Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläther;

Notiz

von

A. Klepl.

Leitet man Chlorkohlenoxyd in Methylalkohol, so wird ausser chlorkohlensäurem Methyl auch Kohlensäuremethyläther in beträchtlicher Menge erzeugt, welcher nur schwierig und unter grossen Verlusten durch fractionirte Destillation zu entfernen ist. Man kann die Bildung jenes lästigen Nebenproduktes fast ganz vermeiden, wenn man die Einwirkung des Gases durch Verdünnung des Alkohols mässigt. Folgendes Verfahren, nach welchem ein Kilo chemisch reinen Chlorkohlensäuremethyläthers dargestellt wurde, hat sich bewährt.

Chlorkohlenoxyd wurde nach der Methode von Wilm und Wischin¹⁾ erzeugt, und das überschüssige Chlor durch erwärmtes Antimon absorbirt. Zu diesem Zwecke wurde das Gas auf den Boden einer im Wasserbade erwärmten, mit einem Gemenge von gleichen Theilen Glassplintern und sehr grob gestossenem Antimon gefüllten Kochflasche von ca. $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt geleitet. Das entstandene Antimonchlorür sammelte sich zum Theil auf dem Boden, zum Theil sublimirte es und wurde durch einen in den Hals des Kölbchens geschobenen Pfropfen von Glaswolle zurückgehalten. Ein weites, mit Kork aufgesetztes Ableitungsrohr führte das Chlorkohlenoxyd in eine mit fein gepulvertem Antimon gefüllte Röhre, in welcher sich die letzten Spuren des Antimonchlorürs absetzten. Das so gereinigte Chlorkohlenoxyd enthielt keine Spur freien Chlors, bläute Jodkaliumstärkepapier nicht mehr. Der Absorptionsapparat konnte mehrere Tage benützt werden, ohne an Wirksamkeit zu verlieren. Nahm diese ab, so wurde das Antimon durch Auswaschen mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **147**, 150.

448 Klepl: Darstellg. v. Chlorkohlensäuremethyläther.

concentrirter Salzsäure vom Antimonchlorür befreit und scharf getrocknet, um von Neuem benutzt zu werden.

Das auf diese Weise gereinigte Chlorkohlenoxyd wurde nun in wenige Kubikcentimeter ziemlich reinen, durch Eiswasser gekühlten Chlorkohlensäuremethyläthers geleitet, und diesem nach und nach kleine Mengen, immer nur ein Drittel der schon vorhandenen Flüssigkeit, Methylalkohol zugefügt. Der Zusatz einer neuen Portion darf erst dann erfolgen, wenn Chlorkohlenoxyd nicht merklich mehr absorhirt wird. Es ist zweckmässig, nur kleine Mengen Methylalkohol, höchstens im Ganzen 150 Ccm. zu verarbeiten, dann aber die Operation mit einer kleinen Quantität fertigen Chlorkohlensäuremethyläthers von vorn zu beginnen.

So wurden beispielsweise 8 Ccm. Chlorkohlensäuremethyläther im Chlorkohlenoxydstrom mehrere Male, erst mit je 2, dann 3, 5, 10, 20 Ccm. Methylalkohol versetzt, in Summa mit 112 Ccm. Sofort nach Beendigung der Operation wurde das Produkt mit Eiswasser mehrere Male ausgeschüttelt, der Aether über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die ganze Quantität von 80 Grm. ging von 70—72° über, während ein früher durch directes Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Methylalkohol dargestelltes, sowie ein aus der Fabrik bezogenes Präparat von 70°—90° destillirten. Nach wenigen Destillationen im Linnemann'schen Apparat war das zuletzt dargestellte Produkt chemisch rein und siedete unter 750 Mm. Atmosphärendruck bei 71—71,5°.

Der Chlorkohlensäureäthyläther ist leichter rein darzustellen; auch hier lieferte das beschriebene Verfahren ein besonders reines Produkt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.