

Die Carboxyl- und die Methoxylgruppen des Xylans wurden wie diejenigen der Buchenholz-Cellulose bestimmt (vergl. C.). Für die quantitativen Untersuchungen wurde das Xylan im Hochvakuum bei 77°³⁸⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die folgenden Ergebnisse wurden an einem Xylanpräparat aus dem Holz einer Rotbuche beobachtet, welche im September 1931 bei Neunthausen (Schwarzwald) gefällt wurde. Durchmesser des entrindeten Stammes 3.8 cm; Aschengehalt des Xylanpräparates 0.1%.

angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	durch Xylan verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ²⁾	angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	gef. AgJ in g	% OCH ₃
0.4127	1.77	1.89	0.2826	0.0309	1.44
0.3349	1.47	1.93	0.3132	0.0308	1.30
0.3398	1.41	1.83	0.3354	0.0333	1.31
		Mittelwert 1.88			Mittelwert 1.35

Wir danken den HHrn. Fritz Hitzler und Josef Maerkl für die Hilfe bei der Gestaltung des Schriftsatzes.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Münchener Universitätsgesellschaft verwendet.

396. Erwin Ott, Alfred Langenohl und Willi Zerweck: Über die Darstellung von 1,2-Dicarbonensäure-chloriden durch Einwirkung von Chlor auf die Thio-anhydride.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1937.)

Bei der Darstellung der Chloride von Dicarbonensäuren, die aus räumlichen Gründen sehr beständige innere Anhydride bilden, läßt sich in der aliphatischen Reihe häufig die Ringöffnung auch durch das am energischsten wirkende Mittel, Phosphorpentachlorid, überhaupt nicht mehr erzwingen¹⁾. In solchen Fällen, z. B. bei den Maleinsäuren, gelang trotzdem die Darstellung dadurch, daß man die aus den entsprechenden fumaroiden Säuren durchweg leicht darstellbaren Säurechloride durch Umlagerung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid mit guten Ausbeuten in die maleinoiden Formen verwandeln konnte¹⁾.

In der aromatischen Reihe ist aber dieses Hilfsmittel deshalb nicht anwendbar, weil fumaroide Formen nur bei hydroaromatischen Ringen möglich sind. Die häufige Schwierigkeit der Öffnung sehr beständiger Sauerstoffringe durch Phosphorpentachlorid ist wohl darin begründet, daß die Affinität des Phosphors zum Sauerstoff nicht in genügendem Maße größer als die zum Chlor ist. Von diesem Gedanken ausgehend, wurde die Einwirkung von trockenem

¹⁾ E. Ott, A. 392, 246 [1912].

Chlor auf aromatische Thio-anhydride untersucht und, der Erwartung entsprechend, die Beobachtung gemacht, daß die Affinität des Chlors zum Schwefel genügend groß ist, um die nicht übermäßig feste Bindung des Schwefels an die beiden Kohlenstoffatome zu lösen und den Schwefel völlig als Chlorschwefel herauszuspalten, wobei die entsprechenden Säurechloride in fast der theoretisch möglichen Ausbeute rein erhalten werden konnten.

Das Verfahren ist stets in denjenigen Fällen gegenüber der Anwendung von Phosphorpentachlorid zu empfehlen, in denen sich die Thio-anhydride aus den Säure-anhydriden durch Verreiben mit Natriumsulfid nach der vortrefflichen Methode von A. Reissert und H. Holle²⁾ bequem und mit guten Ausbeuten gewinnen lassen.

Beschreibung der Versuche.

symm. Phthalylchlorid aus Thiophthalsäure-anhydrid.

Das Chlorid ist zwar auch aus Anhydrid und Phosphorpentachlorid gut darstellbar, seit der eine von uns gezeigt hat³⁾, daß man bei geeigneter Versuchsanordnung das Arbeiten im Einschmelzrohr nach A. Claus und R. Hoch⁴⁾ vermeiden kann. Für die Darstellung in größerem Maßstab ist jedoch das im folgenden beschriebene Verfahren bequemer und billiger: Durch geschmolzenes Thiophthalsäure-anhydrid wird bei 245° getrocknetes Chlor geleitet, bis kein Chlorschwefel mehr abdestilliert. Der Rückstand besteht aus fast reinem Phthalylchlorid und wird im Vak. überdestilliert. Es ist bemerkenswert, daß dabei keine Chlorierung im Kern erfolgt.

Pyromellithsäurechlorid aus dem Thioanhydrid.

Pyromellithsäure-anhydrid läßt sich wie das Phthalsäure-anhydrid durch Verreiben mit Natriumsulfid und nachfolgendes Eintragen in gekühlte verd. Salzsäure in ein Gemenge von Thio-anhydrid und Pyromellithsäure verwandeln. In beiden Fällen ist zum Herauslösen der mit entstehenden Säure eine sehr stark verdünnte Sodalösung anzuwenden, da sonst auch Thioanhydride in Lösung gehen. Es wurden 72% d. Th. an Thio-pyromellithsäure-anhydrid und 28% unveränderte Pyromellithsäure zurückerhalten, so daß keine Materialverluste eintreten. Das Thio-pyromellithsäure-anhydrid läßt sich aus Eisessig schön krystallisiert erhalten, in den anderen niedriger siedenden organischen Lösungsmitteln ist es nur wenig löslich. Es krystallisiert in gelblichen Blättchen vom Schmp. 239°.

0.1489 g Sbst.: 0.2782 g BaSO₄.

C₁₀H₂O₄S₂. Ber. S 25.66. Gef. S 25.64.

15 g Thio-pyromellithsäure-anhydrid werden geschmolzen und bei 245° mit Chlor behandelt, bis kein Chlorschwefel mehr übergeht, was 4—5 Stdn. erfordert. Das Chlorid siedet bei 205°/12 mm. Neben 8 g Chlorschwefel wurden 19 g reines Pyromellithsäurechlorid erhalten, was 96% d. Th. entspricht.

²⁾ B. **44**, 3029 [1911].

³⁾ E. Ott, A. **392**, 273 [1912].

⁴⁾ B. **19**, 1187 [1886].

In diesem Fall ist das neue Verfahren der Methode unter Anwendung von Phosphorpentachlorid⁵⁾ deshalb sehr überlegen, weil hierbei die Reaktion viel unvollständiger verläuft. Es werden daher nur 62% d. Th. an reinem Säurechlorid erhalten, der Rest besteht aus einem Gemenge von Anhydrid und Oxychloriden, die sich durch ihre Unlöslichkeit in trockenem Äther von dem Säurechlorid abtrennen lassen.

Die in beiden Fällen erhaltenen Säurechloride sind identisch, ihr Schmp. liegt bei 64°. Nach der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Anilin in Benzol-Lösung⁶⁾ handelt es sich um das völlig symmetrische Chlorid, Versuche zur Umlagerung in asymmetrische Formen durch Aluminiumchlorid bei 150° verliefen ergebnislos, indem das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde.

397. Erwin Ott: Über Esterverseifung durch Chlorwasserstoff mit Aluminiumchlorid als Katalysator.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1937.)

Durch sterische Hinderung wird häufig die Veresterung und Verseifung ganz außerordentlich erschwert. Am häufigsten hat man diesen Fall bei solchen Carbonsäuren angetroffen, bei denen alle α -Wasserstoffatome substituiert sind. Es sei dabei auf die bekannten Arbeiten von Emil Fischer über die Reaktionsträgheit der Dialkyl-malonester bei der Amidbildung hingewiesen¹⁾. Die Behandlung der Alkylierungsprodukte des Malon- und Acetessigesters mit Alkalien stellt dementsprechend das beste Verfahren zur Reingewinnung der dialkylierten Ester dar.

In noch sehr verstärktem Maße macht sich die sterische Hinderung bei den Estern der Tetraäthyl-bernsteinsäure bemerkbar, die tagelang ohne jede Verseifung mit Ätzalkalien auf dem Wasserbade gekocht werden können. Auch von Chlorwasserstoffgas werden diese Ester bei 200° nicht angegriffen. Fügt man aber bei 200° eine kleine Menge von wasserfreiem Aluminiumchlorid hinzu, so setzt sofort eine lebhafte Alkylchlorid-Entwicklung ein. Gleichzeitig geht mit dem Chlorwasserstoffstrom auch Wasser fort, und der Rückstand besteht aus Tetraäthyl-bernsteinsäure-anhydrid, das durch Destillation (Sdp. 270°, unkor.) ohne Materialverlust vom Aluminiumchlorid getrennt und leicht rein erhalten wird. Da die Ester der Tetraäthyl-bernsteinsäure nach dem Dtsch.Reichs-Pat. 412820 recht gut zugänglich sind, macht die verlustlose und bequeme Verseifungsmethode auch das Anhydrid gut zugänglich. Es ist zu erwarten, daß sich die Methode auch bei anderen schwer verseifbaren Estern mit Erfolg anwenden läßt.

⁵⁾ R. Seka, H. Sedlatschek u. H. Preissecker, Monatsh. Chem. **57**, 95 [1931].

⁶⁾ E. Ott, A. **392**, 282 [1912].

¹⁾ E. Fischer u. A. Dilthey, B. **35**, 844 [1902].