

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].