

Über die Kinetik der Chlorierung von Essigsäure*

Von W. RICHARZ und A. MATHÉY

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Professor August Guyer gewidmet

Summary

The influence of the reaction conditions on the kinetics of the chlorination of acetic acid with gaseous chlorine under atmospheric pressure and with liquid chlorine under high pressure have been studied. In the last case the usually undesired formation of dichloroacetic acid is accelerated by the increased chlorine concentration in the liquid phase.

The most probable reaction mechanisms are tabulated.

1. Einleitung

Wegen der leichten Austauschbarkeit des Chloratoms sind die chlorierten Essigsäuren wichtige Zwischenprodukte geworden; vor allem Monochloressigsäure wird für Carboxymethylierungsreaktionen in großer Menge gebraucht. Die technische Herstellung von Monochloressigsäure erfolgt auf zwei verschiedenen Wegen:

1. durch die Hydrolyse von Trichloräthylen oder
2. durch die Chlorierung von Essigsäure.

Obwohl wiederholt versucht worden ist, durch hohe Temperaturen¹ und hohen Druck² den beim zweiten Verfahren beobachteten langsamen Reaktionsablauf zu beschleunigen, werden diese Methoden bei der technischen Synthese unseres Wissens noch nicht verwendet. Aus Gründen der hohen Korrosivität des Reaktionsgemisches und der Forderung, die Chlorierung bei der Stufe der Monochloressigsäure rechtzeitig abubrechen, was bei extremen Bedingungen gewisse Schwierigkeiten bereitet, wird heute meist noch durch Einleiten von gasförmigem Chlor in flüssige Essigsäure chloriert.

Eine große Zahl von Patenten³ schlägt für die Beschleunigung der Reaktion und die Verbesserung der Selektivität, also die Unterdrückung der Dichlorierung, verschiedene Katalysatoren oder auch die Belichtung des Gemisches vor. Wegen der schwierigen Abtrennung der gebrauchten anorganischen Katalysatoren haben sich aber nur Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid als Zusätze bewährt. Vor allem Schwefel-, Phosphor- und Jodverbindungen können nur mit großem Aufwand ent-

fernt werden und geben zu Störungen bei der Synthese von pharmazeutischen Produkten Anlaß.

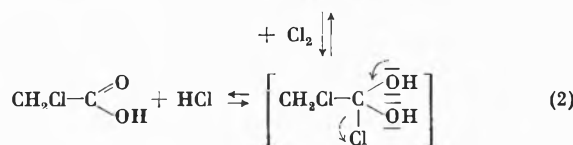
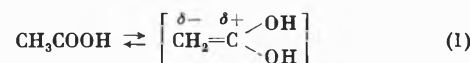
Für die Reinigung des Reaktionsproduktes von der Dichloressigsäure hat sich die fraktionierte Kristallisation der Monochloressigsäure durchgesetzt. Eine destillative Trennung ist wegen der geringen Siedepunktsdifferenz mit zu großem Aufwand verbunden.

Die beschleunigende Wirkung von Essigsäureanhydrid wurde schon früh festgestellt⁴. Durch Vergleiche mit der Bromierung von Essigsäure fand WATSON⁵, daß die Halogenierung über die Enolform verläuft und das gemischte Anhydrid der Essigsäure und der Chloressigsäure als Zwischenprodukt vorliegen muß. Diese Ansicht wurde später von BRÜCKNER⁶ bestätigt.

Die eigentliche Kinetik der Chlorierung wurde bei diesen Arbeiten, die sich vorwiegend mit dem Reaktionsmechanismus befaßten, aber nur am Rande behandelt.

2. Reaktionsmechanismus

Es bestehen Anzeichen dafür, daß bei der Substitutionschlorierung in α -Stellung zur Carboxylgruppe sowohl ein heterolytischer bimolekularer Mechanismus als auch eine homolytische Radikalreaktion möglich ist. Beim ersteren reagiert die Enolform mit einem polarisierten Chlormolekül:



In Abwesenheit eines Katalysators verläuft die Tautomerisierung aber sehr langsam, was die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung reiner Essigsäure erklärt.

* 1. Mitteilung, eingegangen am 24. Juni 1967.

¹ U.S. Pat. 2379759, 2833822.

² DR Pat. 638117; BRD Pat. 824342; U.S. Pat. 2595899; U.K. Pat. 928178.

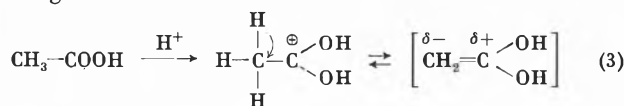
³ U.S. Pat. 2539238, 2595899, 2503334, 2688634, 2809993, 2826610, 2917542; Holl. Pat. 66813; BRD Pat. 824342, 865739, 1014092; Schwed. Pat. 138864; Belg. Pat. 525032; Jap. Pat. 9065 (1955), 518 (1959); U.K. Pat. 795903, 928178.

⁴ W. HENTSCHEL, *Chem. Ber.* 17 (1884) 1286.

⁵ K. J. P. ORTON, H. B. WATSON und J. E. BAYLISS, *J. Chem. Soc.* 1923, 3081. K. J. P. ORTON, H. B. WATSON und H. J. HUGHES, *J. Chem. Soc.* 1927, 2548. H. B. WATSON, *J. Chem. Soc.* 1927, 3065. H. B. WATSON und E. H. ROBERTS, *J. Chem. Soc.* 1928, 2779. H. B. WATSON und C. E. GREGORY, *J. Chem. Soc.* 1929, 1373. H. B. WATSON, *J. Chem. Soc.* 1925, 2067, 1928, 1137. E. D. HUGHES und H. B. WATSON, *J. Chem. Soc.* 1929, 1945, 1930, 1733.

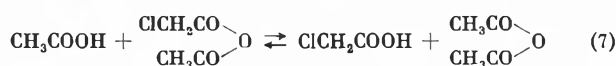
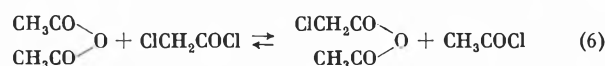
⁶ H. BRÜCKNER, *Angew. Chem.* 40 (1927) 973, 41 (1928) 226.

Sobald sich durch die Reaktion Chlorwasserstoff gebildet hat, wirkt dieser beschleunigend auf den Enolisierungsschritt.

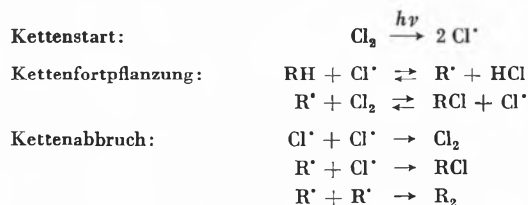


Dieser autokatalytische Effekt läßt sich im Experiment sehr gut verfolgen.

WATSON⁵ postuliert für die beschleunigende Wirkung des Chlorwasserstoffs das untenstehende Reaktionsschema, wonach aus dem Anhydrid das viel leichter enolisierende Acetylchlorid gebildet wird:



Die homolytische Radikalreaktion wird durch Licht beschleunigt, da die Lichtquanten die Aufspaltung des Chlormoleküls ermöglichen⁷:



Wegen der störenden Wirkung der Carboxylgruppe ist allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit nach diesem Mechanismus geringer als bei der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen und auch die Quantenausbeute kleiner (2 bis 20 anstatt bis 10⁵)⁸.

Verschiedene Autoren⁹ glauben eine Beschleunigung der Chlorierung von Essigsäure bei der Belichtung festgestellt zu haben, während JUNGERS¹⁰ gezeigt hat, daß Essigsäure an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel die Photochlorierung gesättigter Kohlenwasserstoffe hemmt. Andere Autoren unterstützen seine These. Es scheint, als ob je nach den Versuchsbedingungen der eine oder andere Mechanismus überwiegt. Das führt für reaktionstechnische Berechnungen zu gewissen Schwierigkeiten, weil das mikrokinetische Modell dadurch sehr komplex wird und der Stoffaustausch je nach

Versuchsbedingungen maßgeblich die Makrokinetik der Chlorierungsreaktion beeinflusst. Es sollte deshalb der Einfluß von Licht und Acetylchlorid als Katalysator auf die Kinetik und den Reaktionsmechanismus bei Normaldruck und erhöhtem Druck näher untersucht werden.

3. Analytik

Die Analyse der Abgase aus dem Reaktionsgefäß, welche aus Chlor, Salzsäure und Spuren von Acetylchlorid bestanden, erfolgte mit einem kontinuierlichen Siegrist-Photometer, das mit der 366-nm-Linie einer Quecksilberdampfampe arbeitet.

In einer ersten Probe des Reaktionsgemisches wurden zuerst die Säurechloride und Anhydride mit Methanol verestert. Dadurch konnte die Bildung von Diazoketonen bei der anschließenden Veresterung der Säuren mit Diazomethan vermieden werden. Das Gemisch der Ester wurde im Gaschromatographen bei 130° bis 140° mit einer Polypropylyenglykolsäule von 3 mm Innendurchmesser und 2 m Länge aufgetrennt. Da die Ausschlagsfläche des Methylacetats (von der nicht umgesetzten Essigsäure herrührend) als Referenz für die Umsatzmessung nicht genügend genau bestimmt werden konnte, wurde zu jedem Analysenmuster eine bestimmte Menge Dioxan als Referenzsubstanz zugegeben.

In einer zweiten Probe des Reaktionsgemisches ließ sich nach der Hydrolyse durch Wasserzusatz die Gesamtacidität und das ionische Chlor titrieren. Das argentometrisch titrierbare Chlor entspricht der Summe der Säurechloride und des gelösten Chlorwasserstoffs. Zieht man diese Summe von der Gesamtacidität ab, so erhält man die Anzahl Mole Acetylgruppen pro Masseneinheit.

Nach dieser Methode läßt sich der Chlorierungsgrad des Gemisches und die Verteilung des Chlors in den chlorierten Produkten angeben. Über die Menge und Verteilung der hydrolysierbaren Verbindungen im Gemisch (Anhydride, gemischte Anhydride und Chloride) läßt sie keine Aussage zu.

4. Chlorierung bei Normaldruck

4.1. Wirkungsweise von Säurechloriden als Katalysator

Durch die Analyse der Abgaszusammensetzung und des Reaktionsgemisches gelingt es, den Verlauf der halbkontinuierlichen Chlorierung zu verfolgen und die Wirkungsweise von Acetanhydrid oder von Säurechloriden als Katalysatoren zu erklären¹¹.

Wird Essigsäure und Anhydrid vorgelegt und Chlor im Überschuß durchgeleitet, so ergibt sich der in den Abbildungen 1 und 2 schematisch dargestellte Reaktionsverlauf: Nach einer Anlaufperiode setzt die Reaktion plötzlich ein, und ein großer Teil des Chlors wird mit nahezu konstanter Geschwindigkeit verbraucht. Diese vermutlich diffusionsbedingte Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Essigsäure hält an, bis die Mehrheit der Acetylgruppen chloriert ist, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion des Anhydridgehaltes.

Bei der Verwendung von Acetylchlorid als Katalysator kann keine Anlaufperiode festgestellt werden. Es muß somit angenommen werden, daß Acetylchlorid den eigentlichen Katalysator darstellt und dieser bei der Zugabe von Anhydrid zum Edukt während der Anlaufpe-

⁷ G. CHILTZ, A. M. MAHIEU und G. MARTENS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 67 (1958) 33.

⁸ F. DE PAUW und J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 60 (1951) 385. A. BRUYLANTS, M. TITS und R. DAUBY, *Bull. Soc. Chim. Belges* 58 (1949) 310. A. COEHN und H. CORDES, *Z. physik. Chem. B9* (1930) 1.

⁹ Franz. Pat. 1 156 426; U.S. Pat. 2 674 620; U.K. Pat. 759 450; Belg. Pat. 525 032.

¹⁰ J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 60 (1951) 357, 385.

¹¹ Diss. A. MATHÉY, ETH (1966).

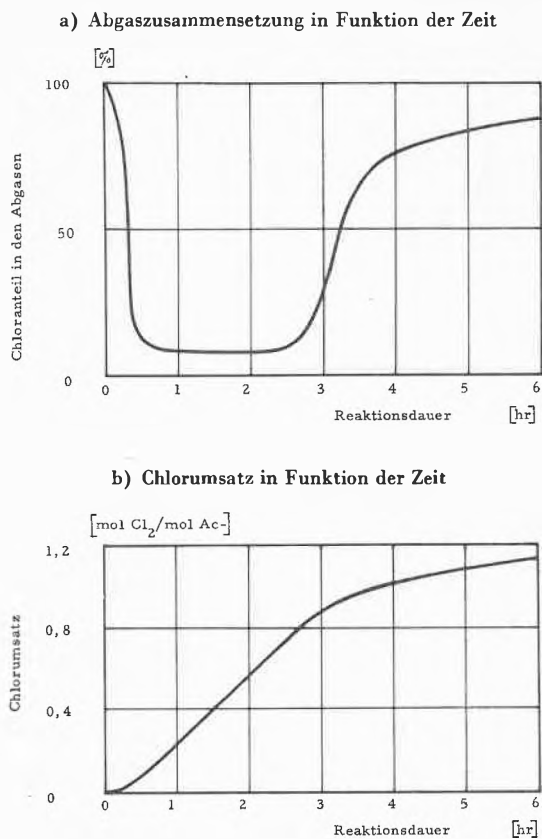


Abb. 1. Der allgemeine Verlauf der mit Ac₂O katalysierten Chlorierung von AcOH

riode durch frei werdenden Chlorwasserstoff zuerst gebildet werden muß, wie dies WATSON⁵ postuliert.

Das Anhydrid stellt somit eine Vorstufe des Katalysators dar, und durch vorgängiges Sättigen des Anhydrid-Säure-Gemisches mit Chlorwasserstoff kann die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn erhöht werden.

Wird Chloracetylchlorid der Essigsäure zugesetzt, so fehlt dieses autokatalytische Merkmal der Anlaufperiode ebenfalls. Das heißt aber nicht, daß Chloracetylchlorid genauso leicht chlorierbar ist wie Acetylchlorid, da dann das Produkt hauptsächlich Dichloracetylchlorid wäre.

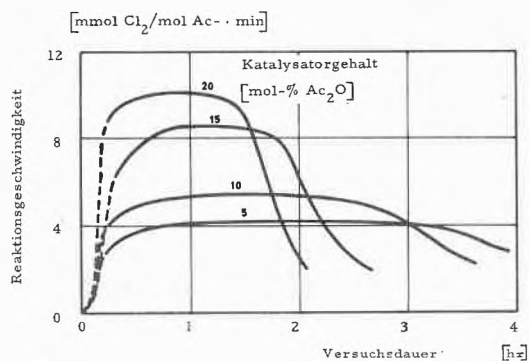
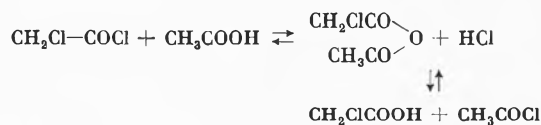


Abb. 2. Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit

Die Analyse ergibt aber in beiden Fällen bei einem 90 prozentigen Essigsäureumsatz den gleichen Dichloressigsäuregehalt. Chloracetylchlorid nimmt hingegen an einer Umsetzung teil, die wiederum Acetylchlorid bildet:



4.2. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bei der heterogenen Reaktion eines Gases mit einer Flüssigkeit ist immer der Ablauf der chemischen Umsetzung mit einem Stoffaustauschvorgang gekoppelt. Von den beiden in Serie geschalteten Vorgängen wird in extremen Fällen der langsamere zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor für den Globalvorgang. Für einfache kinetische Modelle sind die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt, und Lösungen für verschiedene Randbedingungen sind bekannt.

Im Falle der Chlorierung von Essigsäure sind die Verhältnisse insofern schwer zu analysieren, als es sich um einen sehr komplexen chemischen Reaktionsablauf handelt. Der vorgängige Stoffaustausch, nämlich die Absorption von Chlor, wird zudem immer durch die Desorption des Reaktionsproduktes Chlorwasserstoff in die Gasphase beeinflusst.

Es lassen sich somit nur sehr bedingt die beiden Grenzfälle, daß einerseits der Stoffaustausch oder andererseits die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sind, experimentell eindeutig festlegen.

Zur Abklärung der Verhältnisse wurde die Wirkung verschiedener Versuchsbedingungen auf die globale Reaktionsgeschwindigkeit gemessen.

Aus dem Temperatureinfluß (Abb. 3) auf die Reaktionsgeschwindigkeit beim Überleiten von Chlor im Überschuß über die Oberfläche der intensiv gerührten flüssigen Essigsäure kann eine Aktivierungsenergie von

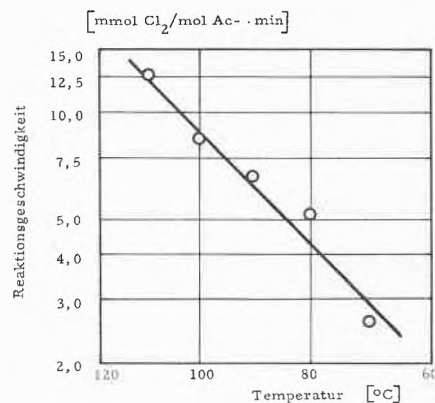


Abb. 3. Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur bei Chloreinleitung im Gasraum. Aus der Neigung folgt: E_a = 9,3 kcal/mol

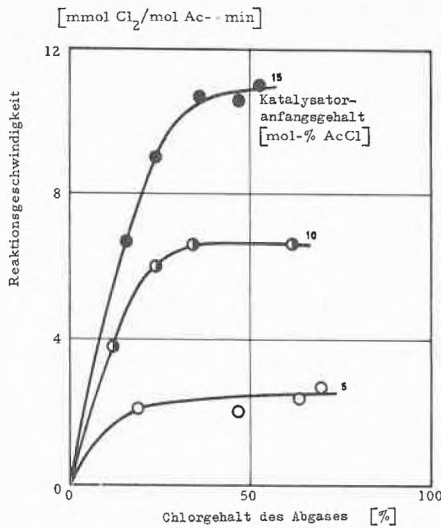


Abb.4. Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Chlorüberschusses. $T = 100^\circ\text{C}$. Rührerdrehzahl = 860 U/min

rund 9,3 kcal/mol gemessen werden. Die Größenordnung dieses Wertes zeigt, daß es sich um einen diffusionsbeeinflussten Vorgang handeln muß.

Da die Reaktion bezüglich der Essigsäure als von nahezu nullter Ordnung gefunden wurde, ist direkt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen worden.

Durch Erhöhen des Chlorüberschusses in der Gasphase kann die Globalgeschwindigkeit des Vorganges bis zu einem Grenzwert erhöht werden (Abb.4). Der effektive Chlorpartialdruck über der Flüssigkeit wird aber durch den Dampfdruck des Acetylchlorids und der gebildeten Salzsäure beträchtlich herabgesetzt, da beide aus der flüssigen Phase desorbieren. Acetylchlorid wird vor der Chloranalyse aus dem Abgas auskondensiert und dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt.

Die Wechselwirkungen zwischen Chlorpartialdruck und Katalysatorgehalt zeigen, daß es sehr schwierig ist, den Diffusionseinfluß auf die globale Reaktionsgeschwindigkeit auszuschalten.

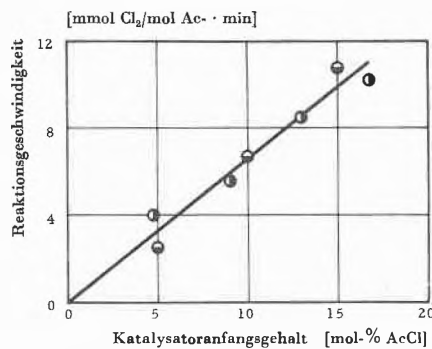


Abb.5. Reaktionsgeschwindigkeit der Monochlorierung als Funktion des Katalysatorgehaltes. $T = 100^\circ\text{C}$

- Chloreinleitung in die Flüssigkeit
- Chloreinleitung über der Flüssigkeit

Bei konstantem Chlorpartialdruck ist, wie aus Abb.5 hervorgeht, die Reaktionsgeschwindigkeit linear vom Acetylchloridanfangsgehalt und damit von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit abhängig. Der Anfangsgehalt des Katalysators wurde deshalb als unabhängige Variable gewählt, weil wegen des Gleichgewichts zwischen Anhydrid und Chlorid der effektiv katalytisch wirkende Gehalt an Acetylchlorid in der Lösung nicht bestimmt werden konnte.

Welcher Teilschritt im Ablauf der chemischen Umsetzung nun wirklich geschwindigkeitsbestimmend ist, die Enolisierung des Acetylchlorids oder die Chlorierung der Enolform, kann auf Grund dieser Tatsache nicht entschieden werden. Im Falle der Bromierung von Aceton wurde gefunden¹², daß die Enolisierung geschwindigkeitskontrollierend wirkt.

4.3. Die Dichlorierung als Nebenreaktion

Bei allen Versuchen wurde jeweils auch der Anteil an gebildeter Dichloressigsäure bestimmt, da diese nur schwer abzutrennen ist und deshalb kostspielige Reinigungsoperationen notwendig macht.

Durch Aufkonzentrieren der ätherischen Lösungen der Ester der Chloressigsäuren vor der Gaschromatographie konnte die Selektivität auch bei kleinen Chlorumsätzen schon bestimmt werden.

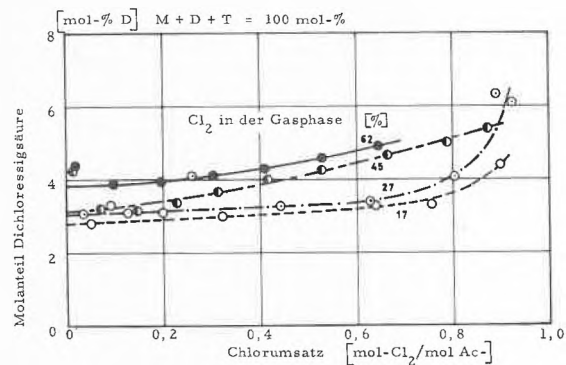


Abb.6. Ausbeute der Dichloressigsäure als Funktion des Chlorumsatzes für verschiedene Chlorkonzentrationen in der Gasphase

Aus Abb.6 geht hervor, daß der Chlorpartialdruck nur eine geringe Wirkung auf die Dichloressigsäurebildung ausübt. Der Katalysatorgehalt und die Temperatur haben ebenfalls nur einen kleinen Einfluß. Hingegen wird durch Belichtung des Reaktionsgemisches mit UV-Licht bei tieferen Temperaturen die homolytische Reaktion begünstigt und dadurch die Selektivität stark verschlechtert (Abb.7).

Bei höherer Temperatur wird dieser Effekt dadurch verringert, daß die Löslichkeit des Chlors kleiner ist und dieses von der heterolytischen Reaktion verbraucht wird, bevor es genügend Lichtquanten absorbiert hat.

¹² E. D. HUGHES, H. B. WATSON und E. D. YATES, *J. Chem. Soc.* 1931, 3318.

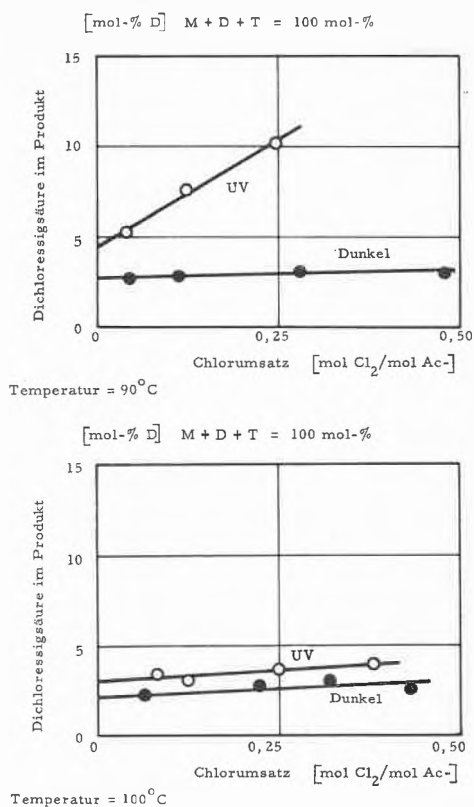


Abb. 7. Einfluß der Belichtung des Reaktionsgemisches auf die Ausbeute (Katalysatoranfangsgehalt 15 Mol-% Acetylchlorid)

Die Tatsache, daß die auf den Reaktionsbeginn extrapolierten Dichloressigsäureausbeuten nicht auf den Wert Null zurückgehen, zeigt, daß es sich bei der Umsetzung zu Dichloressigsäure nicht nur um eine Folgereaktion, d. h. eine Weiterchlorierung der gebildeten Monochloressigsäure, handeln kann. Das dichlorierte Produkt muß auch parallel zum monochlorierten entstehen. Da beide Reaktionen durch die Erhöhung der Katalysatormenge und Temperatur ähnlich beschleunigt werden und sich die Selektivität somit nicht ändert, muß angenommen werden, daß die Dichlorierung durch eine Additionsreaktion an die Enolform erfolgte. Die beiden C-Atome und die vier Substituenten des C=C-Gerüsts des Enols der Essigsäure befinden sich in einer Ebene. Durch die beiden freien *p*-Elektronen, deren Orbitalachsen senkrecht auf der Ebene des Enolgerüsts stehen und sich überlappen, werden zwei π -Bindungen geschaffen, die theoretisch gleichzeitig an beiden Enden durch Chlormoleküle angegriffen werden können und somit parallel zur Bildung von Mono- und Dichloressigsäure führen.

5. Chlorierung mit flüssigem Chlor unter Druck

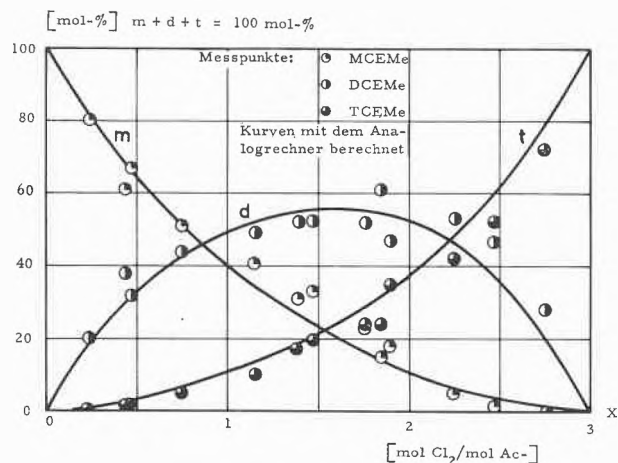
Aus den bei Normaldruck durchgeführten Versuchen geht hervor, daß ein komplizierter Diffusionsmechanismus die globale Reaktionsgeschwindigkeit immer mit-

beeinflusst. Es war naheliegend, durch Mischen von flüssigem Chlor und Essigsäure unter Verwendung von Druck den heterogenen Mechanismus in einen homogenen überzuführen, bei welchem die Einflüsse der Versuchsbedingungen auf die eigentliche chemische Umsetzung besser studiert werden können.

Die Druckchlorierung sollte bis zu Temperaturen von 150°C untersucht werden, und aus Korrosionsgründen kam dabei nur Glas für die Reaktionsgefäße in Frage. Der zu erwartende Druck beträgt bei 150°C für Chlor allein etwa 100 at (kritische Daten für Chlor: 76 at, 144°C), in Gegenwart von flüssiger Essigsäure entsprechend der Löslichkeit aber weniger.

Berechnungen ergaben, daß kleine «Autoklaven» aus Pyrexglas mit einer Wandstärke von 1 mm und einem Innendurchmesser von 3 mm diesen Druck aushalten können. Die Glasröhrchen werden mit 0,5 ml Flüssigkeit

a) Verteilung der chlorierten Produkte als Funktion des reagierten Chlors



b) Zusammensetzung des Gemisches als Funktion des reagierten Chlors

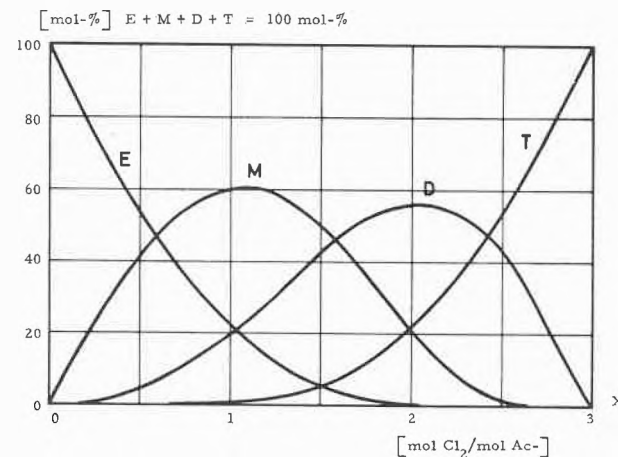
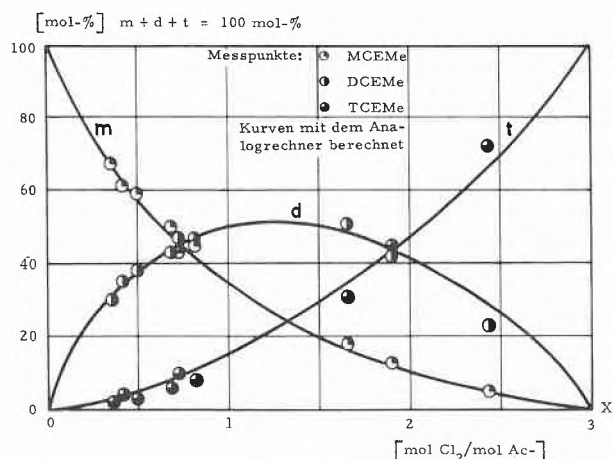


Abb. 8. Druckchlorierung von Essigsäure. $T = 80^\circ\text{C}$

gefüllt, was einem Füllungsgrad von etwa 60% entspricht, und dann zugeschmolzen.

Die Proben wurden anschließend in einem Ölbad erwärmt, nach einer bestimmten Versuchsdauer abgekühlt und geöffnet. Der Inhalt wurde zur Analyse entweder verestert und gaschromatographiert oder mit Kaliumjodid zur Bestimmung des nicht umgesetzten Chlors versetzt.

a) Verteilung der chlorierten Produkte als Funktion des reagierten Chlors



b) Zusammensetzung des Gemisches als Funktion des reagierten Chlors

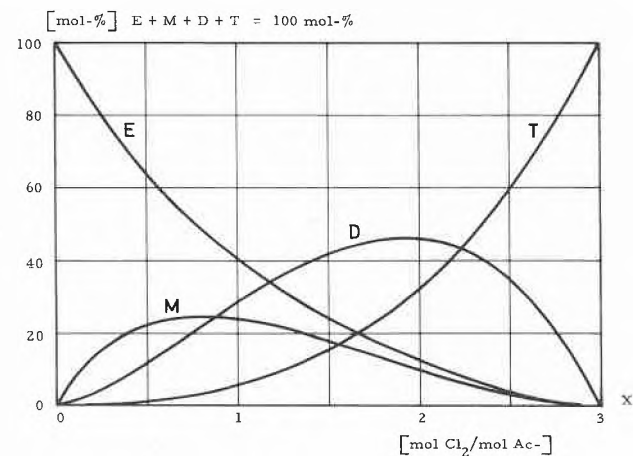
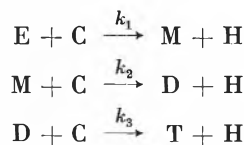


Abb. 9. Druckchlorierung von Essigsäure. T = 150°C

In einer ersten Versuchsserie wurde reine Essigsäure ohne Katalysator mit einer bestimmten Menge Chlor in die Glasautoklaven abgefüllt und das Produkt nach dem völligen Verbrauch des Chlors analysiert. Zur Beschleunigung der Reaktion wurden die Proben belichtet. In unbelichteten Vergleichsproben hatte das Chlor nach drei Wochen bei 100°C noch nicht wesentlich reagiert, so daß daraus der Schluß gezogen werden muß, daß ohne Katalysatorzusatz unter Druck, zumindest anfänglich, eine reine Photochlorierung stattfand.

In den Abbildungen 8 und 9 sind die Resultate für zwei verschiedene Temperaturen dargestellt.

Aus dem Kurvenverlauf wurde auf einen Mechanismus einer Folgereaktion zweiter Ordnung geschlossen. Das entsprechende mikrokinetische Modell für das Reaktionsschema:



wobei

E = Essigsäure
M = Monochloressigsäure
D = Dichloressigsäure
T = Trichloressigsäure
C = Chlor
H = Chlorwasserstoff

lautet:

$$\begin{aligned} \frac{d[E]}{dt} &= -k_1[E][C] \\ \frac{d[M]}{dt} &= k_1[E][C] - k_2[M][C] \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_2[M][C] - k_3[D][C] \\ \frac{d[T]}{dt} &= k_3[D][C] \\ \frac{d[C]}{dt} &= -k_1[E][C] - k_2[M][C] - k_3[D][C] \end{aligned}$$

wobei die eckigen Klammerausdrücke die Konzentrationen der entsprechenden Stoffe symbolisieren. Aufgrund der Maxima für die Mono- und Dichloressigsäure wurden in üblicher Weise die approximativen Werte für die Verhältnisse k_1/k_2 und k_2/k_3 bestimmt.

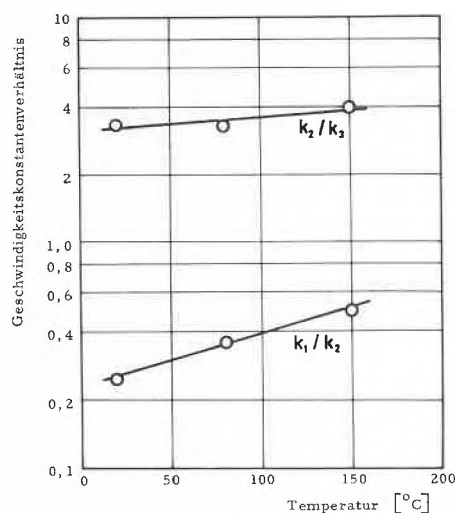
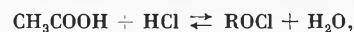


Abb. 10. Abhängigkeit der Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur bei der Photochlorierung von reiner Essigsäure unter Druck

Mittels eines Analogrechners konnte dann das Gleichungssystem gelöst und diejenigen k_1/k_2 - und k_2/k_3 -Werte gefunden werden, welche die Meßpunkte am besten deckten. Die Temperaturabhängigkeit dieser Verhältniszahlen ist in Abb. 10 enthalten. Daraus geht hervor, daß eine Temperaturerhöhung die Monochlorierung stärker beschleunigt als die Dichlorierung, daß aber die absolute Geschwindigkeit der Dichlorierung um den Faktor 2 bis 3 größer ist. Dies bedeutet, daß die durch die Lichteinwirkung erzeugten Chlroradikale mit Monochloressigsäure leichter reagieren als mit Essigsäure.

Der Temperatureinfluß auf die Monochlorierung kann durch die Annahme einer parallel zur Photochlorierung verlaufenden heterolytischen Reaktion erklärt werden. Wenn sich nach dem Anlaufen der Reaktion Chlorwasserstoff gebildet hat und dieser aus dem Druckgefäß nicht entweichen kann, so wird mit steigender Konzentration das Gleichgewicht



das ursprünglich ganz auf Seite der Säure lag, etwas in Richtung von Acetylchlorid verschoben und damit auch die stark temperaturabhängige heterolytische Reaktion katalysiert.

Da es sich bei der drucklosen Chlorierung gezeigt hatte, daß Acetylchlorid als Katalysator die Monochlorierung begünstigt, wurde auch die Chlorierung von reinem Acetylchlorid untersucht. Die Reaktionsbedingungen waren dieselben wie bei der Druckchlorierung von Essigsäure. In Abb. 11 sind die entsprechenden Versuchsergebnisse wiedergegeben. Für die mit dem Analogrechner ermittelten Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden folgende Werte gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Temperatur } 100^\circ\text{C} \quad k_1/k_2 &= 3,4 \\ k_2/k_3 &= 2,8 \end{aligned}$$

Ein Vergleich mit den Werten der Abb. 10 für die Photochlorierung der reinen Essigsäure zeigt, daß die Geschwindigkeit der Monochlorierung stark zugenommen hat, während das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Di- und Trichlorierung praktisch gleich blieb. Acetylchlorid beschleunigt also die Bildung von Di- bzw. Trichloressigsäure nicht, was darauf hinweist, daß die Weiterchlorierung nicht über die Enolform stattfindet.

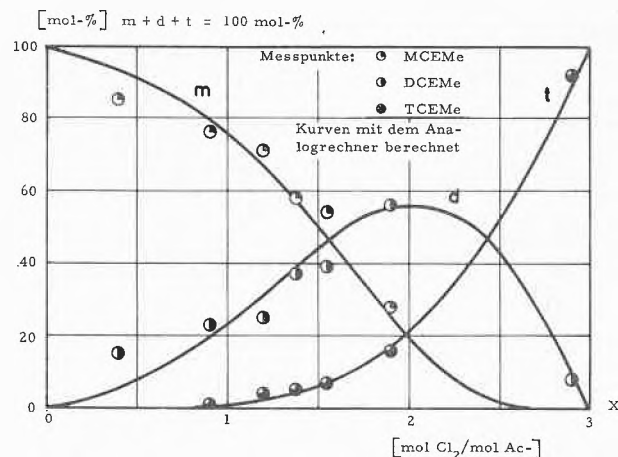
6. Folgerungen über den Reaktionsmechanismus

Essigsäure und Chlor reagieren, auch unter Druck, in Abwesenheit von Licht und Katalysatoren nur sehr langsam. In Anwesenheit von Licht allein erfolgt die Chlorierung anfänglich nach einem Radikalmechanismus, bei dem das in der Essigsäure gelöste Chlor vom Licht aktiviert wird. Die freien Chlroradikale chlorieren dann sowohl die Essigsäure wie auch die entstehende Mono- und Dichloressigsäure. Später wird die Enolisierung der Säure durch den gebildeten Chlorwasserstoff katalysiert, und parallel zum Radikalmechanismus verläuft eine heterolytische Reaktion.

In Anwesenheit von Acetylchlorid oder solchen Verbindungen, die durch die Reaktion mit der Essigsäure oder mit Chlorwasserstoff Acetylchlorid bilden, erfolgt die Chlorierung vollständig nach dem heterolytischen Mechanismus. Chlormoleküle werden dabei an die Enolform des Acetylchlorids angelagert. Bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid als Katalysator tritt die katalytische Wirkung erst nach einer Induktionsperiode ein, wenn der langsam gebildete Chlorwasserstoff das Anhydrid in Acetylchlorid übergeführt hat (Abb. 12).

Gewisse Schritte, wie die Dichlorierung über die Enolform des Chloracetylchlorids, sind noch nicht eindeutig abgeklärt und werden momentan noch weiter untersucht¹³.

a) Verteilung der chlorierten Produkte als Funktion des reagierten Chlors



b) Zusammensetzung des Gemisches als Funktion des reagierten Chlors

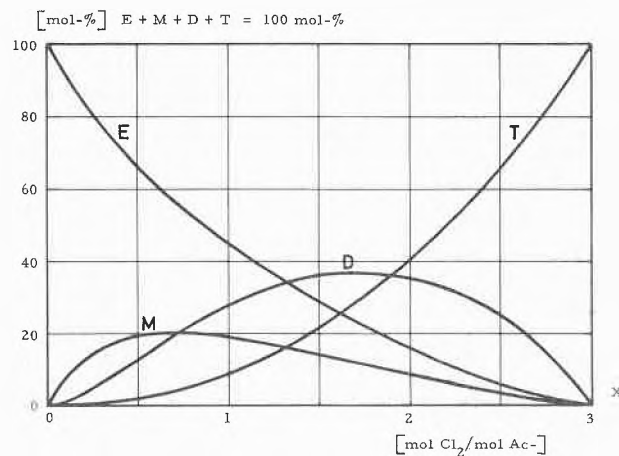


Abb. 11. Druckchlorierungen von Acetylchlorid. $T = 100^\circ\text{C}$

¹³ Diss. J. HEROLD, ETH (im Druck).

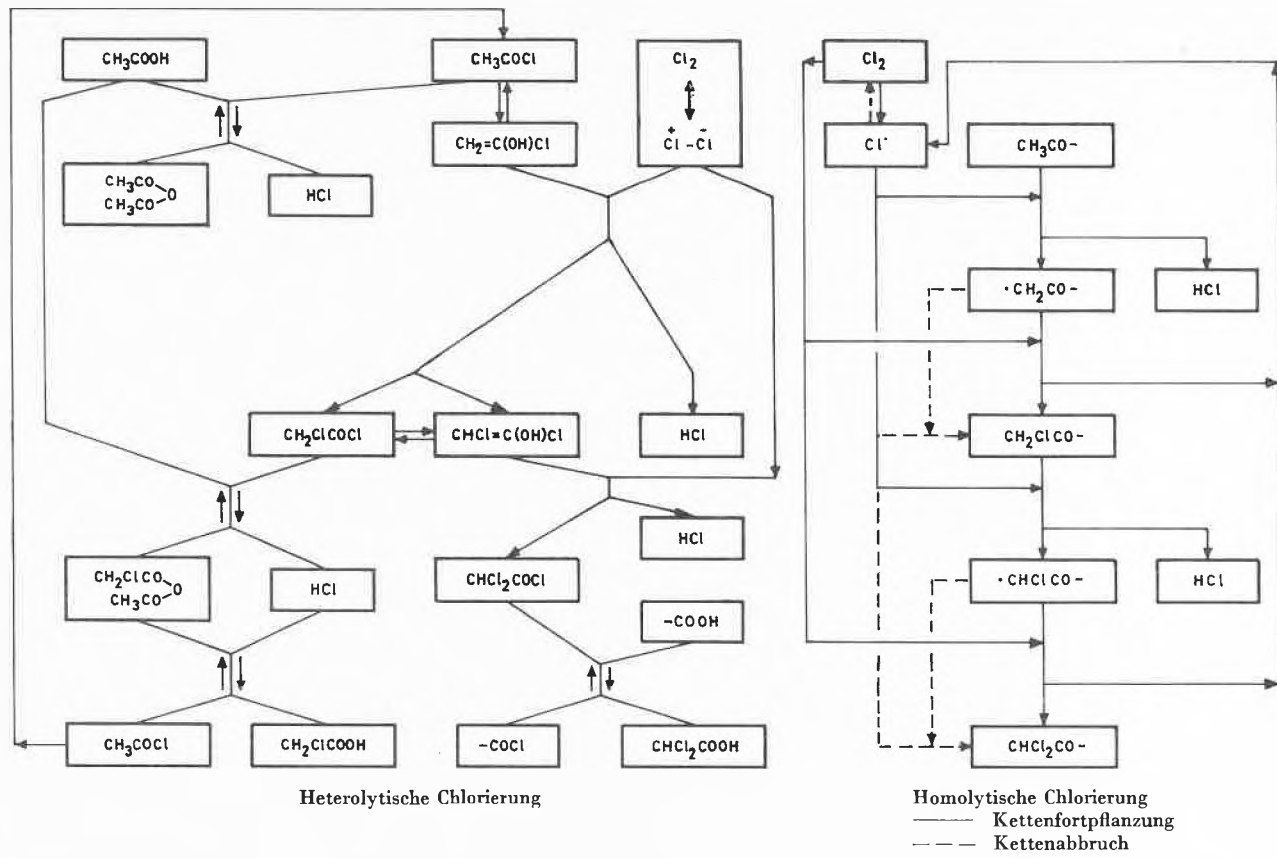


Abb. 12. Schematische Darstellung der bei der Chlorierung von Essigsäure stattfindenden Reaktionen