



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 43/32

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

630 331

(21) Gesuchsnummer:	12309/77	(73) Inhaber:	Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	07.10.1977		
(30) Priorität(en):	08.10.1976 DE 2645477	(72) Erfinder:	Hans-Georg Schmidt, Niederkassel (DE) Gerhard Daum, Köln 90 (DE) Wilhelm Vogt, Köln 41 (DE)
(24) Patent erteilt:	15.06.1982		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.06.1982	(74) Vertreter:	Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von Orthoessigsäurealkylestern.

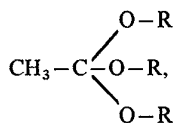
(57) Orthoessigsäurealkylester entstehen durch Umsetzung von Acetonitril mit entsprechenden wasserfreien Alkoholen und trockenem Chlorwasserstoff in einer zweistufigen Reaktion; hierbei entsteht zuerst das Imidoesterhydrochlorid, das in der zweiten Stufe der Alkoholyse unterworfen wird.

Die hierbei auftretenden unerwünschten Nebenreaktionen lassen sich weitgehend vermeiden, wenn die Zweistufenreaktion in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante von $\leq 2,6$ (25°C) verwendet und das Reaktionsgemisch vor der Alkoholyse mit einem Alkali- oder Erdalkalialkoholat versetzt wird.

Die in hoher Ausbeute erhaltenen Produkte sind Zwischenprodukte für organische Synthesen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Orthoessigsäurealkylestern der Formel



in welcher R ein gesättigter, gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist, durch Umsetzung von Acetonitril mit den entsprechenden wasserfreien Alkoholen und trockenem Chlorwasserstoff in einer Zweistufenreaktion in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wobei in der ersten Stufe die Umsetzung zu dem entsprechenden Imidoesterhydrochlorid erfolgt, welches in säurefreiem Zustand in einer zweiten Stufe einer Alkoholyse unterworfen wird, und wobei anschliessend das dabei gebildete Ammonchlorid von der Destillation der Reaktionslösung abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel bei der Zweistufenreaktion ein inertes Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstanten von $\leq 2,6$, gemessen bei 25° C, einsetzt und dass man dem Imidoesterhydrochlorid und HCl enthaltenden Reaktionsgemisch vor der Alkoholyse ein Alkali- und/oder Erdalkalialkoholat zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionslösung nach dem Abtrennen des bei der Alkoholyse entstandenen festen Ammonchlorids vor der Destillation weiteres Alkali- und/oder Erdalkalialkoholat zugegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch vor der Alkoholyse soviel Alkoholat zugegeben wird, dass die Lösung neutral bis schwach alkalisch ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das vor der Destillation zuzugebende Alkoholat im Molverhältnis Alkoholat: gelöstem Ammonchlorid ≥ 1 eingesetzt wird.

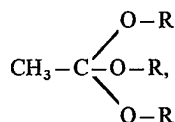
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich die eingesetzten Alkoholat von den gleichen bei der Umsetzung und/oder Alkoholyse als Reaktionskomponente verwendeten Alkoholen herleiten.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkoholat Natriumalkoholat ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Reaktionsstufe bei Temperaturen > 0 bis 35° C, vorzugsweise 25 bis 30° C und die Reaktionsstufe zwei bei Temperaturen von 30 bis < 40 ° C, vorzugsweise bei 35° C, durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis organisches Lösungsmittel: Acetonitril 1:1 bis 5:1 ist.

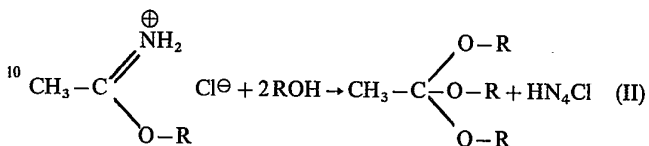
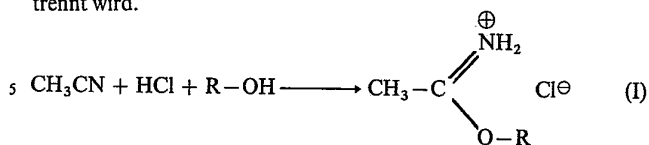
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Orthoessigsäurealkylestern der Formel



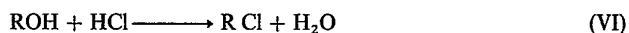
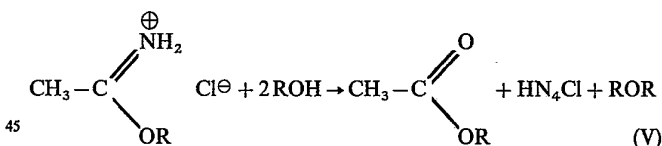
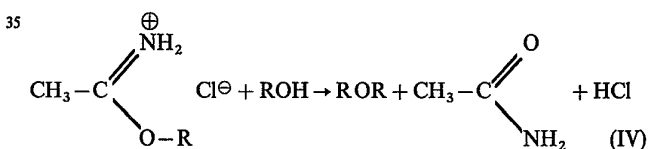
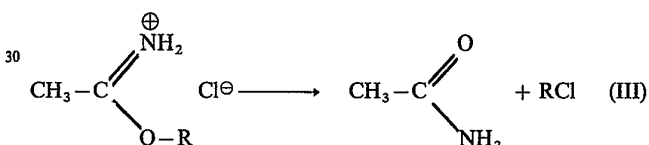
in welcher R ein gesättigter, gegebenenfalls verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist, durch Umsetzung von Acetonitril mit den entsprechenden wasserfreien Alkoholen und trockenem Chlorwasserstoff in einer Zweistufenreaktion in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wobei in der ersten Stufe die Umsetzung zu dem entsprechenden Imidoesterhydrochlorid erfolgt (Gleichung I), welches in säurefreiem Zustand in einer zweiten Stufe einer Alkoholyse unterworfen wird (Gleichung II) und wobei anschliessend das dabei gebil-

2

dete Ammonchlorid vor der Destillation der Reaktionslösung abgetrennt wird.



Die Darstellung von Orthocarbonsäureestern durch Umsetzung von Carbonsäurenitrilen mit Alkanolen und Chlorwasserstoff zum entsprechenden Imidoalkylesterhydrochlorid und dessen Alkoholyse ist bekannt (vgl. H. Meerwein in Houben-Weyl, Bd. 6/3, S. 300-324, 1965). Die Ausbeuten nach diesem sehr allgemein anwendbaren Verfahren werden durch eine Reihe von Nebenreaktionen in verschiedenem Umfange beeinträchtigt: Das Imidoalkylesterhydrochlorid ist sehr wärmeempfindlich. So kann es in Acetamid und Alkylchlorid (Gleichung III) zerfallen. Mit Alkohol reagiert es in zwei Nebenreaktionen zu Dialkyläther, Acetamid und HCl (Gleichung IV) sowie zu Dialkyläther, Essigsäurealkylester und Ammonchlorid (Gleichung V). Es ist ausserdem die Bildung von Alkylchlorid durch eine nucleophile Substitutionsreaktion zwischen dem Alkohol und der Salzsäure möglich (Gleichung VI).



Zur Erzielung hoher Orthoesterausbeute ist ein Zurückdrängen dieser Nebenreaktionen unbedingt erforderlich.

In der genannten Literaturstelle wird auf Seite 300 vorgeschlagen, bei der Herstellung des wärmeempfindlichen Imidoesterhydrochlorids nach Gleichung I bei sehr tiefen Temperaturen, nämlich bei 0 bis 30° C, zu arbeiten. Als organisches Lösungsmittel wird Äther empfohlen. Das nach 48stündigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei -30 ° C ausgefallene Imidoesterhydrochlorid wird abgesaugt und mit auf -40 ° C gekühltem Äther ausgewaschen, und mehrmals bis zur Säurefreiheit mit tiefgekühltem Äther (-40 ° C) digeriert und anschliessend getrocknet.

Zur Alkoholyse des Imidoesterhydrochlorids nach Gleichung II geht man gemäss Seite 302 der oben genannten Literaturstelle so vor, dass eine Mischung von 0,2 mol Imidoesterhydrochlorid mit 3 mol Alkohol (das 7,5fache der stöchiometrisch erforderlichen Menge Alkohol) unter Zusatz von Äther (Vol. Verhältnis Alkohol / Äther = 1:1) 6 h zum Sieden erhitzt wird (46° C). Die Reaktionsmischung wird dann auf 0° C abgekühlt und filtriert.

Hinsichtlich der Raum-Zeit-Ausbeute befriedigen diese Verfahrensweisen nicht. Die Ausbeuten liegen, bezogen auf Acetonitril, bei

etwa 64 bis 74%, und die Reaktionszeit — alleine für die Herstellung des Imidoesterhydrochlorids — beträgt 48 h. Nachteilig ist weiterhin, dass die beschriebenen Verfahren sich nicht zur Herstellung von Orthoessigsäurealkylestern in technischem Massstab eignen, da sie sehr umständlich und aufwendig sind. Ausserdem erfordert das Arbeiten mit derart leicht entzündlichen Stoffen wie Äther aus Sicherheitsgründen einen erheblichen apparativen Aufwand.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein vereinfachtes, handhabungssicheres Verfahren zu schaffen, das die Herstellung von Orthoessigsäurealkylestern in hoher Ausbeute und in technischem Massstab ermöglicht.

Durch die vorliegende Erfindung wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass man als organisches Lösungsmittel bei der Zweistufenreaktion ein inertes Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstanten von $\leq 2,6$, gemessen bei 25°C, einsetzt und dass man dem Imidoesterhydrochlorid und HCl enthaltenden Reaktionsgemisch vor der Alkoholyse ein Alkali- und/oder Erdalkalialkoholat zusetzt.

Die inerten organischen Lösungsmittel werden im allgemeinen im Gewichtsverhältnis Lösungsmittel: Acetonitril wie 1:1 bis 5:1 eingesetzt.

Bevorzugt werden solche Lösungsmittel mit den genannten Dielektrizitätskonstanten, deren Siedepunkte oberhalb der jeweiligen Arbeitstemperaturen bei der Durchführung des Verfahrens liegen. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. o-, m-, oder p-Xylol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, n-Hexan, Isooctan, Dekalin, Petroläther einzeln oder im Gemisch.

Die Verwendung des erfindungsgemäss eingesetzten organischen Lösungsmittels bei der Umsetzung von Acetonitril mit Alkanolen und Chlorwasserstoff (Gleichung I) ermöglicht ein Arbeiten bei höheren Temperaturen. Überraschenderweise werden die Ausbeuten dabei nicht nur nicht erniedrigt, sondern sogar erhöht, wenn man die für das jeweils herzustellende Imidoesterhydrochlorid zulässigen maximalen Arbeitstemperaturen nicht überschreitet.

Im allgemeinen arbeitet man in der ersten Reaktionsstufe bei Temperaturen von > 0 bis 35°C, vorzugsweise 25 bis 30°C, insbesondere bei der Herstellung der Orthoessigsäuremethyl- und -äthylester. Ein Überschreiten der oberen Grenze führt unter anderem auch zu einem unerwünschten spontanen Auskristallisieren des Imidoesterhydrochlorids.

Es ist zweckmässig, bei der Reaktion nach Gleichung I mit einem bis etwa 10 mol %igen Überschuss an HCl zu arbeiten, bezogen auf Acetonitril. Ein zu hoher HCl-Überschuss setzt die Orthoesterausbeute herab, obwohl vor Beginn der Alkoholyse die überschüssige HCl neutralisiert wird. Optimale Ausbeuten werden bei etwa bis zu 5 mol % HCl-Überschuss (bezogen auf Acetonitril) erreicht.

Es wurde des weiteren gefunden, dass die Acetamidbildung bei der Alkoholyse des Imidoalkylesterhydrochlorids (Gleichung II) auf ein Minimum reduziert werden kann, wenn die Alkoholyse bei Temperaturen unter 40°C und in Gegenwart der erfindungsgemäss eingesetzten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einer Dielektrizitätskonstanten $\leq 2,6$ (25°C) ist, durchgeführt wird.

Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 30 bis $< 40^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei 35°C, insbesondere bei der Herstellung der C₁- und C₂-Ester.

Es wurde ausserdem gefunden, dass die Acetamidbildung und insbesondere die Essigesterbildung auch durch Einwirken von NH₄Cl auf Orthoacetate ab 100°C eintritt. Erhitzt man Orthoacetat in Xylol in Gegenwart von NH₄Cl auf 100°C, so bildet sich auf Kosten des Orthoesters Essigsäurealkylester und Acetamid. Entsprechende Verhältnisse liegen bei der destillativen Aufarbeitung der Reaktionslösung vor. Das NH₄Cl wird zwar vor der Destillation z.B. durch Zentrifugieren oder Filtrieren abgetrennt, jedoch enthält das Filtrat noch ca. 1 Gew.-% gelöstes NH₄Cl, welches unter Destillationsbedingungen den Acetamid- und Essigesteranteil erhöht. Durch restloses Entfernen des NH₄Cl wird dieser Effekt ausgeschaltet, was durch Aussalzen oder noch besser durch Zugabe von überschüssigem Alkoholat (bezogen auf Rest NH₄Cl) vor der Destillation erreicht wird. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäss-

sen Verfahrens ist daher vorgesehen, der Reaktionslösung nach dem Abtrennen des bei der Alkoholyse ausgefallenen Ammonchlorids vor der Destillation ein Alkali- und/oder Erdalkalialkoholat zuzusetzen.

Das zur Entsäuerung der Reaktionsmischung vor der Alkoholyse verwendete Alkoholat wird zweckmässig in einer solchen Menge zugegeben, dass die Lösung (gegen Methylrot) neutral bis schwach basisch ist.

Bevorzugt werden Alkali- und/oder Erdalkalialkoholate, die in der jeweiligen Reaktionslösung gut löslich sind. Bevorzugt werden Natriumalkoholate.

Die Alkoholate leiten sich von gesättigten gegebenenfalls verzweigt-kettigen C₁- bis C₈-Monoalkanolen her.

Die vor der Alkoholyse zuzusetzenden Alkoholate leiten sich von den gleichen Alkoholen her, die in der ersten Reaktionsstufe (Umsetzung zum Imidoesterhydrochlorid) verwendet werden. Bevorzugt werden der zu destillierenden Lösung ebenfalls solche Alkoholate zugesetzt, die sich von den gleichen Alkoholen herleiten wie sie zur Umsetzung und/oder Alkoholyse verwendet werden, obwohl grundsätzlich die Verwendung anderer Alkoholate nicht ausgeschlossen werden soll.

Das vor der Destillation zuzugebende Alkoholat wird im allgemeinen im Molverhältnis Alkoholat: gelöstem Ammonchlorid ≥ 1 eingesetzt. Überschüssige Mengen werden bevorzugt, insbesondere 5 bis 10 mol % Überschuss.

Zum Umsetzung nach Gleichung I und Alkoholyse nach Gleichung II werden bevorzugt die gleichen Alkanole eingesetzt.

Die Reaktionskomponente Alkanol wird zur Imidoalkylesterhydrochloridbildung vorzugsweise in bis zu 10 mol % Überschuss, vorzugsweise 5 mol %, und die Reaktionskomponente HCl zur Imidoalkylesterhydrochloridbildung vorzugsweise in bis zu 5 mol % Überschuss eingesetzt.

Bei der Alkoholyse des Imidoalkylesterhydrochlorids zum Orthoessigester kann das Alkanol im stöchiometrischen Verhältnis, vorzugsweise aber in bis zum 1 ½ fachen der stöchiometrisch erforderlichen Menge eingesetzt werden. Insbesondere wird die 1 ¼ fache Menge eingesetzt.

Es ist zweckmässig, den Chlorwasserstoff in eine gekühlte Lösung von Acetonitril, Alkanol und inerten organischen Lösungsmittel einzuleiten. Dabei soll die Temperatur ca. 10°C, vorzugsweise ca. 5°C nicht überschreiten, um eine vorzeitige Imidoesterhydrochloridbildung zu vermeiden.

Nach Beendigung der HCl-Einleitung wird die Reaktionstemperatur auf die optimale Arbeitstemperatur, z.B. 30°C angehoben, wobei die Hydrochloridbildung einsetzt. Wenn die Hydrochloridbildung abgeschlossen ist (z.B. nach 10- bis 15stündigem Rühren der Mischung) neutralisiert man gegen Methylrot mit entsprechendem Alkoholat. Dann wird zur Alkoholyse des Imidoalkylesterhydrochlorids das entsprechende Alkanol zugegeben und z.B. 4 bis 6 h bei z.B. 35°C gerührt. Das entstandene NH₄Cl wird abgetrennt, vorzugsweise abzentrifugiert, der Rest NH₄Cl-Gehalt in der Lösung durch Titration mit AgNO₃ bestimmt und die erforderliche Menge Alkoholat, vorzugsweise im Überschuss, zugegeben und nach Filtration fraktioniert destilliert.

Bei der Umsetzung nach Gleichung I und bei der Alkoholyse nach Gleichung II werden die Reaktionsgemische zweckmässig in ständiger Bewegung gehalten, beispielsweise mittels einer Rührvorrichtung oder durch Umwälzen, z.B. mittels einer Umwälzpumpe. Die Reaktionsstufen 1 und 2 werden bei Normaldruck durchgeführt. Die destillative Abtrennung der Orthoessigsäurealkylester aus den Lösungen kann bei Normaldruck gegebenenfalls aber auch bei Unterdruck erfolgen.

Das im Destillationsrückstand verbleibende organische Lösungsmittel, z.B. Xylol, wird zweckmässig, bevor es wieder eingesetzt wird, von Acetamid, das als hauptsächliche Verunreinigung vorhanden ist, befreit, z.B. durch azeotrope Destillation.

Die Zweistufenreaktion und die weitere Aufbereitung der Reaktionslösung wird zweckmässig unter Ausschluss von Feuchtigkeit

durchgeführt. Auch die eingesetzten Komponenten sollten möglichst wasserfrei sein.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erzielten Ausbeuten liegen im allgemeinen bei über 80%, bezogen auf eingesetztes Acetonitril.

Auch die Raum-Zeit-Ausbeuten sind wesentlich besser als bei den bisher bekannten Verfahren.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass die Umsetzung und die Alkoholyse in einem Zuge, d.h. ohne eine Unterbrechung des Verfahrensablaufs durchgeführt werden kann. Die Isolierung des entstandenen Imidoesterhydrochlorids und dessen Waschung bis zur Säurefreiheit ist beispielsweise nicht erforderlich.

Vorteilhaft ist weiterhin, dass die sichere Handhabung der Reaktionslösungen keiner besonderen apparativen Anforderungen bedarf.

Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Reaktionslösungen. Eventuell sich bildende Lösungsmitteldämpfe können z.B. in einer mit dem Reaktor verbundenen Kühlfalle kondensiert werden.

Gegebenenfalls kann aber auch die Umsetzung in der Siedehitze erfolgen. In diesem Falle wird unter Rückfluss gearbeitet.

Orthoessigsäurealkylester sind wertvolle Zwischenprodukte für organische Synthesen, insbesondere für die Herstellung von Pharmazeutika und Insektiziden.

Das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1:

Eine Lösung von 845 g (20,61 mol) Acetonitril und 692 g (21,63 mol) Methanol in 1,500 g o-Xylol wird auf -10°C abgekühlt und dann innerhalb von 100 min 789 g (21,62 mol) wasserfreier Chlorwasserstoff unter Rühren direkt in die Lösung eingeletet, wobei die Temperatur bis auf $+10^{\circ}\text{C}$ ansteigt. Nach Beendigung des Einleitungsvorganges erwärmt man die Reaktionslösung auf 30°C ; nach ca. 3 h kristallisiert das Imidomethylesterhydrochlorid aus; dann wird 8 h bei 30°C weitergerührt. Danach gibt man zur Methanolyse 1,530 g (47,8 mol) Methanol zu und neutralisiert die überschüssige HCl gegen Methylrot mit 130 g 30 Gew.-%iger methanolischer NaOCH_3 . Nach der Neutralisation steigert man die Temperatur auf 35°C und rührt noch 4 h. Dann wird auf 10°C abgekühlt und das NH_4Cl abzentrifugiert. Der Feststoff wird mit o-Xylol ausgewaschen und im vereinigten Filtrat der Restgehalt an gelöstem NH_4Cl (0,2298 mol) durch Titration mit AgNO_3 bestimmt, und dann NaOCH_3 im Überschuss zugegeben (43 g einer 30%igen methanolischen NaOCH_3 -Lösung). Aus dem so behandelten Filtrat werden durch Fraktionierung über eine Füllkörperkolonne 2,134 g (17,79 mol = 86,3% Ausbeute auf eingesetztes CH_3CN bezogen, 90% auf umgesetztes CH_3CN bezogen) gewonnen, Sdp. 108 bis 109°C .

Das im Destillationsrückstand zurückbleibende o-Xylol enthält als Verunreinigung hauptsächlich Acetamid, welches durch azeotrope Destillation entfernt wird. Das so gereinigte o-Xylol kann wieder eingesetzt werden.

Beispiel 2:

Eine Mischung aus 410 g (10,0 mol) Acetonitril, 336 g (10,5 mol) Methanol und 1,000 g Isooctan werden auf -10°C abgekühlt und innerhalb von 90 min 383 g (10,5 mol) wasserfreier Chlorwasserstoff unter Rühren direkt in die Lösung eingeletet, so dass die Temperatur auf $+5^{\circ}\text{C}$ ansteigt.

Nach beendetem Einleitungsvorgang wird auf 30°C erwärmt. Nach ca. 2 h kristallisiert das Imidomethylesterhydrochlorid aus, dann wird noch 10 h bei 30°C weitergerührt. Anschliessend gibt man zwecks Methanolyse 800 g (25 mol) Methanol zu und neutralisiert die überschüssige HCl gegen Methylrot mit 66 g 30%iger methanolischer NaOCH_3 . Nach der Neutralisation steigert man die Temperatur auf 35°C und rührt noch 5 h. Dann wird auf 0°C abgekühlt und das NH_4Cl abzentrifugiert. Der Feststoff wird mit Isooctan ausgewaschen und im vereinigten Filtrat der Restgehalt an gelöstem NH_4Cl (0,075 mol) durch Titration mit AgNO_3 bestimmt und dann NaOCH_3 im Überschuss, bezogen auf gelöstes NH_4Cl , zugegeben (14 g einer 30%igen methanolischen NaOCH_3 -Lösung).

Das so behandelte Filtrat wird einer fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst gehen die Leichtsieder und Isooctan über, dann wird das Trimethylorthoacetat über Kopf abgenommen. Der zurückbleibende kristalline Rückstand, der zum grössten Teil aus Acetamid besteht, wird noch einmal mit Isooctan gewaschen um Orthoesterreste zu entfernen. Diese werden bei einem darauffolgenden Ansatz mitaufgearbeitet.

Ausbeute an Orthoessigsäuremethylester: 1,028 g (8,57 mol) = 85,7% auf eingesetztes Acetonitril bezogen, 89,5% auf umgesetztes Acetonitril bezogen.

Beispiel 3:

410 g (10 mol) Acetonitril und 483 g (10,5 mol) Äthanol werden in 900 g Dekalin gelöst und die Mischung auf -10°C abgekühlt. Unter Rühren werden 383 g (10,5 mol) wasserfreier Chlorwasserstoff direkt in die Lösung eingeletet. Die Einleitungsdauer beträgt 80 min, dabei steigt die Temperatur trotz weiterer Kühlung auf $+7^{\circ}\text{C}$. Nach Beendigung des Einleitungsvorganges wird die Temperatur auf 30°C erhöht; nach 2,5 h kristallisiert das Imidoäthylesterhydrochlorid aus; danach wird noch 11 h bei 30°C weitergerührt. Die Suspension wird anschliessend mit 1,150 g (25 mol) Äthanol versetzt und gegen Methylrot mit 115 g 20%iger äthanolischer Na-Äthylatlösung neutralisiert. Nach der Neutralisation wird die Temperatur auf 35°C angehoben und 5 h gerührt. Nach Abkühlen auf 10°C wird das Ammonchlorid abzentrifugiert und mit Dekalin gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden nach entsprechender Chloridbestimmung (Titration mit AgNO_3) mit einem entsprechenden Überschuss Na-Äthanolat versetzt (35 g 20%iges äthanolisches Na-Äthanolat). Das so behandelte Filtrat wird an einer Füllkörperkolonne im Vakuum destilliert.

Man erhält 1,414 g (8,73 mol) = 87,3%, bezogen auf eingesetztes Acetonitril und 91,2%, bezogen auf umgesetztes Acetonitril/Triäthylorthoacetat (Sdp. 66 bis $68^{\circ}\text{C}/41$ Torr).

Nach Abfiltration des Acetamids aus der Sumpffphase, kann das so gereinigte Dekalin wieder eingesetzt werden.