

## 249. Über die Darstellung von Acetylchlorid aus Acetanhydrid mit Hilfe von Calciumchlorid

von J. Gmünder.

(23. X. 53.)

Die bekannten Methoden zur Darstellung von Acetylhalogeniden verwenden als Halogenlieferanten Stoffe wie die Halogene selbst, Phosphor- und Schwefelhalogenide, Halogenwasserstoffe, Phosgen oder Säurehalogenide wie z. B. Benzoylchlorid, sowie Chlor- und Fluorsulfonsäure, Benzol- und p-Toluol-sulfonsäurechlorid oder Benzyl- und Benzotri-halogenide.

Wir haben nun gefunden, dass Acetylchlorid aus Acetanhydrid leicht mittels Calciumchlorid dargestellt werden kann. Als zweites Reaktionsprodukt entsteht hierbei Calciumacetat.

Ich danke Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* sowie Herrn P.-D. Dr. *E. Sorkin* für ihr Interesse an dieser Arbeit.

Experimentelles. Es wurde reines, Cl'-freies Acetanhydrid vom Sdp. 135,5–137,5° verwendet. Wasserfreies Calciumchlorid: käufliches „Calcium chloratum siccum, p. a., Merck“ wurde vorsichtig bei 220° getrocknet und fein pulverisiert. Cl'-Gehalt des getrockneten Salzes gef. 63,8%, ber. 63,9%.

In einem 2½-l-Sulfierkolben mit Zweihals-Aufsatz, der mit Rührer und *Vigreux*-Kolonne versehen ist, werden 167 g (1,5 Mol) CaCl<sub>2</sub> in 817 g (8 Mol) Acetanhydrid eingetragen; dann wird sofort gut gerührt. Kurze Zeit darauf beginnt man das Ölbad aufzuheizen, und nach etwa ½ Std. destillieren bei einer Badtemperatur von 140–150° die ersten Tropfen über der Kolonne ab. Das Bad wird nun im Verlaufe von 2½ Std. auf etwa 180° aufgeheizt. Das gesamte Destillat, welches nach dem Passieren eines wirksamen Schlangenkühlers in einer mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Rohr und Gasfalle versehenen, in Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage aufgefangen wird, wiegt durchschnittlich 70 g. (Aus dem Rückstand lassen sich etwas mehr als 6 Mol Acetanhydrid vom Sdp. 135,5–137,5° zurückgewinnen, welches nur leicht (< ½%) durch Cl' verunreinigt ist.)

Die 70 g Rohdestillat liefern bei einer zweiten Destillation zwischen 50,5 und 52,5° 45–50 g reines Acetylchlorid (Ausbeute etwa 20% bezogen auf CaCl<sub>2</sub>);  $d_4^{20} = 1,1057$  (*J. W. Brühl*<sup>1)</sup> gibt 1,1051 an).

5,767 mg Subst. gaben 6,41 mg CO<sub>2</sub> und 2,10 mg H<sub>2</sub>O

303,2 mg Subst. gaben 553,8 mg AgCl

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OCl Ber. C 30,60 H 3,85 Cl 45,17%

Gef. „ 30,34 „ 4,07 „ 45,18%

Die Refraktion lieferte nach *Schotten-Baumann* mit Anilin in 93-proz. Ausbeute Acetanilid.

Die Mikroanalyse verdanke ich dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. *H. Gysel*).

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

<sup>1)</sup> A. 203, 11 (1880).