

4-Methyl-6-acetylaceto-phenol.

Schwer löslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Überführung des Oxyphenyl-diketons in das zugehörige Chromon und Aufarbeitung des oben erhaltenen Filtrats lieferte 2g des Chromons, also 60% Ausbeute.

Marburg, Chemisches Institut.

15. E. Berl und Joh. Bitter: Über die Bildung von Äthylchlorid aus Äthylen und Salzsäure.

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 10. November 1923.)

Die immer mehr an Bedeutung gewinnende Ausnutzung der Brennstoffe läßt es als dringende Notwendigkeit erscheinen, die wertvollen Bestandteile der Destillationsgase der Kohle nicht ausschließlich in wärmetechnischer Ausnutzung zu verbrennen, sondern sie der Synthese hochwertiger Produkte zuzuführen. Hierfür kommt u. a. das Äthylen, ausgezeichnet durch seinen ungesättigten Charakter und seine Reaktionsfähigkeit, in Frage. Das Äthylen steht jetzt durch die Untersuchung von Berl und Schmidt über die Anreicherung von Gasbestandteilen aus Gasgemischen mittels aktiver Kohle¹⁾ als fast chemisch reiner Stoff zur Verfügung.

In vorliegender Arbeit wird die Anlagerung von Chlorwasserstoffgas an Äthylen unter Bildung von Äthylchlorid untersucht, dessen Wert in seiner Verseifungsmöglichkeit zu Äthylalkohol liegt, und das als Alkylierungsmittel, ferner durch seine physiologischen Eigenschaften pharmazeutische Bedeutung besitzt.

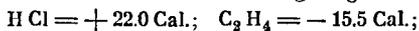
Allgemeiner Teil.

Aus der Literatur²⁾ geht hervor, daß die Reaktion von Äthylen mit Chlorwasserstoff kaum oder gar nicht unter gewöhnlichen Bedingungen vor sich geht³⁾. Es war daher interessant, zunächst an Hand theoretischer Erwägungen in den Mechanismus der Reaktion einzudringen. Die hierdurch gewonnenen Resultate seien im Folgenden kurz angeführt.

Die Wärmeönung der Reaktion, aus den Bildungswärmen der beteiligten Stoffe nach dem Heßschen Gesetz berechnet, ergibt:



Als Bildungswärmen wurden in die Berechnung eingesetzt:



für $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ wurde die Bildungswärme nach Fajans⁴⁾ und Martin und Fuchs⁵⁾ errechnet aus:

- 2-mal	der	Sublimations-Wärme	des	C	
- 2.5	»	Dissoziations-	»	H	
- 0.5	»	»	»	Cl	
+ 1	»	Bildungswärme	der	C—C-Bindung	
+ 5	»	»	»	C—H	»
+ 1	»	»	»	C—Cl	»

¹⁾ Z. Ang. 35, 633 [1922].

²⁾ A. 104, 184, 115, 114; J. pr. [2] 84, 164.

³⁾ Nach Abschluß dieser Arbeit erschien das D. R. P. 361041 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Leverkusen, und das D. R. P. 369702 der Firma Weiler-ter Meer in Ürdingen, welche den gleichen Gegenstand behandeln.

⁴⁾ B. 53, 643 [1920].

⁵⁾ Z. El. Ch. 1921, 151.

Diese Berechnungsweise ergibt für die Bildungswärme des C_2H_5Cl = + 20.7 Cal.

Aus der Wärmetönung läßt sich der Schluß ziehen, daß die Chloräthyl-Ausbeute bei Temperaturerhöhung ungünstiger wird, daß aber der Grad der Verschiebung infolge der verhältnismäßig geringen Wärmetönung nicht zu groß sein wird. Genauere Angaben erhält man durch die Anwendung der Näherungsgleichung des Nernstschen Wärmetheorems; für verschiedene Temperaturen ergaben sich für die Gleichgewichtskonstante folgende Werte:

Temp. °	0	100	200	300	400
$K_p = \frac{P_{C_2H_5} \cdot P_{HCl}}{P_{C_2H_5Cl}}$	$3.09 \cdot 10^{-5}$	0.0589	5.25	112	852

Hieraus errechnen sich Volumprozent Äthylchlorid im Gleichgewicht mit Äthylen und Chlorwasserstoff:

Temp. °	0	100	200	300	400	500	600
% C_2H_5Cl . . .	100	100	53	15	3	0	0

Zur Erzielung hinreichender Umsatzgeschwindigkeit ist erhöhte Temperatur erforderlich. Das Temperaturintervall von 100—200° dürfte dem Äthylchlorid-Ausbringen am günstigsten sein. Über 500° zerfällt das Äthylchlorid quantitativ in Äthylen und Chlorwasserstoff: eine Tatsache, auf die eine im Nachfolgenden beschriebene Analysenmethode zur quantitativen Chloräthyl-Bestimmung begründet wurde.

Beschreibung der Versuche.

Ein sorgfältig getrocknetes Gemisch von gleichen Volumteilen Äthylen und Chlorwasserstoffgas wurde durch ein weites Glasrohr von 10 cm Länge und 50 ccm Inhalt, das sich in einem elektrischen Heraeus-Ofen befand, geleitet. Einige Vorversuche ergaben, daß im leeren Reaktionsraum eine Vereinigung von Äthylen mit Salzsäure nicht stattfindet. Es gelang jedoch durch die Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid, das auf Glasrohrstückchen niedergeschlagen war, eine Reaktion der beiden Gase herbeizuführen. Zur Untersuchung und Bestimmung der austretenden Produkte wurden nach den zwei folgenden Methoden Versuchsreihen durchgeführt:

I. Quantitative Bestimmung der in Reaktion getretenen Salzsäure.

Die aus dem Reaktionsraum austretenden Gase wurden durch Waschen mit Wasser und Natronlauge von unverbrauchter Salzsäure befreit und zur Kontrolle durch eine Waschflasche mit Silbernitrat-Lösung geleitet, um auf diese Weise sicher alle Spuren noch vorhandener Salzsäure zurückzuhalten. Hierauf traten die Gase in ein Quarzrohr von 20 cm Länge und 1 mm lichter Weite ein, das durch zwei starke Teclu-Brenner auf ca. 900° erhitzt war. In diesem Quarzrohr vollzog sich die quantitative Zersetzung des gebildeten Chloräthyls in Äthylen und Chlorwasserstoff. Letzterer wurde dann in einem direkt an das Quarzrohr angeschlossenen, mit Natronlauge beschickten Zehnkugelrohr absorbiert. Durch Bestimmung des Chloridgehalts im Zehnkugelrohr konnte direkt auf die in Reaktion getretene Salzsäure und

damit auf das gebildete Äthylchlorid geschlossen werden. Die Waschflasche mit Silbernitrat-Lösung war hierfür eine sehr wertvolle Kontrolle; denn das im Zehnkugellohr gefundene Chlor konnte die Silberlösung nur in organischer Bindung passiert haben, da diese Lösung bei allen ausgeführten Versuchen vollkommen klar blieb. Die im folgenden wiedergegebene Tabelle enthält die bei diesen Versuchen gewonnenen Resultate:

Das in die Reaktionsapparatur geleitete Gasmisch bestand aus 50 Vol.-Proz. Äthylen und 50 Vol.-Proz. Chlorwasserstoff. Die angewandten Gasmengen waren in jedem Versuch: 1740 ccm C_2H_4 und 1740 ccm HCl , reduziert auf 0° und 760 mm Druck.

Temperatur im Reaktionsraum $^\circ$	für $\frac{1}{10}$ verbr. $\frac{\%}{10}$ -AgNO ₃ ccm	erhalten C_2H_5Cl g	auf C_2H_4 berechnete Ausbeute in %	Aufenthaltsdauer im Reaktionsraum Sek.
100	13,8	0,883	17,4	} 20
130	20,3	1,300	25,7	
170	22,3	1,420	28,2	
200	20,0	1,280	25,3	
100	13,7	0,875	17,5	} 30
130	29,0	1,855	36,7	
170	25,4	1,625	32,2	
200	20,7	1,325	26,2	
100	14,0	0,900	17,8	} 60
130	28,9	1,850	36,6	
170	28,8	1,840	36,4	
200	18,5	1,183	23,4	

Diese Versuche ergaben, daß die Reaktion am besten im Temperaturintervall von 130 — 170° verläuft, wenn wasserfreies Aluminiumchlorid als Katalysator verwendet wird. Entsprechend der Trägheit der Reaktion ist zur Erhöhung der Ausbeute ein längerer Aufenthalt im Reaktionsraum von Vorteil.

II. In der zweiten Versuchsreihe wurde anstelle des Zersetzungsquarzrohres ein Kondensationsgefäß angeordnet, in welchem das Äthylchlorid teilweise verdichtet wurde. Um ein wasserfreies Kondensat zu erhalten, wurden die Gase vor dem Eintritt in den Kühlraum durch konz. Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise gewonnene Äthylchlorid diente lediglich zur Untersuchung auf seine Beschaffenheit.

Es wurden hierbei folgende Ergebnisse erhalten: 1. Es brannte mit grünesäuerter Flamme; die Verbrennungsprodukte enthielten Chlorwasserstoff. 2. Es hatte den typischen Geruch des Äthylchlorids. 3. In freiem Strahl auf die Hand gespritzt, erzeugte es durch die starke Verdunstungskälte eine schnelle Anästhesie. 4. Bei der Destillation ging der weitaus größte Anteil bei $12,5$ — $15,5^\circ$ über. Ein kleiner Rest bestand aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen, die von der Polymerisation des Äthylens unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid herrühren dürften. 5. Eine quantitative Analyse nach der Zersetzungsart ergab einen Gehalt an Chloräthyl von etwa 96% .

Über die Gewinnung des Äthylchlorids aus dem Reaktionsgas mit Hilfe von Adsorptionskohle.

Infolge des hohen Dampfdruckes des Chloräthyls (bei $-20^\circ = 200$ mm), konnten durch die oben erwähnte Tiefkühlung nur $\frac{3}{4}$ des vorhandenen Äthylchlorids gewonnen werden, während $\frac{1}{4}$ mit den aus der Kühlapparatur

abziehenden Gasen entwich. Gute Erfolge wurden durch Behandlung der aus der Kühlung kommenden Gase mit aktiver Kohle erzielt. Nach den Adsorptionsregeln wird aus einem Gasmisch vorzugsweise derjenige Bestandteil aufgenommen, der den höchsten Siedepunkt hat, und von zwei Gasen mit gleichem Siedepunkt dasjenige mit dem höheren Molekulargewicht. Beide Bedingungen liegen nun für das Äthylchlorid im Verhältnis zum Äthylen und Chlorwasserstoff günstig.

	Äthylchlorid	Chlorwasserstoff	Äthylen
Siedepunkt . . .	+ 12.5°	- 70°	- 102°
Molekulargewicht .	64.5	36.5	28

Um die Adsorptionsverhältnisse näher kennen zu lernen, wurde in einer Versuchsanordnung ein Gasstrom, bestehend aus Äthylchlorid, Äthylen und Chlorwasserstoff, durch eine Kammer des Haber-Loeweschen Gasinterferometers geleitet. Das Gasmisch passierte darauf einen Dreiweghahn, der es ermöglichte, es entweder direkt in die zweite Kammer des Interferometers zu leiten, oder es vorher durch ein U-Rohr mit aktiver Kohle gehen zu lassen. Der Versuch gestaltete sich so, daß zunächst das Gasmisch beide Interferometerkammern nacheinander passierte, bis die Ablesung des Interferometers null Trommelteile ergab und somit in beiden Kammern ein gleich zusammengesetztes Gasmisch vorlag. Darauf wurde durch Umstellen des Dreiweghahns die aktive Kohle zwischen die beiden Kammern in den Gang geschaltet und nunmehr von Zeit zu Zeit die Trommelteile des Gasinterferometers notiert, solange bis sie wieder auf Null zurückgegangen waren und damit angezeigt wurde, daß die Kohle nichts mehr adsorbierte.

Die auf diese Weise aufgenommene Kurve läßt deutlich erkennen, daß zunächst das Gas vollständig adsorbiert wird, nach kurzer Zeit aber bereits Äthylen und dann folgend Chlorwasserstoff nicht mehr aufgenommen werden, während das Äthylchlorid lebhaft verdichtet wird. Die Gewinnung des Äthylchlorids aus der Adsorptionskohle geschah in der üblichen Weise durch überhitzten Wasserdampf. Das die Kohle verlassende Gas wurde zunächst durch einen Kühler geleitet, um den Wasserdampf zu verdichten, darauf wurde mit Natronlauge zur Entfernung der Salzsäure gewaschen und schließlich mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Das auf solche Weise durch Kondensation gewonnene Äthylchlorid war, wie durch die Zersetzungsanalyse festgestellt wurde, 98—99-prozentig.

Anhang.

Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe.

Bei der Bestimmung des Chloräthyls benutzten wir die folgende Versuchsanordnung. Aus einem Mariotteschen Drucksystem wurde ein durch Natronlauge gewaschener und durch konz. Schwefelsäure getrockneter Wasserstoff-Strom oder ein getrockneter Luftstrom durch ein Greiner-Friedrichs-Waschfläschchen, welches an der Eintritts- und Austrittsöffnung mit Glashähnen versehen war, geleitet. Dieses Waschfläschchen diente als Einwägegefäß für das zur Analyse bestimmte Chloräthyl. An das Waschfläschchen schloß sich ein Quarzrohr von 20 cm Länge und 1 mm lichter Weite, das durch zwei starke Teclu-Schmetterlingsbrenner auf helle Glut (900°) erhitzt wurde. Hieran schloß sich ein Zehnkugelrohr mit Natronlauge zur Absorption des Chlorwasserstoffs, der aus dem quantitativen Zerfall des Äthylchlorids im Quarzrohr herrührte. Nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure wurde der Chlorgehalt im Zehnkugelrohr durch Titration mit $N/_{10}$ -Silbernitrat nach Mohr bestimmt. Zur Verwendung gelangte reinstes, für pharmazeutische Zwecke bestimmtes Äthylchlorid von E. Merck in Darmstadt. Folgende Tabelle zeigt die hierbei gewonnenen Resultate:

Angewandte Menge Äthylchlorid g	für $\frac{1}{10}$ der Menge verbr. $\frac{1}{10}$ -AgNO ₃ ccm	gef. Menge Chlor- äthyl g	%
1.242	19.1	1.230	99.3
0.874	13.5	0.871	99.8
0.813	12.4	0.798	98.2

Wir stellten nach diesen guten Resultaten fest, daß sich die Methode nicht generell auf alle chlorierten Kohlenwasserstoffe anwenden läßt. Gute Erfolge ergaben noch Versuche mit Dichlor-äthylen, während Chloroform um 7—10% zu niedrige Werte finden ließ. Von aromatischen Verbindungen wurde das Benzylchlorid untersucht, das aber infolge starker Teerbildung bei der Zersetzung im Quarzrohr unbrauchbare Resultate ergab.

Zusammenfassung:

1. Die Reaktion des Äthylens mit Salzsäure unter Chloräthyl-Bildung wurde thermochemisch untersucht. 2. Es wurde festgestellt, daß Äthylen und Salzsäure bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Chloräthyl-Bildung reagieren. 3. Es wurden Versuche über die Reindarstellung des Chloräthyls mit aktiver Kohle durchgeführt. 4. Es wurde eine neue Methode zur Analyse von Äthylchlorid beschrieben.

16. D. Holde und K. Rietz: Zur Kenntnis der Elaidinsäure und ihres Anhydrids (I).

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1923.)

Das Anhydrid der Elaidinsäure wurde zum ersten Male von Albitzky und Emeljanow¹⁾ durch Erhitzen von Elaidinsäure mit Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohr dargestellt. Hierbei diente als Ausgangsprodukt eine Elaidinsäure, die auf zweierlei Weise nach den Angaben von M., C. und A. Saytzeff²⁾ hergestellt wurde, nämlich 1. durch Erhitzen von Ölsäure mit einer konz. wäßrigen Natriumbisulfit-Lösung oder mit einer Lösung von schwefliger Säure im Druckrohr auf 175° (bzw. 200°) und 2. durch die übliche Elaidin-Umlagerung der Ölsäure unter Einwirkung von salpetriger Säure (N₂O₃). Die letztgenannten Verfasser behaupten, auf diese Weise eine aus absol. Alkohol umkrystallisierte Elaidinsäure vom Schmp. 51—52° sowie deren Anhydrid mit dem Schmp. 49—51.5° erhalten zu haben. Der hohe Schmelzpunkt der Säure weicht beträchtlich gegen den von anderen Forschern bei der Darstellung mit salpetriger Säure gefundenen ab. H. Meyer³⁾ hat den Schmp. 44—45° gefunden, Farnsteiner⁴⁾ 43.5—44.5°, Geitel⁵⁾ 44.5°, und J. Lewkowitsch⁶⁾, der bei der Nachprüfung nach sorgfältigem Umkrystallisieren ebenfalls 44.5° festgestellt hat, bezweifelt die Angaben Saytzeffs. Diese stehen auch im Gegensatz zu

1) *M.* 31, 106 [1899]; *C.* 1899, I 1070; *J. pr.* [2] 61, 101.

2) *M.* 24, 477; *C.* 1893, I 637; *J. pr.* [2] 50, 61—86; mit Albitzky, *J. pr.* [2] 61, 65 ff.

3) *A.* 35, 174 ff. [1840].

4) *Z. Nahr.- u. Genußm.* 1899, 5; *C.* 1899, I 545.

5) *Analyst* 21, 258 [1899].

6) *Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes*, 1913, 5. Aufl.