

ORGANISCHE CHEMIE IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEGEBEN VON

HELLMUT BREDERECK UND EUGEN MÜLLER

---

4

---

CHEMIE DER  
BETA-DICARBONYL-  
VERBINDUNGEN

VON

HANS HENECKA

DR. PHIL. NAT.

MIT 10 ABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
SPRINGER-VERLAG

1950

ISBN-13: 978-3-642-94570-0 e-ISBN-13: 978-3-642-94569-4

DOI: 10.1007/978-3-642-94569-4

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.  
COPYRIGHT 1950 BY SPRINGER-VERLAG O. H. G. BERLIN,

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1950  
GÖTTINGEN AND HEIDELBERG.

## Vorwort.

Mit vorliegendem Werk wird erstmalig der Versuch unternommen, die gesamte Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen einheitlich und zusammenfassend darzustellen. Seit nahezu 25 Jahren in der pharmazeutischen Industrie als Synthetiker im chemisch-wissenschaftlichen Laboratorium tätig, hegte ich seit langem den Wunsch nach einer systematischen Darstellung dieser Körperklasse, deren eingehende Kenntnis ein unentbehrliches Rüstzeug des Synthetikers darstellt. Den Grundstock des Werkes bildeten zunächst Ausarbeitungen über die Ergebnisse eigener Untersuchungen auf dem Gebiet der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, die dann systematisch zu einem Gesamtüberblick ergänzt wurden.

Bei der Abfassung des Werkes wurde vornehmlich darauf Bedacht genommen, die vielfältigen Reaktionen der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen zu entwickeln und verständlich zu machen aus den besonderen Verhältnissen heraus, die sich durch die 1,3-Stellung der Carbonylgruppen ergeben; es wurde daher stets versucht, zu deuten, *warum* eine Reaktion in der beschriebenen Weise abläuft, und nicht nur Eintritt und Ablauf einer Reaktion lediglich registriert. Ein solches tieferes Eindringen in den Mechanismus chemischen Reaktionsgeschehens ist aber erst möglich geworden durch Behandlung der Probleme nach den Lehren der *moderneren Elektronentheorie*, insbesondere der Lehre von der *Mesomerie*. Ich bin mir wohl bewußt, daß manche, besonders ältere Fachgenossen dieser modernen Betrachtungsweise mehr oder weniger skeptisch gegenüberstehen; wer es aber unternimmt, das vorliegende Werk zwar kritisch, aber vorurteilsfrei zu studieren, wird bald zur Erkenntnis kommen, daß WHELAND nicht unrecht hat, wenn er die Aufstellung und Entwicklung des Begriffs der Mesomerie als einen der bedeutendsten Fortschritte der organischen Chemie der letzten 25 Jahre bezeichnet. So stellt das vorliegende Werk einen Beitrag dar zu einer modernen Gesamtschau chemischen Tatsachenmaterials, die B. EISTERT in seiner nunmehr schon klassischen Monographie „Tautomerie und Mesomerie“ angeregt hatte. Viele der gegebenen elektronischen Deutungen von Reaktionsabläufen sind neu; es ist daher verständlich, daß manche dieser Vorstellungen noch recht problematisch und lediglich als Vorschlag einer Deutung und als Anregung zur Diskussion zu werten sind.

Bei der Niederschrift und der Abfassung des vorliegenden Werkes konnte ich mich der Mithilfe und steten Förderung einer Reihe hervorragender Fachgenossen erfreuen. Mein tiefster Dank gebührt hier vor allem Herrn Professor Dr. FRITZ ARNDT für viele fruchtbare Diskussionen, Änderungs- und Verbesserungsvorschläge, die ihren Niederschlag in dieser Arbeit gefunden haben. Dabei bin ich mir stets bewußt gewesen, daß es ohne die grundlegenden Ergebnisse der Forschungen F. ARNDT'S

überhaupt nicht möglich gewesen wäre, eine Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen in der vorliegenden Form zu schreiben. Zu gleichem herzlichen Dank bin ich auch Herrn Professor Dr. BERND EISTERT verpflichtet, der mir stets ratend und helfend beistand, und dessen Formulierungen chemischen Geschehens bei der Abfassung dieses Werkes ebenso richtungweisend waren, wie die Forschungsergebnisse F. ARNDTS. Besonderen Dank schulde ich weiterhin den Herausgebern der Sammlung „Organische Chemie in Einzeldarstellungen“, insbesondere Herrn Professor Dr. EUGEN MÜLLER, für seine große Mühe beim Lesen der Manuskripts und der Korrekturen und seine stetige Hilfe und Förderung meiner Arbeit. Für sehr wertvolle Ratschläge bei der Abfassung des Manuskripts bin ich schließlich Herrn Professor Dr. WALTER HÜCKEL zu Dank verpflichtet.

Beim Lesen der Umbruchkorrekturen durfte ich mich der Mitarbeit meines Kollegen, Herrn Dr. HEINZ WICHMANN, erfreuen, dem auch an dieser Stelle hierfür herzlich gedankt sei. Für die schnelle und saubere Drucklegung bin ich dem Springer-Verlag besonders verpflichtet, insbesondere für das stete bereitwillige Eingehen auf meine oft komplizierten Korrekturwünsche.

Der Direktion der Farbenfabriken Bayer danke ich schließlich für die gern gegebene Erlaubnis zur Drucklegung des vorliegenden Werkes; dabei bin ich mir weiterhin wohl bewußt, daß es mir ohne die großzügige Organisation der wissenschaftlichen Forschung der Farbenfabriken Bayer nicht möglich gewesen wäre, die zur Abfassung dieses Werkes nötigen Kenntnisse zu erwerben.

Elberfeld, im Mai 1950.

HANS HENECKA

## Inhaltsverzeichnis.

I. Konstitution — Keto-Enol-Desmotropie. . . . .	1
1. Konstitution . . . . .	1
2. Theorie der Keto-Enol-Umlagerung . . . . .	7
3. Enolisierungstendenz und Acidität. . . . .	24
II. Alkylierung und Acylierung . . . . .	29
III. Halogenierung . . . . .	41
IV. Synthese der $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen . . . . .	54
1. Ältere Hypothesen . . . . .	54
2. Moderne elektronentheoretische Deutung . . . . .	58
3. Energetische Verhältnisse der Claisen-Kondensation . . . . .	67
4. Nebenreaktionen der Claisen-Kondensation . . . . .	69
5. Weitere Synthesen von $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen . . . . .	73
a) Metallorganische Synthesen . . . . .	74
b) Synthesen mit Triphenylmethyl-Natrium . . . . .	81
c) Ketonbildung aus Carbonsäuren . . . . .	82
d) Diketen . . . . .	88
e) Synthesen mit Hilfe von Komplexbildnern . . . . .	95
f) Synthesen mit Hilfe von Diazoessigester . . . . .	102
g) Synthesen durch Decarbonylierung von $\beta$ -Carbonyl-Oxaloestern . . . . .	103
h) Synthesen über $\beta$ -Carbonyl-Nitrile als Zwischenprodukte . . . . .	106
i) Synthese der Acetondicarbonsäure . . . . .	108
k) Synthese von $\alpha$ -phenylierten Oxymethylenketonen durch Umlagerung von $\alpha$ -Acylglycidäthern . . . . .	109
V. Die Eisenchlorid-Reaktion . . . . .	110
1. Das Wesen der Eisenchlorid-Reaktion . . . . .	110
2. Konstitutionsabhängigkeit der Eisenchlorid-Reaktion . . . . .	113
3. Cis-trans-Isomerie der Enole . . . . .	122
VI. Acetessigester- und Malonestersynthesen . . . . .	129
1. Spaltungsreaktionen der $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen . . . . .	129
2. Variationsmöglichkeiten der Claisen-Kondensation . . . . .	141
3. Variationsmöglichkeiten der $\alpha$ -Substitution von $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen . . . . .	167
VII. Reaktionen des Carbonyls . . . . .	189
1. Ketimid-Enamin-Verbindungen . . . . .	189
a) Darstellung und Konstitution . . . . .	189
b) Alkylierung und Acylierung . . . . .	197
2. Acetale . . . . .	199
3. Thio-Verbindungen . . . . .	204
4. Cyanhydrine . . . . .	205
5. Reduktion . . . . .	206
6. Kondensations-Reaktionen der Carbonylgruppe . . . . .	208

VIII. Reaktionen des Methylens . . . . .	209
1. Aldol-Kondensation . . . . .	209
2. Alkoxy-methylen-Verbindungen . . . . .	221
3. Isonitroso-Verbindungen . . . . .	225
4. $\alpha$ -Amino-Verbindungen . . . . .	229
5. $\alpha$ -Diazo-Verbindungen . . . . .	233
6. Azoderivate . . . . .	236
IX. MICHAELSche Addition . . . . .	241
1. Reine Addition . . . . .	241
2. Addition mit nachträglicher Umlagerung . . . . .	256
3. Kondensierende Addition . . . . .	259
a) Cyclohexenone und Cyclohexanolone . . . . .	259
b) Dihydroresorcine . . . . .	275
c) Dihydropyridine . . . . .	280
d) Pyridine . . . . .	287
e) Piperidine . . . . .	297
X. Selbstkondensationen . . . . .	301
1. Dehydracetsäure und Isodehydracetsäure . . . . .	301
2. CONRAD-LIMPACHSche Reaktion . . . . .	307
3. COMBESSche Synthese . . . . .	310
4. KNORRSche Synthese . . . . .	311
5. Selbstkondensation des $\gamma$ -Phenylacetessigesters . . . . .	311
6. Selbstkondensation von $\alpha$ -Carbonyl-Oxaloestern . . . . .	313
7. Selbstkondensationen über aktive Grenzformeln von Enolen oder Enaminen . . . . .	315
8. Selbstkondensation des Malonesters und des Acetondicarbonesters . . . . .	321
9. Cyclobutan-Derivate . . . . .	325
a) Durch innermolekulare Kondensation . . . . .	325
b) Durch zwischenmolekulare Michael-Addition . . . . .	326
10. Selbstkondensation durch zwischenmolekulare Aldolkondensation . . . . .	327
11. Selbstkondensation des Cyanessigsäurechlorids . . . . .	329
12. Selbstkondensation der $\alpha$ -Amino- $\beta$ -Dicarbonylverbindungen . . . . .	329
XI. Cyclisierende Kondensation . . . . .	330
1. Pyrazole und Pyrazolone . . . . .	331
a) Pyrazole . . . . .	331
b) 5-Pyrazolone . . . . .	334
c) 3-Pyrazolone . . . . .	351
d) Sonstige Synthesen von Pyrazolen, ausgehend von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen . . . . .	354
2. Isoxazole und Isoxazolone . . . . .	358
3. Pyrimidine und Pyrimidone . . . . .	366
a) Synthesen mit Hilfe von Amidinen, Harnstoffen usw. . . . .	366
b) Kyanalkine . . . . .	376
4. Pyrrole . . . . .	377
5. Sonstige N-haltige Heterocyclen . . . . .	379
a) Triazole, ausgehend von Diazoanhydriden . . . . .	379
b) Triazole, ausgehend von Aryl- oder Alkylaziden . . . . .	381
c) Thiodiazole . . . . .	384
6. Cumarine; Benzopyryliumsalze . . . . .	385
a) Cumarine . . . . .	385
b) Benzo-pyrylium-salze . . . . .	388
7. Chromone . . . . .	390
Sachverzeichnis . . . . .	396