

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 β -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 β -Dicarbonylverbindungen, die dann systematisch zu einem Gesamtüberblick ergänzt wurden.

Bei der Abfassung des Werkes wurde vornehmlich darauf Bedacht genommen, die vielfältigen Reaktionen der β -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 β -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 β -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 β -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 β -Carbonyl-Oxaloestern	103
h) Synthesen über β -Carbonyl-Nitrile als Zwischenprodukte	106
i) Synthese der Acetondicarbonsäure	108
k) Synthese von α -phenylierten Oxymethylenketonen durch Umlagerung von α -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 β -Dicarbonyl-Verbindungen	129
2. Variationsmöglichkeiten der Claisen-Kondensation	141
3. Variationsmöglichkeiten der α -Substitution von β -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. α -Amino-Verbindungen	229
5. α -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 Isohydracetsäure	301
2. CONRAD-LIMPACHSCHE Reaktion	307
3. COMBESSSCHE Synthese	310
4. KNORRSCHES Synthese	311
5. Selbstkondensation des γ -Phenylacetessigesters	311
6. Selbstkondensation von α -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 α -Amino- β -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 β -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