

und Nebenprodukte) sehr umständlich und erforderte eine Unzahl an Fraktionierungen; dabei wurde jede Fraktion auf n_D^{20} , Schmp., Halogen-Gehalt und zum Teil auch Molekulargewicht geprüft. Schätzungsweise hatten etwa 20% des Cetyl-bromides in der erwünschten Form reagiert; rein erhalten wurden infolge der Verluste nur 3.2 g Dipentadecyl-cetyl-carbinol in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 46–47°. Das Carbinol ist in kaltem Essigester gut, in warmem spielend löslich. In Alkohol ist es in der Kälte unlöslich, in der Hitze recht gut löslich.

n_D^{20} : 1.4450; d_4^{27} : 0.8116; spez. Refraktion bei 70°: 0.3261; Molekularrefraktion gef. bei 70°: 220.6, ber.: 220.77; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{20}$: 977.89.

$C_{47}H_{96}O$. Ber. C 83.34, H 14.29. Gef. C 83.42, 83.27, H 14.16, 14.22.

Das Carbinol wurde mit Jod und rotem Phosphor in das Jodid verwandelt und dieses zuerst 2-mal mit Zink-Salzsäure (4 + 6 Stdn., 80°), dann 2-mal mit Na in alkohol-haltiger, ätherischer Lösung reduziert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde aus Essigester umgelöst und in schönen, kleinen, farblosen Krystallen erhalten. Dipentadecyl-cetyl-methan (16-Cetyl-hentriakontan) schmilzt, frisch dargestellt, bei 39–40°. Nach 14 Tagen zeigt es ein Erweichen bei 37–38° und einen dann scharfen Schmelzpunkt von 45.5–46°. Wurde die Schmelzpunkts-Capillare hierauf rasch auf 10° abgekühlt und die Schmelzpunkts-Bestimmung sofort wiederholt, so wurde der Schmelzpunkt jetzt recht scharf bei 39–40° gefunden.

Molekulargewicht (nach Rast): 19.0 mg Substanz in 76.0 mg Campher: Δt : 14.5, 14.3, 15.6, 15.0, 15.1; Molekulargew. ber.: 660.74; gef.: 680, 676, 640, 660, 660, Mittel: 663.

n_D^{60} : 1.4450; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{60}$: 953.78.

$C_{47}H_{96}$. Ber. C 85.36, H 14.64. Gef. C 84.95, 85.13, H 14.50, 14.66.

6) 16-Myricyl-hentriakontan.

Ein Versuch, zu diesem zu gelangen, schlug fehl. Es wurden, wie beim 16-Cetyl-hentriakontan beschrieben, Palmiton mit Magnesium und Myricyljodid behandelt, doch konnte keine Spur von Carbinol gefunden werden. Die Ausgangsstoffe waren nicht in Reaktion getreten.

303. Ernst Thielepape: Über ein neues Verfahren zur rationellen Herstellung von Estern (Ester-Synthese, I. Mittel.).

(Eingegangen am 28. August 1933.)

Die Wechselwirkung von Säure und Alkohol führt zu einem Gemisch, in dem der Ester in einer je nach den Komponenten spezifischen Ausbeute vorliegt, die sich auch bei gesteigerter Reaktions-Dauer und Temperatur nicht erhöht. Die Reaktion ist aber, genau betrachtet, in diesem Endzustand gar nicht zur Ruhe gekommen, vielmehr halten sich alsdann nur die Veresterung und die Verseifung die Waage (dynamisches Gleichgewicht).

Das Gleichgewicht wird charakterisiert durch die bekannte Formel

$$C_S \cdot C_A / C_E \cdot C_W = k_1 / k_2 = K,$$

wobei k_1 und k_2 die Geschwindigkeits-Konstanten für die Veresterung und Verseifung bedeuten. Der Quotient $K = k_1 / k_2$ ist die Gleichgewichts-Konstante. C_S , C_A , C_E und C_W sind die Konzentrationen (in g-Molen ausgedrückt) von Säure, Alkohol, Ester und Wasser¹⁾.

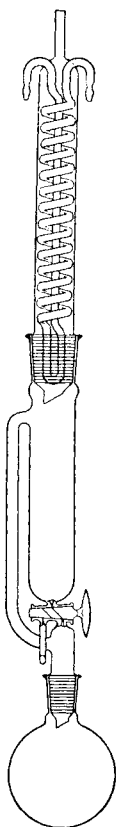
Zur Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Ester-Bildung hat man im Sinne der Formel vier Möglichkeiten, von denen auch präparativ

¹⁾ Houben-Handbuch, 3. Aufl., Bd. II, 640 [1925], ferner die Anleitungen für das organisch-chemische Praktikum (Gattermann, Henle, Orthner u. Reichel).

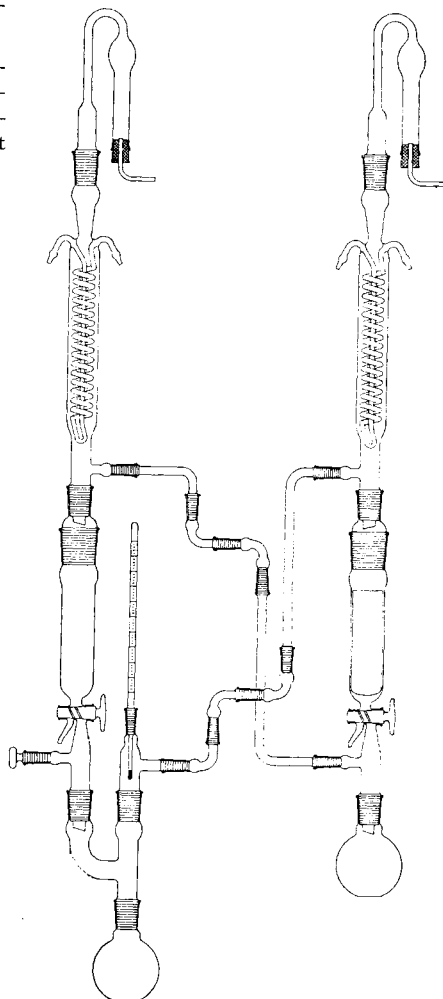
einzelnen oder kombiniert Gebrauch gemacht wird. Man vermehrt entweder die Konzentration von Säure und Alkohol, oder man vermindert die Konzentration von Ester und Wasser. Als wasser-bindende Mittel werden verwendet hygroskopische Mineralsäuren und entwässerte Salze, wie Kupfersulfat, Chlorzink, Chlorcalcium, Aluminiumsulfat u. a.

Die vorliegende Arbeit benutzt Calciumcarbid, um das Reaktionswasser quantitativ aus dem Reaktionsgemisch zu beseitigen. Der niedrige Preis des Carbids und sein indifferentes Verhalten gegen die Dampfphase und den Kühler-Rücklauf des Veresterungs-Gemisches machen es zu einem willkommenen Helfer bei der präparativen Esterifizierung.

Im Laboratorium benutzt man zur bequemen Handhabung der neuen Carbid-Methode den Durchfluß-Extraktor (Abbild. 1)²⁾. Die Hülse im Mittelkörper dient



Abbild. 1. Durchfluß-Extraktor nach Thielepape^{2) 3)}.



Abbild. 2. Apparat zur Herstellung von Estern nach Thielepape³⁾.

²⁾ E. Thielepape, Chem. Fabrik 4, 293, 302 [1931]: „Der Durchfluß-Extraktor mit Zweiweghahn“.

³⁾ Die Bildstöcke für beide Apparate stehen der referierenden Literatur auf Verlangen zur Verfügung.
Thielepape.

zur Aufnahme des Carbids, das zweckmäßig in 2—3 Portionen je nach dem fortschreitenden Zerfall zugegeben wird. Die Arbeitsweise erhellt ohne weiteres aus der Abbildung und aus den Versuchen. — Ein Gegenversuch zur Oxalester-Herstellung durch Kochen von Säure, Alkohol und Carbid im gemeinsamen Kolben am Rückflußkühler ergab eine völlig unzulängliche Ester-Ausbeute von 23.3 % d. Th. (Kochzeit 2 Stdn.). Es kommt hierbei zu einer unerwünschten Bildung von Calciumoxalat, entweder direkt oder über das Calciumhydroxyd hinweg, das aus dem Carbid infolge seiner Umsetzung mit dem Reaktionswasser der Esterifizierung entsteht. Um das Calciumhydroxyd dem Siedekolben fernzuhalten, benutzt man daher zweckmäßig eine doppelte Extraktionshülse. Noch vollkommener und unter optimaler Ester-Ausbeute arbeitet man mit der kombinierten Apparatur (Abbild. 2), die ein Hineinschwemmen des Calciumhydroxyds in den Reaktionskolben von vornherein ausschließt. Die wechselseitige, doppelte Verbindung beider Apparate erfolgt im Laboratorium zweckmäßig durch Gelenkschliffe (G. & F. 4490⁴).

Die guten Ergebnisse der neuen Ester-Synthese mittels Calciumcarbids lassen sich in größter Kürze an Hand der beigefügten Tabellen erläutern. Aus ihnen ist ersichtlich, daß nach anfänglichem Arbeiten in rein alkohol. Lösung später stets ein Umwälzmittel wie Trichlor-äthylen, Benzol, Toluol u. a. zugesetzt wurde. Das Umwälzmittel bildet mit Alkohol und Wasser ein ternäres Gemisch, das bekanntlich tiefer siedet, als das Umwälzmittel selbst.

Als Prüfstein einer rationellen Veresterungs-Methodik kann man den Oxalester ansehen. Die Oxalsäure ist nämlich relativ empfindlich, so daß z. B. die übliche Veresterung unter Kochen mit konz. Schwefelsäure hier nicht in Frage kommt. In Tabelle 1 sind die bisherigen Vorschriften für Oxalester mit ihren Ausbeuten vorangestellt. Das rein alkohol. Kochen liefert nur 56 % Ester, die HCl-Methode 49.3 bzw. 52.6 % d. Th. Recht gut arbeiten dagegen die neueren amerikanischen Vorschriften, die mit Kaliumcarbonat entwässern, entweder in alkohol. Lösung (Ausbeute 80—90 % d. Th.) oder unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff (Ausbeute 80—84 % d. Th.). — Die neue Carbid-Methode hält selbst der erwähnten besten Vorschrift stand und erreicht über 89 % Ausbeute. Die Carbid-Vorschrift übertrifft hierbei die andere noch insofern, als sie mit der 2.0-fachen Menge Alkohol auskommt (gegenüber der 3.22 fachen!).

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß man bei der Carbid-Methode sogar mit der berechneten Menge Alkohol ausreicht, wenn sich auch der Sicherheit wegen ein Überschuß empfiehlt. Kontrollversuche mit Trichlor-äthylen ergaben nämlich, bei einer abgekürzten Kochzeit von 3½ Stdn. mit dem theoretischen Alkohol-Gewicht durchgeführt, 77.0, 73.6 und 75.0 % d. Th. Oxalester. Die Parallelversuche mit der doppelten Menge Alkohol führten zu den praktisch gleichen Ausbeuten von 75.6 und 75.2 % d. Th., jene mit der dreifachen Menge Alkohol zu 75.3 und 75.0 % d. Th. Oxalester.

Die neue Veresterungs-Methode wurde noch an einer größeren Zahl leicht zugänglicher Säuren erprobt. Der Erfolg war durchweg ausgezeichnet, indem durchgängig eine Ausbeute von weit mehr als 90 % d. Th. Ester erzielt wurde. Als Beispiele aus einem größeren Material folgen heute nur die Benzoesäure (Tabelle 2), die Bernsteinsäure (Tabelle 3) und die Malonsäure (Versuche, Ziff. 10). — Als Anhang wird die Veresterung der Essigsäure (Versuche, Ziff. 12) erwähnt, um auch hier die Anwendbarkeit der Carbid-Methode zu zeigen. Die Arbeit mit Essigester erfordert einige Kunst-

⁴) Hersteller: Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach (Thür.).

Tabelle 1: Oxalsäure-diäthylester.

Vorschrift	Alkohol (gewichtsmäßiges Vielfaches d. Th.)	Zeit (Stdn.)	% Ester (auf Säure)	Bemerkungen
Orthner u. Reichel, 68 [1929].	1.18	bis Ende HCl-Ab- gabe	49.3	—
Houben II, 646 [1925].	2.0	4	56	Mit Alkohol am Rückfluß, vergl. E. Schatzky, Journ. prakt. Chem. [2] 34 , 501 [1886]. H. Erdmann, Anleit. zur Darst. organ. Präparate [1894]
„	1.18	mit HCl üb. Nacht	52.6	
Clarke u. Davis (be- stätigt durch Adams u. Burnett) [1922].	2.15	27	80—84	J. B. Conant, Organic Syn- theses [1922] 2 , 23. — Ausgangsstoff kryst. Säure und 95-proz. Alkohol. Ar- beit mit Tetrachlorkohlen- stoff u. Kaliumcarbonat.
Kenyon (bestätigt durch Marvel und Adams) [1925].	3.22 (in zwei Kolben)	5	80—90	C. S. Marvel, Organic Syn- theses [1925] 5 , 59. — Aus- gangsstoffe entwässerte Säure und absol. Alkohol. Stetige Entwässerung durch Kaliumcarbonat.
Thielepape (Carbid- Methode) [1933].	2.0	3	60.0	nur mit Alkohol
	3.0	3	68.8	„ „ „
	4.0	3	71.2	„ „ „
	2.0	6	82.9	mit Trichlor-äthylen
	2.0	20	86.3	„ „
	2.0	8	85.8	„ „ (komb. App.)
	2.0	18	89.3	„ „ (komb. App.)
	2.0	12	83.9	mit Chloroform
	2.0	11	81.5	mit Tetrachlorkohlenstoff
	2.0	3	76.4	mit Benzol
	2.0	5	75.0	„ „
	2.0	17	85.3	„ „
	2.0	16	88.0	„ „ (komb. App.)
	2.0	14	89.3	mit Toluol (komb. App.)
	2.0	40	61.2	„ Äther
2.0	6	56.2	„ Äther (Zusatz konz. Schwefelsäure)	
2.0	4	68.5	„ Benzol (Zusatz konz. Schwefelsäure)	
2.0	3½	77.0	„ „ (Zusatz 84-proz. Phosphorsäure)	

griffe, da der Ester (Sdp. 77⁰) und Alkohol (Sdp. 78⁰) ähnlich siedend und wegen der späteren Trennung nicht ohne weiteres mit Trichlor-äthylen (Sdp. 87⁰), Benzol (Sdp. 80⁰) usw. kombiniert werden können. Für den

Tabelle 2: Benzoesäure-äthylester.

Vorschrift	Alkohol (gewichts- mäßiges Vielfaches d. Th.)	Zeit (Stdn.)	% Ester (auf Säure)	Bemerkungen
Henle, 58 [1921].	5.2	4	89.0	mit konz. Schwefelsäure; vergl. J. Liebig, A. 65 , 351 [1848]; E. Fischer u. A. Speier, B. 28 , 3252 [1895].
Houben II, 651 [1925].	4.2	3	89.0	E. Fischer, Anleit. zur Darstellung organ. Präparate, 8. Aufl., S. 9.
Orthner u. Reichel, 68 [1929].	5.5	4	84.2	—
Gattermann, 125 [1925].	7.0	4	81.3	—
Thielepape (Carbid-Methode) [1933].	2.0	2 $\frac{1}{2}$	94.7	—

Tabelle 3: Bernsteinsäure-diäthylester.

Houben II, 655 [1925].	2.5	5	80.0	mit entwässertem Kupfersulfat
Thielepape (Carbid-Methode) [1933].	2.0	2	96.6	—

Essigester wurde daher mit Äther unter Zusatz von Schwefelsäure gearbeitet (Ausbeute 54.5% d. Th. Ester bei nur 8 Stdn. Kochzeit).

Abschließend sei erwähnt, daß als Umwärmittel noch folgende Stoffe versucht wurden: Chlor-benzol, Perchlor-äthylen, Tetrachlor-äthan, Xylol und Anisol. Die drei letztgenannten Stoffe erwiesen sich aber bei der analogen Bereitung von Oxalester als wenig geeignet und ergaben nur mäßige Ausbeuten.

Beschreibung der Versuche.

(In Gemeinschaft mit Alfred Fulde).

1) Oxalester (mit überschüssigem Alkohol, Sdp. 78°).

Ansatz 18.0 g wasserfreie Säure ($\frac{1}{5}$ Mol.) mit 73.6 g absol. Alkohol (d. i. die 4-fache Menge d. Th.) und 26 g Calciumcarbid. Kochzeit 3 Stdn.

18.0 g wasser-freie Oxalsäure ($\frac{1}{5}$ Mol.) wurden in einem 250-ccm-Stehkolben mit 73.6 g absol. Alkohol ($\frac{8}{5}$ Mol. statt theoret. $\frac{2}{5}$ Mol.) 3 Stdn. kräftig rückfließend am Durchfluß-Extraktor (Abbild. 1) (G. & F. 4139)⁴) gekocht. Die Hülse wurde mit insgesamt 26 g Calciumcarbid in erbsengroßen Stücken beschickt. Es ist zweckmäßig, das Carbid in 2–3 Portionen je nach dem fortschreitendem Zerfall (Abzug!) zuzugeben. Um das entstehende Calciumhydroxyd besser zurückzuhalten, empfiehlt es sich, das Carbid vor der Zugabe in einer zweiten, kleineren Hülse unterzubringen. Zur Aufarbeitung wurde die schwach getrübe Lösung filtriert und der Alkohol bei aufgesetzter Widmer-Spirale (20-cm-Kolonnen, G. & F. 5541) abdestilliert. Der Rückstand wurde wiederum mit dem Widmer-Aufsatz, aus einem

50-ccm-Rundkolben destilliert. Der Oxalester ging nach einem kleinen Vorlauf (0.5 g) einheitlich bei 184—186° über. Ausbeute 20.8 g (**71.2** % d. Th.).

Bemerkung: Zum Vergleich wurde die Veresterung bei ebenfalls 3 Stdn. Kochdauer, jedoch abweichend mit $\frac{1}{5}$ Mol. Alkohol (Ausbeute 68.8 % d. Th.) und mit $\frac{1}{5}$ Mol. (Ausbeute 60.0 % d. Th.) durchgeführt. Nach den folgenden Versuchen mit ternären Gemischen ist übrigens auch für die rein alkohol. Veresterung bei längerer Kochdauer eine weitere Steigerung der Ausbeute zu erwarten.

2) Oxalester (Umwälzmittel Trichlor-äthylen, Sdp. 87°).

a) Versuch mit dem Durchfluß-Extraktor (Abbild. 1). — Ansatz 18.0 g wasser-freie Säure ($\frac{1}{5}$ Mol.), 36.8 g absol. Alkohol ($\frac{1}{5}$ Mol.), 26 g Carbid und 60 ccm Trichlor-äthylen. Kochzeit 20 Stdn.

Der Versuch wurde sinngemäß wie oben durchgeführt. Ergebnis: Vorlauf bis 90° rd. 38.0 ccm (Trichlor-äthylen), 91—184° 0.3 g, 185—186° 25.2 g, Ausbeute 25.2 g Oxalester (**86.3** % d. Th.). — Bei Verkürzung der Kochzeit auf 6 Stdn. sank die Ausbeute auf 24.2 g Ester (82.9 % d. Th.).

b) Versuch mit der kombinierten Apparatur (Abbild. 2). — Ansatz 45.0 g wasser-freie Säure ($\frac{1}{2}$ Mol.), 92.0 g absol. Alkohol ($\frac{1}{2}$ Mol.), 50 g Carbid und 150 ccm Trichlor-äthylen. Kochzeit 18 Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 90° rd. 50 ccm, 91—184° 0.3 g, 185° bis 186° 65.2 g. Ausbeute 65.2 g Oxalester (**89.3** % d. Th.). — Bei Verkürzung der Kochzeit auf 8 Stdn. sank die Ausbeute auf 62.6 g Ester (85.8 % d. Th.).

3) Oxalester (Umwälzmittel Chloroform, Sdp. 61°).

Ansatz ($\frac{1}{5}$ Mol.) wie Ziff. 2a), jedoch mit 60 ccm Chloroform. Kochzeit 12 Stdn. — Ergebnis: Vorlauf bis 80° rd. 40 ccm, 81—184° 0.2 g, 185—186° 24.5 g. Ausbeute 24.5 g Oxalester (**83.9** % d. Th.).

4) Oxalester (Umwälzmittel Tetrachlorkohlenstoff, Sdp. 77°).

Ansatz ($\frac{1}{5}$ Mol.) wie Ziff. 2a), jedoch mit 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Kochzeit 11 Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 78° rd. 32 ccm, 79—184° 0.3 g, 185—186° 23.8 g. Ausbeute 23.8 g Oxalester (**81.5** % d. Th.).

5) Oxalester (Umwälzmittel Benzol, Sdp. 80°).

a) Versuch mit dem Durchfluß-Extraktor (Abbild. 1). — Ansatz $\frac{1}{5}$ Mol. wie Ziff. 2a), jedoch mit 60 ccm Benzol. Kochzeit 17 Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 82° rd. 34 ccm, 83—184° 0.8 g, 185—186° 24.9 g. Ausbeute 24.9 g Oxalester (**85.3** % d. Th.). — Bei Anwendung von entwässerter techn. Oxalsäure (statt reiner) sank die Ausbeute auf 23.1 g (79.1 % d. Th.).

b) Versuch mit der kombinierten Apparatur (Abbild. 2). — Ansatz ($\frac{1}{2}$ Mol.) wie Ziff. 2b), jedoch mit 150 ccm Benzol. Kochzeit 16 Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 82° rd. 92 ccm, 83—184° 1.0 g, 185—186° 64.3 g. Ausbeute 64.3 g Oxalester (**88.0** % d. Th.).

6) Oxalester (Umwälzmittel Toluol, Sdp. 111°).

Ansatz ($\frac{1}{2}$ Mol.) wie Ziff. 2b) mit der kombinierten Apparatur (Abbild. 2), jedoch mit 150 ccm Toluol. Kochzeit 14 Stdn. (2 Ölbäder, Außentemperatur 145°). Ergebnis: bis 111° rd. 75 ccm, 112—184° 2.2 g, 185—186° 65.2 g. Ausbeute 65.2 g Oxalester (**89.3** % d. Th.).

7) Oxalester (Umwälzmittel Äther, Sdp. 35°).

Ansatz ($\frac{1}{5}$ Mol.) wie Ziff. 2a), jedoch mit 100 ccm Äther. Kochzeit 40 Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 78° rd. 70 ccm, 79—184° 0.2 g, 185—186° 18.0 g. Ausbeute 18.0 g Oxalester (**61.2** % d. Th.).

8) Oxalester (Veresterung unter Säure-Zusatz).

a) Konz. Schwefelsäure (Umwälzmittel Äther, Sdp. 35°). Ansatz ($\frac{1}{5}$ Mol.) wie Ziffer 2a), jedoch mit 60 ccm Äther und 1 ccm konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$). Kochzeit 6 Stdn. — Zur Aufarbeitung wurde die homogene Lösung mit Sodalösung alkalisiert,

die wäßrige Schicht abgetrennt und erneut ausgeäthert. Die vereinigten, getrockneten Äther-Auszüge (Kaliumcarbonat) wurden wie unter Ziff. 1) bei aufgesetzter Widmer-Spirale destilliert. Ergebnis: Vorlauf bis 80° rd. 90 ccm, 81—180° (2-fach destilliert) 1.3 g, 181—186° 16.4 g. Ausbeute 16.4 g Oxalester (56.2% d. Th.).

b) Konz. Schwefelsäure (Umwälzmittel Benzol, Sdp. 80°). Ansatz ($\frac{1}{5}$ Mol.) wie Ziff. 8a), jedoch mit 60 ccm Benzol und 1 ccm konz. Schwefelsäure. Kochzeit 4 Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 90° rd. 60 ccm, 91—180° 1.1 g, 181—186° 20.0 g. Ausbeute 20.0 g Oxalester (68.5% d. Th.). — Kontrollversuche ohne Schwefelsäure mit 3- und 5-stdg. Kochdauer ergaben eine höhere Ausbeute (76.4% und 75.0%).

c) Konz. Phosphorsäure (Umwälzmittel Benzol, Sdp. 80°). Ansatz ($\frac{1}{5}$ Mol.) wie Ziff. 8a), jedoch mit 60 ccm Benzol und 1.5 ccm 84-proz. Phosphorsäure ($d = 1.70$). Kochzeit $3\frac{1}{2}$ Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 85° rd. 60 ccm, 86—181° 0.2 g, 182—186° 22.5 g. Ausbeute 22.5 g Oxalester (77.0% d. Th.). — Kontrollversuche ohne Phosphorsäure ergaben die gleiche Ausbeute (75.0% und 76.4%).

9) Benzoessäure-ester (Umwälzmittel Trichlor-äthylen, Sdp. 87°).

Ansatz (ähnlich Ziff. 8a) 12.2 g Säure ($\frac{1}{10}$ Mol.), 9.2 g absol. Alkohol ($\frac{2}{10}$ Mol.), 13 g Carbid, 60 ccm Trichlor-äthylen und 2 ccm konz. Schwefelsäure. Kochzeit $2\frac{1}{2}$ Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 90° rd. 73 ccm, 91—210° 0.3 ccm, 211—212° 14.2 g. Ausbeute 14.2 g Benzoessäure-ester (Ausbeute 94.7% d. Th.). — Die Kontrollversuche mit Benzol (Kochzeit $2\frac{1}{2}$ Stdn.) und mit Toluol (Kochzeit $4\frac{1}{2}$ Stdn.) ergaben eine Ausbeute von 91.3% bzw. 94.7% d. Th.

10) Malonsäure-ester (Umwälzmittel Toluol, Sdp. 111°).

Ansatz (ähnlich Ziff. 8a) 10.4 g Säure ($\frac{1}{10}$ Mol.), 18.4 g absol. Alkohol ($\frac{4}{10}$ Mol.), 13 g Carbid (d. i. herabgesetzt gegen obige Versuche), 60 ccm Toluol und 1.5 ccm konz. Schwefelsäure. Kochzeit $4\frac{1}{2}$ Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 111° rd. 40 ccm, 112—198° 1.2 g, 199° 15.3 g. Ausbeute 15.3 g Malonsäure-ester (95.6% d. Th.). — Die Kontrollversuche mit Trichlor-äthylen (Kochzeit $2\frac{1}{2}$ Stdn.) und mit Benzol (Kochzeit 3 Stdn.) ergaben jeweils eine Ausbeute von 93.1% d. Th.

11) Bernsteinsäure-ester (Umwälzmittel Benzol, Sdp. 80°).

Ansatz (ähnlich Ziff. 10a) 11.8 g Säure ($\frac{1}{10}$ Mol.), 18.4 g absol. Alkohol ($\frac{4}{10}$ Mol.), 13 g Carbid, 60 ccm Benzol und 1.5 ccm konz. Schwefelsäure. Kochzeit 2 Stdn. Ergebnis: Vorlauf bis 85° rd. 77 ccm, 86—215° 0.2 g, 216—218° 16.8 g. Ausbeute 16.8 g Bernsteinsäure-ester (96.6% d. Th.). — Die Kontrollversuche mit Trichlor-äthylen (Kochzeit 4 Stdn.) und mit Toluol (Kochzeit $4\frac{1}{2}$ Stdn.) ergaben eine Ausbeute von 91.4% bzw. 95.4% d. Th.

12) Essigsäure-ester (Umwälzmittel Äther, Sdp. 35°).

Ansatz (ähnlich Ziff. 2a) 24.0 g Eisessig ($\frac{4}{10}$ Mol.), 18.4 g absol. Alkohol ($\frac{4}{10}$ Mol., also ohne Überschuß), 26 g Carbid, 2 ccm konz. Schwefelsäure und 60 ccm Äther. Kochzeit 8 Stdn. — Zur Aufarbeitung wurde mit Soda-Lösung schwach alkalisiert. Die Äther-Lösung wurde alsdann zur Entfernung nicht umgesetzten Alkohols mit einer Lösung von 5 g Calciumchlorid in 5 ccm Wasser durchgeschüttelt. Der getrocknete Äther-Auszug (Calciumchlorid) wurde mit dem Widmer-Aufsatz destilliert. Ergebnis: Vorlauf (3-mal destilliert) ergab bis 76° rd. 33 ccm (Äther), einheitlich bei 77° 19.2 g, Ausbeute 19.2 g Essigester (54.5% d. Th.). — Vorstehender Versuch sollte nur zeigen, daß Essigester nach der neuen Carbid-Methode präparativ bereitet werden kann. Zur Erhöhung der Ausbeute wäre eine längere Kochdauer erforderlich.

Malt sch (Schlesien), den 26. August 1933.