

oder durch Silikate¹¹¹⁾ die Eiweißsubstanz vor den scharfen alkalischen Aschermitteln zu schützen.

Sehr beachtenswert sind die Bestrebungen, mit Hilfe von Mikroorganismen¹¹²⁾, ihren Umsatzstoffen¹¹³⁾ oder mit abgetrennten Enzymen¹¹⁴⁾ die Ascherung zu bewirken, ohne daß bisher allerdings über entscheidende, d. h. in den laufenden Großbetrieb übertragene, praktische Erfolge bei diesem aussichtsreichen Beginnen berichtet werden könnte. Eine wesentliche Bedeutung kommt bei der fermentativen Haarlockerung dem Quellungszustand der Haut zu¹¹⁵⁾. Ohne Frage wäre es schon im Interesse der Abwasserfrage¹¹⁶⁾ wünschenswert, die stark alkalischen und schwefelhaltigen Ascher durch Gebrauch enzymatischer Flüssigkeiten zu vermeiden¹¹⁷⁾. Bekannt ist es ja, daß in alten Kalkäschern die rasche Enthaarung durch Bakterienenzyme besorgt wird¹¹⁸⁾, wenngleich in einer neuen, durch histologische Aufnahmen unterstützten Untersuchung gezeigt wird, daß auch dem frischen sterilen Kalk eine gewisse äschernde Wirkung zukommt¹¹⁹⁾.

b) Beizen.

Als Beize wird nach wie vor überwiegend das bekannte Enzympräparat aus der Bauchspeicheldrüse, „Oropon“, verwendet, das, in Sägemehl aufgesogen, wenig Kochsalz und 60–80% Ammoniumsulfat enthält. Aber auch Präparate aus Mikroorganismen, so das alte, jetzt in handlicher Form unmittelbar als Kunstbeize verwendbare „Erodin“¹²⁰⁾ (Bakterienbeizen sind ferner „Cutrilin“, „Demiform“, „Puerin“), und selbst die Kotbeizen¹²¹⁾ finden neuerdings wieder Interesse und technisch-wissenschaftliche Vertretung¹²²⁾.

Als das Wesentlichste des Beizprozesses wurde in neuerer Zeit die Entfernung des Elastins aus den äußeren Schichten der Haut betrachtet und diese vielfach apodiktisch vorgetragene Behauptung durch reichliches experimentelles Material vertreten¹²³⁾. Es wurden aber auch Stimmen laut, welche die überragende Bedeutung der Entfernung des Elastins beim Beizprozeß bezweifelten¹²⁴⁾, ja, im fertigen normalen alaun- und chromgaren-

Leder¹²⁵⁾ konnte der Weiterbestand der Elastinfasern histologisch nachgewiesen werden. Neuestens wird sogar, besonders von Kreisen, welche die Elastinhypothese noch kürzlich mit Nachdruck stützten, diese Hypothese abgelehnt und die Anschauung vorgebracht, daß das Wesentliche des Beizprozesses die Entfernung der Keratosen darstelle, die, in dem geäscherten alkalischen Hautgewebe gelöst, durch die sauren Gerbstoffe gefällt werden und das Leder dadurch steif machen¹²⁶⁾. Es wird ferner, und sicher mit Recht, darauf hingewiesen, daß die Veränderungen mehr als bisher zu berücksichtigen sind¹²⁷⁾, welche das Kollagen, das etwa 99% des zur Gerbung vorbereiteten Hautgewebes ausmacht, durch die Fermentbeizen erleidet. In diesem Sinne sind auch die wichtigen Einflüsse von Neutralsalzen auf den Beizprozeß zu betrachten¹²⁸⁾.

Die Wandlung dieser Erkenntnisse und Meinungen spiegelt sich in den Prüfverfahren für die Beizpräparate wieder. Während man früher wohl allgemein für die tryptische Wertbestimmung eine der bekannten Caseinabbau-Verfahren verwendete, wurde später die mikroskopische Verfolgung des Verschwindens der Elastinfasern in der mit Magenta oder mit Weigertschem Resorcin-Fuchsin gefärbten Haut als Indikator für die Wirksamkeit der Präparate benutzt¹²⁹⁾. Dann wurde der Ermittlung des „Keratose-Wertes“ besondere Bedeutung beigelegt und die Aktivität durch den „Keratose-Zeitwert“ ausgedrückt. Es ist dies der reziproke Wert der Zeit in Stunden, welche 1 g Enzym braucht, um 40% von 2,0 g Keratose in einem Liter einer wässrigen Lösung von $p_{H_2} 7,9$ bei 40° so zu verdauen, daß durch Ansäuren auf isoelektrische Reaktion nichts mehr ausgefällt wird¹³⁰⁾. Aber auch der durch Verminderung der Gelatinierfähigkeit verfolgbare Abbau des Glutins¹³¹⁾ und die Fähigkeit der Tryptasen, Milch zum Gerinnen zu bringen¹³²⁾, ist als Wertmesser herangezogen worden. Endlich hat man erneut unter besonderer Berücksichtigung der Aktivitätssteigerung eiweißlösender Fermente durch Ammonsalze den Casein-Test nach der Fulda-Grosschen Methode¹³³⁾ herangezogen, und auch die Forninolitration als Maß des Caseinabbaues und damit der Wirksamkeit der Beizen vorgeschlagen¹³⁴⁾.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

- ¹¹¹⁾ D. R. P. 434 569.
- ¹¹²⁾ D. R. P. 391 314; Collegium 1924, 180; Franz. Pat. 558 132.
- ¹¹³⁾ D. R. P. 334 526.
- ¹¹⁴⁾ O. Röhm, Leder-Ztg. 1916, 664; Collegium 1917, 194; C. S. Hollander, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 1920, 477; Collegium 1920, 542; D. R. P. 386 017.
- ¹¹⁵⁾ J. A. Wilson u. A. F. Gallun, Ind. engin. Chem. 15, 267 [1923]; vgl. auch die betreffenden Patente.
- ¹¹⁶⁾ U. J. Thauau u. L. Favre, Le Cuir 18, 524 [1921]; Collegium 1923, 54.
- ¹¹⁷⁾ O. Röhm, Gerber 51, 16 [1925].
- ¹¹⁸⁾ Vgl. z. B. R. L. Collet, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 1923, 418; C. Ross, Chemische Ind. 43, 55 [1924]; P. Pawlowitsch, Gerber 51, 18, 30 [1925].
- ¹¹⁹⁾ J. A. Wilson u. G. Daub, Ind. engin. Chem. 16, 602 [1924]; J. A. Wilson, „Die moderne Chemie in der Lederindustrie“, S. 185 [1925].
- ¹²⁰⁾ Dr. H. K. Becker, Aussprache, Collegium 1926, 560.
- ¹²¹⁾ D. R. P. 379 298; Collegium 1922, 270; D. R. P. 380 863; 396 856; Collegium 1924, 145, 264; vgl. auch D. R. P. 391 314; Collegium 1924, 180.
- ¹²²⁾ E. Lenk, Collegium 1926, 557.
- ¹²³⁾ G. J. Rosenthal, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 11, 163 [1916]; W. Moeller, Collegium 1918, 105, 125; F. L. Seymour-Jones, Journ. Soc. Leather Trades Chemists 4, 60 [1920]; J. A. Wilson u. G. Daub, Collegium 1921, 183.
- ¹²⁴⁾ Röhm u. Haas Comp., Philadelphia, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 10, 516 [1923]; A. Künzel, Histologie der Haut 1925, S. 68.

- ¹²⁵⁾ L. Jablonski, Collegium 1925, 622.
- ¹²⁶⁾ J. A. Wilson u. H. W. Merill, Ind. engin. Chem. 18, 185 [1926]; Collegium 1926, 192; H. W. Merill u. J. W. Fleming, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22, 139 [1927].
- ¹²⁷⁾ Röhm u. Haas Comp., a. a. O.; E. Stiasny u. S. R. Das Gupta u. P. Tresser, Collegium 1925, 24; W. S. Ssadirow, ebenda 1926, 518.
- ¹²⁸⁾ E. Stiasny u. W. Ackermann, Kolloidchem. Beih. 17, 219 [1923].
- ¹²⁹⁾ J. A. Wilson u. G. Daub, a. a. O.; J. A. Wilson u. H. W. Merill, Journ. Amer. Leather Trades Chemists Assoc. 21, 2 [1926]; Collegium 1926, 139.
- ¹³⁰⁾ J. A. Wilson u. H. W. Merill, a. a. O.
- ¹³¹⁾ R. Lepetit, Le Cuir 12, 250 [1924]; E. Lenk, Collegium 1926, 556.
- ¹³²⁾ L. Chiesa, Collegium 1926, 529.
- ¹³³⁾ V. Kubelka u. J. Wagner, Gerber 52, 73 [1926]; 53, 69, 80, 85 [1927].
- ¹³⁴⁾ J. Schneider u. A. Vilcek, Collegium 1927, 343.

Zur Kenntnis der katalytischen Chlorierung von Eisessig zu Monochloressigsäure.

Von Dr.-Ing. HORST BRÜCKNER.

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule in Dresden.

(Eingeg. 22. Januar 1928.)

Monochloressigsäure als Ausgangsstoff und Hilfsmittel der organischen chemischen Industrie wird jährlich in beträchtlichen Mengen, so für die Indigosynthese, zur Darstellung von Veronal, Glykolsäure, Glykokoll und Naphthylglycin, ferner als Pflanzenschutzmittel und für Saatgutbeizen verbraucht, die deutsche Erzeugung belief sich bereits im Jahre 1900 auf rund 3 Millionen kg¹⁾, die der gesamten Welt im Jahre 1918 auf 7 Millionen kg²⁾.

Die Zahl der Veröffentlichungen über ihre Bildung aus Eisessig und Chlor ohne und mit Zuhilfenahme von Katalysatoren ist auch so beträchtlich, daß es überflüssig erscheinen könnte, in dieser Richtung weitere Untersuchungen anzustellen. Allein bei näherer Betrachtung der Literatur zeigt es sich, daß eingehendere Arbeiten

¹⁾ Brünck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, Sonderheft S. 82 [1900].
²⁾ Rev. Produits chim. 21, 194 [1918].

Über die katalytische Chlorierung, besonders in letzter Zeit, fast fehlen und das Gebiet für Experimentaluntersuchungen noch einige Möglichkeiten eröffnet.

Nachdem die Monochloressigsäure bereits im Jahre 1841 von Leblanc³⁾ entdeckt worden war, erkannte R. Hoffmann⁴⁾ 1858 als erster die katalytische Wirkung des Lichtes. Darauf folgte in kurzen Abständen die Auffindung der wirksamen Chlorüberträger, des Phosphors, des Jods von H. Müller⁵⁾ und des Schwefels von Anger und Béhal⁶⁾.

Weiter wurde gefunden, daß Zusätze von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid die Chlorierung äußerst vorteilhaft beeinflussen⁷⁾.

Mengenmäßige Angaben über die Höhe der erhaltenen Ausbeuten und Vergleiche über die relative Aktivität der einzelnen Katalysatoren sind jedoch so spärlich, daß diese Lücke auszufüllen und, wenn möglich, die Theorie des Verlaufes der Chlorierung zu begründen, der Zweck der vorliegenden Arbeit sein soll.

Sämtliche, im nachstehenden ausgeführten Versuche wurden, wenn nicht besonders vermerkt, in der Ecke eines halbdunklen Abzuges ausgeführt; demnach waren katalytische Wirkungen ultravioletter Lichtstrahlen, die erst nach Passieren von vier Glasscheiben die Reaktionsflüssigkeit erreichen konnten, zu vernachlässigen. Als Reagenzglas diente ein Reagenzglas von 250 ccm Inhalt, das mit einem gut eingefetteten, dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die mittlere Bohrung führte ein Rührer mit Gasdichtung; die Einleitung des Chlors erfolgte am Boden des Gefäßes mittels einer feinen Düse, und durch die dritte Bohrung wurden die Abgase weggeleitet. Die Chlorierung erfolgte im siedenden Wasserbad bei 100°; damit war die Möglichkeit gegeben, daß etwa gebildetes und nicht sofort umgesetztes Acetylchlorid mit den aus Chlor und Chlorwasserstoff bestehenden Abgasen, trotz Kühlung in einem 100 cm langen Luftkühler, entwich. Daher können auch die Gesamtausbeuten an Reaktionsprodukt keine zuverlässigen Kriterien des Verlaufs der Chlorierung bilden. Um jedoch Anhaltspunkte hierfür zu gewinnen, wurde, da quantitative Trennungen unmöglich waren, die Siedeanalyse gewählt, wobei das gesamte Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen wurde. In die Auswertung der Ergebnisse wurden vor allem die Fraktionen oberhalb 150° einbezogen, die teilweise, bzw. fast völlig, aus Monochloressigsäure bestanden.

Die erste Chlorierung erfolgte ohne Zusatz von Katalysatoren, bei den nachfolgenden verhielt sich das molare Verhältnis von Katalysator zu Eisessig wie 1:100. Die Einleitung des Chlors erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 245 ccm in der Minute (14,70 l in der Stunde).

100 g Eisessig ohne Katalysator.

Versuchs-Nr.	CH ₃ COOH g	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
				100—125° g	125—150° g	150—170° g	170—190° g
I	100	1/2	101	95	3	1	—
II	100	1	102	91	8	2	—
III	100	2	103	85	12	3	—
IV	100	4	105	82	16	5	—
V	100	6	107	79	19	8	—

100 g Eisessig und 2 g Jod als Katalysator.

Versuchs-Nr.	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
			100—125° g	125—150° g	150—170° g	170—190° g
I	1/2	99	77	15	5	—
II	1	101	68	20	8	2
III	2	103	59	26	13	5
IV	4	104	46	29	19	8
V	6	106	31	37	25	12

³⁾ Ann. chim. phys. [3] X, 212.

⁴⁾ LIEBIGS Ann. 102, 1 [1858].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 2, 145, (vgl. auch Engl. Pat. 6031 [1910]).

⁶⁾ W. Hentschel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1286 [1884].

⁷⁾ Ebenda 133, 156 [1863].

Versuchs-Nr.	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
			100—125° g	125—150° g	150—170° g	170—190° g
I	1/2	101	95	3	2	—
II	1	103	89	8	3	1
III	2	106	71	26	6	2
IV	4	109	56	36	10	5
V	6	114	38	48	16	9

100 g Eisessig und 0,5 g roter Phosphor.

Versuchs-Nr.	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
			100—125° g	125—150° g	150—170° g	170—190° g
I	1/2	98	81	12	3	—
II	1	101	61	30	7	2
III	2	103	32	54	12	4
IV	4	105	21	59	16	7
V	6	107	11	60	21	12

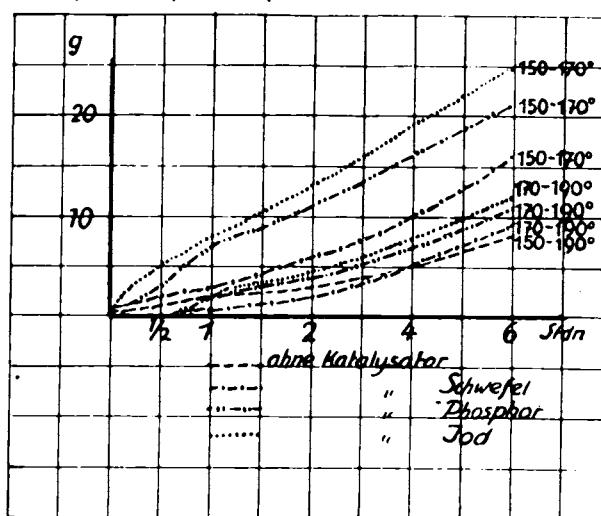


Abb. 1.

Aus obenstehender Abb. 1 ist nun ersichtlich, daß trotz Fehlens von Lichtwirkung die Katalysatoren in der Reihenfolge Schwefel, Phosphor, Jod die Chlorierung wesentlich beeinflussen; der Gesamtumsatz ist jedoch nur sehr gering und beträgt nur wenige Prozente, da nach der Einleitungsgeschwindigkeit des Chlors die Chlorierung nach 150 Min. bereits quantitativ beendet sein müßte.

Bei den folgenden Versuchen ist darauf das molekulare Verhältnis von Katalysator zu Eisessig auf 1:100 gesteigert worden. Die für die Fraktionen 150—170° und 170—190° erhaltenen Ergebnisse aus der Siedeanalyse sind aus Abb. 2 ersichtlich.

100 g Eisessig und 20 g Jod.

Versuchs-Nr.	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
			100—125° g	125—150° g	150—170° g	170—190° g
I	1/2	126	78	23*)	11*)	8*)
II	1	124	64	21	22	14
III	2	129	36	37	31	22
IV	4	135	21	39	38	34
V	6	138	16	33	45	41

*) Diese Fraktionen waren stark durch Jodchlorid und Jod verunreinigt.

100 g Eisessig und 5 g Schwefel.

Versuchs-Nr.	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
			100—125° g	125—150° g	150—170° g	170—190° g
I	1/2	101	71	20	8	2
II	1	104	37	48	12	6
III	2	107	19	58	18	10
IV	4	112	9	59	27	16
V	6	116	4	54	36	21

100 g Eisessig und 5 g Phosphor.

Versuchs-Nr.	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
			100—125°	125—150°	150—170°	170—190°
I	1/2	99	78	4	10	6
II	1	103	36	39	15	12
III	2	109	7	56	23	20
IV	4	115	4	45	35	29
V	6	121	2	32	46	39

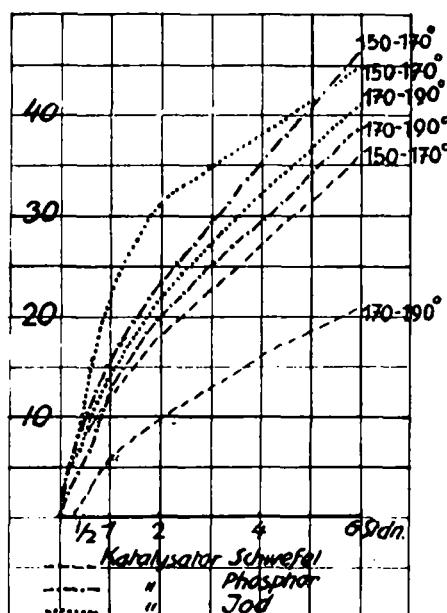


Abb. 2.

Aus der graphischen Darstellung des Chlorierungsverlaufes in Abb. 2 ersieht man, daß bei Zugabe einer größeren Menge an Katalysator die Chlorierungsgeschwindigkeit wohl ansteigt, jedoch nicht in dem Maße, daß bei Zugabe der zehnfachen Menge an Katalysator die Chlorierungsgeschwindigkeit sich um das Zehnfache steigert.

Die relativ besten Ausbeuten wurden mit Jod als Katalysator wiederum erzielt, die anfallenden Produkte waren jedoch derart jodhaltig, daß Zahlen der erhaltenen Mengen nur mit größter Vorsicht aufzunehmen sind. Für praktische Darstellungsmethoden kommen sie jedenfalls nicht in Betracht, da hierfür Schwefel als Katalysator und noch mehr Phosphor völlig ausreichend sind.

Im Anschluß hieran wurden die Verhältnisse für Mehrstoffkatalysatoren, auf die ich bereits einmal kurz hingewiesen^{a)} habe, einer nochmaligen näheren Nachprüfung unterzogen. Zur Anwendung gelangten Gemische von Jod, Phosphorpentachlorid, Phosphor und Schwefel, Phosphorpentachlorid, Phosphor. Auf 100 g Eisessig (1,67 Mol.) wurden angewandt: a) 1 g Jod, 2 g P, 2 g PCl_5 , 0,01 Mol., 0,07 Mol., 0,08 Mol., und b) 0,32 g Schwefel, 2 g P, 2 g PCl_5 , 0,01 Mol., 0,07 Mol., 0,08 Mol.

a)

Versuchs-Nr.	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
			100—125°	125—150°	150—170°	170—190°
I	1/2	104	26	47	21	8
II	1	107	5	42	33	25
III	2	122	—	8	47	64
IV	4	134	—	—	27	104

^{a)} Ztschr. angew. Chem. 40, 973 [1927].^{b)} g PCl_5 berechnet auf 0,08 Mol. Acetylchlorid.

b)

Versuchs-Nr.	Zeit Stunden	Gesamtmenge g	Normaldestillation			
			100—125°	125—150°	150—170°	170—190°
I	1/2	103	31	46	16	7
II	1	105	12	51	25	15
III	2	107	4	47	30	23
IV	4	111	—	31	43	35

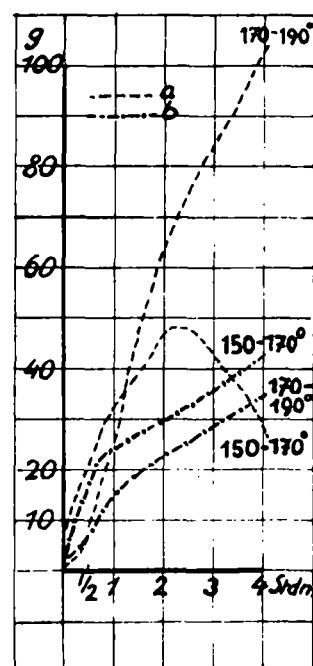


Abb. 3.

Aus nebenstehender graphischer Abb. 3 ist klar ersichtlich, in welch hohem Maße die Chlorierung durch das ternäre Katalysatoren-Gemisch Jod, Phosphor, Phosphorpentachlorid günstig beeinflußt wird. In diesem Falle wird das Chlor fast restlos verbraucht, die Abgase bestehen praktisch nur aus Chlorwasserstoff. Verwunderlich erscheint die Tatsache, daß der Ersatz des Jod durch Schwefel nicht ebenso günstige Ergebnisse erscheinen läßt wie in dem ersten Dreistoffgemisch; hierauf wird im weiteren noch näher eingegangen.

Die hohe Aktivität dieses Katalysatoren-Gemisches ist unbedingt mit der Anwesenheit sämtlicher drei Katalysatoren verknüpft. Zweistoffgemische jeder Möglichkeit

üben bei weitem nicht die gleiche Wirkung aus. So ergaben Zweistundenversuche mit Zweistoffkatalysatoren-Gemischen folgendes:

(Molekulares Verhältnis von Katalysatoren: Eisessig wie 1 : 10.)

Fraktion	8 g J + 2 g P	8 g J + 2 g PCl_5	2 g P + 2 g PCl_5
100—125°	11 g	36 g	44 g
125—150°	58 g	27 g	21 g
150—170°	21 g	24 g	25 g
170—190°	20 g	19 g	22 g

Die Chlorierung verläuft nun folgendermaßen:

- I. $\text{PCl}_5 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{POCl}_3 + \text{CH}_3\text{COCl} + \text{HCl}$
- II. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO}-\text{O} \end{matrix} + \text{HCl}$
- III. $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \begin{matrix} \text{CH}_2\text{ClCO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO}-\text{O} \end{matrix} + \text{HCl}$
- IV. $\text{CH}_2\text{ClCO}-\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{CH}_3\text{COCl}$
- V. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCOCl} + \text{HCl}$
- VI. $\text{CH}_2\text{ClCOCl} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \begin{matrix} \text{CH}_2\text{ClCO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO}-\text{O} \end{matrix} + \text{HCl}$

Während die Reaktionen I und II ohne weiteres feststehen, wurden III, IV und V dadurch bewiesen, daß je ein Mol. Essigsäureanhydrid für verschiedene Zeiten der Chlorierung — ohne Katalysatoren-Zusatz — unterworfen wurde. Die Einleitung des Chlors erfolgte mit der üblichen Geschwindigkeit von 0,245 l in der Minute bei 100° unter kräftigem Rühren. Es erfolgte eine völlige Absorption des Chlors, die nach 110 Minuten beendet war.

Angewandt je 102 g Essigsäureanhydrid.

Ver- suchs- Nr.	Zeit Minuten	Gesamt- Aus- beute	Normaldestillation				
			50–100° g	100–110° g	110–125° g	125–145° g	145–190° g
I	15	104	2	3	6	75	16
II	30	109	2	3	6	68	26
III	45	114	4	5	8	50	35
IV	60	118	6	8	10	43	48
V	75	120	8	10	8	38	53
VI	90	122	8	13	7	27	64
VII	120	125	7	14	7	23	72
VIII	150	120	9	13	7	16	76

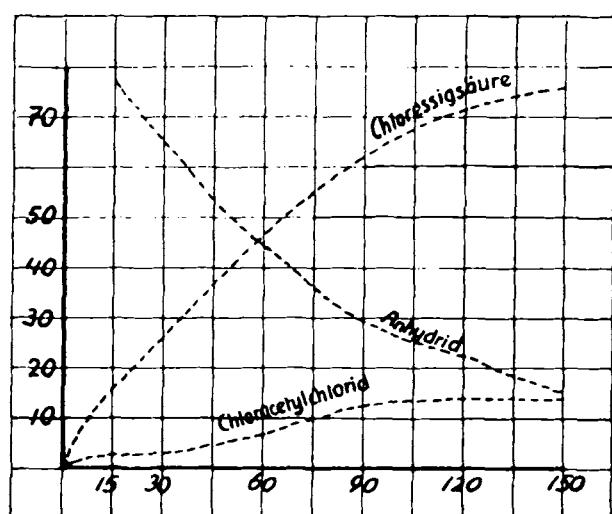


Abb. 4.

Aus Abb. 4, in der die Mengen der erhaltenen Fraktionen graphisch dargestellt wurden, ist folgendes ersichtlich:

Die Reaktionen III und IV verlaufen quantitativ, da sämtliches Chlor und damit entstandener Chlorwasserstoff restlos verbraucht wurden.

Zum Beweis des Vorhandenseins von Essigchlor-essigsäureanhydrid wurden größere Mengen einer bei 165–170° siedenden Fraktion dargestellt (Sdp. des Essigchlor-essigsäureanhydrids 168–170°¹⁰⁾), diese mit der berechneten Menge Wasser erwärmt und darauf durch Destillation die gebildete Essigsäure und Monochloressigsäure getrennt. Zum Nachweis des Entstehens von Chloracetylchlorid (V) wurden größere Mengen einer zwischen 100 und 110° übergehenden Fraktion durch fraktionierte Destillation weiter an Chloracetylchlorid angereichert und ebenfalls mit Wasser zersetzt. Die Entfernung der gebildeten Chlorwasserstoffdämpfe erfolgte im Vakuum. Es resultierte schmelzpunktsrein Monochloressigsäure (Schmp. 64°).

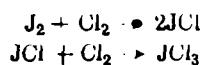
Bei der Chlorierung von Eisessig wird diese Reaktion V sofort in VI weitergeführt und sich von neuem Essigchlor-essigsäureanhydrid bilden, das durch Chlorwasserstoff wieder nach IV in Monochloressigsäure und Acetylchlorid zerfällt. Damit ist der Reaktionsverlauf der Chlorierung von Eisessig aufgeklärt und sind durch die Reaktionen V und VI neue Zwischenstufen festgestellt worden.

Für die Wirksamkeit der Katalysatoren ergibt sich folgendes: Phosphorpentachlorid bewirkt die Bildung von Acetylchlorid, das sich nach den Reaktionen II bis VI weiter in Monochloressigsäure umsetzt. Roter Phosphor wirkt in ähnlicher Weise, indem sich zunächst, wenn auch nur in geringer Menge, Fünffachchlorphosphor bildet.

Andererseits scheint hierbei noch eine Oberflächenwirkung vorzuliegen, da der weitaus größte Teil des Phosphors zum Schluß unverändert zurückhalten wird. Zur Begründung dieser physikalisch-katalytischen Wirkung sei noch angegeben, daß z. B. die Chlorierung unter Zuhilfenahme von Jod und Phosphorpentachlorid oder Jod und Phosphor bei weitem nicht die gleichen Ausbeuten erhalten läßt, die mit einem Gemisch von Jod, Phosphor und Phosphorpentachlorid erzielt werden.

Zusatz von Schwefel wirkt in gleicher Weise wie der von Phosphorpentachlorid, indem sich zunächst Chlorschwefel bildet, der wie Phosphorpentachlorid die Säure in das Chlorid verwandelt. Als Beweis hierfür dient die Chlorierung und Zuhilfenahme von Schwefel, Phosphorpentachlorid und Phosphor, bei der gegenüber dem ähnlichen System Jod, Phosphorpentachlorid und Phosphor bedeutend geringere Ausbeuten an Monochloressigsäure erhalten werden.

Eine völlig andere ist die Wirkung des Jods. Dieses reagiert zunächst folgendermaßen:



Diese Chlorjodverbindungen verteilen sich nun gleichmäßig in dem gesamten Chlorierungssystem. Ihr Hauptwert liegt in der gleichmäßigen Verteilung des Chlors im Reaktionsgemisch, und sie befördern namentlich die Reaktionen III und V.

Somit ist theoretisch die Katalyse von Monochloressigsäure aus Eisessig und Chlor aufgeklärt, und gleichzeitig auch die vorzügliche Wirksamkeit des Katalysatoren-gemisches Jod, Phosphor und Phosphorpentachlorid begründet worden, die auch für die Chlorierung anderer Carbonsäuren gute Dienste leisten dürfte.

Zusammenfassung.

Es wurde die Wirksamkeit der Katalysatoren Jod, Phosphor und Schwefel für die Chlorierung von Eisessig zu Monochloressigsäure bei einem molekularen Verhältnis von Katalysator : Eisessig = 1 : 100 und 1 : 10 untersucht. Bei Zugabe einer größeren Menge an Katalysatoren steigt die Chlorierungsgeschwindigkeit wohl an, jedoch nicht in dem Maße, daß bei Zugabe der zehnfachen Menge die Chlorierungsgeschwindigkeit sich um das Zehnfache steigert. Die relativ besten Ausbeuten werden mit Jod als Katalysator erzielt.

Im Anschluß hieran wurden die Verhältnisse für Mehrstoffkatalysatoren untersucht, und es wurde festgestellt, daß die besten Ergebnisse mit einem Gemisch von Phosphor, Phosphorpentachlorid und Jod erhalten werden. Die Chlorierung verläuft hier ohne Lichtwirkung quantitativ.

Die Theorie der entstehenden Zwischenprodukte wurde nachgeprüft, und Chloracetylchlorid und Essigchlor-essigsäureanhydrid wurden als neue Zwischenprodukte nachgewiesen.

[A. 15.]