

Es ist übrigens nicht nöthig, den festen Itaconsäuremethylester aus dem Silbersalz mit Jodmethyl zu bereiten; man erhält ihn auch aus den Reactionsproducten von methylalkoholischer Salzsäure auf die freie Säure, nur wird ihm alsdann durch die Verunreinigung mit Itaconmethylestersäuren das Krystallisiren erschwert. Man kocht die Itaconsäure mit einem Ueberschuss fünfprocentiger methylalkoholischer Salzsäure und fractionirt unter stark vermindertem Druck. Aus der neutralen Ester enthaltenden Fraction krystallisirt er nach Abkühlen leicht beim Einwerfen eines Krystallsplitters des festen Esters und kann dann durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Methylalkohol unschwer völlig gereinigt werden.

Ob und unter welchen Bedingungen sich der reine, im Zustand der Ueberschmelzung gehaltene Itaconsäuremethylester polymerisirt, müssen spätere Versuche zeigen. Jedenfalls hat der feste Itaconsäuremethylester nach mehrmonatlichem Aufbewahren seine Eigenschaften nicht geändert.

Januar 1905.

108. L. Claisen: Ueber einige Synthesen unter Anwendung von Natriumamid.

(Eingegangen am 30. Januar 1905.)

Natriumamid, das seit einiger Zeit technisch dargestellt wird¹⁾, ist in den letzten Jahren öfters bei organischen Reactionen benutzt worden. Titherley, der von 1894 ab dem Körper eine eingehende Untersuchung und eine Reihe interessanter Abhandlungen²⁾ widmete, theilte über dessen Verhalten gegen organische Stoffe Folgendes mit: 1. Das Natriumamid ist ein ausgezeichnetes Mittel, um in Verbindungen von ganz schwach saurem Charakter (Säureamiden, Phenylhydrazin, primären und secundären aromatischen Aminen, Ketonen u. s. w.) Wasserstoff durch Natrium zu ersetzen; 2. Halogen, das sich am Kohlenstoff befindet, wird von Natriumamid nicht oder nur schwierig angegriffen; 3. Säureester werden durch Natriumamid leicht in die Natriumsalze der primären und secundären Säureamide verwandelt.

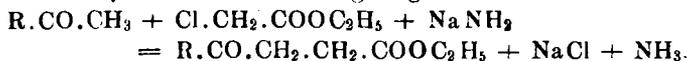
¹⁾ Von der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. nach dem Patent No. 117623 vom 11. April 1900.

²⁾ Journ. chem. Soc. 65, 504 [1894]; 71, 460 [1897]; 79, 391 [1901]; 81, 1520 [1902].

Condensirende Wirkungen des Natriumamids finden sich an den folgenden Orten erwähnt: 1. In dem bekannten Patent der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt¹⁾ betreffend die Anwendung von Natriumamid anstatt des Aetzkalis bei der Heumann'schen Indigosynthese; 2. in einem Patent der Höchster Farbwerke²⁾, worin die Umwandlung von Aceton durch Natriumamid in Isophoron beschrieben ist; 3. in einer Mittheilung von Freund und Speyer³⁾ betreffend die Umwandlung von Essigester durch Natriumamid in Natracetessigester; 4. in einer Abhandlung von Brühl⁴⁾, worin die Anwendung von Natriumamid an Stelle von Natrium bei der Darstellung der Camphocarbonsäure empfohlen wird.

Zu erwähnen wäre noch eine kurze Mittheilung von Bamberger und Wetter⁵⁾ wonach aromatische Nitroverbindungen sich mit Natriumamid in geringem Betrag zu Natriumdiazotaten umsetzen.

Dies die vorgefundenen Angaben. Ich habe nun das Natriumamid noch für einige weitere synthetische Reactionen zu benutzen versucht, nämlich 1. für die Condensation der Ketone mit Säureestern zu 1.3-Diketonen, und 2. für die Alkylierung der Ketone. In beiden Fällen hat es sich gut bewährt. Im Anschluss an die Alkylierungsversuche habe ich auf einige Ketone auch Chloressigester einwirken lassen in der Hoffnung, damit zu einer leichten und glatten Synthese der γ -Ketonsäureester zu gelangen:



Die Umsetzung verläuft indessen anders; statt des Methyls tritt das Carbonyl des Ketons in Reaction, es entstehen β -dialkylierte Glycidsäureester $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH.COOC}_2\text{H}_5$, über deren Eigenschaften und Verhalten im 3. Abschnitt dieser Abhandlung berichtet ist.

I. Anwendung des Natriumamids für die Condensation der Ketone mit Säureestern.

(Nach Versuchen von R. Feyerabend).

In vier derartigen Fällen haben wir das Natriumamid mit dem früher⁶⁾ benutzten Agens (Natrium bezw. Natriumäthylat) verglichen

¹⁾ D. R.-P. 137955 vom 18. Januar 1901; Chem. Centralblatt 1903, I, 110.

²⁾ D. R.-P. 134982 vom 16. März 1902; Chem. Centralblatt 1902, II, 1164.

³⁾ Diese Berichte 35, 2321 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 1306 [1903]; vergl. auch diese Berichte 37, 2171 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 37, 629 [1904].

⁶⁾ Diese Berichte 20, 651, 655, 2178 [1887].

und gefunden, dass es rascher und glatter als Letzteres wirkt. Die Bildung von Säureamiden aus den Estern, die wir anfangs befürchteten, tritt in grösserem Betrage nicht ein. Die Reactionscomponenten wurden in dem Verhältniss von 1 Molekül Keton zu einem Molekül Säureester und 2 Molekülen Natriumamid auf einander wirken gelassen; nur im ersten Falle (Aceton + Essigester) wurde der Ester, der hier zugleich als Verdünnungsmittel diente, im Ueberschuss angewandt.

1. Aceton und Essigester. 34 g feingepulvertes Natriumamid wurden in eine Mischung von 120 ccm Essigester und 32 ccm Aceton unter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich eingetragen. Sofort stellte sich starke Ammoniakentwicklung ein. Nachdem das Gemenge einige Stunden bei 0° und weitere 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde es mit Eiswasser versetzt und die wässrige Schicht abgehoben. Aus der Letzteren fiel nach Ansäuern mit Essigsäure und Zugabe von concentrirtem, wässrigem Kupferacetat reichlich das blaugraue Kupferacetylaceton aus. Die Menge betrug 25 g, entsprechend 20 g Acetylaceton. Bei der früheren Condensation mit Natrium¹⁾ waren 16–17 g des Diketons erhalten worden.

2. Acetophenon und Essigester. Angewandt 24 g Acetophenon und 19 g Essigester, zusammen in 150 ccm absolutem Aether gelöst; 16 g Natriumamid, unter Eiskühlung allmählich eingetragen. Nach einer Stunde war das Ganze zu einem dicken Brei von Natriumbenzoylaceton erstarrt. Nach eintägigem Stehen wurde das Salz durch Zufügen von Eiswasser gelöst und die abgehobene wässrige Schicht, nachdem sie von noch vorhandenem Aether durch Durchblasen von Luft befreit worden war, mit Essigsäure gefällt. Ausbeute an Benzoylaceton 25 g = 77 pCt. der Theorie; das frühere Verfahren mit Natriumäthylat²⁾ hatte 63 pCt., das mit Natrium³⁾ 74 pCt. der Theorie geliefert.

3. Aceton und Benzoëssäureäthylester. Gegenüber der sehr glatten Bildung des Benzoylacetons aus Acetophenon und Essigester giebt, wie früher⁴⁾ mitgetheilt wurde, die zweite mögliche Synthese des Körpers aus Aceton und Benzoëster, sofern man sie mit Natrium oder Natriumäthylat auszuführen versucht, nur eine höchst spärliche Ausbeute. Hier zeigt sich nun die Ueberlegenheit des Natriumamids über die beiden anderen Condensationsmittel besonders deutlich, indem bei seiner Anwendung auch die zweite Synthese ein ganz gutes Resultat liefert, was bei der grösseren Billigkeit der Ausgangsmaterialien nicht ohne Werth ist. In ähnlicher Weise arbeitend wie bei Condensation 2. erhielten wir aus 43 g Aceton und 109 g Aethylbenzoat, die mit 500 ccm Aether verdünnt waren, bei der Behandlung mit 57 g Natriumamid 74 g Benzoylaceton oder 63 pCt. der Theorie. Da einiges Natriumbenzoat mitentsteht und nachher in die wässrige Lösung eingeht, empfiehlt es sich, die Letztere, statt sie mit Essigsäure völlig auszufällen, mit

¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 277, 168 [1893].

²⁾ Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2179 [1887].

³⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 51 [1896].

⁴⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 52 [1896].

Essigsäure nur anzusäuern und die Fällung mit Kohlensäure zu vollenden; andernfalls scheidet sich ausser dem Diketon leicht auch Benzoesäure ab. Das nach dieser Methode dargestellte Diketon ist stärker bräunlich gefärbt als das nach 2. gewonnene und behält etwas von dieser Färbung auch nach dem Umkrystallisiren bei.

4. Acetophenon und Benzoesäureäthylester. Aus 30 g des Ketons und 38 g des Esters (in 200 ccm Aether) resultirten bei der Behandlung mit 19.5 g Natriumamid 27.5 g Dibenzoylmethan. Abgesehen von der besseren Ausbeute ist auch die Aufarbeitung lange nicht so mühsam und zeitraubend wie bei der früheren Methode¹⁾.

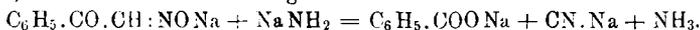
Auch für die Ameisenestercondensationen (Darstellung der Oxymethylenketone) wurde das Natriumamid recht geeignet gefunden.

Unvortheilhaft hat es sich dagegen erwiesen, bei den Condensationen der Ketone mit Salpetrigsäureestern²⁾ das Natriumäthylat durch Natriumamid zu ersetzen. Herr R. Schulze, den ich zu einigen diesbezüglichen Versuchen veranlasste, erhielt aus Acetophenon, Amylnitrit und Natriumamid (1 Mol.-Gew. von jedem) nur 32 pCt. der berechneten Ausbeute an Isonitrosoketon, gegenüber 50 pCt. bei der früheren Behandlung mit alkoholischem Natriumäthylat. Augenscheinlich wird das gegen alkalische Agentien sehr empfindliche Isonitrosoketon durch das Natriumamid zum grossen Theil weiter zersetzt³⁾. Selbst Natriumäthylat übt bei manchen der Amylnitrit-Condensationen diese zu weit gehende Wirkung aus. Methyl-äthylketon z. B., das nach dem zweiten von Claisen und Manasse angegebenen Verfahren (Behandlung mit Amylnitrit und etwas Salzsäure) recht glatt in das Isonitrosoderivat $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{N.OH}).\text{CH}_3$ verwandelt werden kann, giebt mit Natriumäthylat nur wenig von dem Isonitrosoketon. Nun hat Herr Schulze versucht, die in diesem Falle allzstarke Wirkung des Natriumäthylats dadurch abzuschwächen, dass er dessen alkoholischer Lösung, ehe er sie zu dem Gemisch von Methyläthylketon und Amylnitrit gab, ein Mol.-Gew. Wasser zusetzte. Obgleich jetzt kein Natriumäthylat mehr, sondern nur noch Aetznatron vorhanden war, und man also eher eine Verseifung des Amylnitrits als dessen Einwirkung auf das Keton hätte erwarten sollen, fand die Condensation doch und sogar in vermehrtem Maasse statt. Daraufhin wurde die Menge des Wassers immer mehr gesteigert mit dem Erfolg, dass bis zu einer gewissen Grenze

¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 52 [1896].

²⁾ Vergl. hierzu die früheren Mittheilungen: Claisen, diese Berichte 20, 656 [1887]; Claisen und Manasse, ebenda 20, 2194; 22, 526 und 530 [1889] und Ann. d. Chem. 274, 71 [1893].

³⁾ Wohl nach der Gleichung:



die Ausbeute an Isonitrosoketon stetig wuchs. In Procenten des angewandten Ketons ausgedrückt betrug sie:

bei alkoholischem Natriumäthylat	22 pCt.
» » Aetznatron	44 »
» » » + 2 Mol. H ₂ O	73 »
» » » + 4 » »	88 »
» » » + 7 » »	77 »
» » » + 11 » »	61 »
» » » + 15 » »	50 »

Wie man sieht, ist die Ausbeute am grössten, wenn ca. 4 Mol.-Gew. Wasser vorhanden sind; bei mehr Wasser nimmt sie wieder ab. Mit nur wässrigem Aetznatron wird selbst bei tagelangem Durchschütteln keine Spur von dem Isonitrosoketon gebildet; die Gegenwart einer gewissen Menge Alkohol ist also für den Process erforderlich.

Der vorliegende Fall ist wohl der einzige, bis jetzt beobachtete, wo die Condensation eines Esters mit Ketonen schon durch wässrig-alkoholisches Natron vermittelt wird.

II. Alkylierung von Ketonen unter Anwendung von Natriumamid.

(Nach Versuchen von R. Feyerabend).

Eine directe Alkylierung der Ketone hat schon Nef¹⁾ durch Behandlung derselben mit gepulvertem Kali und Alkylhaloïden bewirken können. Der Process erfordert aber höhere Temperatur (beim Aceton 140°) und verläuft nicht regelmässig, indem auch bei Anwendung von nur einem Mol.-Gew. Alkylhaloïd zugleich und sogar vorwiegend die mehrfach alkylierten Ketone entstehen.

Mit Natriumamid erfolgt die Einwirkung schon in der Kälte, und es scheint sich die Reaction hier auch leichter bei der Bildung der Monoalkylderivate innehalten zu lassen. Für einen Theil des Materials geht sie allerdings über das gewollte Ziel hinaus; so wurde aus Acetophenon und einem Mol.-Gew. Aethyljodid neben dem monoäthylirten Keton (Hauptproduct) auch ein gewisses Quantum von dem diäthylirten erhalten.

Durch einen Vorversuch wurde zunächst das Verhalten des Acetophenons für sich allein gegen Natriumamid ermittelt. In eine abgekühlte Lösung des Ketons in der dreifachen Menge Benzol wurde feingepulvertes Natriumamid (1 Mol.) eingetragen, das sich unter starker Ammoniakentwicklung ziemlich klar auflöste. Die Lösung ist gelblich gefärbt und bei Sauerstoff- und Feuchtigkeits-

¹⁾ Ann. d. Chem. 310, 316.

Ausschluss ziemlich haltbar; an der Luft nimmt sie bald dunklere Färbung an und scheidet etwas röthbraune Substanz ab. Um zu sehen, ob das Keton nicht etwa Veränderung für sich (Condensation zu Dypnon u. s. w.) erlitten hatte, haben wir die Lösung nach eintägigem Stehen mit der berechneten Menge Eisessig und mit Wasser versetzt und aus der abgehobenen Benzolschicht das Acetophenon wieder abgeschieden. Es wurde in nahezu dem berechneten Quantum zurückerhalten.

Aethylirung des Acetophenons.

Acetophenon und Aethyljodid wurden zu gleichen Molekülen in dem mehrfachen Volumen trocknen Aethers gelöst und allmählich mit der berechneten Menge (1 Mol.) Natriumamid versetzt. Nach jedesmaligem Eintragen des Letzteren trat lebhafte Entwicklung von Ammoniak und leichtes Aufsieden des Aethers ein. Nach 24-stündiger Einwirkung wurde mit Wasser behandelt und das entstandene Product aus dem Aether isolirt. Es erwies sich als eine Mischung von unverändertem Acetophenon mit Monoäthyl- und Diäthyl Acetophenon. Durch öfteres Rectificiren gelang es uns, den Hauptbestandtheil, das Monoäthylacetophenon, von den Beimengungen zu trennen. Es siedete bei 227—233°, besass das spec. Gewicht 0.991 bei 15° und gab bei der Analyse die zutreffenden Zahlen:

0.2655 g Sbst.: 0.7893 g CO₂, 0.1952 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.08, H 8.11.

Gef. » 81.08, » 8.22.

Benzylirung des Acetophenons.

Auf ein Molekül des Ketons (60 g) wurde 1 Mol. Benzylchlorid angewandt und sonst genau wie im vorigen Falle verfahren. Aus dem resultirenden Product wurde zunächst das bis 230° Siedende unter gewöhnlichem Druck abdestillirt und dann die Destillation unter vermindertem Druck (10—11 mm) fortgesetzt. Zwischen 190° und 270° gingen 65 g eines dicken Oels über, das bald krystallinisch erstarrte. Von reinem, aus Ligroin umkrystallisirtem und dann bei 72—73° schmelzendem Monobenzylacetophenon wurden 40 g gewonnen.

0.1181 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0719 g H₂O.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.71, H 6.67.

Gef. » 85.75, » 6.81.

Zur Identificirung wurde noch das Oxim dargestellt, das in Uebereinstimmung mit den vorhandenen Angaben¹⁾ bei 82° schmolz.

Weiter haben wir diese Richtung nicht verfolgt, da wir aus einer inzwischen erfolgten Mittheilung von Haller²⁾ sahen, dass derselbe

¹⁾ Journ. chem. Soc. 59, 1008 [1891].

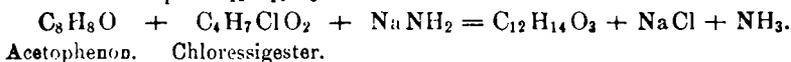
²⁾ Compt. rend. 138, 1139 [1904].

beim Menthon das Natriumamid ebenfalls für Alkylierungszwecke benutzt hat.

III. Einwirkung von Monochloressigester auf Ketone bei Gegenwart von Natriumamid.

(Zum Theil gemeinschaftlich mit R. Feyerabend).

Mit Acetophenon setzt sich Chloressigester bei Anwesenheit von Natriumamid sehr glatt und schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Körper $C_{12}H_{14}O_3$ um:

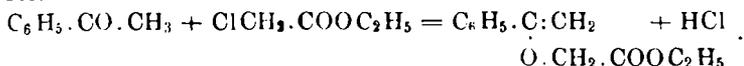


Dieser Körper zeigt die Natur eines Esters ($C_{12}H_{14}O_3 = C_9H_9O \cdot COOC_2H_5$), indem er durch alkoholisches Natron leicht zu dem zugehörigen Natriumsalz $C_9H_9O \cdot COONa$ verseift wird.

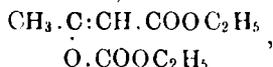
Nach den Resultaten, die sich bei der Behandlung des Acetophenons mit Natriumamid und Alkylhaloïden ergeben hatten, musste zunächst an die Bildung von β -Benzoylpropionsäureester gedacht werden: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + ClCH_2 \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + HCl$.

Indessen erwies sich die aus dem Natriumsalz freigemachte Säure $C_9H_9O \cdot COOH$ von der wohlbekanntem β -Benzoylpropionsäure als völlig verschieden; sie war höchst unbeständig und wandelte sich sofort nach der Fällung unter reichlicher Kohlensäureentwicklung in ein stark riechendes Oel um.

Da also kein Benzoylpropionsäureester vorlag, dachte ich, es könne die dem Chloressigester entstammende Gruppe $\cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ statt in das Methyl des Acetophenons an den Sauerstoff des Ketons getreten sein:



Die Möglichkeit dieses Reactionsverlaufes war um so weniger abzuweisen, als Chlorameisensäureester — das nächstniedere Homologe des Chloressigesters — mit Natracetessigester nach den Arbeiten von Michael¹⁾ und Claisen²⁾ in der That ein solches *O*-Derivat, den Acetessigester-*O*-carbonsäureester,

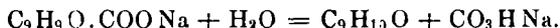


bildet.

¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 473 [1888].

²⁾ Claisen, diese Berichte 25, 1760 [1892]; vergl. auch das entsprechende Verhalten des Natriumacetylacetons nach Claisen, Ann. d. Chem. 277, 164 [1893].

Aber auch diese Annahme musste auf Grund der weiteren Untersuchung fallen gelassen werden. Wie die freie Säure $C_9H_9O.COOH$ so ist auch das Natriumsalz $C_9H_9O.COONa$ wenig beständig. Beim Kochen mit Wasser wird es rasch in kohlen-saures Salz und einen mit den Wasserdämpfen überdestillirenden Körper $C_9H_{10}O$ zerlegt:



Dieses Spaltungsproduct, das bei $203-205^\circ$ siedet, besitzt die Eigenschaften eines Aldehyds; seine Formel kann also weiter zu $C_8H_9.COH$ bezw. unter Berücksichtigung der Entstehung des Körpers aus Acetophenon zu $C_6H_5.C_2H_4.COH$ aufgelöst werden. Von Aldehyden von dieser Formel sind aber nur zwei möglich und beide auch bekannt: 1. der Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5.CH_2.CH_2.COH$, und 2. der zuerst von Miller und Rohde¹⁾ durch Oxydation des Isopropylbenzols erhaltene Hydratropaaldehyd oder α -Phenyl-propionaldehyd, $C_6H_5.CH(CH_3).COH$. Hydrozimmtaldehyd kann hier nicht in Betracht kommen wegen des erheblich höheren Siedepunktes, den E. Fischer und Hoffa²⁾ vor einiger Zeit zu $221-224^\circ$ gefunden haben. Es verbleibt also nur der Hydratropaaldehyd, und mit diesem hat sich unser Spaltungsproduct beim Vergleich in der That als identisch erwiesen.

Eine Säure, die leicht in Kohlensäure und Hydratropaaldehyd zerfällt, kann natürlich nicht die oben an zweiter Stelle angenommene Constitution, $C_6H_5.C(:CH_2).O.CH_2.COOH$, besitzen, sondern muss nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

- I. $C_6H_5.C(CH_3):C(OH).COOH$, β -Phenylmethyl- α -oxyacrylsäure,
- II. $C_6H_5.CH(CH_3).CO.COOH$, β -Phenylmethylbrenztraubensäure,
- III. $C_6H_5.C(CH_3)-CH.COOH$, β -Phenylmethylglycidsäure

Davon schliesst Formel I sich aus, weil der der Säure entsprechende Ester kein Brom addirt. Formel II entfällt, weil der Ester mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur kein Phenylhydrazon giebt. Somit verbleibt nur Formel III, wonach die Säure $C_9H_9O.COOH$ als β -Phenyl-methyl-glycidsäure anzusprechen ist.

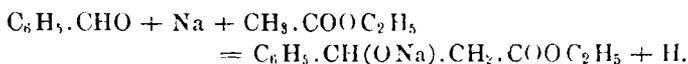
Beim Durchsuchen der Litteratur nach analogen Condensationen stiess ich bald auf eine Abhandlung von E. Erlenmeyer jr.³⁾ aus dem Jahre 1892, worin dieser Forscher mittheilte, dass β -Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1356 [1891]. Zum Hydratropaaldehyd vergl. auch Tiffeneau, Chem. Centralblatt 1902, I, 1161; 1902, II, 361; 1904, I, 445.

²⁾ E. Fischer und Hoffa, diese Berichte 31, 1992 [1898].

³⁾ Ann. d. Chem. 271, 161 [1892].

glycidsäureester, $C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH} \cdot \text{COOC}_2H_5$, ziemlich leicht aus Benzaldehyd durch Behandlung mit Chloressigester bei Gegenwart von Natrium gewonnen werden kann. Zwei Jahre vorher (1890) hatte ich über die Synthese des Zimmtsäureesters¹⁾ aus Benzaldehyd, Essigester und Natrium berichtet und den primären Vorgang bei dieser Condensation folgendermaassen dargestellt:



Dieser Interpretation folgt auch Erlenmeyer, indem er in seinem Falle zunächst die Bildung von $C_6H_5 \cdot \text{CH}(\text{ONa}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2H_5$ annimmt; secundär wird dann durch Abspaltung von Chlornatrium aus diesem Zwischenproduct der Phenylglycidsäureester erzeugt.

Ganz analog wird man sich die Bildung des Phenylmethylglycidsäureesters aus Acetophenon, Chloressigester und Natriumamid als Aufeinanderfolge der nachstehenden Reactionen zu denken haben:

1. Anlagerung von Natriumamid an das Keton zu $C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$;
2. Condensation dieses Additionsproductes mit Chloressigester unter Ammoniakaustritt zu $C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{ONa}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2H_5$;
3. Bildung des Glycidsäureesters durch Abspaltung von Chlornatrium.

Da die aus den Ketonen resultirenden β -dialkylirten Glycidsäuren $\underset{\text{R}}{\text{R}} > \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH} \cdot \text{COOH}$ alle, wie es scheint, leicht in Kohlen-säure und Aldehyde zerfallen, ist damit ein allgemeines Verfahren gegeben Ketone $\underset{\text{R}}{\text{R}} > \text{CO}$ in die ein Kohlenstoffatom mehr enthaltenden Aldehyde $\underset{\text{R}}{\text{R}} > \text{CH} \cdot \text{COH}$ zu verwandeln²⁾.

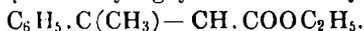
¹⁾ Claisen, diese Berichte 23, 976 [1890].

²⁾ Während der Niederschrift dieser Abhandlung kommt mir das letzte Heft der *Compt. rend.* (No. 26 [1904]) zu Händen, aus dem ich ersehe, dass die Condensation zwischen Chloressigester und Ketonen auch von Hrn. Darzens studirt worden ist. Als Condensationsmittel hat er Natriumäthylat, nicht wie wir Natriumamid, angewandt: die Ausbeuten scheinen auch bei seiner Methode recht gute zu sein. In der Mittheilung ist auf eine frühere kurze Ankündigung in den *Procès-Verbaux* der *Société chimique* verwiesen, die aber nicht in das Centralblatt übergegangen und mir daher nicht bekannt geworden ist. Ich hoffe, mich mit Hrn. Darzens über eine Theilung des von uns zu gleicher Zeit bearbeiteten Gebietes einigen zu können.

Im Folgenden werde ich zunächst über die Einwirkung des Chloroessigesters auf Acetophenon und sodann über die Einwirkung des Esters auf einige aliphatische Ketone berichten.

1. Chloressigester und Acetophenon.

β -Phenyl-methyl-glycidssäureäthylester,



O

Da eine eingehende Untersuchung dieses Esters beabsichtigt ist, haben wir uns denselben in grösserem Maassstab (aus 900 g Acetophenon und 918 g Chloressigester) dargestellt.

Je 100 g des Ketons und 102 g Chloressigester wurden in 200 ccm trocknen Aethers gelöst und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben allmählich mit 38 g (etwas mehr als der berechneten Menge) Natriumamid versetzt. Während des Eintragens, das etwa 3 Stunden in Anspruch nahm, trat starke Entwicklung von Ammoniak, mässige Erwärmung und Ausscheidung von Kochsalz ein. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen wurde die braun gefärbte Mischung auf Eis gegossen und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Der Auszug wurde dann über ausgeglühter Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und das hinterbliebene Oel unter 13—15 mm Druck rectificirt. Bis etwa 140° ging unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial über; einige Male trat — um 120° — im Kühler auch etwas krystallinisches Chloracetamid (Schmp. 118°) auf. Die Hauptmenge destillirte, unter Hinterlassung von wenig Rückstand, bei 140—160°. Von dieser Fraction wurden im ganzen (aus den angewandten 900 g Acetophenon) 930 g erhalten. Der Vorlauf, 200 g betragend und grösstentheils aus Acetophenon bestehend, wurde einer nochmaligen Behandlung in ätherischer Lösung mit 180 g Chloressigester und 60 g Natriumamid unterzogen und lieferte danach weitere 200 g von der Hauptfraction 140—160°, sodass die Ausbeute an Ester sich im ganzen auf 1130 g oder 73 pCt. der Theorie stellte.

Bei einer zweiten Destillation unter 12 mm Druck siedete das Product sehr constant bei 147—149° und erwies sich als völlig rein.

0.1906 g Sbst.: 0.4866 g CO₂, 0.1172 g H₂O. — 0.2111 g Sbst.: 0.5424 g CO₂, 0.1323 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.86, H 6.85.
Gef. » 69.93, 70.07, » 6.88, 7.01.

Der Ester ist eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von schwachem, fruchtartigem Geruch und dem spec. Gewicht 1.096 bei 15°. In kleiner Menge lässt er sich auch unter gewöhnlichem Druck destilliren und siedet dann bei 272—275°; bei längerem Kochen grösserer Mengen tritt Zersetzung unter Bildung von hochsiedenden Producten ein.

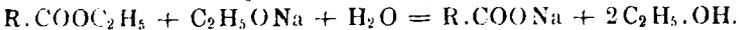
Der Methylester, C₉H₉O.COOCH₃, wurde in ganz entsprechender Weise mittels Chloressigsäuremethylester dargestellt. Die Ausbeute liess aber zu wünschen in Folge der erheblichen Neben-

bildung von Chloracetamid. Nach mehrmaligem Rectificiren siedete der Ester unter 11 mm Druck bei 141—143°. Er ist flüssig wie der Aethylester; sein spec. Gewicht bei 15° ist 1.129. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 269—272°.

0.1061 g Sbst.: 0.2666 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 0.3443 g CO₂, 0.078 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃ Ber. C 68.71, H 6.35.
Gef. » 68.53, 68.49, » 6.34, 6.36.

Zur Umwandlung des Aethylesters in das Natriumsalz, C₉H₉O₃COONa, haben wir uns eines Verfahrens bedient, das uns auch sonst bei Verseifungen gute Resultate gegeben hat: Lösen der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol, Zusatz des Esters und Zufügen der einem Molekül entsprechenden Menge Wasser:



Aus der spontan warm gewordenen Mischung schied sich das Natriumsalz beim Erkalten als dicker Brei ab. Zur Reinigung wurde das abgesaugte und mit etwas Alkohol und Aether gewaschene Salz in der kleinstmöglichen Menge warmen Wassers gelöst und durch Zusatz von viel Alkohol wieder ausgefällt. Reinweisse Blättchen, ohne Krystallwasser und Krystallalkohol; Schmelzpunkt ca. 256° unter Zersetzung.

0.1158 g Sbst.: 0.2536 g CO₂, 0.047 g H₂O. — 0.268 g Sbst.: 0.0936 g Na₂SO₄.

C₁₀H₉O₃Na. Ber. C 59.96, H 4.53, Na 11.52.
Gef. » 59.73, » 4.54, » 11.32.

Ein Baryumsalz krystallisirt aus der mit Chlorbaryum versetzten concentrirten, wässrigen Lösung des Natriumsalzes nach einigem Stehen in kugelig vereinigten Prismen aus. Durch warmes Wasser wird es rasch unter Abscheidung von Baryumcarbonat zersetzt.

Silbersalz, C₉H₉O₃COOAg: Weisser, pulveriger, in der Wärme sich bald reducirender Niederschlag.

0.2466 g Sbst.: 0.3552 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.2394 g Sbst.: 0.0898 g Ag.

C₁₀H₉O₃Ag. Ber. C 42.20, H 3.18, Ag 37.87.
Gef. » 42.60, » 3.26, » 37.51.

Amid der Phenyl-methyl-glyidsäure: C₉H₉O.CO.NH₂.

Der Ester wurde mit der 15—20-fachen Menge ganz concentrirten (bei 0° gesättigten), wässrigen Ammoniaks übergossen und 5—6 Tage damit stehen gelassen. Die alsdann ausgeschiedene feste Substanz schmolz nach dem Absaugen und Trocknen sehr unseharf zwischen 123° und 155°. Nachdem verschiedene Versuche, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, nicht zum Ziel geführt hatten, gelang uns die Reinigung mit grossem Verlust (von fast $\frac{2}{3}$ des Materials) endlich

dadurch, dass wir das Rohamid mit sehr verdünnter (4-procentiger) Salzsäure während einiger Minuten verrieben, das Ungelöste absaugten, mit etwas Wasser wuschen und aus heissem Wasser umkrystallisirten. Beim Erkalten schoss das Amid in farblosen, glänzenden Nadeln an, die bei 168° scharf und ohne Zersetzung schmolzen.

0.1036 g Sbst.: 0.258 g CO_2 , 0.059 g H_2O . — 0.1233 g Sbst.: 8.4 ccm N (21.5° , 762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. C 67.81, H 6.22, N 7.91.
Gef. » 67.92, » 6.37, » 7.77.

In dem Rohproduct ist noch eine zweite Substanz enthalten. Wurde das rohe Amid in verdünntem, heissem Methylalkohol gelöst und die Lösung recht langsam erkalten und auskrystallisiren gelassen, so fanden sich neben den Nadeln des ersten Körpers gewöhnlich auch einzelne dünne Prismen und sechsseitige Blättchen vor. Sie wurden mechanisch ausgelesen und nach Ausammlung einer grösseren Menge nochmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag dann scharf bei 151° , also nur wenig tiefer als der des anderen Amids; indessen konnte durch die Mischprobe, bei der das Substanzgemenge zum Theil schon bei $130-140^{\circ}$ schmolz, die Verschiedenheit der beiden Körper mit Sicherheit nachgewiesen werden.

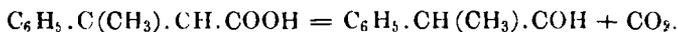
Wie die folgenden Analysen zeigen, ist diese zweite Substanz der ersten isomer. Die Ursache der Isomerie haben wir bei der geringen Menge, in der uns das zweite Amid zur Verfügung stand, bisher noch nicht feststellen können.

0.1672 g Sbst.: 0.4139 g CO_2 , 0.0943 g H_2O . — 0.2111 g Sbst.: 14 ccm N (18° , 772 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. C 67.81, H 6.22, N 7.91.
Gef. » 67.51, » 6.31, » 7.80.

Hydratropaaldehyd (α -Phenyl-propanal), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COH}$.

Wie schon erwähnt, ist die Phenylmethylglycidsäure ausserordentlich unbeständig, indem sie sich fast momentan nach ihrer Abscheidung in Kohlensäure und α -Phenyl-propanal zersetzt:



O

Beim Ansäuern einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes nimmt man für einen Augenblick eine krystallinische Fällung wahr, die zweifellos aus der freien Säure besteht. Aber sogleich setzt die obige Zersetzung ein; nach kaum einer Minute ist die feste Substanz vollständig zu einem Oel zergangen, bei grösseren Mengen tritt auch blasiges Aufschäumen durch die entwickelte Kohlensäure ein. Zugleich bemerkt man einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, der erst während

der weiteren Verarbeitung (siehe unten) dem angenehmen Geruch des Phenylpropanals Platz macht.

Diese Zersetzung der Glycidsäure ist nicht etwa durch vorhandenen Ueberschuss der zugefügten Mineralsäure bedingt: sie tritt, und zwar eben so rasch, auch ein, wenn die Lösung des Natriumsalzes mit weniger als der berechneten Menge Mineralsäure versetzt wird.

Zur Darstellung des α -Phenylpropanals fügt man der wässrigen Lösung des Natriumsalzes ungefähr $\frac{1}{5}$ der berechneten Menge verdünnter Salzsäure zu, wartet ab, bis das Aufschäumen beendet ist, und destillirt dann mit Wasserdampf so lange über, bis eine Probe des Destillate mit essigsauerm Phenylhydrazin nur noch geringe Trübung giebt. Hierauf äthert man aus, trocknet über Chlorcalcium, treibt den Aether ab und rectificirt das übrigens schon so gut wie reine Oel im Vacuum (beobachtete Siedepunkte: 84—86° bei 10 mm, 89—91° bei 12 mm Druck). Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der Theorie.

0.1236 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.4694 g CO₂, 0.1066 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.56, H 7.51.

Gef. » 80.36, 80.31, » 7.43, 7.48.

Etwas länger dauert die Operation, wenn man das Natriumsalz in wässriger Lösung für sich (also ohne Mineralsäurezusatz) mit Wasserdampf destillirt; sie nimmt bei mittleren Mengen dann etwa einen Tag in Anspruch. Die Ausbeute kommt der obigen ziemlich gleich.

Das α -Phenylpropanal ist ein farbloses Liquidum von dem spec. Gew. 1.012 (bei 15°) und von angenehmem, nebenbei schwach stechendem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck siedet es fast ohne Zersetzung bei 203—205°. Gegen Mineralsäuren scheint es wesentlich beständiger zu sein als der mit jenen leicht verharzende Phenylacetaldehyd.

Mit Natriumbisulfit erstarrt es nach kurzem Schütteln zu einer Doppelverbindung, die aus heissem Spiritus in dünnen, flimmern den Blättchen krystallisirt.

Oxim und Phenylhydrazon sind ölig. Das Semicarbazon C₉H₁₁:N.NH.CO.NH₂, in der üblichen Weise dargestellt, scheidet sich aus wässrigem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 153° ab.

0.1494 g Sbst.: 0.343 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.1355 g Sbst.: 25.8 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₀H₁₃N₃O. Ber. C 62.75, H 6.85, N 22.03.

Gef. » 62.61, » 6.88, » 21.81.

Mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak in Berührung erstarrt der Aldehyd allmählich zu dem Imidoderivat C₈H₈.C(CH₃).CH:NH,

das sich aus heissem Alkohol als weisses Krystallpulver (unter dem Mikroskop kurze Prismen) abscheidet. Rasch erhitzt, schmilzt es bei 114°, langsam erhitzt niedriger (bei ca. 104—106°). Verdünnte Schwefelsäure spaltet es beim Erwärmen sofort in Ammoniak und den Aldehyd zurück. Auch beim Liegen an der Luft wird es durch Zersetzung allmählich weich und klebrig.

0.1727 g Sbst.: 0.5124 g CO₂, 0.1266 g H₂O. — 0.1851 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 769 mm). — 0.1456 g Sbst.: 0.4320 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

C₉H₁₁N. Ber. C 81.13, H 8.32, N 10.55.
Gef. » 80.92, 80.92, » 8.20, 8.17, » 10.05.

Phenyl-methyl-glycidsäureester und Bromwasserstoff.

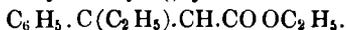
Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in den Ester wird die Aethylenoxydbindung sofort gesprengt. Nach einigem Stehen erstarrt das Oel zu einem krystallinischen Ester C₁₂H₁₅BrO₃, der die Constitution (C₆H₅)(CH₃)CBr.CH(OH).COOC₂H₅ besitzt. Aus heissem Ligroin, unter Zusatz von etwas Benzol, krystallisirt die Substanz in Nadeln vom Schmp. 82—83°.

0.2704 g Sbst.: 0.4991 g CO₂, 0.1294 g H₂O. — 0.2553 g Sbst.: 0.1660 g AgBr.

C₁₂H₁₅BrO₃. Ber. C 50.16, H 5.26, Br 27.86.
Gef. » 50.33, » 5.35, » 27.67.

2. Chlor-essigsäureester und Aethyl-phenyl-keton.

β-Phenyl-äthyl-glycidsäureester,



O

Das Product der Vereinigung ist ein öliger Ester, der unter 12 mm Druck bei 148—150° siedet. Spec. Gew. (bei 15°) 1.072.

0.2050 g Sbst.: 0.5333 g CO₂, 0.1347 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₃. Ber. C 70.87, H 7.32.
Gef. » 70.95, » 7.35.

Das Natriumsalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich daher bei der Verseifung nicht aus. Durch Aether wird es als fein krystallinischer Niederschlag gefällt.

3. Chlor-essigsäureester und aliphatische Ketone¹⁾.

β-Dimethyl-glycidsäureester. Die Condensation zwischen Aceton und Chlor-essigsäureester verläuft sehr glatt. Aus 116 g Aceton wurden 155 g eines Esters erhalten, der unter 10 mm Druck bei

¹⁾ Die Condensationen mit den aliphatischen Ketonen sind von Hrn. R. Gärtner ausgeführt worden.

67—69° siedete. Derselbe enthielt allerdings noch etwas Chloressigsäureester, der sich erst durch mehrmaliges Fractioniren mit einer kleinen Hempel'schen Colonne abtrennen liess¹⁾. Obgleich auch dann noch ein geringer Chlorgehalt (die Bestimmung ergab 0.57 pCt. Chlor) vorhanden war, wurden bei der Analyse doch ziemlich annähernd die geforderten Werthe erhalten.

0.1720 g Subst.: 0.3648 g CO₂, 0.1276 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.30, H 8.39.

Gef. » 57.84, » 8.30.

Der Ester, ein farbloses Liquidum von fruchtartigem Geruch und dem spec. Gew. 1.016 bei 15°, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 180—182°. Der von Darzens angegebene, erheblich niedrigere Siedepunkt (163—168°) lässt auf eine erhebliche Beimengung von Chlor-essigsäureester in seinem Producte schliessen.

Das Natriumsalz scheidet sich bei der mit absolut alkoholischem Natron ausgeführten Verseifung als dicker, weisser Niederschlag ab. Durch Absaugen, Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol und Aether wurde es gereinigt und stellte dann eine schneeweisse, lockere Masse von flimmernden, rechteckigen Blättchen dar. Fast genau dasselbe Aussehen besitzen auch die weiter unten erwähnten Natriumsalze.

0.1196 g Subst.: 0.1900 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.5766 g Subst.: 0.2960 g Na₂SO₄.

C₅H₇O₃Na. Ber. C 43.45, H 5.11, Na 16.69.

Gef. » 43.33, » 5.24, » 16.65.

β-Methyl-äthyl-glycidsäureester, aus Chloressigester und Methyläthylketon. Farblose Flüssigkeit von fein ätherischem, etwas an Pfefferminz und Fenchel erinnerndem Geruch. Spec. Gewicht 1.001 bei 15°. Sdp. 84—86° bei 10 mm, 197—199° bei gewöhnlichem Druck. Ausbeute 75 g aus 108 g Methyläthylketon.

0.1505 g Subst.: 0.3344 g CO₂, 0.1208 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.72, H 8.92.

Gef. » 60.60, » 8.98.

Natriumsalz.

0.1560 g Subst.: 0.2699 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.2452 g Subst.: 0.1132 g Na₂SO₄.

C₈H₉O₃Na. Ber. C 47.33, H 5.96, Na 15.15.

Gef. » 47.19, » 6.09, » 14.97.

¹⁾ Diesem und den folgenden Estern ist manchmal auch etwas Chloracetamid beigemischt. Es empfiehlt sich, dieses vor der Rectification durch Ausfällen mit Ligroin zu beseitigen.

β -Methyl-propyl-glycidsäureester. Aus 50 g Methylpropylketon resultirten 50 g eines Esters, der unter 11—12 mm Druck bei 91—92° und unter gewöhnlichem Druck bei 211—212° siedete. Spec. Gew. bei 15° 0.985.

0.1474 g Sbst.: 0.3383 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.75, H 9.36.

Gef. » 62.60, » 9.29.

Das Natriumsalz schied sich bei der Verseifung nicht ab, sondern musste durch Aetherzusatz gefällt werden (ebenso bei dem folgenden β -Diäthyl-glycidsäureester).

0.1086 g Sbst.: 0.2001 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.5382 g Sbst.: 0.2282 g Na₂SO₄.

C₇H₁₁O₃Na. Ber. C 50.56, H 6.67, Na 13.87.

Gef. » 50.25, » 7.15, » 13.75.

β -Diäthyl-glycidsäureester, aus Chloressigsäureester und Diäthylketon. Der Siedepunkt ist genau derselbe wie der des Methylpropylesters. Das spec. Gewicht bei 15° beträgt 0.993. Die Menge kam auch hier der des angewandten Ketons gleich.

0.1756 g Sbst.: 0.4032 g CO₂, 0.1438 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.75, H 9.36.

Gef. » 62.62, » 9.16.

Natriumsalz.

0.1236 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.5721 g Sbst.: 0.2431 g Na₂SO₄.

C₇H₁₁O₃Na. Ber. C 50.56, H 6.67, Na 13.87.

Gef. » 50.35, » 6.79, » 13.78.

Im Anschluss an die vorstehend mitgetheilten Versuche haben wir auch die Condensation zwischen Chloressigsäureester und Benzaldehyd nochmals untersucht, über welche Erlenmeyer jun. schon einige Mittheilungen gemacht hat. Als Condensationsmittel wurde wie im Vorigen Natriumamid benutzt. Der Ester — oder, nach dem Folgenden, richtiger das Estergemenge — siedete unter 10—11 mm Druck bei 148—153°. Der Hauptbestandtheil war Phenylglycidsäureester; aber der (auch schon von Erlenmeyer beobachtete) Chlorgehalt wies auf eine Beimengung hin. Der Ester wurde nun verseift, das Natriumsalz in Wasser gelöst und nach Zufügen von Salzsäure so lange mit Wasserdampf destillirt, bis die gesammte Phenylglycidsäure in Kohlensäure und Phenylacetaldehyd zersetzt war. Aus der hinterbliebenen wässrigen Lösung schoss beim Eindampfen reichlich α -Chlorzimmtsäure (Schmp. 137°) an. Das Estergemenge

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 $\text{R} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 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].