

# Die Anreicherung von Essigsäureanhydrid durch Calcium- und Aluminiumcarbid

Von

A. ROLLETT und A. LEIMÜLLER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 18. 9. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 10. 1940)

Im Gegensatz zu den Alkali- und einzelnen Schwermetallcarbiden, die mit verschiedenen organischen Körpern unter Bildung von Acetylenabkömmlingen reagieren, ist das Calciumcarbid zu derartigen Umsetzungen nicht befähigt. Außer seinen Reaktionen mit Wasser und mit Säuren sind nur wenige andere bekannt, die jedoch alle neben den entsprechenden Calciumsalzen nur zu Acetylen selbst, nie aber zu höheren Verbindungen mit Acetylenbindungen führen.

Als Trocknungsmittel ist Calciumcarbid in verschiedenen Fällen vorgeschlagen worden, konnte sich aber trotz der gleichzeitigen säurebindenden Wirkung, welche besonders bei der Reinigung und Trocknung von Estern von Bedeutung sein kann, nur sehr beschränkte Anwendung erobern. In der überwiegenden Zahl der Fälle ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß sich das entstehende Acetylen in den organischen Körpern mehr oder minder löst und nur schwer daraus wieder entfernt werden kann.

Durch verschiedene Versuche konnten wir feststellen, daß die Gefahr von Nebenreaktionen durch die geringe Menge des gelösten Acetylens, wenn nicht gerade besonders geeignete Katalysatoren vorliegen, in der Mehrzahl der Fälle nicht zu erwarten ist. So wie Calciumcarbid selbst mit Säurechloriden, wie Acetylchlorid und Benzoylchlorid, oder auch mit Aldehyden und Estern nicht reagiert, konnten auch Lösungen von Acetylen in Aceton, Eisessig und anderen Lösungsmitteln damit, ohne Anwendung von Katalysatoren, nicht in Umsetzung gebracht werden. Eine Ausnahme bilden nur solche Fälle, bei denen das Carbid selbst als Beschleuniger auftritt, wie dies z. B. bei den Umsetzungen mit Benzylchlorid der Fall ist. Selbst der Zusatz einer geringen Menge von Jodsalzen zu den Säurechloriden blieb ohne Einfluß.

Diese Erfahrungen führten uns dazu, die Anreicherung von Essigsäureanhydrid aus seinen Mischungen mit Essigsäure zu versuchen. Diese Trennung ist sonst im Laboratorium wegen der verhältnismäßig naheliegenden Siedepunkte der beiden Körper nur unter großen Verlusten an Anhydrid durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne durchzuführen.

Während Anhydrid mit Calciumcarbid nicht reagiert, tritt die Umsetzung mit Essigsäure leicht ein. Da das gebildete Calciumacetat beim Siedepunkt des Anhydrides noch keine merkbare Zersetzung erleidet, läßt sich dieses direkt vom Rückstande abdestillieren.

Aus einer größeren Reihe von Versuchen sollen im folgenden nur einige als Beispiel angeführt werden. Die Bestimmung des Anhydridgehaltes wurde sowohl nach dem gewöhnlichen Verfahren als auch nach TERTINEK<sup>1</sup> durchgeführt. Die Ergebnisse nach der letzteren Bestimmung, bei welcher der Gehalt des Gemisches an höheren Homologen der Essigsäure nicht auf die Anhydridmenge gerechnet wird, sind in Klammer beigefügt. Die Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren untereinander nur sehr wenig abweichenden Bestimmungen.

100 g Essigsäureanhydrid mit einem Gehalt von 92'81% (92'12) wurde mit 35 g grob zerkleinertem Calciumcarbid 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und darauf vom Rückstande abdestilliert. Der Anhydridgehalt des Destillates erreichte 97'65% (97'63). Der Unterschied nach den beiden Bestimmungen zeigt gleichzeitig ein Abnehmen der Fremdsäuren an.

Auf dieselbe Art gelang es auch, aus einer Mischung mit nur 59'65% Anhydridgehalt durch zweimalige Wiederholung des Verfahrens, wobei zuerst 40 g dann nur 15 g Calciumcarbid zugesetzt wurden, Anhydrid von 95'00% zu gewinnen.

Alle so erhaltenen Destillate zeigen nur schwachen Acetylengeruch.

Auch das Aluminiumcarbid ist wie die Calciumverbindung nicht in der Lage, mit reaktionsfähigen organischen Verbindungen Methanabkömmlinge zu bilden und läßt sich in gleicher Weise wie das Calciumcarbid verwenden, zeigt aber wegen der Zersetzlichkeit der gebildeten Aluminiumacetate wesentlich geringere Wirkung. Als Vorteil ist zu werten, daß dabei an Stelle von Acetylen Methanbildung auftritt.

---

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 1929, 850.

100 g Anhydridgemisch mit 59'65% Gehalt wurden zuerst mit 50 g Aluminiumcarbid 3 Stunden erhitzt und darauf abdestilliert. Nach Wiederholung des Verfahrens unter neuerlichem Zusatz von 20 g des Carbides und 1½stündigem Erhitzen wurde ein Anhydrid von 81'7% erreicht, was einem Ansteigen des Gehaltes um 22% entspricht.

Durch vorsichtige Destillation, bei welcher die Zersetzung der Aluminiumacetate auf ein Mindestmaß herabgedrückt wird, werden sich auch nach diesem Verfahren bessere Ergebnisse erzielen lassen.