sup>5</sup> und Aceton entstehen sowohl Acetonbenzylbrenztraubensäure als auch Acetondibenzylbrenztraubensäure.



Die Säuren wurden dabei als Natriumsalze angewandt.

Auch die Ester von  $\alpha$ -Aminosäuren, z. B. Glykokollester<sup>6</sup>, können mit Benzaldehyd und substituierten Benzaldehyden wie Anisaldehyd, Carbäthoxyvanillin, Carbäthoxybenzaldehyd u. a. in ätherischer Lösung mit Natrium zur Anlagerung gebracht werden:



Nach Verseifen der eventuell intermediär entstehenden SCHIFFSchen Basen werden substituierte Serine erhalten. Propionaldehyd gibt diese Reaktion nicht, sondern es reagiert 1 Mol des Aldehyds mit 2 Aminogruppen des Esters.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt WEIDLICH, S. 404.

<sup>2</sup> H. GAULT, M. COGAN: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 205, 151 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2346.

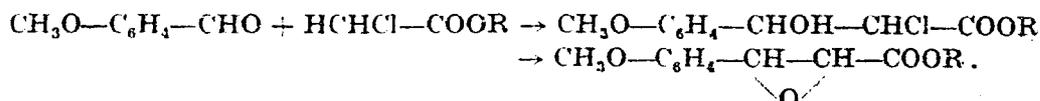
<sup>3</sup> MANNICH, KOCH, BOBKOWSKY: Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 355 (1937).

<sup>4</sup> P. CORDIER: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 205, 918 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 3192; C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 202, 1440 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 462.

<sup>5</sup> BOUGAULT: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 155, 477 (1912); Chem. Zbl. 1912 II, 1552.

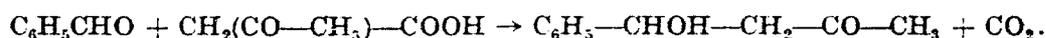
<sup>6</sup> ROSENMUND, DEHNHART: Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1734 (1919).

Verwendet man  $\alpha$ -halogenierte Essigsäuren<sup>1, 2</sup> oder deren Derivate<sup>3</sup>, so erhält man zunächst eine aldolartige Anlagerung, die entstandenen Halogenhydrine jedoch geben unter HCl-Abspaltung Glycidsäuren.



Statt Chloressigester können andere  $\alpha$ -Chlorcarbonsäurederivate verwendet werden, z. B. Chlorpropionester, Chloracetamid, Chlordiäthylacetamid. Statt aromatischer Aldehyde kann auch Aceton mit ihnen kondensiert werden. Die Reaktion geht in absolutem Äther bei  $-10^\circ$  bis  $0^\circ$  mit Natriumäthylat als Katalysator vor sich.

Schließlich seien noch aldolartige Kondensationen von Aldehyden, wie Acetaldehyd, Brenztraubenaldehyd oder Benzaldehyd, mit  $\beta$ -Ketosäuren, wie Acetessigsäure oder Benzoylessigsäure unter *physiologischen Bedingungen*<sup>4</sup> erwähnt. Hierbei treten nebenher aber gleichzeitig  $\text{CO}_2$ -Abspaltungen ein, z. B.:



#### 5. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung (Nitroverbindungen, Chloroform und Pyridinderivate).

Wie die Carboxylgruppe, so wirkt auch die *Nitrogruppe* lockernd auf Wasserstoffatome ein, die am selben C-Atom gebunden sind. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist daher bei Anlagerung an Aldehyde:



Aus Nitroäthan<sup>5</sup> und Formaldehyd erhält man so 1-Nitro-1-methylol-äthan (2-Nitropropylalkohol) sowie 1-Nitro-1,1-dimethyloläthan (= 2-Nitro-2-Methylpropandiol-1,3), aus Acetaldehyd und Nitromethan: 1-Nitroisopropylalkohol, aus Formaldehyd und Nitromethan nur Trimethylolnitromethan. Kondensationsmittel sind hierbei gleichfalls Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in wässriger Lösung. Höhere Aldehyde sollen träger reagieren; gleiche Kondensationen sind von Chloral, Bromal und Butylchloral<sup>6</sup> ( $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-\text{CHO}$ ) mit Nitromethan sowie von Formaldehyd mit Chlor- oder Bromnitromethan beschrieben. Das Halogen schwächt die Anlagerungstendenz bzw. die Abspaltbarkeit des H-Atoms als Proton. Als Katalysatoren dienen Salze schwacher Säuren wie Natriumsulfit, Natriumacetat, Natriumcarbonat usw. Man kondensiert bei  $20-70^\circ$  in Anwesenheit von Wasser<sup>7</sup>. Sekundäre und tertiäre Amine<sup>8</sup> finden bei den Kondensationen von Benzaldehyden mit Nitromethan, sekundäre Amine bei der Kondensation von Nitromethan mit 2- und 4-Chinaldinaldehyden Anwendung. Zur Herstellung eines einphasigen Reaktionssystems wird in absolutem Alkohol kondensiert<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> Siehe Anm. 6, S. 376.

<sup>2</sup> DAEZENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195, 884 (1932); Chem. Zbl. 1933 I, 929.

<sup>3</sup> DRP. 586645, Chem. Zbl. 1934 I, 289.

<sup>4</sup> SCHÖFF, THIERFELDER: Liebigs Ann. Chem. 518, 127; Chem. Zbl. 1935 II, 1888.

<sup>5</sup> HENBY: Bull. Acad. roy. Méd. Belgique (3) 80, 25; (3) 83, 412, 115; Chem. Zbl. 1897 I, 741; 1897 II, 1000; Liebigs Ann. Chem. 289, 36 Anm. 5; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 120, 1265 (1895); 121, 210; Chem. Zbl. 1895 II, 156, 525.

<sup>6</sup> F. D. CHATTAWAY, P. WITHERINGTON: J. chem. Soc. [London] 1935, 1178; Chem. Zbl. 1936 I, 754.

<sup>7</sup> HENBY: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2206 (1897).

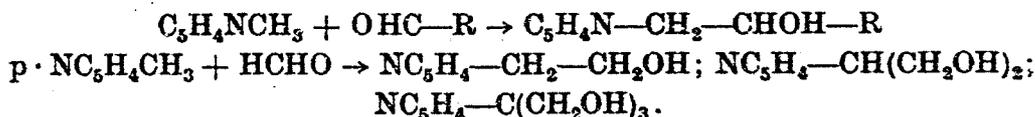
<sup>8</sup> D. E. WORRELL: J. Amer. chem. Soc. 56, 1556 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2820.

<sup>9</sup> KWARTLER, LINDWALL: J. Amer. chem. Soc. 59, 524 (1937); Chem. Zbl. 1937 I, 4640.

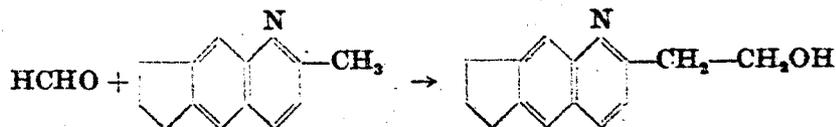
In vielen Fällen lagen die Aldehyde als Hydrat vor; in anderen wurde in Anwesenheit von Wasser gearbeitet, so daß die Kondensation auch als eine Kondensation von Aldehydhydraten mit Nitroparaffinen unter Austritt eines Moleküls Wasser aufgefaßt werden mag. Verschiedene Patente<sup>1</sup> betreffen die Darstellung von Nitroalkoholen und Nitroglykolen durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd und Acetaldehyd mit Nitroparaffinen, wie Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropan, 2-Nitrobutan, Nitroisobutan usw., mit alkalischen Kondensationsmitteln und Hilfslösungsmitteln, wie Methanol oder Äthanol, zur Aufrechterhaltung eines einphasigen Reaktionssystems, oder mit tertiären Aminen, wie Pyridin, Chinolin, Trimethylamin, Tributylamin oder Triäthanolamin, als Katalysator. Bevorzugte Reaktionstemperaturen waren 30—35°.

Das Wasserstoffatom in *Chloroform* ist wenig locker gebunden und im allgemeinen nicht als Proton abspaltbar (seine Elektronen sind stabilisiert und es hat eher negativen Charakter). Um es einer aldolähnlichen Addition an eine Carbonylgruppe zugänglich zu machen, sind daher recht extreme Bedingungen notwendig: Das Kondensationsmittel, festes Kaliumhydroxyd, muß in beträchtlicher Menge zu dem Gemisch von Chloroform und Aceton gegeben werden, um Acetonchloroform (Chloreton)<sup>2</sup>, das ist Trichlormethyl-dimethylcarbinol, zu erhalten. Ähnliche Kondensationen<sup>3</sup> lassen sich mit Isobutyraldehyd und Benzaldehyd einerseits, Chloroform oder Bromoform andererseits durchführen.

Die bekannte Reaktionsfähigkeit der *Methylgruppe* in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolinen<sup>4</sup> und verwandten Verbindungen zeigt sich auch bei der aldolartigen Anlagerung an Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral, Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd<sup>5</sup> u. a. unter Bildung von Pyridylalkoholen. Mit Formaldehyd tritt dazu eine Di- und Trimethylolierung ein.



Die gleiche Reaktion findet sich auch bei Chinaldinderivaten, so wird aus



dazu der di- und trimethylolierte Körper<sup>6</sup> erhalten.

Bei bloßem 8stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf etwa 150° wurden vorzugsweise die Carbinole gebildet; bei Zusatz von ZnCl<sub>2</sub> leichter die ungesättigten Verbindungen erhalten. Die Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd führte stets unter Wasserabspaltung zu ungesättigten Produkten.

<sup>1</sup> Amer. P. 2135444; Chem. Zbl. 1939 I, 3256; Amer. P. 2132330, ebenda 1939 I, 2871.

<sup>2</sup> WILLGERODT: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 2451 (1881); 20, 2445 (1887). — WILLGERODT, GENIESER: J. prakt. Chem. (2) 87, 361 (1888). — FISHBURN, WATSON: J. Amer. pharmac. Assoc. 28, 491.

<sup>3</sup> JOCIZ: Chem. Zbl. 1897 I, 1014; J. russ. physik.-chem. Ges. 29, 104. — SAVARIAN: Chem. Zbl. 1908 I, 1388.

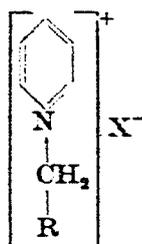
<sup>4</sup> LADENBURG: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2583 (1889). — MATZDORFF: Ebenda 23, 2709 (1890). — BACH: Ebenda 34, 2223 (1901). — KOENIGS, HAPPE: Ebenda 35, 1343 (1902); 36, 2904 (1903). — LIPP, RICHARD: Ebenda 37, 737 (1904). — LIPP, WIDMANN: Ebenda 38, 2276, 2471 (1905). — LIPP, ZWIRNGIHL: Ebenda 39, 1045 (1906).

<sup>5</sup> ROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3476 (1900). — CASTNER: Ebenda 34, 1897 (1901).

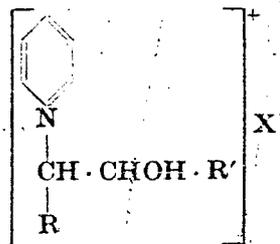
<sup>6</sup> LINDNER, HAGER: Mh. Chem. 72, 361 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 3989. — METHNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2689 (1894). — KOENIGS: Ebenda 31, 2364 (1898); 32, 223, 359 (1899).

Die tertiären Basen wirken dabei selbst katalytisch auf die Reaktion; die Pyridinbasen — analog auch hydrierte Pyridinbasen<sup>1</sup> — werden daher nur mit dem Aldehyd und etwas Wasser im Wasserbad oder eventuell auf etwas höhere Temperatur im Einschmelzrohr erhitzt und dadurch die Anlagerung bewirkt.

Schließlich wirkt die Nachbarschaft des Pyridinkerns auch in den Pyridiniumresten<sup>2</sup> auf eine am Stickstoffatom hängende Methylengruppe aktivierend ein. Daher geben Verbindungen von dem Typus



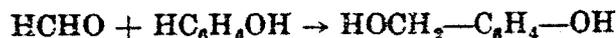
mit Aldehyden verschiedenster Natur die entsprechenden aldolartigen Additionsprodukte. Analog verhalten sich die entsprechenden Isochinoliniumsalsze



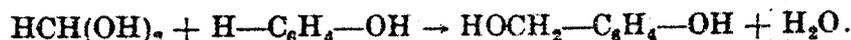
bei der Reaktion mit Aldehyden. Als Kondensationsmittel sind Alkalien (am besten Natriumhydroxyd) und von organischen Basen, wie KRÖHNKE fand, Diäthylamin recht geeignet.

#### 6. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung sowie Anlagerungen an CO<sub>2</sub>.

Die Wasserstoffatome des aromatischen Kerns sind im allgemeinen recht fest gebunden. Um sie einer Anlagerung an Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Kohlendioxyd) zugänglich zu machen, müssen entweder Bedingungen geschaffen werden, die auch solche trägen Wasserstoffe zu lockern vermögen (z. B. die Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese), oder die Wasserstoffatome müssen durch Einführung lockernder Gruppen beweglich gemacht werden. Solche aktivierenden Gruppen sind o- und p-ständige Hydroxylgruppen, tertiäre Aminogruppen und dergleichen. Die Kondensationsmittel dieser als LEDERER-MANASSE-Synthese bekannten Reaktion sind dieselben, die für die Aldolkondensation benutzt werden. Da die Reaktion meist bei Gegenwart von Wasser vor sich geht und die Aldehyde daher auch als Hydrate vorliegen, wird die Reaktion auch als Kondensation von Aldehydhydraten mit Phenolen unter Austritt von einem Mol Wasser aufgefaßt, z. B.



oder



Die Methylolgruppe (—CH<sub>2</sub>OH) steht dabei in ortho- oder para-Stellung; auch zweifache ortho-Methylolierung ist erreichbar<sup>3</sup>. Man braucht nur Phenol oder Kresol mit 30proz. *Formaldehyd* und *Magnesiumoxyd* kalt durchzumischen und 8—14 Tage stehen zu lassen, um die Kondensation zu bewirken. Benutzt man *Dimethylamin* als Kondensationsmittel, so kann aus 3,5-Dimethylphenol über das Methylolprodukt durch Austausch von dessen Hydroxylgruppe gegen die Dimethylaminogruppe das 2-Dimethylaminomethyl-3,5, dimethyl-phenol

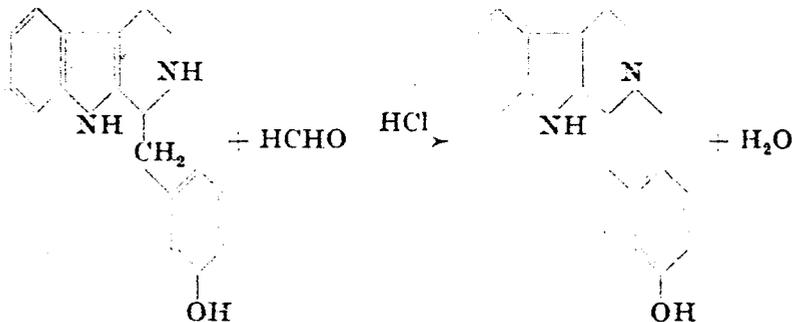
<sup>1</sup> LIPP, WIDMANN: Ber. dtach. chem. Ges. 38, 2276 (1905). — LIPP: Ebenda 25, 2197 (1892).

<sup>2</sup> F. KRÖHNKE: Ber. dtach. chem. Ges. 66, 604 (1933); 67, 656 (1934); 68, 1351 (1935); 72, 2000 (1939).

<sup>3</sup> SEEBACH: Ber. dtach. chem. Ges. 72, 1635 (1939). — v. EULER: Angew. Chem. 54, 458 (1941).

erhalten werden<sup>1</sup>. Analoge Reaktionen lassen sich auch mit Naphtholen ausführen.

Auch Chlorwasserstoff kann bei solchen Kondensationen als Katalysator Verwendung finden. So läßt sich die Reaktion zur Synthese von Hexadehydro-yohimbol<sup>2</sup> anwenden: das intermediär entstandene Methylolprodukt spaltet mit dem H am N des Tetrahydropyridins Wasser ab.



Oft findet jedoch noch ein Ersatz der Hydroxylgruppe der Methylolgruppe durch Chlor statt: aus gleichen Teilen Toluol und Formalin, die zunächst in der Kälte, dann bei 70—75° mit Chlorwasserstoffgas behandelt werden, entsteht das p-Methylbenzylchlorid<sup>3</sup>.

Andere Aldehyde können ebenfalls aromatische Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Carbinolen anlagern. So wurden aus Chloralhydrat und Benzol, Toluol sowie Äthylbenzol die entsprechenden para-ständigen Carbinole erhalten<sup>4</sup>. Kondensationsmittel war wasserfreies Aluminiumchlorid oder konzentrierte Schwefelsäure. Die Anwendung der Aldehyde als Hydrate ist jedoch nicht unbedingt notwendig. So erhält man aus Chloral und Naphthalin mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel das Trichlormethyl-naphthyl-carbinol<sup>5</sup>. R. C. FUSON und Mitarbeiter benutzten zur Synthese gemischter Benzoine Mesitylglyoxal, an das sie Benzol, Toluol, m-Xylol oder Mesitylen addierten. Zu einer gekühlten Mischung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und dem betreffenden Kohlenwasserstoff wurde langsam Mesitylglyoxal gegeben und später durch Zersetzen mit Eis, Ausäthern und Destillieren usw. aufgearbeitet<sup>6</sup>. Auch gemischt aliphatisch-aromatische Benzoine wurden so hergestellt, wenn statt Mesitylglyoxal tertiärer Butylglyoxal verwendet wurde<sup>7</sup>.

Auch die Carbonylgruppe von *Ketosäuren* ist unter Umständen solcher Reaktion fähig: aus Mesoxalsäureester und Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol oder Mesitylen usw. wurden bei 0—10° mittels Zinn-4-chlorid die entspre-

<sup>1</sup> AUWERS, DOMBROWSKI: Liebigs Ann. Chem. 344, 280 (1906). — DRP. 89979 (1875). — HILDEBRANDT: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 44, 278 (1900); Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4456 (1904); Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 48, 249 (1904). — CALDWELL, THOMPSON: J. Amer. chem. Soc. 61, 2354, 765 (1939).

<sup>2</sup> HAHN, HÄNSEL: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2192 (1938).

<sup>3</sup> SCHORYGIN, BAGDANOWA: Chem. J. Ser. B, J. angew. Chem. (russ.) 11, 1217 (1938); Chem. Zbl. 1939 II, 1277.

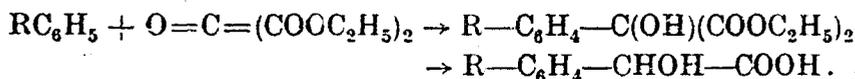
<sup>4</sup> CHATTAWAY, MUIR: J. chem. Soc. [London] 1924, 701. — DINESMANN: C. R. Acad. Séances Acad. Sci. 141, 201 (1905); Chem. Zbl. 1905 II, 753.

<sup>5</sup> FRANKFORTER, KRITCHEVSKY: Bull. 2. Chemical Studies Univ. of Minnesota 1915. — FRANKFORTER, DANIELS: J. Amer. chem. Soc. 37, 2560 (1915).

<sup>6</sup> FUSON, WEINSTOCK, ULLYOT: J. Amer. chem. Soc. 57, 1803 (1935). — FUSON, ARNOLD: Ebenda 58, 1295 (1938). — R. C. FUSON, EMERSON, WEINSTOCK: Ebenda 61, 412 (1939).

<sup>7</sup> R. C. FUSON, GRAY, GONZER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1937 (1939).

chenden dicarboxylierten Carbinole erhalten<sup>1</sup>. Durch Verseifung und Decarboxylierung sind aus ihnen substituierte Mandelsäuren zugänglich:



Konzentrierte Schwefelsäure läßt sich als Katalysator verwenden, wenn Mesoxal-ester Aniline, Phenole, auch aromatische Kohlenwasserstoffe anlagert.

Endlich vermag auch die Carbonylgruppe des *Kohlendioxyds*<sup>2</sup> unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol u. a., zu den entsprechenden Carbonsäuren<sup>3</sup> zusammenzutreten. Technisch<sup>4</sup> wird z. B. bei 100° und 60 atü gearbeitet. KINNEY und WARD<sup>5</sup> benutzten einen aus Kupfer-Zink- und Chromoxyd hergestellten und auf Asbest niedergeschlagenen Katalysator und kondensierten Resorcin bei 120° und 22 atü mit Kohlendioxyd zur 2,4-Dioxybenzoesäure mit 10% Ausbeute. Der Katalysator war einem in der Methanolsynthese verwendeten nachgebildet. Bei Kondensationen mit anderen aromatischen Substanzen wie Benzol, Toluol<sup>6</sup>, Diphenylmethan und Triphenylmethan (hierbei bilden sich Di- bzw. Triphenylessigsäure<sup>7</sup>) sowie mit Styrol, das dabei in Zimtsäure übergeht, waren die Ausbeuten sehr gering und lagen meist unter 0,3%. Verschwiegend gering waren die Ausbeuten (bzw. der Versuch negativ) bei Brombenzol, Anisol, Nitrobenzol, Dimethylanilin und Hydrochinon. Jedoch mag das negative Ergebnis sehr an der zufälligen Wahl des Katalysators gelegen haben. Die verhältnismäßig gute Ausbeute an 2,4-Dioxybenzoesäure aus Resorcin muß der großen Reaktionsfähigkeit dieses 2-wertigen Phenols zugeschrieben werden. Für diesen Umstand spricht die Darstellung dieser Säure aus Resorcin durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat, Wasser und Kohlensäure<sup>8</sup>. Ebenso verhalten sich andere m-Polyphenole, wie Orcin, Phlorglucin.

Zu den Additionsreaktionen aromatischer Wasserstoffatome an die Carbonylgruppe des Kohlendioxyds kann man auch die Salicylsäuresynthese nach KOLBE<sup>9</sup> rechnen. Bei Anwendung von Natriumphenolat kommt man durch Addition an

<sup>1</sup> ANDO: J. chem. Soc. Japan 56, 745 (1935). — RIEBSOMER, IRVINE, ANDREWS: J. Amer. chem. Soc. 60, 1015 (1938).

<sup>2</sup> Auf die Addition aliphatischer Substanzen an CO<sub>2</sub> unter vorgehender Bildung von metallorganischen Verbindungen wird hier nicht eingegangen. So erhielt zwar KOMPPA aus Verbanon und CO<sub>2</sub> in ätherischer Lösung mittels *Natriumamid* die Verbanoncarbonsäure, doch wird bei der Darstellung zunächst Verbanonnatrium unter Zersetzung des Natriumamids gebildet und dies mit CO<sub>2</sub> in der Kälte langsam umgesetzt. Die Reaktion kann daher kaum als katalytisch angesehen werden (siehe Vorbemerkung S. 345). KOMPPA: Ber. dtsh. chem. Ges. 75, A 13 (1942). — KOMPPA, KLAMI, KUVAJA: Liebigs Ann. Chem. 547, 190 (1941).

<sup>3</sup> FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) 14, 441 (1888). — MORGAN: J. Soc. chem. Ind. 50, 108 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 2188. — MORGAN, PRATT: Chem. Zbl. 1931 II, 3266. — E. P. 353464.

<sup>4</sup> DRP. 524186.

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 3796 (1933).

<sup>6</sup> C. KINNEY, LANGLOIS: J. Amer. chem. Soc. 53, 2189 (1931).

<sup>7</sup> Strenggenommen liegt hier eine Aktivierung einer aliphatischen C—H-Bindung durch benachbarte aromatische Systeme vor; vgl. Anm. 4, S. 378.

<sup>8</sup> SENHOFER, BRUNNER: S.-B. kais. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II, 50, 504. — SENHOFER, SARLAY: Mh. Chem. 1, 236 (1880); 2, 448, 460 (1881). — WILL, ALBRECHT: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2100 (1884); 18, 1323 (1885). — BISTRZYCKI, KOSTANECKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1984 (1885). — CLIBBENS, NIERENSTEIN: J. chem. Soc. [London] 107, 1494 (1915); Org. Syntheses 10, 94.

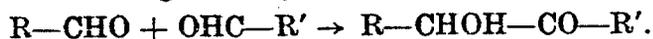
<sup>9</sup> J. prakt. Chem. (2) 10, 89 (1874). — LAUTEMANN, KOLBE: Liebigs Ann. Chem. 113, 126 (1860).

CO<sub>2</sub> vorwiegend zur ortho-, bei Anwendung von Kaliumphenolat zur p-Oxybenzoesäure. Zweifelsohne bewirkt die Hydroxylgruppe in ortho- und in para-Stellung eine Lockerung, die eine solche Auffassung rechtfertigen könnte. Im Resorcin wirken beide Hydroxylgruppen gleichsinnig lockernd auf dasselbe Wasserstoffatom ein. Die leichte Darstellbarkeit der Resorcylsäure findet daher eine befriedigende Erklärung. Bei der Salicylsäuresynthese besteht jedoch genügend Grund zur Annahme, daß sich intermediär Natriumphenylcarbonat<sup>1</sup> bildet, das sich dann in salicylsaures Natrium umlagert.

Nicht nur Di- und Triphenylmethan, sondern auch Methan selbst kann nach der Gleichung  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$  an CO<sub>2</sub>- unter Bildung von Essigsäure addiert werden. Dies geschieht bei 120—300° und 12—50 atü beim Leiten des Gemisches durch fein verteiltes Eisen und Nickel im Gemisch mit deren Carbonaten. Auch andere Hydrierungskatalysatoren wie *Kupfer, Cobalt, Platin, Palladium* werden angegeben<sup>2</sup>, später für höhere Temperaturen und Drucke auch saure Katalysatoren: *Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure (auf Holzkohle), Al-Phosphat, Molybdänsäure, saure Salze, saure Metalloxyde*. Ferner *Alkali- und Erdalkalihydroxyde, Carbonate, Bicarbonate, Na- und K-formiat*.

### 7. Acyloinkondensation.

Die allgemeine Gleichung der Acyloinkondensation ist folgende:



Das Aldehydwasserstoffatom, das keine besondere Tendenz zeigt, sich als Proton ablösen zu lassen, wird durch die besonderen Versuchsbedingungen der Reaktion veranlaßt, sich an die Carbonylgruppe eines Aldehyds zu addieren und dadurch  $\alpha$ -Oxyketone zu bilden ( $\alpha$ -Ketole). Das charakteristische, aber nicht alleinige Kondensationsmittel ist *Kaliumcyanid*; die Lösung ist also alkalisch. Konkurrenzreaktionen zur Acyloinkondensation sind einerseits die *CANNIZZAROSCHE* Dismutation, andererseits die *Aldolkondensation*, bei der Wasserstoffatome reagieren, die bei weitem reaktionsfähiger sind als die der Aldehydgruppe. Acyloinkondensationen sind daher vornehmlich dort zu erwarten, wo solche Wasserstoffatome in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe nicht vorhanden sind, also besonders bei aromatischen Aldehyden, Benzaldehyd<sup>3</sup>, Homologen des Benzaldehyds<sup>4</sup>, Anisaldehyd<sup>5</sup>, Cuminol<sup>6</sup>, Piperonal<sup>7</sup>, halogenierte Benzaldehyde<sup>8</sup>, Terephthaldialdehyd<sup>9</sup>. Oxy- und Aminobenzaldehyde<sup>10</sup> erleiden durch Cyankali Spaltungen und geben daher keine substituierten Benzoine, Nitrobenzaldehyde geben reichlich Nitrobenzoesäure<sup>3</sup> und ebenfalls keine substituierten Benzoine.

<sup>1</sup> HENTSCHEL: J. prakt. Chem. (2) 27, 39 (1883); SCHMITT: Ebenda (2) 31, 397 (1885).

<sup>2</sup> H. DREYFUS: E. P. 226248; Amer. P. 1704965, Chem. Zbl. 1927 I, 2685; 1929 I, 2692; F. P. 768584, ebenda 1934 II, 3842. — Analog erhält man übrigens aus CO und CH<sub>4</sub> Acetaldehyd.

<sup>3</sup> Benzoinbildung zuerst beobachtet von STANGE (zit. HÖRBYE). — ZINCKE, BREUER: Liebigs Ann. Chem. 188, 151 (1879). — ZINCKE, HAGEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1814 (1884). — WÖHLER, LIEBIG: Liebigs Ann. Chem. 3, 276 (1832). — BERZELIUS: Ebenda (1834), 208. — BRUYLANTS: Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 416 (1875). — ZININ: Liebigs Ann. Chem. 31, 329 (1839); 34, 186 (1840).

<sup>4</sup> AHLQUIST, EKEKRANTZ: Ark. Kem. Mineral., och Geol. 3, Nr. 13.

<sup>5</sup> RÖSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 327 (1881). — ROSSEL: Liebigs Ann. Chem. 151, 33 (1869). — STIERLEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 376 (1889).

<sup>6</sup> RÖSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 324 (1881).

<sup>7</sup> PERKIN: J. chem. Soc. [London] 59, 164 (1891).

<sup>8</sup> HANTZSCH, GLOVER: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1519 (1907); Chem. Zbl. 1908 II, 1814. — KIMONT: Dissertation.

<sup>9</sup> OFFENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1814 (1886).

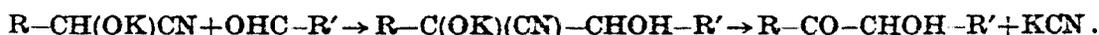
<sup>10</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1963 (1884). — AHLQUIST, EKEKRANTZ: l. c.

Wie Benzaldehyd verhält sich auch Furfurol<sup>1</sup>, das Furoin bildet, schließlich gibt noch Phenylglyoxal<sup>2</sup> dieselbe Reaktion und bildet Benzoylformoin.  $\alpha$ -Methylzimaldehyd<sup>3</sup> dagegen, welcher gleichfalls keine beweglichen Wasserstoffatome in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe enthält, gab keine Acyloinkondensation. Auch die Darstellung folgender gemischter Benzoinen<sup>4</sup> ist HÖRBYE gelungen: Benzanisoin, Benzcuminoin, Benzpiperoin, Aniscumoin. In diesen gemischten Benzoinen hat der Benzaldehyd den Wasserstoff des Partners addiert, im Aniscumoin wird das Wasserstoffatom an den Anisaldehyd addiert. Von aliphatischen Aldehyden sind Glyoxal<sup>5</sup> sowie Glyoxylester<sup>6</sup> der Acyloinkondensation (erstes mit sich selber, letzteres mit Zuckern) unterworfen. *Fermentativ* ließen sich Acetaldehyd<sup>7</sup> u. a. mit Acetaldehyd in statu nascendi in Acyloine überführen.

Als Kondensationsmittel der Benzoin synthese können, wie LIEBIG und WÖHLER fanden, Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat und ähnliche wirken<sup>8</sup>; die Ausbeuten sind dabei sehr gering. Die Reaktion wurde erst von Bedeutung, als man Cyankali, Natriumcyanid, Bariumcyanid oder ähnliches als Kondensationsmittel benutzte und Ausbeuten von etwa 85% und mehr erzielen konnte. Blausäure oder komplexe Cyanide sowie nach LACHMAN Kalium- oder Natriumfluoride, Hypophosphate, Acetate, Nitrite, Hydrosulfide, Phenolate, Pyridin, Benzonitril, Phenylisocyanid; nach STERN wirken auch Carbonate und Borate nicht katalytisch. Die besondere Wirkung der Cyanide war Grund vieler theoretischer Erörterungen<sup>9</sup>. Zunächst dürfte wohl eine Additionsverbindung des Cyankali an den Aldehyd entstehen; solche Additionsverbindungen



ließen sich auch isolieren. Durch die Addition der acidifizierenden Cyangruppe wird das Wasserstoffatom am benachbarten Kohlenstoffatom, also das Aldehydwasserstoffatom, gelockert. Unter dem Einfluß des alkalischen Mediums tritt nun eine einfache Aldolkondensation ein zwischen der Additionsverbindung und einem weiteren Molekül des Aldehyds:



Schließlich wird durch Abspaltung von KCN das Benzoin erhalten.

Zur Darstellung wird die alkoholische Lösung des Aldehyds mit 10proz. Kaliumcyanid (bezogen auf die Aldehydmenge) und Wasser am Rückflußkühler einige

<sup>1</sup> FISCHER: Liebigs Ann. Chem. 211, 218 (1882); Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1334 (1880).

<sup>2</sup> SÖDERBAUM: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 1386 (1891). — SÖDERBAUM, ABENIUS: Ebenda 25, 3468 (1892).

<sup>3</sup> HÖRBYE: Dissertation, Dresden 1917.

<sup>4</sup> HÖRBYE: Beiträge zur Kenntnis der Benzoinreaktion und einiger durch diese Reaktion gewonnenen gemischten Benzoinen. Dissertation, Dresden 1917.

<sup>5</sup> HOMOLKA: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1393 (1921). — DRP. 360741, Chem. Zbl. 1923 II, 911; DRP. 370222.

<sup>6</sup> HELFERICH, PETERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 465 (1937).

<sup>7</sup> Siehe unten.

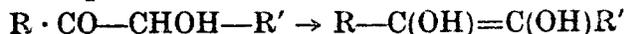
<sup>8</sup> Benzoin wird auch mit wenig aktiviertem Magnesium in Toluol aus Benzaldehyd durch zweistündiges Erhitzen am Rückflußkühler erhalten. SCHÖRYGIN, ISSAGU-LJANZ, GUSSEWA: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1431 (1933).

<sup>9</sup> LAPWORTH: J. chem. Soc. [London] 83, 995 (1903). — ZINCKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 1772 Anm. b (1876). — BREDIG, STERN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 10, 582 (1904). — NEF: Liebigs Ann. Chem. 298, 312 (1897); 287, 340 (1895). — KNOEVENAGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1346 (1888). — POMERANZ: Mh. Chem. 21, 389 (1900). — LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. 46, 714 (1924); Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2699 (1898). — STERN: Z. physik. Chem. 50, 513 (1905).

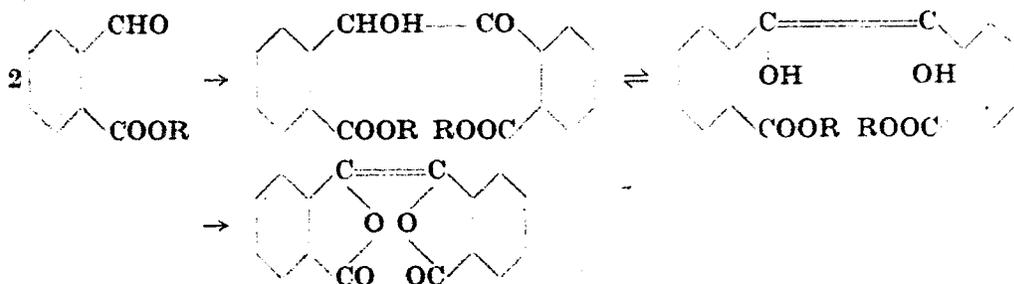
Stunden auf dem Wasserbad erwärmt<sup>1</sup>. Der überschüssige nicht umgesetzte Aldehyd kann durch Dampfdestillation abgetrieben werden, aus dem erhaltenen Rückstand kristallisiert entweder das Benzoin aus oder — besonders bei gemischten Benzoinen<sup>2</sup> — bleibt als orange gefärbtes Öl zurück; durch Extraktion mit Äther und Verdunsten des Äthers kann es kristallisiert werden. Um es ganz rein und farblos zu erhalten, wird empfohlen, aus Amyläther<sup>3</sup> umzukristallisieren. Die Ausbeute beträgt bis zu 90%. Nebenprodukte sind Benzoesäure, Mandelsäure, Ameisensäure, Ammoniak, Ammoniak-Benzoin-Verbindungen, Amarin u. a. m.

Die Benzoinkondensation ist reversibel<sup>4</sup>. Die Anwesenheit von Wasser ist bei Verwendung von reinstem Aldehyd und reinstem Kaliumcyanid nicht vonnöten<sup>5</sup>. Im gewöhnlichen Kaliumcyanid sind jedoch Verunreinigungen, die hemmend auf die Reaktion wirken („negative Katalysatoren“), z. B. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, auch Kaliumjodid, Schwefelwasserstoff und Schwefel stören die Reaktion. Durch Zusatz von Wasser wird diese hemmende Wirkung beseitigt. Der Einfluß des Wassers und Reaktion hemmender Stoffe wurde besonders von NADKARNI, WHEELER u. a. eingehender untersucht und entgegengesetzte Befunde<sup>6</sup> früherer Literatur dadurch berichtigt.

In der Ketoform sind die Benzoinen  $\alpha$ -Oxyketone, in der Enolform<sup>7</sup> stellen sie Endiole dar. Dem entspricht



(außer ihrem Verhalten gegen Mercaptan oder ihrer katalytischen Wirkung bei der Kondensation von Formaldehyd zu Zuckern, bei der sie gleich den Endiol bildungsfähigen Hexosen die Kondensation beschleunigen) auch die Synthese von Diphthalyl<sup>8</sup> aus Phthalaldehydester mit Cyankali als Katalysator.



Analog entsteht aus dem Opiansäureester<sup>9</sup> (2-Aldehyd-5,6-dimethoxybenzoesäureester) das entsprechende Tetramethoxydiphthalyl. Auch die Kondens-

<sup>1</sup> Zum Beispiel GATTERMANN-WIELAND: Praxis des organischen Chemikers. 26. Aufl. Berlin 1939.

<sup>2</sup> HÖRBYE: Dissertation, Dresden 1917.

<sup>3</sup> WEISSBERGER, MAINZ-STRASSER: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1952 (1929).

<sup>4</sup> SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 66 (1893). — ANDERSON, JACOBSON: J. Amer. chem. Soc. 45, 836 (1923). — EKEKRANTZ, AHLQUIST: l. c. — LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. 46, 708 (1924).

<sup>5</sup> SMITH: J. Amer. chem. Soc. 22, 25 (1899). — NADKARNI, MEHTA, WHEELER: J. phys. Chem. 39, 727, 901, 907 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 328, 329, 330; Current Sci. 4, 94. — WHEELER, FERREIRA: Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A 8, 61; Chem. Zbl. 1936 I, 330.

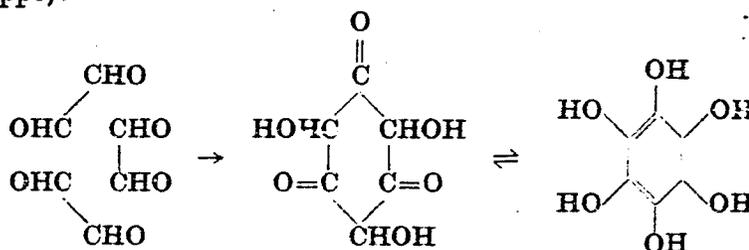
<sup>6</sup> LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. 46, 719 (1924).

<sup>7</sup> SCHMALFUSS: Chem. Zbl. 1927 II, 1910. — SCHMALFUSS, M. CONGHEIL: Biochem. Z. 185, 70. — KUSIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 619, 1494, 2169 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3669; 1935 II, 2062; 1936 I, 1224; Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 5 (67), 1373 (1935).

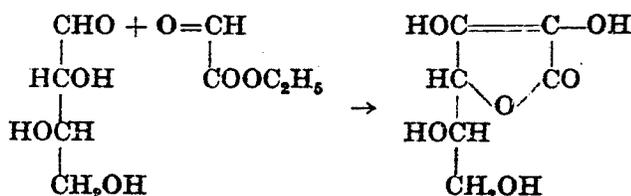
<sup>8</sup> GRAEBE, LANDRISET: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2296 (1891). — GOLDSCHMIDT, EGGER: Mh. Chem. 12, 49.

<sup>9</sup> GOLDSCHMIDT, W. EGGER: Mh. Chem. 12, 49 (1891) (hierbei soll die tautomere Form des Esters reagieren).

sation von Glyoxal (bzw. seiner Na-Bisulfitverbindung) zu Hexaoxybenzol<sup>1</sup> mittels Soda oder Magnesiumoxyd stellt eine Art Benzoinkondensation, in gewissem Sinn auch eine Art Aldolkondensation dar (es wird ein Aldehydwasserstoffatom abgelöst als Proton, aber dies steht gleichzeitig in Nachbarschaft einer Aldehydgruppe):



Die Anwendung der Acyloinkondensation führte zu einer neuen Synthese der Ascorbinsäure durch HELFERICH und PETERS<sup>2</sup>. Tetraacetyl-threosecyanhydrin wurde in methanolischer Lösung in Stickstoffatmosphäre mit 2 Mol Glyoxylsäureester und 3 Mol Natriummethylat in Methanol 5 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Abkühlen ohne Filtration mit alkoholischer Salzsäure behandelt und zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol extrahiert und aus diesem die Ascorbinsäure beim Einengen kristallin gewonnen. Das Verfahren



führt mit l-Threose als Ausgangsstoff zum Vitamin C, mit d-Threose zu dessen optischen Antipoden, es ist aber auch auf andere Zucker anwendbar. Die Synthese von Vitamin C aus l-Threose und Glyoxylsäure selbst, eine Anregung von P. T. SAH<sup>3</sup>, war allerdings erfolglos.

Auch fermentativ lassen sich Acyloinkondensationen durchführen. Acetaldehyd in statu nascendi, z. B. fermentativ aus Zucker oder aus Brenztraubensäure<sup>4</sup> durch Decarboxylierung entstehend, kondensiert sich mit zugesetztem Acetaldehyd zu Acetoin (Acetyl-methyl-carbinol)  $\text{CH}_3\text{---CO---CHOH---CH}_3$ . Die Decarboxylierung kann durch Licht<sup>5</sup>, durch Fermentmodelle der Carboxylase<sup>6</sup> oder durch Carboxylase selbst stattfinden; entweder so vorbereitet oder durch ein eigenes Ferment der Acetoinkondensation Carboligase<sup>7</sup>, das von Aldolase verschieden ist<sup>8</sup>, kann die Kondensation zu Acetoin erfolgen. Unter denselben Bedingungen erhält man aus Benzaldehyd und Acetaldehyd in statu nascendi (aus Brenztraubensäure durch Decarboxylierung) ein gemischtes Acyloin<sup>9</sup>. Aus o- und p-Toluyaldehyd<sup>10</sup> lassen sich mit Carboligase und Acetaldehyd in statu nascendi die substituierten Benzoin synthetisieren.

<sup>1</sup> HOMOLKA: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1393 (1921). — DRP. 368741, Chem. Zbl. 1933 II, 911; DRP. 370222.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 465 (1937).

<sup>3</sup> Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ. Peking 2, 167 (1933).

<sup>4</sup> NEUBERG, HIRSCH: Biochem. Z. 115, 282 (1921). — NEUBERG, SIMON: Ebenda 156, 374 (1925).

<sup>5</sup> DIRSCHERL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 201, 78 (1931).

<sup>6</sup> LANGENBECK: Ergebn. Enzymforsch. 2, 314 (1933).

<sup>7</sup> NEUBERG: l. c.

<sup>8</sup> Chem. Zbl. 1939 II, 4006. — KUSIN, SSUCHARENA-BUDATZKAJA: Biochimia (russ.) 4, 445 (1939). <sup>9</sup> NEUBERG: l. c.

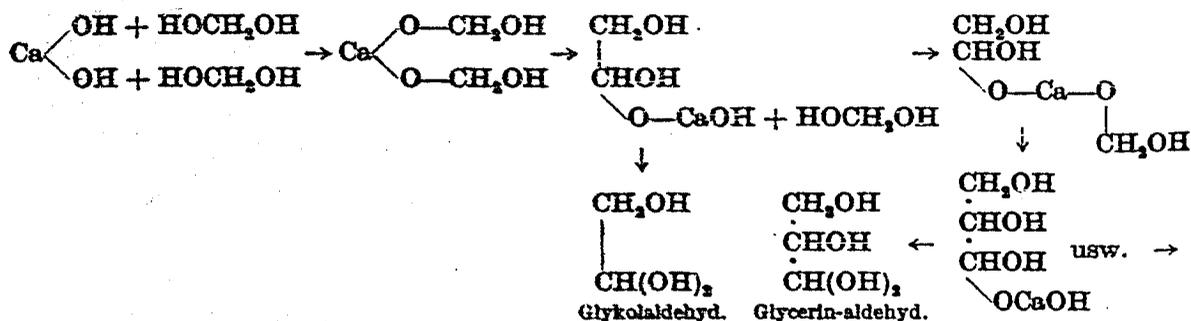
<sup>10</sup> BEHRENS, IWANOFF N.-N.: Biochem. Z. 169, 478 (1926).

tisieren. Die Ausbeuten sind allerdings recht gering. Auch das Auftreten von Oxyoxobornsteinsäure<sup>1</sup> wird auf die durch die unter den Enzymen der Hefe vorhandene Carboligase veranlaßte Acyloinkondensation der Glyoxylsäure zurückgeführt. Um die Existenz der Carboligase als eigenes Enzym herrscht noch Meinungsverschiedenheit. Nach TOMIYASU<sup>2</sup> findet sich die Carboligase außer im Hefemacerationssaft in der Schweineleber wie auch in der Sojabohne. Sie ließ sich im Herzmuskelbrei<sup>3</sup> im *B. Escherischia coli*<sup>4</sup> sowie in den grünen Blättern der Futterrübe, weniger in den Blättern von Nessel, Lattich, Sauerampfer, Faulbaum, Apfelbaum (sowie in den Äpfeln), noch weniger in der Petersilie und Zwiebel nachweisen<sup>5</sup>. Von DIRSCHERL<sup>6</sup> wird jedoch die Existenz der Carboligase überhaupt bestritten.

### 8. Kondensation von Formaldehyd und Oxyaldehyden unter Bildung von Kohlehydraten.

Unter dem katalytischen Einfluß alkalisch wirkender Substanzen vermag Formaldehyd eine kondensierende Polymerisation unter Bildung von Kohlehydraten einzugehen. Die Reaktion wird häufig als eine Aldolkondensation angesehen, jedoch nicht ganz mit Recht, denn einerseits ist der Chemismus dieser Reaktion noch durchaus nicht geklärt, andererseits kann mindestens in der ersten Stufe von einer Aldolkondensation nicht die Rede sein, da bei einer Aldolkondensation die einer Carbonylgruppe benachbarte H—C-Gruppe aktiviert wird und Protonen abgibt, im Formaldehyd aber eine solche Gruppe überhaupt nicht vorhanden ist. Eher ähnelt die Formaldehydkondensation einer Acyloinkondensation, bei der ja das Aldehydwasserstoffatom an die Carbonylgruppe eines anderen Aldehyds unter Bindung der beiden Carbonyl-C-Atome tritt. Während Aldolkondensationen auch in sauren Medien vor sich gehen können, wurde die Formaldehydkondensation nur in schwach basischen bis neutralen Lösungen festgestellt. Aber auch die Auffassung dieser Reaktion als eine Acyloinkondensation geht weit über das hinaus, was sich durch Versuche beweisen läßt.

LOEW nimmt zunächst eine Verbindung zwischen Katalysator und Formaldehyd an, da sich sein Katalysator Calciumhydroxyd in wässrigem Formaldehyd besser als in Wasser löst<sup>7</sup>. Daraufhin vereinigen sich die beiden Formaldehydmoleküle, schrittweise werden nun in gleicher Weise ein Formaldehydmolekül nach dem anderen angebaut.



<sup>1</sup> STEPANOW, KUSIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1147 (1930).

<sup>2</sup> Enzymologica 3, 263 (1937); Biochem. Z. 289, 27 (1936).

<sup>3</sup> GORR: Biochem. Z. 254, 12 (1932).

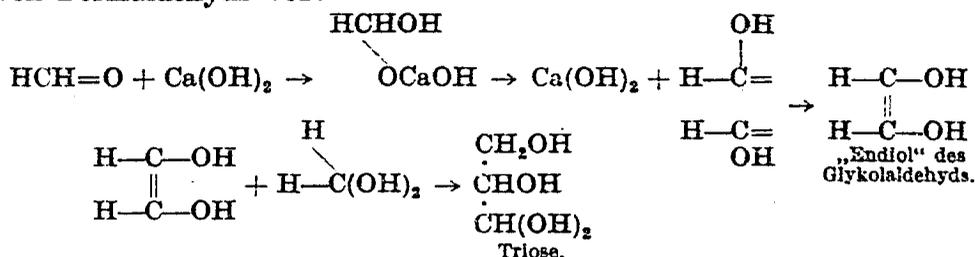
<sup>4</sup> REYNOLDS, WERKMAN: Arch. Mikrobiol. 8, 149 (1937).

<sup>5</sup> KUSIN, STEPANOW: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1345 (1931); Biochimia (russ.) 2, 70 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 338.

<sup>6</sup> DIRSCHERL, SCHÖLLIG: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252, 70 (1938). — NEUBERG, REINFURTH: Biochem. Z. 143, 257 (1923).

<sup>7</sup> J. prakt. Chem. 83, 321 (1886); Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 141 (1887); 22, 475 (1889).

A. KUSIN<sup>1</sup> stellt sich eine intermediäre Bildung eines radikalartigen reaktionsaktiven Formaldehyds vor:



Aus der Triose entstehen durch Reaktion mit den Hydraten des Formaldehyds, Glykolaldehyds oder Glycerinaldehyds nun Tetrosen, Pentosen und Hexosen (über weitere Einzelheiten dieser Auffassung siehe Originalliteratur).

Schließlich sei noch eine Auffassung von BALY<sup>2</sup> erwähnt, der durch Bestrahlung einer an einer Oberfläche adsorbierten hydratisierten Kohlensäure Formaldehyd in einer besonders reaktionsfähigen Form als HOHC= entstanden annimmt, das sich einfach polymerisiert, wobei Polysaccharide gebildet würden.

Sämtliche bisher versuchten Erklärungen der Reaktion befriedigen nicht und vermögen nicht zu erklären, warum die Reaktion nur bis zu Pentosen und Hexosen führt, Heptosen usw. nicht auftraten, warum gerade Sorbose und Fructose entstehen, warum Dioxyceton, nicht aber Glycerinaldehyd im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnte u. a. m.

BUTLEROW<sup>3</sup> beobachtete 1861, daß aus einem polymeren Formaldehyd in verdünnter Lösung durch Zugabe von verdünnten Basen (Natronlauge, Kalilauge, Kalkwasser, Barytwasser) ein süßer Sirup gebildet wurde, den er zwar nicht rein erhalten konnte, aber dessen Zuckerähnlichkeit er schon erkannte und den er „Methylenitan“ nannte.

LOEW<sup>4</sup> untersuchte diese Reaktion eingehender und fand, daß allgemein fast alle alkalisch reagierenden Stoffe diese Reaktion zu katalysieren vermögen. Die Schwierigkeit der Reaktion liegt nur darin, die nebenher laufende CANNIZZAROSCHE Umlagerung möglichst zurückzudrängen. Neutrale Salze starker Basen mit starken Säuren wirkten nicht katalytisch, können aber unter Umständen die Wirkung basischer Katalysatoren erhöhen (Natriumchloridzusatz zu Kalkwasser erhöht, Kaliumnitrat, auch Natriumacetat schwächt die Verzuckerungsreaktion). Kaliumsulfid, Kaliumcarbonat, Wasserglas haben geringere Wirksamkeit als Barytwasser, stärkere Wirksamkeit zeigte sich bei Kalkwasser, Bleiglätte sowie starken Basen. Auch Metalle vermochten die Reaktion katalytisch zu beschleunigen, so geringe Mengen Eisen (zu oberflächenreiches Eisen dagegen stört durch Wasserstoffentwicklung), Blei, dessen Wirkung vielleicht auf geringer Oxydation beruht, sowie Zinn, dessen Wirkung vielleicht durch seine Verunreinigung mit Blei zu erklären ist. Platin und Iridium waren wirkungslos. Erwärmung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit.

H. und A. EULER<sup>5</sup> untersuchten die Konzentrationsbedingungen und den Einfluß der Katalysatoren und fanden, daß die Reaktion offenbar in verschiedenen Stufen vor sich geht: die Reaktion verläuft zunächst langsam und wird allmählich schneller. Als Zwischenprodukte isolierten sie Glykolaldehyd und Dioxyceton. Die Menge des Glykolyaldehyds nahm bei weiterem Verlauf der Kondensation wieder ab. Bei schlecht kondensierenden Basen muß man die Formaldehyd-

<sup>1</sup> Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 8 (70), 592 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4329; 1939 II, 2912. — Über die Bedeutung der Endiol-Form bei der Synthese vgl. S. 384 „Benzoin“.

<sup>2</sup> Nature [London] 140, 930 (1937).

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 120, 295 (1861).

<sup>4</sup> Siehe Anm. 7, S. 386.

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 39, 45 (1906).

konzentration möglichst klein nehmen, um nicht alles durch Umwandlung in Formiat zu verlieren. Die Reaktion verläuft gut, wenn die Lösung nahe am Neutralpunkt gehalten wird. Zur Abstumpfung der durch CANNIZZAROSCHE Umlagerung entstehenden Ameisensäure ist Zusatz von Calciumcarbonat zweckmäßig. Die Kondensation mit Calciumcarbonat ist zwar langsamer, doch werden die entstandenen Produkte dafür nicht durch Einwirkung einer alkalischen Lösung weiteren Umwandlungen unterworfen. Die Abhängigkeit der Kondensation von der Formaldehydkonzentration (etwa 2—4% optimal bei gut wirkenden Katalysatoren), dem Verhältnis von Formaldehydkonzentration zu Katalysatormenge, der Temperatur und der Alkalität wurde auch eingehender von KUSTER und SCHODER<sup>1</sup> untersucht. Rühren erwies sich als vorteilhaft. Magnesiumperoxyd und Natriumperborat wirkten nicht kondensierend. Schnelle Kondensation erreichte LOBBY DE BRUYN und ALBERDA VAN EKENSTEIN<sup>2</sup> (bestätigt von H. und A. EULER<sup>3</sup>) folgendermaßen:

500ccm 40proz. Formalin wird mit 5 Liter Wasser und 20 g gefällttem (amorphem) Bleihydroxyd eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, eingedampft, der Sirup in Alkohol und Methanol aufgenommen, mit Äther die Bleisalze gefällt, das Filtrat zum Sirup eingedampft. Ausbeute: 70% bezogen auf den angewandten Formaldehyd.

Das Bleihydroxyd wurde durch Fällen einer ges. Bleinitratlösung mit verdünnter Kalilauge erhalten. Mit Ammoniak gefälltes Bleihydroxyd hat dagegen keine Katalysatorwirkung.

Noch schnellere Kondensation gelingt bei höherer Temperatur im Rührauto-klaven nach SCHEMALFUSS<sup>4</sup> mit Hilfe von Magnesiumoxyd.

Magnesiumsalze verkürzen die Reaktionsdauer, in gleichem Sinn wirken zugesetzte Hexosen (Fructose!) sowie zugesetztes altes Kondensat oder auch Dioxyceton. Die katalytische Wirkung des Magnesiumoxyds wird einfach dadurch erklärt, daß die durch CANNIZZAROSCHE Umlagerung entstehende Säure beseitigt wird.

Wegen des Zusammenhangs der Formaldehydkondensation zu Zuckern mit Aufbauprozessen bei der Assimilation der Pflanzen wurde diese Reaktion unter Bedingungen untersucht, die ein Modell der Assimilation der Pflanze darstellen sollen: L. H. ROMAN<sup>5</sup> findet eine günstige Wirkung auf die Zuckerbildungsgeschwindigkeit durch Bestrahlung mit orangerotem Licht, ATMA RAM und DHAR<sup>6</sup> setzen eine 4proz. Formaldehydlösung mit Eisenehlorid als Katalysator 8 Stunden der indischen Sonne aus und finden reduzierende Zucker. Das Eisen wirkt daher vielleicht auch in den Pflanzen als Photokatalysator der Formaldehydkondensation. E. C. C. BALY<sup>7</sup> bestrahlt eine hydratisierte Kohlensäureschicht, die auf reinem Nickeloxyd adsorbiert ist: nach Reduktion der Kohlensäure entsteht Formaldehyd in besonders reaktionsfähiger Form und kondensiert sich zu niederen und höheren Zuckern. Ähnlich stellt er sich die photochemische Synthese von Kohlehydraten aus Formaldehyd in der Pflanze vor, wobei das Chlorophyll, insbesondere das Magnesium in ihm ähnlich katalytisch wirken soll.

<sup>1</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 141, 110 (1924).

<sup>2</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 18, 309; Chem. Zbl. 1899 II, 863.

<sup>3</sup> Siehe Anm. 5, S. 387.

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 2102 (1924); Biochem. Z. 185, 70.

<sup>5</sup> L. H. ROMAN: DRP. 590236, Chem. Zbl. 1934 II, 332.

<sup>6</sup> J. Indian chem. Soc. 14, 151 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 3640, dagegen Chem. Zbl. 1927 II, 2153.

<sup>7</sup> Nature [London] 140, 930 (1937). — Siehe ferner z. B. MEZZADROLI, VARETON: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) 14, 347 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 1632; 1929 I, 2165. — YAJUNK, TREHANA: J. Chim. physique 28, 517 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 1756. — BALY: Chem. Zbl. 1929 I, 3072; 1927 II, 2493.

Auch *enzymatisch* gelangen Adolkondensationen zu Zuckern: MEYERHOF, LOHMANN und SCHUSTER<sup>1</sup> ließen aus Hexosediphosphorsäure erhaltene Glycerinaldehydphosphorsäure bzw. Dioxyacetonphosphorsäure auf Acetaldehyd in verdünnter Lösung unter dem Einfluß eines „Aldolase“ genannten Ferments einwirken und erhielten in reversiblen Gleichgewicht eine Methyltetrosephosphorsäure, aus der mittels Phosphatase eine Methyltetrose erhalten wurde. Durch Einwirken von Dioxyacetonphosphorsäure auf Glycerinaldehyd (rac) erhielten sie irreversibel d-Fructose-1-phosphat und l-Sorbose-1-phosphat; verwandten sie d-Glycerinaldehyd, so wurde nur d-Fructose-1-phosphorsäure enzymatisch erhalten. Das Ferment findet sich im Co-fermentfreien Muskelextrakt, sein Vorkommen ließ sich auch im Hühnerembryo nachweisen<sup>2</sup>. Mit den freien Triosen gelingt die enzymatische Adolkondensation nicht, wohl dagegen auf chemischem Wege mit  $\frac{1}{100}$  n Bariumhydroxyd als Katalysator<sup>3</sup>. Die Hydroxyle an den verknüpfenden C-Atomen stehen in „trans“-Stellung zueinander.

Die katalytische Adolisierung von Triosen geht jedoch auch zum Teil unter Spaltung vor sich: so beobachtete NEUBERG<sup>4</sup> bei der Adolkondensation von Triosen Auftreten von Pentosen. Auch bei der Adolkondensation von Glykolaldehyd ließen sich neben Tetrosen und Hexosen, die FISCHER und LANDSTEINER<sup>5</sup>, JACKSON<sup>6</sup> sowie auch NEUBERG<sup>7</sup> beim Behandeln mit 1proz. Natronlauge aus Glykolaldehyd erhielten, Pentosen<sup>8</sup> nachweisen (z. B. auch wenn Glykolaldehyd mit kolloidalem Bariumcarbonat in Methylalkohol lange Zeit bei Zimmertemperatur stehen blieben).

Eine Adolkondensation von Glykolaldehyd ohne Katalysator beschreibt FENTON<sup>9</sup>: beim Erhitzen im Vakuum auf 100° oder beim Erhitzen auf 130—140° erhielt er einen gummiartigen Körper, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, aus dem er das Phenylosazon der  $\beta$ -Acrose (Sorbose) isolierte.

WALTERS<sup>10</sup> ließ die Kondensation von Formaldehyd in schwerem Wasser und schwerem Methanol mit 99% D-Gehalt in den OH-Gruppen vor sich gehen und stellte im erhaltenen Zuckergemisch 16,7% D in nichtauswaschbarer Form fest. Durch Enolbildung ist also unter Austausch von H gegen D des Lösungsmittels schwerer Wasserstoff eingebaut worden, über den Ort und Zeitpunkt der Enolbildung läßt sich jedoch noch nichts Sicheres aussagen.

### 9. Anlagerung von Blausäure.

Um Blausäure an die Carbonylgruppe anzulagern, sind präparativ 3 Wege möglich<sup>11</sup>:

- a) Mit wasserfreier Blausäure in organischen Lösungsmitteln oder ohne Lösungsmittel unter Zusatz von Katalysatoren zu arbeiten<sup>12</sup>,
- b) in wässriger Lösung ebenfalls mit Katalysatoren die Anlagerung durchzuführen<sup>13</sup> oder

<sup>1</sup> Biochem. Z. 286, 87 (1937). — LOHMANN: Angew. Chem. 50, 97 (1937).

<sup>2</sup> Biochemic. J. 31, 1196 (1937).

<sup>3</sup> H. O. L. FISCHER: Helv. chim. Acta 19, 579 (1936); 20, 1273 (1937). — MICHEL: Angew. Chem. 52, 12 (1939). <sup>4</sup> Biochem. Z. 12, 337 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 935.

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2553 (1892).

<sup>6</sup> J. chem. Soc. [London] 77, 129.

<sup>7</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2630 (1902).

<sup>8</sup> Auftreten von Pentosen bei Formaldehydkondensation: vgl. Anm. 5, S. 387. — LOEW: J. prakt. Chem. (2) 34, 51.

<sup>9</sup> J. chem. Soc. [London] 71, 376; Chem. News 80, 177; Chem. Zbl. 1899 II, 959.

<sup>10</sup> Z. physik. Chem., Abt. A 182, 275 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3072.

<sup>11</sup> Die Vorschriften sind in den Lehrbüchern der organisch präparativen Chemie zu finden.

<sup>12</sup> A. D. MACALLUM, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1984415, Chem. Zbl. 1935 II, 1445. — L. V. D. SCORAH, J. WILSON, Triplex Safety Glas Co.: E. P. 416007, ebenda 1935 II, 1445. — Siehe ferner Anm. 11.

<sup>13</sup> Siehe Anm. 11 und 3, S. 390. — Ferner Org. Syntheses 13, 56 (1933); 15, 1 (1935).

c) die Bisulfitverbindungen der Aldehyde oder Ketone in wässriger Lösung mit Natriumcyanid umzusetzen, wobei die Bisulfitverbindung als solche nicht immer isoliert zu werden braucht<sup>1</sup>.

Der Fall c scheidet für unsere Betrachtung als nichtkatalytisch aus.

Die Additionsreaktion führt nur zu einem Gleichgewicht, dessen Lage vom Träger des Carbonyls, der Temperatur (Dissoziation bei Temperatursteigerung) und wohl auch von den Lösungsmitteln abhängt, dessen Einstellung aber präparativ durch Katalysatoren beschleunigt werden muß. Freilich ist dabei im Fall a Vorsicht zu üben, da die Reaktion z. B. beim Acetaldehyd zu Explosionen führen kann.

Als Katalysatoren dienen basische Stoffe: z. B. KCN<sup>2</sup>, NH<sub>3</sub><sup>3</sup>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, ferner organische Basen<sup>4, 5</sup>, wie Pyridin, Chinolin, Piperidin und tertiäre Amine und auch das Ferment Emulsin<sup>6</sup>. Eine endgültige Klärung des Reaktionsverlaufes liegt außer für die OH'-Katalyse noch nicht vor<sup>5</sup>.

Größte Bedeutung hat die Blausäureaddition an die Carbonylgruppe für die Zuckerchemie, da sie über die Oxysäuren und deren Reduktion zu den um ein C-Atom reicheren Zuckern führt. Hier muß natürlich nach b in wässriger Lösung gearbeitet werden. KILIANI<sup>3</sup>, der diese Anlagerung als erster ausführte, benutzte NH<sub>3</sub> als Katalysator.

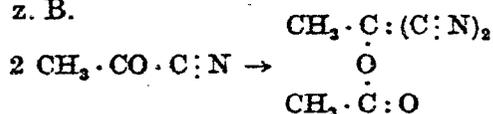
Durch gleichzeitige, vorhergehende oder nachträgliche Einwirkung von Ammoniak kann man unter Wasserabspaltung bekanntlich statt zu den α-Oxy zu den α-Amino-nitrilen gelangen, worauf hier nur hingewiesen sei.

Bei α,β-ungesättigten Aldehyden und Ketonen kommt es auf die präparativen Bedingungen an, ob die Addition an der C=C-Doppelbindung oder zugleich an der O=C-Doppelbindung stattfindet (vgl. A I 4, S. 356, Anm. 5).

## II. Andere Additionen.

### Dimerisation von α-Ketosäurenitrilen.

So wie sich Säurechloride an C=C-Doppelbindungen und C≡C-Dreifachbindungen addieren, lagern sich, wenigstens formal, auch Säurecyanide an O : C-Doppelbindungen an, z. B.



Dies geschieht beim Behandeln mit festem Kaliumhydroxyd oder mit metallischem Natrium, aber auch schon beim Aufbewahren (Alkali des Glases?)<sup>7</sup>. Auch für das mittels Natrium zu erhaltende Bisbenzoylcyanid<sup>8</sup> dürfte die gleiche Reak-

<sup>1</sup> Org. Syntheses, dtsh. Sammelbd., S. 333 (1937). — Ferner siehe Anm. 11, S. 389.

<sup>2</sup> A. J. ULTÉE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 27, 1, 248, 257 (1908).

<sup>3</sup> H. KILIANI: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 3033 (1886). <sup>4</sup> Siehe Anm. 12, S. 389.

<sup>5</sup> G. BREDIG, P. S. FISKE: Biochem. Z. 46, 7 (1912). Sie benutzen optisch aktive Basen (Chinin und Chinidin) als Katalysatoren und erhalten optisch aktives Benzaldehydcyanhydrin. — G. BREDIG, F. GERSTNER: Ebenda 250, 414 (1932). — A. LAPWORTH: J. chem. Soc. [London] 83, 995 (1903); 95, 1206 (1904). — H. ALBERS, K. HAMANN: Biochem. Z. 255, 44 (1932). Dort weitere Literaturangaben. — A. W. STEFANOW, B. N. STEPANENKO: Biochimia (russ.) 2, 875 (1937); 4, 80 (1939); Chem. Zbl. 1938 II, 1241; 1939 II, 1072.

<sup>6</sup> L. ROSENTHALER: Biochem. Z. 14, 242 (1908). — H. ALBERS, K. HAMANN: Ebenda 255, 48 (1932).

<sup>7</sup> H. HÜBNER: Liebigs Ann. Chem. 120, 334 (1861); 124, 315 (1862). — K. BRUNNER: Mh. Chem. 15, 770 (1894).

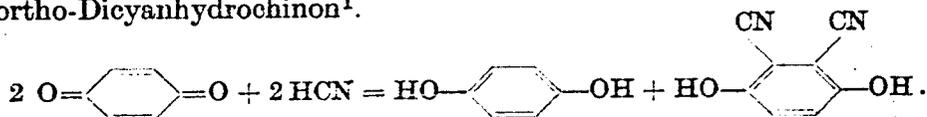
<sup>8</sup> R. WACHE: J. prakt. Chem. (2) 39, 260 (1889). — L. CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1024 (1898). — O. DIELS, A. PILLOW: Ebenda 41, 1893 (1908).

tionsweise und Formulierung zutreffen (es entsteht auch aus Benzoylchlorid mit wasserfreier Blausäure in Pyridin).

## D. Anlagerungen an Chinone.

### 1. Anlagerung von Blausäure.

Die Blausäure wird vom Benzochinon nicht an die Carbonylgruppen angelagert, sondern an die Kohlenstoffatome einer C=C-Doppelbindung. Es bildet sich ortho-Dicyanhydrochinon<sup>1</sup>.



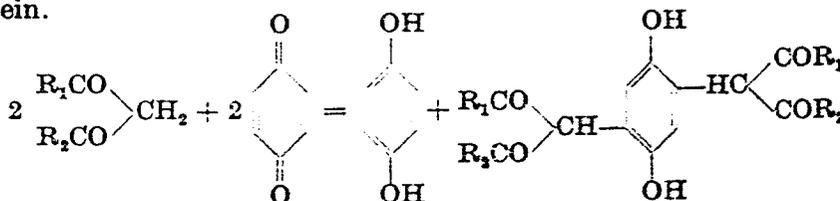
Das in der ersten Additionsstufe gebildete Cyanhydrochinon wird also durch unverändertes Chinon erneut zum Chinon oxydiert und kann dann ein zweites Mol Blausäure addieren.

Beim Phenanthrenchinon tritt dagegen Cyanhydrinbildung ein<sup>2</sup>.

Eine Katalyse dürfte vorliegen, da fertige Blausäure nicht angelagert wird<sup>3</sup>, sie vielmehr in der Reaktionslösung aus Kaliumcyanid und Schwefelsäure entwickelt werden muß.

### 2. Anlagerung von Enolate bildenden Körpern.

Verbindungen, wie Acetylaceton<sup>4</sup>, Acetessigester<sup>5</sup>, Malonester<sup>6</sup>, Acetylmesitylen<sup>7</sup>, die Enolate bilden können, lagern sich in alkalischem Milieu an Chinone an. Im Gegensatz zur Reaktion mit Blausäure addiert hier jede C=C-Doppelbindung des Benzochinons nur einmal. Die beiden Substituenten nehmen para-Stellung ein.



Naphthochinon und dreifach substituiertes Benzochinon addieren nur einmal. In vielen Fällen sind die Additionsprodukte nicht faßbar, weil unter den Reaktionsbedingungen gleich weitere Kondensationen unter Ringbildungen eintreten<sup>8</sup>.

<sup>1</sup> J. THIELE, J. MEISENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 675 (1900). — Ferner J. THIELE, J. MEISENHEIMER, GÜNTHER: Liebigs Ann. Chem. 349, 45 (1906). — B. HELFERICH: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 156 (1921). — B. HELFERICH, BODENBENDER: Ebenda 56, 1113 (1923).

<sup>2</sup> JAPP, MILLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2417 (1883).

<sup>3</sup> S. LEVY, G. SCHULTZ: Liebigs Ann. Chem. 210, 143 (1881); Ber. dtsh. chem. Ges. 15, Ref. 372 (1882).

<sup>4</sup> M. V. JONESCU: Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1094 (1927).

<sup>5</sup> L. I. SMITH, C. W. MACMULLEN: J. Amer. chem. Soc. 58, 629 (1936).

<sup>6</sup> L. I. SMITH, C. W. MACMULLEN: J. Amer. chem. Soc. 58, 629 (1936). — Ferner mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinon: LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2906 (1898); 32, 264, 916 (1899); 33, 566 (1900). — MICHEL: Ebenda 33, 2402 (1900). — HIRSCH: Ebenda 33, 2412 (1900). — Anlagerung an Tetramethyl-benzochinon und Deutung derselben: L. I. SMITH, J. W. HORNER jr.: J. Amer. chem. Soc. 60, 676 (1938).

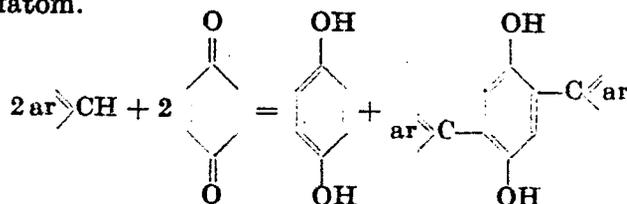
<sup>7</sup> L. I. SMITH, W. W. PRICHARD: J. org. Chemistry 4, 342 (1939).

<sup>8</sup> Die von W. KESTING [Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1422 (1929); J. prakt. Chem. 188, 215 (1933)] beschriebenen blauen, als Nachweisreaktionen geeigneten Färbungen, die Benzochinone und Naphthochinone (nicht aber Anthrachinon, Anthradichinon, Phenanthrenchinon) mit den obengenannten Körpern, ferner mit Malonitril, Cyan-

Katalysatoren sind Alkalimetalle und Alkoholate<sup>1</sup>, Pyridin<sup>2</sup> oder Grignard-Verbindungen (Bildung von Brom-Magnesium-Enolat)<sup>3</sup>.

### 3. Anlagerung von aromatischen >C—H-Gruppen<sup>4</sup>.

Wie bei den Enolaten findet auch bei der Anlagerung von Benzol<sup>5</sup>, ein- und mehrwertigen<sup>7</sup> Phenolen, Phenoläthern<sup>8</sup>, Methylbenzolen<sup>9</sup> und Methylphenolen<sup>10</sup> an Benzochinon zweimalige Anlagerung statt, wobei die Substituenten in para-Stellung zueinander eintreten und das als erste Stufe gebildete Monoaryl-Hydrochinon also durch das ursprüngliche Chinon dehydriert werden muß, um ein zweites Mal anlagern zu können. Welche Oxydationsstufe am Schluß erhalten wird: Hydrochinon, Chinhydron oder Chinon hängt von den Reaktionsbedingungen und den Komponenten ab. Phenol und Toluol reagieren mit dem para-Wasserstoffatom.



Naphthochinon<sup>11</sup> lagert auch hier nur ein Mol an.

Als Katalysatoren werden Aluminiumchlorid (wasserfrei<sup>12</sup>), 10proz. Schwefelsäure<sup>13</sup> oder geringe Zusätze von verdünnter Schwefelsäure zur Eisessiglösung<sup>14</sup> verwendet. Namentlich bei mehrwertigen Phenolen geht die Reaktion so glatt, daß die letztgenannten milden Katalysatoren genügen. Methylgruppen in ortho-Stellung zur addierten C—H-Gruppe erschweren die Reaktion, nicht dagegen Hydroxylgruppen.

## E. Anlagerungen an Kohlenoxyd und seine Derivate.

Da die Additionen der alkaliorganischen Verbindungen (siehe Vorbemerkung) hier nicht besprochen werden sollen, die Aldehyd- und Ketonsynthesen mit Aluminiumchlorid bei den FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen von HOPFF (siehe

essigester, Benzoylessigester, Cyanacetamid, Benzoylacetone, Benzoylcyanid (nur bei Naphthochinon) in schwach alkalischem Medium geben, sind nach den Formulierungen des Autors nicht unter die obigen Anlagerungsverbindungen einzureihen, sondern vielleicht Vorstufen derselben. <sup>1</sup> Siehe Anm. 5 und 6, S. 391.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 4, S. 391. <sup>3</sup> Siehe Anm. 7, S. 391.

<sup>4</sup> Die Reaktion wurde zuerst von S. BLUMENFELD und P. FRIEDLAENDER veröffentlicht [Ber. dtsch. chem. Ges. 80, 1464, 2563 (1897)], aber erst von R. PUMMERER richtig gedeutet [ebenda 55, 3105 (1922)].

<sup>5</sup> R. PUMMERER, E. PRELL: Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3105 (1922). — P. R. SHILDNECK, R. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. 53, 2373 (1931).

<sup>6</sup> PUMMERER, ADAMS: J. Amer. chem. Soc. 53, 2373 (1931).

<sup>7</sup> R. PUMMERER, G. HUPPMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1442 (1927) (Resorcin und Pyrogallol).

<sup>8</sup> R. PUMMERER, H. FIEDLER: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1439 (1927) (Phenetol). — SHILDNECK, ADAMS: a. a. O. (Phenyl-n-butyläther).

<sup>9</sup> PUMMERER, PRELL: a. a. O. (Toluol). — E. BROWNING, R. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. 52, 4098 (1930) (m-Xylol). — SHILDNECK, ADAMS: a. a. O. S. 343 (Mesitylen).

<sup>10</sup> PUMMERER, M. DALLY, S. REISSINGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 793 (1933) (o-, p-, m-Kresol). — G. HUPPMANN: Süddtsch. Apotheker-Ztg. 71, 302 (1931) (p-Kresolmethyläther).

<sup>11</sup> PUMMERER, HUPPMANN: a. a. O. (Resorcin, Pyrogallol, α-Naphthol).

<sup>12</sup> Siehe Anm. 5—10.

<sup>13</sup> Siehe Anm. 7.

<sup>14</sup> Siehe Anm. 4 und 11.

S. 479) behandelt werden, bleiben hier als katalytisch bewirkte Anlagerung an Kohlenoxyd<sup>1</sup> nur 6 Reaktionen zu erwähnen.

1. Die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden.

Ferner die neuerdings in der Technik ausgearbeiteten und durchgeführten

3 Verfahren der Darstellung aliphatischer Carbonsäuren:

2. aus Kohlenoxyd und den um ein C-Atom ärmeren Alkoholen  
 $R \cdot CH_2OH + CO = R \cdot CH_2 \cdot COOH$ ,

3. aus Kohlenoxyd, Wasser und den um ein C-Atom ärmeren Olefinen  
 $R \cdot CH=CH_2 + H_2O + CO = R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ,

4. die Anlagerung von Kohlenoxyd an Kaliumcarbonat zu Oxalat  
 $K_2CO_3 + CO = C_2O_4K_2$ . Endlich

5. die Anlagerung von Kohlenoxyd an Kalium-phenyl-essigester zum Kaliumenolat des Phenyl-formyl-essigesters  
 $C_6H_5 \cdot CH : C(OK)OC_2H_5 + CO = C_6H_5 \cdot C(:HC \cdot OK) \cdot COOC_2H_5$  und

6. die Anlagerung von aromatischen  $\text{>C-H}$ -Gruppen an Knallsäure zur Arylaldoximen:  
 $ar \text{>C} \cdot H + C : NOH = ar \text{>C} \cdot CH : N \cdot OH$ .

Katalytisch beschleunigte Anlagerungen an Isonitrile scheinen nicht bekannt zu sein.

### 1. Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an Kohlenoxyd.

Fein verteiltes Nickel auf fein verteiltem Eisen oder Nickelcarbonat bewirkt bei 12—50 at und 150—300° die Bildung von Acetaldehyd aus Methan und Kohlenoxyd<sup>2</sup>. Ferner können sich aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe unter Aldehyd- und Ketonbildung mit Kohlenoxyd vereinigen, wenn man unter Druck (z. B. 70°, 120 at) Aluminiumchlorid einwirken läßt<sup>3</sup>, im Endeffekt also eine Anlagerung unter Trennung einer H—C- bzw. C—C-Bindung.

### 2. Anlagerung von Alkoholen an Kohlenoxyd und

### 3. Anlagerung von Olefinen (+ H<sub>2</sub>O) an Kohlenoxyd.

Da es sich um technische, wegen der hohen Drucke nur in wenigen Hochschullaboratorien durchführbare Verfahren handelt, sei bezüglich der Einzelheiten und der Literatur vor 1938 auf die zusammenfassende Darstellung von F. KRCZL: Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse, S. 534 bis 541 (1938) verwiesen<sup>4</sup>.

Statt der Alkohole können auch Äther verwendet werden. Selbstverständlich verestert sich ein Teil der gebildeten Säuren mit den Alkoholen bzw. Olefinen, weshalb auch beim 2. Prozeß Wasser zugesetzt wird, was überdies unter Umständen die Lebensdauer des Katalysators verlängert. Man arbeitet mit Temperaturen von 200—500° und Drucken von 25—900 at. Die Katalysatoren werden fast stets auf Trägern niedergeschlagen, besonders auf Aktivkohle, dann Tonerdegel, Kieselsäuregel, Fullererde, Koks oder Graphit, von denen die zwei ersten schon

<sup>1</sup> Die bekannte Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkalialkoholate zu Carbonsäuresalzen [GEUTHER, FROELICH: Liebigs Ann. Chem. 202, 288 (1880). — LOOSS: Ebenda 202, 321 (1890)] ist wohl nicht als katalytisch beschleunigt zu bezeichnen.

<sup>2</sup> H. DREYFUS: E. P. 226248, F. P. 581908, Chem. Zbl. 1927 I, 2685.

<sup>3</sup> H. HOFF: DRP. 512718, 520154, Chem. Zbl. 1931 I, 1007, 3060. — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1989700, E. P. 445300, ebenda 1935 II, 3581; 1936 II, 867.

<sup>4</sup> Es handelt sich in der Hauptsache um Patente der Firma E. I. du Pont de Nemours & Co. Als Forscher sind genannt: R. L. BROWN, G. B. CARPENTER, J. C. CARLIN u. N. W. KRASSE, H. DREYFUS, H. DREYFUS u. W. BADER, A. T. LARSON, A. D. SINGH u. N. W. KRASSE, W. E. VAIL, I. C. WOODHOUSE.

für sich katalytisch die Reaktion beschleunigen. Die Katalysatoren sind hauptsächlich saurer Art. Phosphorsäure, Bor-, Arsen-, Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Uransäure, komplexe Silicosäuren wie Silicowolframsäure usw., Halogenwasserstoffsäuren, Oxyde von Calcium, Thorium, Zirkon, Titan in Phosphorsäure, Halogenide und Sulfate von Zink, Cadmium, Magnesium, Mangan in den Säuren, Oxyde der 4., 5. und 6. Gruppe des Periodischen Systems, Salze des Kupfers und Quecksilbers zur komplexen Kohlenoxydbindung, dann aber auch flüchtige Halogenide wie Ammonchlorid, Methyl-, Äthylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloramin. Bei den Olefinen kann man auch direkt Chlor anwenden, ferner basische Katalysatoren wie Calciumcarbonat oder carbonsaure Salze (z. B. Natriumacetat), die mit den entstehenden Säuren Salze bilden können. Neuerdings ist auch die Verwendung von Borhalogeniden, insbesondere Bortrifluorid, patentiert<sup>1</sup>. Genaueres über die Reaktionen beim Durchleiten von Alkoholdampf (bzw. Olefinen), Wasserdampf und Kohlenoxyd durch Phosphorsäure, die etwas Kupferphosphat enthält, bei 200 at und 200—250° ist aus den Arbeiten von D. V. N. HARDY<sup>2</sup> zu entnehmen. Der Autor hält die primäre Umwandlung der Alkohole in Olefine für gewiß, ja er auch verzweigte Säuren findet und glaubt, die intermediäre Bildung von Alkylphosphaten annehmen zu dürfen.

#### 4. Anlagerung von Kaliumcarbonat an Kohlenoxyd.

Die Anlagerung von Kohlenoxyd an Kaliumcarbonat ergab bei etwa 250 at, 470° und 2stündiger Einwirkung unter Zusatz von 2,5% Tierkohle als Katalysator rund 28% Oxalatgehalt im eingesetzten Salz. Für die Umwandlung von Soda wären viel höhere Drucke notwendig, da die Reaktionswärme kleiner ist<sup>3</sup>.

#### 5. Anlagerung von Kalium-phenylessigester an Kohlenoxyd.

Aus Phenylessigester in Form seines Kaliumenolates<sup>4</sup> erhielt man durch Einleiten von Kohlenoxyd in die ätherische Suspension Phenyl-formyl-essigester in geringer Menge<sup>5</sup>.

#### 6. Anlagerung von aromatischen >C—H-Bindungen an Knallsäure.

Für die Anlagerung von Benzol an Knallquecksilber diente Aluminiumoxychlorid,  $Al_2OCl_4$ , erhalten durch Mischung von wasserfreiem und krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid, verdünnt mit Aluminiumhydroxyd als bester Katalysator<sup>6</sup>. Nebenher geht aber stets Nitrilbildung, weshalb nur die genaue Einhaltung der gegebenen Vorschriften zum Ziel führt. Bei Benzolhomologen geht die Reaktion zwar leichter, läßt aber die schwer zu trennenden o- und p-Derivate nebeneinander entstehen. Günstiger liegt es bei den Phenolen. Wenn zwei m-ständige Hydroxyle vorhanden sind, wie bei Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, erhält man die Aldexime schon mittels Salzsäure ohne Aluminiumchlorid.

<sup>1</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 478246, Chem. Zbl. 1938 I, 3110; E. P. 483577, ebenda 1938 II, 950; F. P. 818040, ebenda 1938 II, 3608.

<sup>2</sup> J. chem. Soc. [London] 1934, 1335; 1936, 358, 362, 364.

<sup>3</sup> C. MATIGNON, C. FAUREHOLT: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 179, 271 (1924).

<sup>4</sup> Hergestellt durch Einwirkung des Esters auf Kaliumpulver in Äther, wobei schon die Wasserstoffentwicklung nur etwa 65% der berechneten beträgt, also sehr unrein.

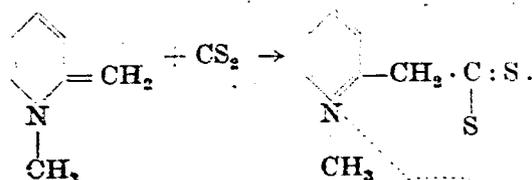
<sup>5</sup> H. SCHEIBLER, O. SCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1189 (1925).

<sup>6</sup> R. SCHOLL und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3492 (1899); 36, 10, 322 (1903).

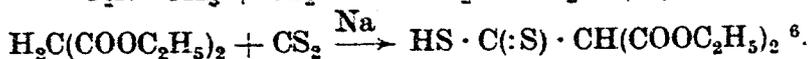
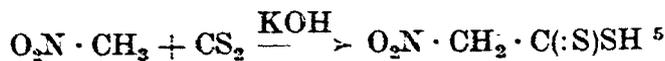
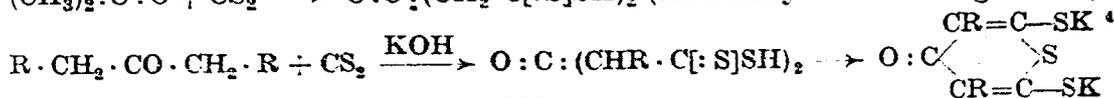
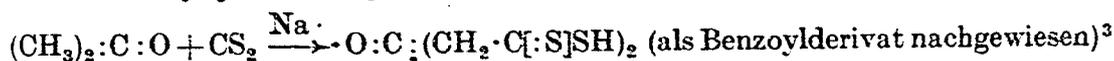
## F. Anlagerungen an die S=C-Doppelbindung.

Die Additionen von Organo-Metall-Verbindungen an Schwefelkohlenstoff sollen hier nicht behandelt werden (siehe Vorbemerkung).

*Pyridinmethide*<sup>1</sup> lagern ohne Katalysator Schwefelkohlenstoff an zu wahrscheinlich betainartigen Körpern.



Möglicherweise handelt es sich hier um Autokatalyse. Denn durch Basen wird auch Wasserstoff von aliphatischen H—C-Bindungen zur Anlagerung aktiviert, wenn die Methyl- oder Methylengruppe durch die Nachbarschaft eines Carbonyls oder der Nitrogruppe reaktionsfähig ist. Als Katalysatoren sind Natriummetall und Kaliumhydroxyd angewandt worden.



Auch die aromatische >C—H-Gruppe läßt sich an Schwefelkohlenstoff anlagern. Da Aluminiumchlorid als Katalysator dient, muß aber die entstehende Dithiosäure vor weiterer Veränderung durch Veresterung einigermaßen geschützt werden. So erhält man aus Benzol, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff Dithiobenzoesäureester (rund 13% d. Th.)<sup>7</sup>, aus Phenetol und Schwefelkohlenstoff oder aus Phenol, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff das p-Oxyderivat desselben<sup>7</sup> (55% d. Th. Rohausbeute). Die Naphtholäther dürften sich analog verhalten<sup>8</sup>.

## G. Anlagerungen an die N=C-Doppelbindung.

Die zu solchen Anlagerungen befähigten Körper sind

1. Blausäure,
2. Verbindungen mit aktiver Methyl-, Methylen- oder Methingruppe,
3. aromatische >C—H-Gruppen.

<sup>1</sup> W. SCHNEIDER, K. GAERTNER, A. JORDAN: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 522 (1924).

<sup>2</sup> C. KELBER: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1252 (1910) (vom Autor unter Vorbehalt tautomer mit 2 SH-Gruppen formuliert).

<sup>3</sup> E. WERTHEIM: J. Amer. chem. Soc. 53, 4037 (1931).

<sup>4</sup> H. APITSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1599 (1904); 38, 2888 (1905); 41, 4028, 4039, 4047 (1908) [der Autor nimmt als erste Stufe unwahrscheinlicherweise nicht Anlagerung, sondern Kondensation an und formuliert dementsprechend O:C(RC:C:S)]<sub>2</sub>.

<sup>5</sup> E. FREUND: Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 542 (1919).

<sup>6</sup> A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) 35, 453 (1887).

<sup>7</sup> H. JÖRG: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1466 (1927).

<sup>8</sup> Als Nebenreaktion beobachtet, nach Anm. 5 aber wohl falsch als Naphtholäthersäure formuliert, von R. O. DESAI, M. A. WALI: J. Univ. Bombay 5, 73 (1936); Chem. Zbl. 1938 I, 66.

Als Träger der N=C-Doppelbindung kommen in Betracht:

- a) Imine  $R_1R_2C:NH$ ,
- b) Oxime  $R_1R_2C:N \cdot OH$ ,
- c) SCHIFFSCHE Basen (Azomethine)  $R_1 \cdot HC:N \cdot R_2$  oder ähnliche Verbindungen,
- d) Isocyanate  $R \cdot N:C:O$ ,
- e) Senföle  $R \cdot N:C:S$ .

Die Anlagerung findet immer so statt, daß sich der Wasserstoff der gelösten H—C-Bindung an den Stickstoff der N=C-Doppelbindung begibt und der Kohlenstoff sich an den Kohlenstoff bindet. Bei den Vierringbildungen durch Addition zweier N=C-Doppelbindungsträger scheinen keine Fälle von Katalyse bekannt zu sein.

### 1. Anlagerung von Blausäure.

1a) Möglicherweise ist die Anlagerung von Blausäure an das Imin des Camphers<sup>1</sup> (ferner an Fenchimin und Menthimin) nach



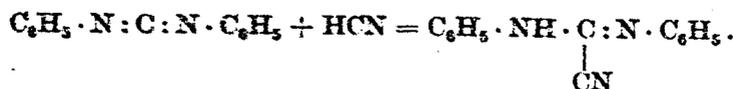
an einen bestimmten schwach sauren Bereich gebunden.

1b) Bei der Anlagerung von Blausäure an Acetoxim<sup>2</sup> (erste Stufe der Porphyrindinsynthese)



scheint ein Zusatz von Pyridin als Katalysator nach eigenen Beobachtungen günstigen Einfluß auf die Höhe und Regelmäßigkeit der Ausbeute zu haben.

1c) Carbodiphenylimid lagert Blausäure in Benzol<sup>3</sup> langsamer an als Kaliumcyanid in wässriger alkoholischer Lösung<sup>4</sup>



Ob das nur Einfluß des Lösungsmittels oder Katalyse durch OH' oder CN' ist, ist nicht untersucht (siehe 1d). Bei Benzalanilin geht die Anlagerung glatt ohne Katalysatoren.

1d) Spuren alkalisch wirkender Reagenzien<sup>5</sup> (Soda, Natriumacetat, Kaliumcyanid, Pyridin, Chinolin) rufen (bei Verdünnung mit Benzol) die Anlagerung von Blausäure an Phenylisocyanat hervor.  $C_6H_5 \cdot N:C:O + HCN = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CN$ . Ohne alkalischen Katalysator findet die Anlagerung nicht statt. Die Verdünnung mit Benzol ist notwendig, um andersartige Kondensation zu verhüten.

Diese Reagenzien sind jedoch für die Anlagerung von Blausäure an Methylisocyanat nicht zu benutzen. Das Methylamino-formyl-cyanid  $CH_3NH \cdot CO \cdot CN$  erhält man durch Zutropfen von Triäthylphosphin<sup>6</sup> zur ätherischen Lösung von wasserfreier Blausäure und Methylisocyanat.

Über die Fälle 1e, 2a und 2b scheinen keine Beobachtungen vorzuliegen.

<sup>1</sup> J. HOUBEN, E. PFANKUCH: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 586 (1927).

<sup>2</sup> R. KUHN: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1535 (1935). — O. PILÓTY: Ebenda 84, 1879, 2364 (1901); 36, 1283 (1903).

<sup>3</sup> LAUBENHEIMER: Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2157 (1880).

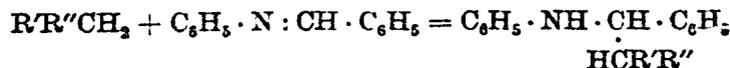
<sup>4</sup> Geigy & Co.: DRP. 115189, Chem. Zbl. 1900 II, 1140.

<sup>5</sup> W. DIECKMANN, H. KÄMMERER: Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2977 (1905); 40, 3737 (1907).

<sup>6</sup> K. H. SLOTTA, R. TSCHESCHE: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1021 (1927).

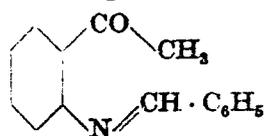
## 2. Anlagerung von Verbindungen mit aktiver Methyl-, Methylen- oder Methingruppe.

2c) Die Anlagerung von Verbindungen mit aktiven Methylgruppen usw. wie Acetessigester, Malonester, Cyanessigester, Benzoylessigester, Malonamid, Cyanacetamid, Acetondicarbonsäureester, Nitromethan, ferner  $\beta$ -Diketonen, aliphatischen Methylketonen, Acetophenon und Benzylketonen an Aldiminbasen wie Benzalanilin nach

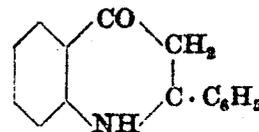


geht so leicht vonstatten, daß sich des öfteren ein Katalysatorzusatz erübrigt<sup>1</sup>. Wenn jedoch das Reaktionsprodukt in verschiedenen desmotropen Formen erhältlich ist, muß man zur Synthese der einen Form häufig kleine Mengen basischer Katalysatoren wie Piperidin oder Natriumalkoholat zusetzen<sup>2</sup>. Oftmals bleibt ein solcher Katalysatorzusatz fast bedeutungslos<sup>3</sup>. In anderen Fällen führt er dagegen zu weit über das Ziel der einfachen Anlagerung hinausführenden Kondensationen<sup>4</sup>.

Zur Anlagerung von Malonester an Carbodiphenylimid  $C_6H_5 \cdot N : C : N \cdot C_6H_5$  wurde etwas Natriumäthylat zugesetzt<sup>5</sup>, wobei jedoch nur eine der N=C-Doppelbindungen addiert. Ebenso ließ sich die Cyclisierung von Benzal-o-acetylanilin

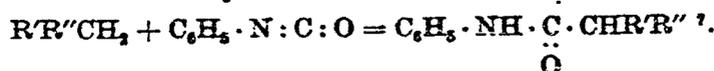


zu  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxotetrahydrochinolin



durch Destillation mit etwas Alkali erreichen<sup>6</sup>.

2d) Auch Phenylisocyanat und andere Ester der Cyansäure lagern die unter 2c in der Anzählung bis zu den  $\beta$ -Diketonen genannten Verbindungen unter Einwirkung alkalischer Katalysatoren leicht an.



Man kann die Alkalienolate in Äther oder Benzol zur Einwirkung bringen oder unter Zusatz von Alkali, von dem oft Spuren genügen, arbeiten. Bei alkylsubstituierten Acetessigestern oder Benzoylessigestern geht die Reaktion jedoch nicht. Nitromethan kann außer mit einem auch mit zwei Wasserstoffatomen reagieren, also Nitromalonsäure-dianilid bilden<sup>7</sup>. In manchen Fällen geben Eno-

<sup>1</sup> Schrifttum bis 1919 siehe z. B. Benzalanilin im BEILSTEIN. — C. LAZZARESCI: Gazz. chim. ital. 67, 371 (1937).

<sup>2</sup> F. E. FRANCIS: Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 937 (1903) (Acetessigester, Benzalanilin, Piperidin). — SCHIFF: Ebenda 31, 608 (1898) (Benzoylessigester, Benzalanilin, Na-Äthylat).

<sup>3</sup> F. E. FRANCIS, M. TAYLOR: J. chem. Soc. [London] 85, 999 (1904) (Methylacetessigester, Benzalanilin, Piperidin oder Na-Äthylat). — CHE. MAYER: Bull. Soc. chim. France (3) 83, 500 (1905) (Acetondicarbonsäureester, beide  $CH_2$ -Gruppen an Benzalanilin, Piperidin in Benzol). — F. E. FRANCIS: J. chem. Soc. [London] 75, 867 (1899); 77, 1195 (1900) (Benzylphenylketon, Benzalanilin, Piperidin oder Na-Äthylat).

<sup>4</sup> R. S. MORELLI, A. E. BELLARS: J. chem. Soc. [London] 83, 1296 (1903) (Acetessigester, Benzalanilin, Na-Äthylat). — CHE. MAYER: Bull. Soc. chim. France (3) 83, 499 (1905) (Acetondicarbonsäureester, Benzalanilin, Piperidin in Alkohol).

<sup>5</sup> W. TRAUBE, A. EYME: Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3177 (1899).

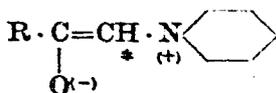
<sup>6</sup> C. MANNICZ, M. DANNEHL: Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 1899 (1938).

<sup>7</sup> Schrifttum bis 1919 siehe BEILSTEIN z. B. unter Phenylisocyanat, Naphthylisocyanat usw.

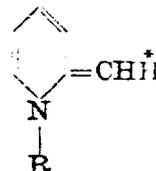
<sup>8</sup> A. MICHAEL: Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 40 (1905). — W. STEINKOPF, H. M. DAEGE: Ebenda 44, 499 (1911).

late aber auch Carbanilsäureester, indem sie sich wie Alkohole mit der Hydroxylgruppe anlagern.

Als autokatalytisch bewirkt wird man vielleicht die Addition von Enolbetainen<sup>1</sup>

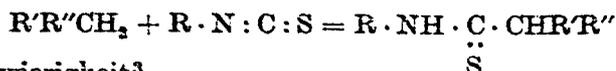


und von N-Alkyl- (methylen-dihydro-pyridinen) und Chinidinen<sup>2</sup>



an Cyansäureester betrachten dürfen.

2e) Die Anlagerung der Alkaliolenate der unter 2d genannten oder ähnlichen Verbindungen an beispielsweise Phenyl- oder  $\beta$ -Naphthyl-isothiocyanat nach



macht keine Schwierigkeit<sup>3</sup>.

### 3. Anlagerung von aromatischen $\text{>C-H}$ -Gruppen.

Fälle, die unter 3a oder b gehören, scheinen nicht beobachtet zu sein.

3c) Aus Benzalanilin, Anilin und salzsaurem Anilin erhält man bei gewöhnlicher Temperatur [p-Amino-diphenylmethyl]phenylamin



indem sich in der üblichen Weise die p-CH-Gruppe des Anilins an die N=C-Doppelbindung anlagert<sup>4</sup>.

3d) Die Anlagerung von Benzol oder Naphthalin an Cyansäure, deren Reaktion in der Isoform hier wohl anzunehmen ist, gibt die Möglichkeit, Säureamide herzustellen.  $\text{H} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{O}) \cdot \text{NH}_2$ . Als Katalysator dient Aluminiumchlorid und Salzsäure, da die Salze der Cyansäure (z. B. Kaliumcyanat) angewendet werden<sup>5</sup>. Aluminiumchlorid ermöglicht ebenso die Anlagerung an Cyansäureester. Beispielsweise gibt Benzol und Phenylisocyanat Benzanilid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>6</sup>.

3e) In 3d) genau analoger Weise lassen sich mit Aluminiumchlorid aromatische reaktionsfähige  $\text{>C-H}$ -Gruppen an Senföle anlagern<sup>7</sup>, mehrwertige Phenole auch lediglich durch Chlorwasserstoff<sup>8</sup>.

<sup>1</sup> F. KRÖHNKE, H. KÜBLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 538 (1937).

<sup>2</sup> W. SCHNEIDER, K. GAERTNER, JORDAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 522 (1924).

<sup>3</sup> D. E. WORRALL: J. Amer. chem. Soc. 39, 697 (1917) (Na-Phenylacetylen, p-Toluylsenfö); 40, 418, 422 (1918) (Natracetessigester, Phenyl- und  $\beta$ -Naphthylisothiocyanat); 59, 1486 (1937) (Na-Phenylacetylen, Methyl- oder Allyl-isothiocyanat). — A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) 35, 450, 451 (1887) (Phenylsenfö, Malonester, Na-Äthylat in Alkohol). — S. RUHEMANN: J. chem. Soc. [London] 93, 626 (1908) (Na-Cyanessigester, Na-Malonester, Phenylsenfö). — W. SCHLENK, H. HILLEMANN, I. RODLOFF: Liebigs Ann. Chem. 487, 139 (1931) (Diphenyllessigesterenolat, Diphenylacetaldehydenolat, Phenylsenfö).

<sup>4</sup> Höchster Farbwerke: DRP. 106497, Chem. Zbl. 1900 I, 740. — Die Addition des  $\alpha$ -Naphthols mit der  $\beta$ -Stellung geht in wenig Benzol schon ohne Katalysator: BERTI: Gazz. chim. ital. 1930 II, 305; 1931 II, 193.

<sup>5</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 584142, Friedländer 20, 493.

<sup>6</sup> R. LEUCKERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 873 (1885); J. prakt. Chem. (2) 41, 306, 309, 310 (1890) (Phenylisocyanat und Benzol, Toluol, o-, p-, m-Xylol, Naphthalin, Diphenyl).

<sup>7</sup> K. TUST, L. GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3528 (1892) (Anisol, Phenylsenfö). — F. MAYER, A. MOMBOUR: Ebenda 62, 1921 (1929) (Phenylsenfö, Phenol, Resorcin,  $\alpha$ -Naphthol in 2- und 4-Stellung).

<sup>8</sup> P. KARRER, E. WEISS: Helv. chim. Acta 12, 554 (1929).

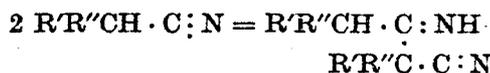
## H. Anlagerungen an die N≡C-Dreifachbindung.

### 1. Dimerisation der Blausäure.

Frühere Angaben des Schrifttums, die Dimerisation der Blausäure führe zum Iminoformylcyanid, N:C·CH:NH, sind irrtümlich. Es entsteht Iminoformyl-carbylamin, C:N·CH:NH (bzw. seine Derivate), also keine neue C—C-Bindung<sup>1</sup>.

### 2. Anlagerung aktivierter Methylen- oder Methingruppen.

#### a) Dimerisation von Nitrilen. Nach



entstehen durch Addition der aktivierten  $\alpha$ -Methylen- oder Methingruppe Imine von  $\beta$ -Ketosäurenitrilen. Die Reaktion wird durch metallisches Natrium oder Natriumamid in weniger als äquivalenter Menge in Äther bewerkstelligt<sup>2</sup> oder mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung<sup>3</sup> (siehe jedoch auch die möglicherweise einmal mit Vorteil anzuwendenden Katalysatoren unter 2c).

b) Die gleiche Reaktion der Anlagerung an die N:C-Dreifachbindung von seiten einer aktivierten H·C-Bindung läßt sich aber auch zwischen verschiedenen Molekülarten durchführen (z. B. Benzylcyanid<sup>3</sup> bzw.  $\alpha$ -Substitutionsprodukte<sup>4</sup> desselben und Cyanessigester; Malonester und Dicyan<sup>5</sup>), wobei in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat gearbeitet wurde. Unter Umständen stellt die Anlagerung nur die erste Stufe weiterer Kondensation dar, wenn noch andere reaktionsfähige Gruppen im Molekül sind<sup>5</sup>. Die Anlagerung ist eine Gleichgewichtsreaktion<sup>6</sup>.

c) Dieselbe Anlagerung, innermolekular bei aliphatischen Dinitrilen angewandt, führte K. ZIEGLER<sup>7</sup> zu auch technisch wichtigen Synthesen vielgliedriger Ringketone, die aus den zunächst entstehenden Iminonitrilen leicht zu erhalten sind. Bei diesen Synthesen war die Ausarbeitung des ZIEGLERschen Verfahrens, in aus theoretischen Überlegungen zu fordernder größtmöglicher Verdünnung zu arbeiten, Voraussetzung.

Alkali-alkyl-aryl-amide wie z. B. Natriummethylanilin dienen als Hilfsstoffe der Darstellungen. Erfordernis für ihre Wirksamkeit ist, daß die entsprechenden Amide ungefähr gleiche Wasserstoffbeweglichkeit haben wie die Nitrile am  $\alpha$ -C-Atom, damit sich im Gleichgewicht die Monoalkali-Dinitrile bilden können, bei denen die Anlagerung eintritt. In den Patenten wird der Kreis der benützten Katalysatoren erweitert auf die allgemeine Formel  $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \text{N} \cdot \frac{Me}{m}$ , wobei R' und R'' Alkyl, Aralkyl, Aryl oder einen alicyclischen Rest, Me ein Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetall und m dessen Wertigkeit bedeuten. Genannt wird z. B. Brom-Magnesium-diäthylamid.

<sup>1</sup> J. HOUBEN: J. prakt. Chem., N. F. 105, 13 (1922). — L. E. HENKEL und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] 1930, 1834; 1935, 674.

<sup>2</sup> E. v. MEYER: J. prakt. Chem. 88, 336 (1888); 89, 188 (1889); 52, 81 (1895). — R. HOLTZWART: J. prakt. Chem. 89, 230 (1889). — R. WACHE: Ebenda 89, 245 (1889).

<sup>3</sup> E. F. J. ATKINSON, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 89, 1906 (1906).

<sup>4</sup> H. W. THOMPSON: J. chem. Soc. [London] 1932, 1230.

<sup>5</sup> W. TRAUBE: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 191, 2946 (1898); 35, 4123 (1902). —

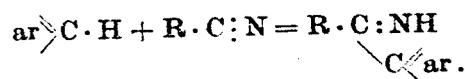
W. TRAUBE, HOEPNER: Liebigs Ann. Chem. 382, 118, 123 (1904).

<sup>6</sup> E. H. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 125, 1319 (1924).

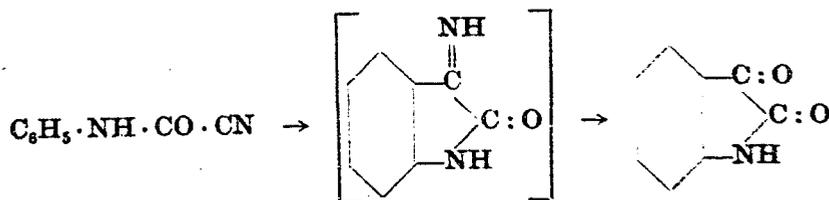
<sup>7</sup> K. ZIEGLER und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933); 512, 164 (1934); 518, 43 (1934); Ber. dtsh. chem. Ges., Teil A 67, 149 (1934). — Schering-Kahlbaum AG. (Erfinder K. ZIEGLER): DRP. 591269, Chem. Zbl. 1934 II, 1214; DRP. 620904, ebenda 1936 II, 703; DRP. 652862, ebenda 1938 I, 3275.

3. Anlagerung der aromatischen  $\text{>C—H}$ -Gruppe.

In der durch Aluminiumchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS oder durch Zinkchlorid herbeigeführten Reaktion zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern oder Heterocyclen einerseits — Blausäure, Dicyan, aliphatischen oder aromatischen Nitrilen oder Rhodaniden andererseits oder verwandten intramolekularen Reaktionen liegt, soweit sich die Aldimino- oder Ketimidstufe fassen läßt, formal eine Anlagerung der aromatischen  $\text{>C—H}$ -Gruppe an die  $\text{N:C}$ -Dreifachbindung vor.

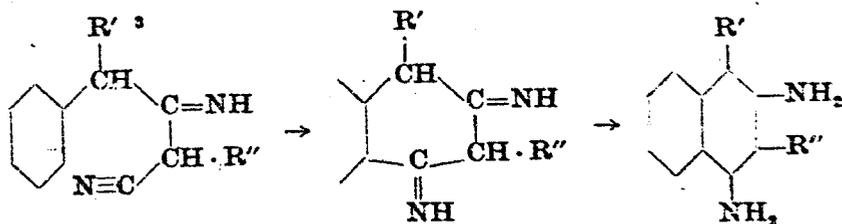


Diese Reaktion ist z. B. auch als erste Stufe der mit Aluminiumchlorid durchgeführten Isatinsynthese aus Cyanformaniliden anzunehmen<sup>1</sup>.



Den Endprodukten entsprechend sind diese Reaktionen im Beitrag HOPFF (siehe S. 488) behandelt. Ferner sei auf die die Literatur vollständig enthaltende Monographie „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“ von G. KRÄNZLEIN, 3. Aufl. bearbeitet von P. KRÄNZLEIN, 1939 hingewiesen.

Hier zu erwähnen bleibt jedoch noch, daß bei der Synthese von Diaminonaphthalinen innermolekulare Ringschlüsse auch durch konzentrierte Schwefelsäure bekannt sind, die Anlagerungen von aromatischen H—C-Gruppen an die  $\text{N:C}$ -Dreifachbindung darstellen<sup>2</sup>.



## J. Anlagerung an die Enden eines aufgespaltenen Ringkohlenwasserstoffes.

Die Reaktion von Kohlenoxyd und Cyclohexan fiel unter E, ist aber nicht dort, sondern von HOPFF (siehe S. 479) bei den FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen behandelt.

Es sind bisher nur Anlagerungen von aromatischen  $\text{>C—H}$ -Gruppen an die Enden von aufgespaltenen Cycloparaffinen bekannt geworden, also Alkylierungen

<sup>1</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 541924, Chem. Zbl. 1932 II, 778.

<sup>2</sup> E. F. J. ATKINSON, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 89, 1906 (1906). — H. W. THOMPSON: Ebenda 1932, 1830.

<sup>3</sup> Erhalten aus zwei gleichen oder ungleichen Nitrilen mit Na-äthylat, siehe H. 2, S. 399.

von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Daß die Reaktionen in diesem Sinne verlaufen, nicht etwa über eine Isomerisierung zu Olefinen, geht daraus hervor, daß die n-Alkyl-aromaten entstehen (z. B. Cyclopropan + Benzol → n-Propylbenzole), während die Alkylierung mit Olefinen Iso-alkyl-aromaten ergibt (siehe A I 3, 350).

Als Katalysatoren dienen Aluminiumchlorid<sup>1</sup>, Zirkonchlorid<sup>1</sup> und Fluorwasserstoff<sup>2</sup>. Je nach den Bedingungen kann die Alkylierung verschieden weit getrieben werden, beim Benzol bis zur Hexasubstitution. Selbstverständlich entstehen immer Gemische benachbarter Alkylierungsstufen.

Bei den untersuchten Anlagerungen von Cyclopropan, Cyclobutanen und Cyclopentan an Benzol mittels Aluminiumchlorid<sup>1</sup> oder Zirkonchlorid reagierte das erste schon bei 0°, das dritte erst bei 150°, einer Temperatur, die schon zu Komplikationen führte. Methylcyclobutan gab hauptsächlich Isoamylbenzol. Ferner wurde 2-Methylnaphthalin propyliert.

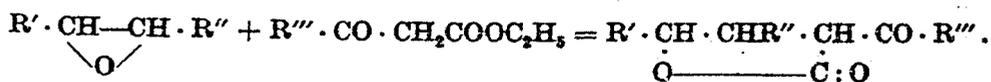
Fluorwasserstoff wurde als Katalysator zur Alkylierung von Benzol mittels Cyclopropan verwendet<sup>2</sup>. Man erhielt 42% Mono-, 20% Di- und 3% Tri-propylbenzol.

## K. Anlagerungen unter Lösung einer O—C-Bindung.

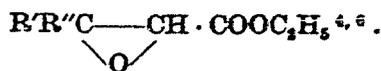
Die Bildungen von C—C-Bindungen unter Spaltung von O—C-Bindungen, die auf Umlagerungsreaktionen beruhen, wie sie z. B. bei Enoläthern, Phenoläthern, Benzilsäure, der Salicylsäuresynthese, der FRIESSchen Verschiebung vorkommen, sind nicht Gegenstand dieses Abschnitts. Sie sind im Kapitel Umlagerungen (siehe I. Bandhälfte, S. 192) behandelt.

### 1. Anlagerung an Alkylenoxyde und Äther.

Körper mit aktiver Methylengruppe wie Malonester<sup>3-6</sup>, Acetessigester<sup>5, 6</sup>, Cyanessigester<sup>4, 6</sup>, Acetondicarbonsäureester<sup>4</sup>, Benzoylessigester<sup>4</sup>, β-Diketone<sup>6</sup> können in alkoholischer Lösung durch Na-Äthylat, also wohl in Form ihrer Na-Enolate, an den Äthylenoxydring unter Ringaufspaltung angelagert werden. Falls ein Ester benutzt wird, kondensiert sich die Carbäthoxylgruppe unter den Reaktionsbedingungen gleichzeitig mit der entstandenen Hydroxylgruppe unter Bildung des γ-Lactons.



Als Träger des Äthylenoxydringes wurde dieses selbst angewendet<sup>3</sup>, ferner Epichlorhydrin<sup>3, 4</sup>, Cyclohexenoxyd<sup>5</sup>, Methylcyclohexenoxyd<sup>5</sup> und verschiedene Glycidsäureester



<sup>1</sup> A. V. GROSSE, V. N. IPATIEFF: J. org. Chemistry 2, 447 (1937). — Universal Products Co.: F. P. 830037, Chem. Zbl. 1938 II, 3609.

<sup>2</sup> J. H. SIMONS, S. ARCHER, E. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. 60, 2955 (1938).

<sup>3</sup> W. TRAUBE, E. LEHMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 82, 720 (1899); 84, 1971 (1901).

<sup>4</sup> A. HALLER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 182, 1459 (1901). — A. HALLER, G. BLANC: Ebenda 142, 1471 (1906).

<sup>5</sup> A. KÖTZ, W. HOFFMANN: J. prakt. Chem. (2) 110, 105 (1925).

<sup>6</sup> G. W. TSCHELINZEW, J. D. OSSETRONA: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 7 (69), 2373 (1937); Chem. Zbl. 1938 II, 845.

Durch Aluminiumchlorid kann man aber auch die Anlagerung von aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen bewirken. So erhielt man n-Heptylalkohol aus Äthylenoxyd und n-Pentan,  $\beta$ -Cyclohexyläthanol aus Cyclohexan und Äthylenoxyd<sup>1</sup>.

Auch die aromatische  $\text{>C} \cdot \text{H}$ -Gruppe läßt sich mittels Aluminiumchlorid an den Äthylenoxydring addieren. Das künstliche Rosenöl, der  $\beta$ -Phenyläthylalkohol, wird so aus Benzol und Äthylenoxyd gewonnen<sup>2</sup>.

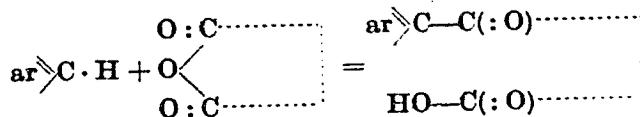
Endlich gehört die Spaltung einer Ätherbindung durch die Einwirkung von Säurechloriden und Zink<sup>3</sup> hierher, die z. B. bei Acetylchlorid und Dioxan im Endeffekt unter Anlagerung des Acetylchlorids als Cl- und  $\text{CH}_3\text{CO}$ - an die Bruchstücke des Dioxans  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  und  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  zu Dichloräthylen und Glykoldiacetat führt.

## 2. Anlagerung an Lactone.

Die von WISLICENUS und anderen beobachtete Anlagerung von Kaliumcyanid an  $\gamma$ -Lactone in der Hitze wird man kaum als katalytisch bedingt betrachten dürfen<sup>4</sup>.

## 3. Anlagerung an Säureanhydride 2-basischer Säuren.

Hierhin sind an und für sich alle mit Aluminiumchlorid nach FRIEDEL und CRAFTS oder mit anderen Kondensationsmitteln ausgeführten Synthesen von Ketosäuren zu rechnen, bei denen Dicarbonsäureanhydride benützt werden.



Was im Beitrag von HOPFF (siehe S. 470) über diese Ketonsynthesen mit beliebigen Säureanhydriden bezüglich des Reaktionsverlaufes, der Möglichkeit der Verwendung anderer Katalysatoren wie Berylliumchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorpenoxyd, Metaphosphorsäure gesagt ist, ist auch für diesen speziellen Fall der Kondensation von Dicarbonsäuren zu berücksichtigen und soll hier nicht wiederholt werden. Auch was die Kombinationsmöglichkeiten der verschiedenen hier interessierenden Anhydride von Dicarbonsäuren wie der Phthalsäure, Naphthalsäure, Diphensäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen usw. (z. B. Synthesen von Anthrachinonderivaten, von krebserregenden Substanzen usw.) betrifft, werde dort nachgelesen. Noch vollständiger ist der Stoff in G. KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl. bearbeitet von P. KRÄNZLEIN, 1939 behandelt.

Hinzuweisen ist dagegen noch darauf, daß das von H. MEERWEIN<sup>5</sup> benützte Kondensationsmittel Bortrifluorid, das einerseits oft mit Vorteil Aluminiumchlorid bei den Ketonsynthesen aus Carbonsäureanhydriden und aromatischen  $\text{>C} \cdot \text{H}$ -Gruppen zu ersetzen vermag, andererseits darüber hinaus zur Synthese

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 594968, Friedlaender 20, 182.

<sup>2</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 594968, Friedlaender 20, 182. — Givaudan-Delawanna Inc.: Amer. P. 2013710, Chem. Zbl. 1936 I, 2440. — Calco Chemical Co.: Amer. P. 2125490, ebenda 1939 I, 797.

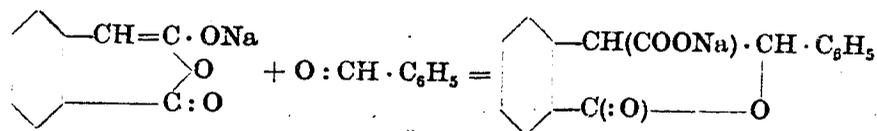
<sup>3</sup> G. A. VARVOGLIS: Praktika Akad. Athenon 18, 42 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 1395 (der tatsächliche Reaktionsweg ist ungeklärt); Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2391 (1937).

<sup>4</sup> WISLICENUS: Liebigs Ann. Chem. 233, 113 (1886). — BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3) 20, 335 (1903); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 124, 89 (1897). — BLANC: Bull. Soc. chim. France (3) 33, 886, 904 (1905); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 188, 579 (1904); 141, 203 (1905).

<sup>5</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 411 (1933); J. prakt. Chem. (2) 141, 156 (1934).

von 1,3-Diketonen aus Methylketonen und Säureanhydriden diene, zweifellos auch bei analogen Kondensationen mit Dicarbonsäureanhydriden zu verwenden sein wird, was noch nicht geschehen zu sein scheint.

Als interessanter Sonderfall ist endlich noch die Kondensation von Homophthalsäure-anhydrid und Benzaldehyd<sup>1</sup> zum Lacton der  $\alpha$ -Oxybenzyl-homophthalsäure zu erwähnen, die mittels Triphenylmethyl-Natrium über das Natriumenolat des Homophthalsäureanhydrids führt.



<sup>1</sup> EUG. MÜLLER: Liebigs Ann. Chem. 491, 251 (1931). — EUG. MÜLLER, H. GAWLICK, W. KREUTZMANN: Ebenda 515, 97 (1935) (auch Nitrobenzaldehyd, o-Methoxy- und p-Dimethylaminobenzaldehyd).