Michael: Antwort auf eine Bemerk. v. L. Claisen. 113

strom, 29,5 Ccm. CO bei $t=22^{\circ}$ und $B=753,2$ CO=0,0329 Grm. und C=0,0141 Grm. Hieraus berechnen sich auf 0,4251 Grm. bezogen: 3,31%.

Zur Bestimmung der frei werdenden Kohlensäure wurden 0,2556 Grm. Substanz mit Wasser im geschlossenen Rohr erhitzt, und das gespannte Gas in einen vorher gewogenen Liebig'schen Kaliapparat geleitet, wobei durch Auskochen des Rohres und Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes durch dasselbe gehörige Genauigkeit angestrebt wurde. Die obige Substanzmenge lieferte 0,0700 Grm. CO₂, entsprechend 0,0191 Grm. oder 7,5% Kohlenstoff; das Gewicht von 3 Chloratomen in C₅H₉Cl₃O₃ entspricht 7,47%, das von einem Chloratom 2,49%.

Wie schon oben angedeutet, konnte die Bildung weiterer Produkte bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorameisensäureäther nicht nachgewiesen werden. Ob der Process mehr oder weniger weit fortgeschritten war, immer sammelten sich die Flüssigkeitsmassen bei fortgesetztem Fractioniren bei den jenen drei Verbindungen entsprechenden Siedegraden an; ich kann demnach aus meiner Untersuchung das negative Ergebniss ziehen, dass chlorameisensaurer Chlor- oder Dichlormethyläther beim Chloriren von Chlorameisensäureäther nicht entstehen, ein Ergebniss, zu dessen nochmaliger Bestätigung ich bei der Darstellung grösserer Partien der vorher beschriebenen Körper noch Gelegenheit zu finden hoffe.

Jena, im Juni 1887.

Antwort auf eine Bemerkung von L. Claisen;

von

Arthur Michael.

Die in Heft 8 (dies. Journ. S. 413) abgedruckte Bemerkung von L. Claisen zu meiner Mittheilung¹⁾ „über die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren“ scheint mir einer weiteren Erklärung zu bedürfen. Ich habe allerdings den, wie es scheint, wenig bekannten Versuch von Claisen übersehen; der Grund liegt darin, dass Claisen den Versuch in einer längeren Arbeit über einen anderen Gegenstand veröffentlicht hat.²⁾

Ich glaube, mich aber dagegen verwahren zu sollen, dass ich die Allgemeinheit der Claisen'schen Reaction nachgewiesen habe, da ich die von mir aufgefundene Reaction

¹⁾ Dies Journ. [2] 35, 349.

²⁾ Ann. Chem. 218, 158.

für davon verschieden, sowie neu halte. Wie wenig die von Claisen gemachte Annahme der Allgemeinheit seiner Synthese berechtigt ist, kann ich aus eigener Erfahrung nachweisen. Ehe ich mit seiner Untersuchung bekannt war, habe ich mit Herrn von Schweinitz versucht, die Addition von Zimmtsäureäther zu Acetessig- und Malonsäureäthern zu bewirken, und, trotzdem wir auch ganz ähnliche Versuche, wie Claisen, angestellt haben, sogar das Erhitzen Tage lang fortsetzten, gelang uns dies auf keine Weise.¹⁾

Auch meine Bemerkung, dass zur Zeit der Anstellung des Versuches die Annahme ohne Analogie war, es finde bei der Einwirkung von α -Bromakryläther auf eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureäther zuerst eine Addition statt, hat seine Richtigkeit. Denn die Addition von zwei Körpern durch andauerndes Erhitzen auf hohe Temperatur ist meines Erachtens verschieden von der mit grosser Heftigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter alkoholischer Lösung stattfindenden Reaction. Die wahre Sachlage ist nach meinem Dafürhalten folgende: Claisen hat die Synthese einer Verbindung durch Erhitzen von Malonsäureäther mit einem zweibasischen ungesättigten Aether beobachtet, und ich habe durch den Nachweis, dass ungesättigte Aether bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Leichtigkeit sich mit Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther vereinigen, eine Reaction von grosser Allgemeinheit aufgefunden.²⁾

College Hill, Mass. den 14. Mai 1887.

¹⁾ Wahrscheinlich liegt der Grund davon, dass Malonsäureäther sich mit Aethylidenmalonsäureäther, aber nicht mit Zimmtsäureäther vereinigt, darin, dass im ersten Falle ein ungesättigtes Kohlenstoffatom mit zwei COOC_2H_5 verbunden ist, und ihm deshalb ein ausgeprägter negativer Charakter zukommt, als einem Kohlenstoffatom, welches nur mit einer solchen Gruppe in Verbindung steht. Vielleicht lässt sich nachweisen, dass die Claisen'sche Synthese allgemein bei solchen Aethern gültig ist, die ein ungesättigtes, zweifach mit COOC_2H_5 verbundenes Kohlenstoffatom enthalten.

²⁾ Um diese Angelegenheit zu erledigen, bemerkt die Redaction, dass nach ihrem Dafürhalten Claisen's Reaction in ihrem Wesen der von Michael gleich ist, nämlich in der Vereinigung von Malonsäureäther mit dem Aether einer ungesättigten Säure besteht. Die Art, wie sich diese Vereinigung vollzieht, ist von Hrn. Claisen klar erkannt und bündig ausgesprochen worden (Ann. Chem. 218, 161). Hrn. Michael kommt das Verdienst zu, diese Reaction durch Anwendung der Natriumverbindungen des Malon- und Acetessigäthers ausnehmend praktisch gestaltet und wesentlich verallgemeinert zu haben.

E. v. Meyer.