

Mitteilung aus dem Laboratorium J. Erdős in Budapest

Kondensier-Fraktionier-Kolben

Von **Jos. Erdős**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 29. November 1934)

Ich möchte vorderhand nur solche Reaktionen behandeln, bei denen sich durch Austritt von Wasser aus zwei Verbindungen ein neuer Körper bildet. Die übrigen Kondensationen, wo Alkohol, Ammoniak, Halogen, Salzsäure usw. austritt, seien vorläufig beim Arbeiten mit den neuen Kolben ausgeschaltet, obwohl die Anwendbarkeit durchaus wahrscheinlich ist.

Das Esterifizieren organischer, wie auch anorganischer Säuren — die typische Kondensation mit Wasseraustritt — ist bekanntlich als umkehrbare Reaktion durch bedeutende Überschüsse einer Komponente beeinflussbar, oder man kann durch Entfernen des entstandenen Wassers die Umsetzung vervollkommen. Das dynamische Gleichgewicht der reagierenden Komponenten wird auch dadurch im obigen Sinne gestört und die Reaktion nach der rechten Seite gefördert:



wo R Alkyle, A anorganische Säurereste bedeutet.

Die Anwendung eines Säure- oder Alkoholüberschusses ist theoretisch einfach, stößt aber in der Praxis oft auf bedeutende Schwierigkeiten. Es sei nur darauf hingewiesen, daß zur Erreichung einer Ausbeute von etwa 95% an Essigsäure-Äthylester auf 1 Mol. Säure 10 Mol. Alkohol anzuwenden sind. Durch Entziehung des Wassers z. B. mit Schwefelsäure, Chlorcalcium und dgl. wird durch deren zerstörende Wirkung oder durch Bildung von Krystallalkohol usw. öfters gehemmt. Die Be-

rührung des Reaktionsgutes mit wasserentziehenden Mitteln ist daher nicht immer vorteilhaft; daher habe ich getrachtet bei Kondensationen unter Wasserabgabe das wasserbindende

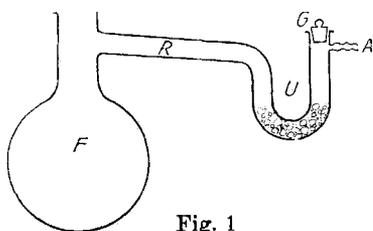


Fig. 1

Material in wirksamer Weise und günstigster Lage anzubringen. Das geschah folgendermaßen:

Die weithalsige Ableitungsröhre eines Fraktionierkolbens „R“ ist als U-Röhre „U“ ausgebildet, in dem das Wasserentziehungsmittel untergebracht wird. Zu diesem Zwecke kann man CaCl_2 , P_2O_5 , konz. H_2SO_4 und ähnliche Stoffe benutzen. Der freie Schenkel des U-Rohres ist durch einen Glasschliffstopfen, Kork oder Gummi abgesperrt „G“, das Ansatzrohr „A“ dient zum Evakuieren. Der Durchmesser der Ableitungsröhre „R“ soll etwa gleich dem des Kolbenhalses sein, das U-Rohr sei so bemessen, daß der Inhalt alles entweichende Wasser aufnehmen kann. Beim Evakuieren ist selbstredend ein Sicherheitsventil anzubringen, damit aus dem Rohre „U“ keine Flüssigkeit nach „F“ zurücktreten kann.

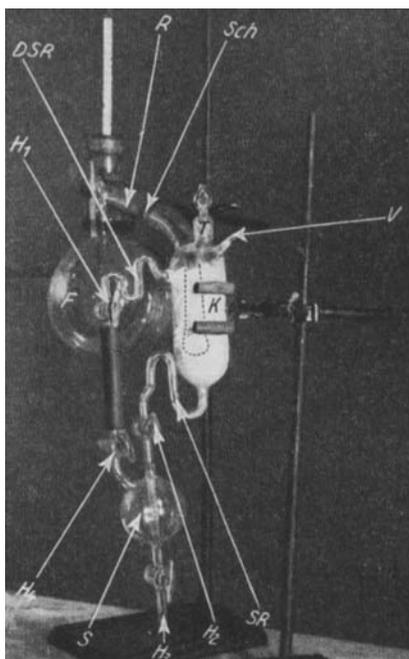


Fig. 2

Mit solchen einfachen Vorrichtungen, sowie mit der in Fig. 2 wiedergegebenen komplizierteren Apparatur kann man mit guter Ausbeute die mannigfaltigsten Kondensationen vornehmen. Das sich bildende Wasser wird in diesen Apparaten sofort nach dem Entstehen weggeschafft und dadurch die Ver-

seifung des gebildeten Produktes vermieden. Das Ableitungsrohr „R“ sei dicht über der Halsmündung angeschmolzen, es habe bei 1—1,5 Liter Kolben etwa 25 mm Durchmesser und etwa 150 mm Länge. Durch den Schliff „Sch“ ist das Rohr mit dem Kondensiergefäß „K“ verbunden und hat ein durchlöcheretes Ende (in der Figur punktiert). „K“ ist durch einen Tubus „T“ und ein Ansatzrohr zur Luftpumpe „V“ versehen. Etwas unter der Eintrittsstelle ist ein dickwandiges Doppelschwannenhalsrohr „DSR“ mit Hahn „H₁“ von etwa 1,5 mm lichte Weite angebracht. Das Gefäß „K“ ist durch ein Schwannenhalsrohr „SR“ und Hahn „H₂“ mit dem Sammelgefäß „S“ verbunden, welches etwa halb so groß wie „K“ ist und unten in einen weiten Hahn „H₃“ endet. An „S“ ist noch ein kurzer Rohransatz mit dem Dreiweghahn „H₄“ angebracht, welcher mit „H₁“ durch Vakuumschlauch verbunden ist. Der Schwannenhals „SR“ sei so gebogen, daß die obere Kurve sich mit dem unteren Ende von „R“ ungefähr in einer Ebene befindet. Im Halse von „F“ ist ein Thermometer durch Glasschliff-, Kork- oder Gummipfropfen befestigt. Die zu kondensierenden Stoffe werden im Fraktionierkolben gemischt und (im Vakuum) durch entsprechendes Bad erhitzt. Das abdestillierende Wasser wird in „K“ mittels Calciumchlorid, Phosphorpentoxyd usw. gebunden. Wenn sich in „K“ Flüssigkeit ansammelt, kann man sie durch Öffnen von „H₁“ und „H₂“ sowie „H₄“ in „S“ absaugen, nach Schließen von „H₁“ und „H₂“ und Einlassen von Luft durch „H₄“ mittels „H₃“ entfernen. Nachdem man durch „H₁“ und „H₂“ Luft im Apparat hat eintreten lassen, kann man durch „T“ frisches Wasserbindungsmittel einfüllen. Nachdem man „H₃“ und „T“ abgesperrt und evakuiert hat, kann man in wenigen Minuten die Operation fortsetzen.

Der Apparat ist auch zur fraktionierten Vakuumdestillation gut geeignet: Zur Trennung der Anteile saugt man die Fraktion nach „S“ ab, schließt die Hähne, läßt durch „H₄“ Luft in „S“ eintreten und die Flüssigkeit durch „H₃“ ausfließen; dann sperrt man diesen Hahn ab, evakuiert auch „S“ durch „H₂“ oder „H₄“ und wiederholt diese Manipulationen zur Gewinnung der nachfolgenden Fraktionen. Wenn man den Fraktionierkolben durch einen doppelt durchbohrten Kork absperrt, in dessen eine Öffnung ein Scheidetrichter eingesetzt

ist, ist auch ein kontinuierliches Arbeiten möglich. Das Kondensiergefäß „K“ ist in diesem Falle natürlich leer. Entsprechende Kühlung kann man durch Berieselung von „K“ sowie durch Einstellen in Wasser oder eine andere passende Kühlflüssigkeit bewerkstelligen.

Meine Apparatur ist seit Monaten im Betrieb, und ich habe sie u. a. bei der Darstellung von Glycerin-Phosphorsäure mit gutem Erfolge gebraucht; innerhalb 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden wurden Ausbeuten von 95% erhalten. Gleiche Teile krystallinische Phosphorsäure ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Glycerin (spez. Gew. 1,26) wurden bei einer Innentemperatur von 130—138° gehalten.

Zur Gewinnung von zimtsaurem Ammonium werden 100 g Malonsäure und 300 ccm Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt und nach Zugabe von 100 g Benzaldehyd im Apparate $\frac{1}{2}$ Stunde am Wasserbade erwärmt. Das Wasser wird nachher in etwa 2 $\frac{1}{2}$ Stunden im Vakuum (150 mm) abdestilliert, wobei die gebildete Kohlensäure auch entweicht. Ausbeute etwa 115 g Ammoniumcinnamat, d. h. 85% der theoretischen Menge.

Darstellung von Oxalsäurediäthylester: 150 g entwässerte Oxalsäure und 200 g 96-prozent. Weingeist wurden in etwa 1 Stunde auf 90° erwärmt; dann wird die Luftpumpe eingeschaltet und weitere 3—3 $\frac{1}{2}$ Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Bei der fraktionierten Destillation erhält man 150 g Ester vom Sdp. 183—184°, und als Nebenprodukt etwa 40 g einer Fraktion von 145—152°, die praktisch reiner Ameisensäureäthylester ist.

Das Ausprobieren der Apparatur bei den Kondensationen im allgemeinen möchte ich als aussichtsreiche Arbeitsweise warm empfehlen.