

enthielt also α -Chlor-zimmtsäureester, dessen Menge durch eine Chlorbestimmung zu ca. 25 pCt. ermittelt wurde. Somit hatte bei der Reaction zwischen Benzaldehyd und Chloressigester in ziemlichem Betrage auch die folgende Condensation stattgefunden:



109 L. Claisen:

Ueber den Verlauf der Natracetessigester-Synthese.

(Eingegangen am 30. Januar 1905.)

Für die Estercondensation, d. h. für die unter Alkoholaustritt statthabende Einwirkung eines Säureesters $\text{R}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ auf die einem Säureester oder Keton angehörenden Gruppen, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$, und $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$, können nach den früheren und den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen die folgenden Mittel benutzt werden: 1. alkoholisches Natriumäthylat¹⁾, 2. alkoholfreies Natriumäthylat, 3. metallisches Natrium, 4. Natriumamid. Die Agentien sind hier nach dem Grade ihrer Wirkung geordnet, sodass 1. das am schwächsten und 4. das am stärksten wirkende Agens darstellt.

Alkoholisches Natriumäthylat ist nur in wenigen Fällen (bei einigen Oxalester- und Ameisenester-Condensationen) anwendbar. Die schwieriger erfolgende Umwandlung des Essigesters in Natracetessigester wird von ihm nicht oder doch nur in ganz minimalem Betrage zu Wege gebracht. Gerade an dieser letzteren Reaction — dem klassischen Prototyp der Estercondensationen — kann die zunehmende Stärke der drei anderen Agentien gut verfolgt werden. Mit dem trocknen Aethylat²⁾ tritt die Bildung des Natracetessigesters erst bei ziemlich hoher Temperatur und unter Druck ein; sie verläuft auch nicht vollständig, reichlich zwei Drittel des angewandten Aethylats bleiben unverändert. Mit metallischem Natrium beginnt die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur und vollendet sich im offenen Kolben bei Wasserbadwärme; abgesehen von kleinen Nebenreactionen (Reductionen durch den freiwerdenden Wasserstoff) erfolgt sie vollständig, d. h. auf angewandte 2 Atome Natrium wird annähernd 1 Molekül Natracetessigester erzeugt. Mit Natriumamid endlich findet

¹⁾ Darunter ist hier und im Folgenden die alkoholische Lösung des Aethylats zu verstehen, nicht etwa das krystallisirte alkoholhaltige Aethylat $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{ONa} + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$.

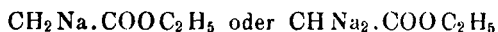
²⁾ Vergl. die Versuche von Geuther, Zeitschr. f. Chem. 11, 652 [1868], und die neueren von Friessner, Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 528 [1902].

nach dem Versuch von Freund und Speyer¹⁾ die Umsetzung schon in der Kälte statt.

Auf diese Verhältnisse näher einzugehen, bin ich aus mehreren Gründen veranlasst. Erstens um eine irrige Meinung zu beseitigen, die hinsichtlich der Art, wie man solche Estercondensationen am besten ausführt, Platz gegriffen hat. Zweitens um einen Angriff abzuwehren, der von Michael²⁾ gegen meine Theorie der Natracetessigesterbildung gerichtet worden ist. Drittens um gegenüber der nicht recht zutreffenden Darstellung dieser Theorie in den meisten Lehrbüchern einmal deutlich hervorzuheben, was denn eigentlich den Kern und das Wesen meiner Ansicht bildet und was ihren Unterschied von der früheren Anschauung ausmacht. In Erörterung dessen muss auch auf die Begründung der Theorie nochmals eingegangen werden, da sich nur an der Hand der Gründe das sicher Bewiesene und Wesentliche von dem Nebensächlichen und zur Zeit noch Unbewiesenen scheiden lässt.

Vorher aber sei die Streitfrage präcisirt, die zu diesen Ausführungen den Anlass gegeben hat. Nach meiner Ansicht wird der Natracetessigester bei der üblichen Synthese mittels Natrium nicht durch das Metall an sich, sondern durch das zuvor entstehende Natriumäthylat erzeugt. Demnach sollte man denken, dass bei der Behandlung des Essigesters mit fertigem Aethylat der Körper weit leichter und reichlicher entstehen müsste. Wie schon erwähnt, ist das gerade Gegentheil der Fall. Den Wenigsten scheint dieser Widerspruch aufgefallen zu sein; ziemlich allgemein hat man unter Adoption der Theorie das befolgt, was sie fordert oder doch zu fordern scheint, d. h. man hat bei den Estercondensationen das Natriumäthylat vor dem Natrium bevorzugt. Fast $\frac{9}{10}$ der in den letzten anderthalb Decennien beschriebenen Estersynthesen sind mit dem Aethylat ausgeführt. Nur Michael³⁾ hat auf den vorliegenden Widerspruch hingewiesen und den Einwand, der sich daraus gegen meine Theorie ergibt, so schwerwiegend gefunden, dass er die Aufgabe der Letzteren verlangt. Ehe ich aber auf seine Ausführungen eingehe, soll die Theorie selbst noch einmal kurz entwickelt und begründet werden.

Die ältere Anschauung hatte bekanntlich eine directe Einwirkung des Natriums auf den Essigester und die Zwischenbildung von am Kohlenstoff natrirten Essigestern

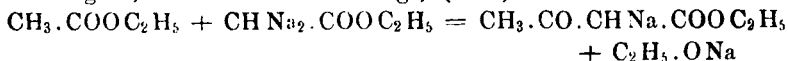


¹⁾ Diese Berichte 35, 2321 [1902].

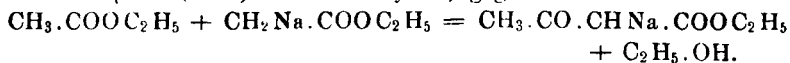
²⁾ Diese Berichte 33, 3731 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 3731 [1900].

angenommen. Auf dieser Grundlage basirt die (in Strukturformeln übertragene) Kolbe'sche Gleichung¹⁾ (1867):



und die später (1885) von v. Baeyer²⁾ gegebene:



Dieser älteren Auffassung stellte ich 1887 und 1888 die folgende³⁾ gegenüber: 1. die Bildung des Natracetessigesters wird nicht durch das Natrium selbst, sondern durch zuvor entstandenes Natriumäthylat vermittelt; 2. als Zwischenproduct ist nicht ein C-Natrium-, sondern ein O-Natrium-Derivat des Essigesters zu denken.

Beweise für Satz 1:

a) Alkoholfreier Essigester wird von Natrium in der Kälte gar nicht, in der Wärme äusserst langsam angegriffen; mit alkoholhaltigem Essigester beginnt die Einwirkung sofort (Ladenburg)⁴⁾. Ebenso indifferent verhält sich reiner Bernsteinsäureester; erst auf Zusatz von etwas Alkohol setzt die Reaction und dann sehr stürmisch ein (Duisberg)⁵⁾.

b) Bei der Synthese des Natracetessigesters kann das Natrium in der That durch Natriumäthylat ersetzt werden (Geuther)⁶⁾. In

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 10, 637 [1867].

²⁾ Diese Berichte 18, 3460 [1885].

³⁾ Erste Mittheilungen hierüber in diesen Berichten: Claisen und Lowman, 20, 651 [1887] und 21, 1154 [1888]; Beyer und Claisen, 20, 2178 [1887]; Brönne und Claisen, 21, 1132 [1888]. Eine zusammenfassende Besprechung wurde später Ann. d. Chem. 297, 92 [1897] gegeben.

Die Theorie wird gewöhnlich als Claisen-Lowman'sche bezeichnet, weil ich sie zuerst in einer zusammen mit Hrn. O. Lowman publicirten Abhandlung mittheilte. Sie ist indessen schon früher aus den Beobachtungen entstanden, welche ich in Roscoe's Laboratorium über die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Benzaldehyd und auf Benzoëster gemacht hatte (vergl. diese Berichte 20, 646 [1887]). Von Manchester nach München übersiedelt, fand ich meinen dortigen Laboratoriumsnachbarn Hrn. Lowman mit einer Arbeit über den Benzoylessigester beschäftigt, den er sich nach der einzigen damals bekannten Methode, aus Phenylpropionsäureester mit Schwefelsäure, darzustellen hatte. Da ihm das nicht recht gelingen wollte, schlug ich ihm vor, es gemäss der Ansicht, die ich mir über die Natracetessigestersynthese gebildet hatte, mit der successiven Einwirkung von Natriumäthylat und Essigester auf Benzoëster zu probiren. Der Versuch glückte, und so kam Hr. Lowman zu seinem Benzoylessigester und ich zu der gewünschten experimentellen Bestätigung meiner Theorie.

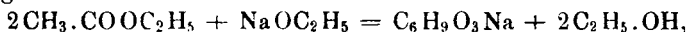
⁴⁾ Diese Berichte 3, 305 [1870].

⁵⁾ Diese Berichte 16, 133 [1883].

⁶⁾ loc. cit.

Uebereinstimmung mit der Theorie, nicht entgegen derselben (Näheres vergl. unten), findet die Synthese dabei langsamer und unvollständiger als mit Natrium statt. Bersteinsäureester wird durch Natriumäthylat in Natrium-Succinylobernsteinsäureester verwandelt (Volhard)¹⁾. Einige andere Condensationen (Oxalester + Aceton, Ameisensäureester + Acetophenon) können schon mittels ganz verdünnten alkoholischen Natriumäthylats vollzogen werden (Claisen)²⁾.

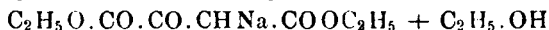
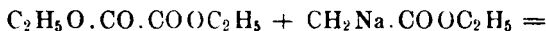
c) Sehr gut stimmt mit der Annahme der vorherigen Umwandlung des Natriums in Aethylat auch das Aeussere des Processes überein. Zuerst kann aus der von vornherein vorhandenen oder durch irgend eine Nebenzersetzung³⁾ gebildeten kleinen Alkoholmenge nur ein kleines Quantum Aethylat entstehen. Indem dieses sich mit dem Essigester umsetzt:



wird doppelt soviel Alkohol, als ursprünglich vorhanden war, gebildet, sodass sich, nach erneuter Umwandlung desselben in Aethylat, die Reaction nun in dem verdoppelten Betrage abspielen kann. Alsdann in dem 4-fachen, 8-fachen, 16-fachen Betrage u. s. f. In Uebereinstimmung hiermit sieht man die Reaction träge beginnen und nach und nach immer lebhafter werden. Bei directem Angriff des Natriums auf den Ester sollte sie gerade im Anfang am heftigsten sein.

Satz 2 (Zwischenbildung eines *O*-Natrium-, nicht eines *C*-Natrium-Derivats) wird durch das Folgende genügend sicher begründet:

a) Während zwischen Essigester und trockenem, heissem Natriumäthylat die Bildung von $\text{CH}_2\text{Na}.\text{COOC}_2\text{H}_5$ allenfalls noch denkbar wäre, ist sie zwischen Essigester und kaltem alkoholischem Aethylat wohl völlig ausgeschlossen. Gleichwohl müsste sie da ebenfalls angenommen werden, da Essigester mit Oxalester auch bei Anwendung kalten und ganz verdünnten Aethylats zu Oxalessigester zusammentritt⁴⁾. Nach der alten Anschauung müsste auch dieser Vorgang durch die entsprechende Gleichung



ausgedrückt werden.

¹⁾ Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg, N. F. 16, 66.

²⁾ Erste Beobachtungen hierüber diese Berichte 20, 656, 2178 [1887].

³⁾ Bei fehlendem Alkohol kann auch eine Spur vorhandenen Wassers die Reaction einleiten, indem sich Natriumhydroxyd bildet und dieses eine entsprechende Menge Essigester zu Natriumacetat und Alkohol verseift. (Vergl. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 310 [1888].

⁴⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 316 [1888].

b) Für die Körper $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$, bei denen man doch schon eine erheblich stärkere Disposition zur Bildung von C-Metallsalzen als beim Essigester voraussetzen sollte, habe ich in späteren Arbeiten¹⁾ gezeigt, dass da, wo die beiden Formen $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$ und $\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot$ nebeneinander existiren, nur die letztere Form — die »acides« — zur Salzbildung befähigt ist, während die andere — die »neutrale« oder nach der späteren Bezeichnung von Hantzsch, die »pseudosaures« — an sich keine Salze giebt, sondern sich bei der Salzbildung in die O-Metallsalze $\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OMe}) \cdot$ der anderen Form umlagert. Die C-Metallsalze $\text{CO} \cdot \text{CHMe} \cdot \text{CO} \cdot$ sind also nicht existenzfähig. Entsprechendes ist später von anderen Forschern noch für manche analoge Verbindungen, z. B. für das Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, und seine Homologen, nachgewiesen worden. Es zeigt sich also, dass bei der Concurrenz zwischen dem Kohlenstoff eines Methyls oder Methylens und dem Sauerstoff einer daneben gelagerten negativen Gruppe das Metall all-mal an den Sauerstoff tritt²⁾. Warum sollte der Essigester von dieser allgemeinen Regel eine Ausnahme machen und statt eines Sauerstoffsalzes das Kohlenstoffsalz $\text{CH}_2 \text{Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ bilden?

c) Nach b) kann das Natriumsalz des Acetessigesters nur $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ sein. Da nun das Endproduct ein O-Natriumderivat, muss das Zwischenproduct auch ein solches sein.

Die im Vorigen erörterten und, wie ich glaube, mit aller Schärfe bewiesenen beiden Sätze sind es, die den eigentlichen Inhalt meiner Theorie bilden. Viel unsicherer und daher vorläufig mehr nebensächlich sind die Vorstellungen, die ich über die Natur des Zwischenproductes und dessen Antheil an der Reaction entwickelt habe. Sonderbarer Weise hat gerade dieser Theil der Theorie, der unsicherste, die meiste Verbreitung und den grössten Anklang gefunden. Von diesbezüglichen Annahmen ist eine ganze Reihe möglich. Darunter die zutreffende auszuwählen, dürfte sehr schwierig, sie zu beweisen, fast unmöglich sein. Man wird sich mit einer grösseren oder geringeren Wahrscheinlichkeit begnügen müssen.

Die Frage gliedert sich in 2 Theile: 1. welcher Art ist das Zwischenproduct? 2. welchen Antheil nimmt es an der Reaction?

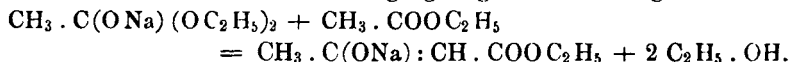
Als Zwischenproduct kann wohl nur die additionelle Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (I) und das aus ihr durch Alkoholaustritt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 114 [1894]; Ann. d. Chem. 277, 184 [1893] u 291, 25 [1896].

²⁾ Ich verstehe nicht recht, warum Michael sich in manchen Fällen das Metall erst an den Kohlenstoff tretend und erst nachträglich an den Sauerstoff ableitend denkt. Was hindert denn, den directen Antritt des Metalls an den Sauerstoff anzunehmen?

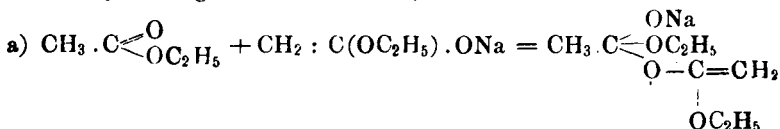
(oder vielleicht auch direct aus Essigester und Natriumäthylat) entstehende Natriumderivat $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (II) in Frage kommen.

Für I hatte ich mir den Vorgang folgendermaassen gedacht:

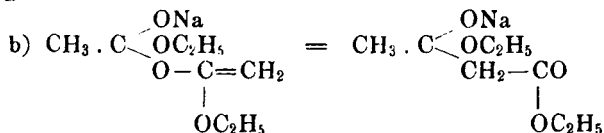


Die Gründe, welche diese Annahme stützen, sind an dem unten angegebenen Orte¹⁾ zusammengestellt.

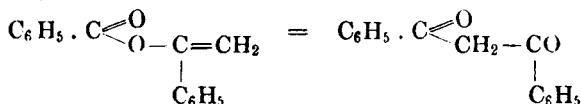
Für II kann zunächst auch eine Addition nach Art der Addition des Aethylats angenommen werden²⁾:



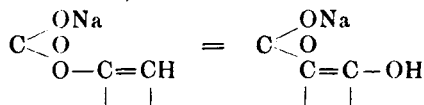
Alsdann klappt sich der untere Essigesterrest unter Kohlenstoffbindung um:



Diese Vorstellung scheint auf den ersten Blick etwas complicirt. Sie hat aber ihre sehr zutreffenden Analoga in der von Haase und mir festgestellten Umlagerung des Acetophenon-*O*-benzoats zu Dibenzoylmethan³⁾:



und in der bekannten Umlagerung des phenylkohlen-sauren Natriums zu salicylsaurem Natrium⁴⁾:

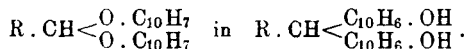


¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 92 [1897].

²⁾ Ein kurzer Hinweis auf diese zweite Möglichkeit findet sich in meiner Abhandlung diese Berichte 36, 3678 [1903], Anmerk.

³⁾ Diese Berichte 36, 3674 [1903].

⁴⁾ Von dem Benzolrest ist in der obigen Gleichung nur das in Betracht kommende Kohlenstoffpaar gezeichnet. In die gleiche Kategorie von Umlagerungen gehört die früher von mir beschriebene Umlagerung der Aldehydinaphtylacetale:



(Ann. d. Chem. 237, 261 [1887]).

In den beiden letzteren Fällen wird die »Umkklappung« wohl auch durch Addition (bei der Salicylsäuresynthese durch solche von spurenweise vorhandenem C_6H_5ONa) vermittelt.

Zu verwerfen sind natürlich alle Vorstellungen, mit denen nur einzelne, nicht alle dieser Estercondensationen erklärt werden. Nef¹⁾ nimmt an, dass die Bildung des Natriacetessigesters durch Addition von Essigester in Form von H und $CH_2.COOC_2H_5$ an primär entstandenes $CH_2:CH(ONa).OC_2H_5$ zu Stande kommt. Widmann²⁾ findet diese Auslegung elegant; ich verstehe nicht, wie man das von einer Erklärung sagen kann, die bei der Uebertragung auf nächstgelegene Fälle sofort versagt. Wie soll denn gemäss dieser Ansicht die Condensation von $CH_2:CH(ONa).OC_2H_5$ mit $C_6H_5.COOC_2H_5$ oder $C_2H_5O.CO.CO.OC_2H_5$ erfolgen, wo eine analoge Addition ja garnicht möglich ist?

Nachdem ich so meine Theorie nochmals dargelegt und das Wesentliche und Unwesentliche in ihr besser als früher unterschieden habe, wende ich mich zu dem Einwurf Michael's, den ich mit seinen eigenen Worten gebe: »Metallisches Natrium liefert Natriumacetessigester bei bedeutend niedrigerer Temperatur in weit besserer Ausbeute als selbst trocknes Natriumäthylat. Liefere die Wirkung des Natriums auf die Bildung des Aethylats hinaus, so könnte keine solche Differenz zu Gunsten des Metalls bestehen.« Und weiter: »Wie auch die gewöhnliche Natriumacetessigestersynthese aufzufassen ist, so steht der Schluss, dass die Wirkung des Natriums für das Metall specifisch ist, sicher auf experimentellem Boden gegründet. Die Erklärung, die (jetzt) mit dem thatsächlich bekannten (am besten) in Uebereinstimmung ist, liegt in der Bildung von Natriumessigester.« Unter Letzterem ist, wie aus dem Zusammenhang ersichtlich, der *C*-Natriumester $CH_2Na.COOC_2H_5$ verstanden.

Mit diesen Bemerkungen greift Michael den Kern meiner Theorie an und nöthigt mich zu einer Erwiderung, die schon früher erfolgt wäre, wenn nicht andauernde Erkrankung mich zwischenzeitlich in der Ausübung wissenschaftlicher Thätigkeit behindert hätte.

Vorab: Wenn Michael meine Theorie abweist und auf die alte Anschauung vom directen Angriff des Natriums auf den Ester und der Zwischenbildung von $CH_2Na.COOC_2H_5$ zurückgreift, wie findet er sich denn mit den von mir vorgebrachten Beweisen ab? Die so auffallende Indifferenz des Natriums gegen alkoholfreien Essigester erklärt er damit, »dass es zweifelhaft ist, ob es überhaupt zwei ganz reine Körper giebt, die leicht aufeinander wirken«³⁾. Besonders schwer fällt

¹⁾ Ann. d. Chem. 298, 319 [1897]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1157 [1902].

³⁾ Manchmal mag das ja sein. Dann muss eben die Rolle, die der dritte Körper spielt, aufgeklärt werden: es wäre erfreulich, wenn das in den anderen

es ihm natürlich, über die Thatsache wegzukommen, dass Natracetessigester zu einem gewissen Betrage auch durch Natriumäthylat erzeugt wird. Dass auch hier $\text{CH}_2\text{Na}.\text{COOC}_2\text{H}_5$ als Zwischenproduct entsteht, hält er selbst für ausgeschlossen; noch weniger kann es natürlich bei der schon mittels alkoholischen Aethylats bewirkbaren Condensation zwischen Essigester und Oxalester der Fall sein. Somit ist Michael genöthigt, die Condensation mittels metallischen Natriums als principiell verschieden von der Aethylatcondensation anzusehen; das eine Mal geht ihm die Reaction durch das *C*-Natrium-, das andere Mal durch das *O*-Natriumderivat hindurch. Wenn ich also z. B. Aceton und Oxalester condensire, das eine Mal durch alkoholisches Aethylat, das andere Mal in ätherischer Lösung durch Natriummetall, beide Male aber mit einer Ausbeute von fast 100 pCt. der Theorie, so sind ihm das zwei hinsichtlich des inneren Verlaufs ganz verschiedene Vorgänge.

Aus allen diesen Ungereimtheiten sieht man, dass irgend etwas in Michael's Ausführungen nicht stimmt. Die Thatsache, auf die er sich stützt, ist richtig; meine Theorie muss nach den starken Beweisen, auf denen sie ruht, auch für richtig gehalten werden. Wo steckt nun der Fehler? Offenbar in dem, was noch zwischen Theorie und Thatsache liegt, in dem von Michael aus der Theorie gezogenen Schluss. Dieser also muss auf seine Richtigkeit geprüft und, wenn er sich als falsch erweist, durch den richtigen ersetzt werden: vielleicht, dass dann alles stimmt.

Der Schluss lautet nun, dass, weil meine Theorie die Wirkung des Natriums auf zuvor entstehendes Natriumäthylat zurückführt, das Aethylat dann eben kräftiger, nicht schwächer, wirken müsste als das Metall. Von diesem Schluss lässt sich unter Zuziehung eines neuen, von Michael übersehenen Moments leicht zeigen, dass er völlig falsch ist. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Essigester hat Geuther zwei Versuche gemacht, den einen mit alkoholischem, den anderen mit trockenem, alkoholfreiem Aethylat. Das eine Mal wird nur wenig (9 pCt. der Theorie), das andere Mal viel mehr (32 pCt.) an Acetessigester erhalten. Daraus zieht Geuther den richtigen und auch einzig möglichen Schluss, »dass Alkohol die Aethyldiacetsäurebildung¹⁾ hindert«. Warum wird sie durch den Alkohol behindert? Darüber spricht Geuther sich nicht aus, aber ein späterer Versuch (1886) seines

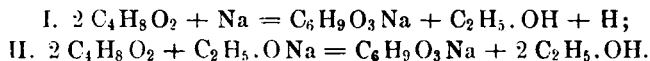
Fällen ebenso befriedigend wie in dem vorliegenden gelingt. Man lebt doch nicht mehr in den Zeiten der Contacttheorien, wo einfach der »Contact« der beiden reagirenden Körper mit dem dritten (scheinbar nicht beteiligten) als genügende Erklärung angesehen wurde.

¹⁾ Aethyldiacetsäure, Geuther's Bezeichnung für Acetessigester.

Schülers Isbert¹⁾ zeigt die Ursache deutlich genug. Der Letztere findet nämlich, dass Natracetessigester durch Alkohol beim Erhitzen zum Theil in Essigester und Natriumäthylat gespalten wird. Die Natracetessigestersynthese (mittels Natriumäthylat) ist also ein umkehrbarer Vorgang. Wie Natracetessigester aus Essigester und Natriumäthylat unter Alkoholaustritt zu einem gewissen Betrage entsteht, so wird fertiger Natracetessigester durch Alkohol zu einem gewissen Betrage wieder in die Ausgangsproducte gespalten:

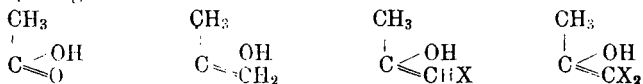


Als umkehrbarer Vorgang muss die Synthese natürlich durch den bei alkoholischem Aethylat von vornherein vorhandenen und bei trockenem Aethylat durch den während der Reaction entstehenden Alkohol begrenzt sein. Nun entwerfe sich Michael einmal die Gleichungen für die Condensation einerseits mit Natrium und andererseits mit Natriumäthylat:



¹⁾ Isbert, Ann. d. Chem. 234, 160 [1886]. Zu demselben Gegenstande vergl. die theils früheren, theils späteren Mittheilungen von Geuther, Jen. Zeitschr. 4, 571; Geuther und Israel, Ann. d. Chem. 239, 386 [1887]; J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 186, 193 [1877]; Dieckmann, diese Berichte 33, 2670 [1900].

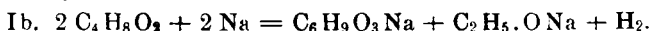
Geuther's obige Versuche und manche andere, die er anstellte, um seine Auffassung des Natracetessigesters als eines *O*-Derivats zu beweisen, sind noch immer nicht nach ihrem vollen Werth gewürdigt. Es ist merkwürdig, wie zäh Geuther trotz des spärlichen Beweismaterials und der vielen dagegen sprechenden Gründe an seiner Ansicht festgehalten hat. Merkwürdig auch, wie nahe seine Auffassungen — im Beginn seiner Arbeiten noch mehr als später — an die jetzigen herankommen. Im Acetessigester sieht er, wie dies auch in der Bezeichnung »Aethyldiacetsäure« zu Tage tritt, einen Körper, dessen Acidität irgendwie mit derjenigen der Essigsäure zusammenhängt. Ich betrachte den Acetessigester (in seiner salzbildenden Form) als Essigsäure, in der das zweierthig gebundene Sauerstoffatom ersetzt ist durch zweierthig gebundenen Kohlenstoff, der durch die anliegende negative Gruppe COOC_2H_5 sauerstoffähnliche Wirkung erlangt hat; durch zwei anliegende negative Gruppen (in den folgenden Formeln X) wird die Sauerstoffähnlichkeit natürlich noch gesteigert:



Essigsäure ganz schwach sauer mittelstarke Säure starke Säure
(vergl. Ann. d. Chem. 297, 14 [1897]).

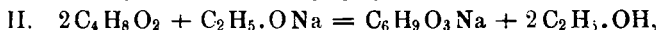
Von den beiden Gleichungen ist I noch nicht ganz richtig und bedarf einer nachher vorzunehmenden Umformung, bei der der Alkohol überhaupt verschwindet. Aber schon nach der obigen Form, die das Maximum des Alkohols, der austreten könnte, angiebt, sieht man, dass die Menge desselben in I nur halb so gross ist als in II. Mithin muss in II, genau wie es Geuther gefunden hat, die Condensation viel früher als in I zum Stillstand kommen.

Für I (Gleichung für Natrium) stellt sich nun das Verhältniss noch viel günstiger dadurch, dass der austretende Alkohol nicht bestehen bleibt. Gleichung I, durch die man jetzt fast allgemein die Natracetessigesterbildung ausdrückt, ist nicht richtig. Wie schon Geuther angenommen hat und wie es die Ausbeuteangaben bei allen Vorschriften bestätigen, wird nicht alles Natrium, sondern nur die Hälfte in Natracetessigester verwandelt; die andere Hälfte geht in Natriumäthylat über:



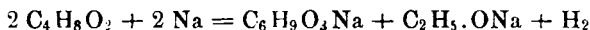
Dem zweiten Atom Natrium fällt also die wichtige Aufgabe zu, den austretenden Alkohol durch Umwandlung desselben in Natriumäthylat zu beseitigen¹⁾ und so die Begrenzung der Reaction aufzuheben. Für das andere Natriumatom kann in Folge dessen der Process I bis zum Ende durchlaufen.

Wenn Michael sich die auf diese Weise berichtigten Gleichungen



ansieht, so wird ihm der vermeintliche Widerspruch wohl klar sein. Auf die kräftigere Wirkung des Natriums gegenüber dem Natriumäthylat habe ich übrigens selbst in meinen Arbeiten mehrfach hingewiesen und an einer Stelle²⁾ auch die Ursache davon erläutert. Es scheint, dass Michael diese Ausführungen übersehen hat.

Für die Darstellung des Acetessigesters ergibt sich aus dem Obigen, dass das jetzige nach der Gleichung



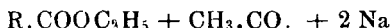
arbeitende Verfahren hinsichtlich der Ausbeute noch verbessert werden könnte dadurch, dass man nach abgelaufener Reaction auf dem Wasserbade die Mischung einige Zeit im Autoclaven auf 130—140° erhitzt. Denn dann würde mit dem noch vorhandenen Essigester (derselbe muss ja in bedeutendem Ueberschuss angewendet werden) nach Gleichung II auch das nach Ib entstandene Aethylat reagiren unter Bildung einer

¹⁾ Gerade wie bei der Nitrirung die zugegebene Schwefelsäure durch Bindung des austretenden Wassers die Reaction bis zum Ende durchgehen lässt.

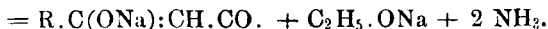
²⁾ Ann. d. Chem. 291, 50 [1896].

weiteren Menge von Natracetessigester. Im Laboratorium ist das ja unbequem auszuführen; aber vielleicht macht sich die Technik diesen Hinweis zu Nutze. Nach den Geuther'schen Versuchen berechnet müsste sich durch diese Abänderung die Ausbeute um ca. 70–80 pCt. des jetzigen Betrages erhöhen.

Für die Estercondensationen im allgemeinen folgt aus meinen Ausführungen, dass überall da, wo die Condensation schwieriger erfolgt, das Natrium vor dem Natriumäthylat zu bevorzugen ist; ferner dass man in allen Fällen, wo es angeht, die Ingredientien im Verhältniss von



auf einander wirken lassen sollte. Leider ist dies nicht immer thunlich. Auf den austretenden Alkohol wirkt bei der starken Verdünnung mit Aether oder anderen Solventien und bei der meist nothwendigen Kühlung der Mischung das zweite Atom Natrium oft nicht oder nur unvollständig ein. Da bietet nun das Natriumamid einen ausgezeichneten Ersatz; von ihm wird der austretende Alkohol augenblicklich vernichtet, sodass die Reaction bis zum Ende durchgehen kann:



Allerdings bleibt abzuwarten, ob nicht in einzelnen Fällen die Bildung von Säureamiden doch in stärkerem Maasse stattfindet, als dies bei den in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Probeversuchen der Fall war.

110. R. Anschütz: Berichtigung.

Herr M. M. Richter war so liebenswürdig, mich darauf aufmerksam zu machen, dass von den Kohlenstoffverbindungen, die ich in den kürzlich in Gemeinschaft mit meinem Privatassistenten Dr. W. Bertram veröffentlichten Abhandlungen beschrieb, zwei bereits bekannt und in dem Lexikon¹⁾ der Kohlenstoffverbindungen aufgeführt sind: Bd. I S. 186 ist das Acetylmilchsäurenitril¹⁾ unter dem Namen Nitril der α -Acetoxypropionsäure verzeichnet und in Bd. II S. 1751 das Acetylsalicylsäurephenetidid²⁾ unter dem Namen 4-Aethoxyphenylamid der 2-Acetoxybenzol-1-carbonsäure.

Indem ich diese beiden Irrthümer berichtige, ergreife ich gern die Gelegenheit, Hrn. M. M. Richter auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Bonn, Januar 1905.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3974 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 3976 [1904].