

**449. Julius Schmidlin und Maximilian Bergman:
Darstellung des Ketens aus Aceton.**

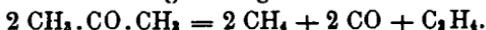
[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

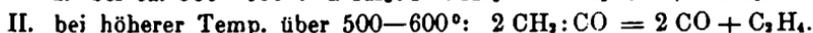
Das einfachste Keten wurde von Wilsmore¹⁾ entdeckt beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mittels einer in die Flüssigkeit getauchten, elektrisch erhitzten Platinspirale. Dieses Verfahren, das zuerst von Bredig²⁾ und dann von Loeb³⁾ auf organische Flüssigkeiten angewendet wurde, wirkt ähnlich der heiß-kalten Röhre von Ste. Claire-Deville. Die Anwendung des Hitzdrahtes gestattet, unbeständige Zwischenprodukte infolge rascher Abkühlung durch die umgebende Flüssigkeit vor gänzlichem Zerfall zu bewahren. Dieser besonderen Wirkungsweise des Hitzdrahtes glaubte Wilsmore⁴⁾ seinen Erfolg bei der Isolierung des unbeständigen Ketens zuschreiben zu müssen.

Wir haben nun festgestellt, daß das Keten bei höheren Temperaturen hinreichend beständig ist, so daß es sich auf die denkbar einfachste Weise im Verbrennungsofen in beliebigen Quantitäten darstellen läßt. Beim Durchleiten von Acetondampf durch ein mit Tonstücken gefülltes, auf 500—600° erhitztes Glasrohr entsteht Keten in einer Ausbeute von 10—14 %, die der von Wilsmore⁵⁾ beim elektrischen Hitzdraht-Verfahren angegebenen Ausbeute (10%) gleichkommt.

Die Zersetzung, welche Aceton beim Durchleiten durch eine auf helle Rotglut (ca. 1000°) erhitzte kupferne Röhre erleidet, wurde von Barbier und Roux⁶⁾ quantitativ verfolgt, und aus den Analysen ergab sich folgende Reaktionsgleichung:



Dieser Zerfall läßt sich nach unseren Versuchen bei 500° beim Keten als Zwischenprodukt aufhalten; die Zersetzung des Acetons erfolgt somit in zwei Phasen:



¹⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 1938 [1907].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 514 [1898].

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 903 [1901]; **8**, 775, 777 [1902]; **10**, 504 [1904]; diese Berichte **34**, 917 [1901].

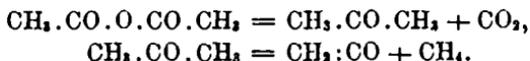
⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 1938 [1907].

⁵⁾ Diese Berichte **41**, 1026 [1908]; Proc. Chem. Soc. **24**, 77 [1903].

⁶⁾ Bull. soc. chim. [2] **46**, 268 [1886].

Bei 500—600° reagieren 14 % des angewendeten Acetons nach Gleichung I, die zur Bildung von Keten führt; zugleich findet zum größeren Teile Zerfall in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe statt, der bei 1000° völlig überwiegt.

Wilsmore¹⁾ hat auch aus Aceton mit dem Hitzdraht-Verfahren Keten dargestellt, Essigsäureanhydrid wurde jedoch für dieses Verfahren vorgezogen. Wilsmore²⁾ erwähnt, daß bei der Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit dem Hitzdraht außer Keten und Kohlenwasserstoffen noch Kohlendioxyd auftritt. Dies macht die Annahme wahrscheinlich, daß aus dem Essigsäureanhydrid zuerst Aceton gebildet wird, das dann seinerseits in Keten und Methan zerfällt:



Darstellung des Ketens im Verbrennungssofen: Die Darstellung des Ketens dürfte sich als einfacher Vorlesungsversuch eignen, insbesondere weil das einfachste Keten das am leichtesten zugängliche ist und die Methoden von Staudinger³⁾ sich in diesem Fall als zu umständlich und kostspielig⁴⁾ gezeigt haben.

Apparatur: Ein mit über Chlorcalcium getrocknetem Aceton beschickter Fraktionierkolben wird mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Das Ansatzrohr wird mittels Kork mit einem im Ofen liegenden, mit Tonstücken beschickten Jenaer Verbrennungsrohr verbunden. Die entweichenden Dämpfe werden durch sechs vollkommen trockne, mit Glaswolle gefüllte Gaswaschflaschen hindurchgeleitet. Die Waschflaschen stehen in einem mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlten Topf. Zur Kondensation des entweichenden Keten-Gases können mit Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlte, dünnwandige Gaswaschflaschen dienen.

Ingangsetzen des Apparates. Der das Aceton enthaltende Fraktionierkolben wird durch ein daruntergesetztes Wasserbad mit kleiner Gasflamme erwärmt, so daß das Aceton in möglichst regelmäßigem, gelindem Sieden erhalten bleibt. Sobald die Luft aus der Verbrennungsröhre verdrängt ist (nach 1—2 Minuten) heizt man den ganzen Ofen rasch an und erhält die Temperatur des Rohres bei beginnender Rotglut (ca. 500—600°). Das entweichende Keten-Gas macht sich rasch durch den unerträglichen, scharfen Geruch bemerkbar; es kann als bequemes, gasförmiges Acetylierungsmittel

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **24**, 77 [1908].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 1938 [1907].

³⁾ Diese Berichte **41**, 595 [1908].

⁴⁾ Wilsmore, diese Berichte **41**, 1026 [1908].

Verwendung finden. Das Gas rötet Lackmuspapier, bildet beim Einleiten in Wasser Essigsäure, beim Einleiten in Anilin erfolgt kristallinische Abscheidung von Acetanilid vom Schmp. 112°.

Im Kohlensäure-Äther-Gemisch von gegen -80° läßt sich das Gas zum großen Teil verflüssigen. Beim nachherigen Absieden des Ketens färbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit rasch gelb bis braun, indem sehr rasch die von Wilsmore und Chick¹⁾ studierten Polymerisationsprodukte des Ketens entstehen. Infolge dieser Polymerisation gelingt es nicht, das verflüssigte Keten wieder vollständig abzusieden. Sobald die Flüssigkeit braun geworden ist, beginnt der Siedepunkt rasch zu steigen, und es entstehen in Wasser unlösliche, stechend riechende Produkte. Dieselbe Erscheinung zeigt sich in unverändertem Maße, wenn man durch ein weiteres, bei -80° gekühltes Gefäß noch den Rest des entweichenden Keten-Gases kondensiert. Das Ansteigen des Siedepunktes kann demnach unmöglich von mechanisch mitgerissenen, höher siedenden Substanzen herrühren, sondern muß durch die Polymerisation des Ketens bedingt sein.

Zur Feststellung der Ausbeute wurde das Keten mittels Wasser und titrierter Lauge aufgefangen. Es wurden bei einem Versuch 123 g Aceton verdampft, 32 g Aceton wurden in den Kühlgefäßen zurückerhalten, 81 g Aceton waren vergast worden. Die Vergasung dauerte drei Stunden.

Das kondensierte Aceton enthält gelöstes Keten, das zur Neutralisation der beim Schütteln mit Wasser gebildeten Essigsäure 22.8 ccm doppeltnormale Lauge verbrauchte. Das vorgelegte Wasser (30 ccm) verbrauchte 24.1 ccm 2-n. NaOH. Von den vorgelegten 53.3 ccm 2-n. NaOH wurde 1 ccm mit Salzsäure zurücktitriert, die übrigen 52.3 ccm 2-n. NaOH waren vom Keten verbraucht worden.

Insgesamt sind durch das Keten beziehungsweise durch die daraus entstandene Essigsäure 99.2 ccm Doppelnormallauge verbraucht worden, was einer Gesamtausbeute von 8.33 g Keten oder 14 % der theoretischen Menge entspricht. Läßt man die vom Aceton absorbierte Menge von Keten außer Betracht, so bleiben immerhin noch 6.42 g oder 11 % nutzbare Ausbeute an Keten.

Zur bequemeren Regulierung eines langsamen Stroms von Keten kann man das Aceton aus einem Tropftrichter in den ins siedende Wasserbad tauchenden Fraktionierkolben einführen, so daß die niederfallenden Tropfen sofort vergast werden.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 93, 946 [1908].