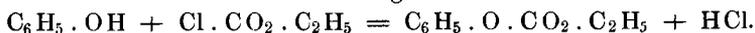


**384. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Alkoholen der Fettreihe mit Aethylchlorocarbonat.**

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Vor kurzer Zeit berichtete ich <sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Phenol und Aethylchlorocarbonat Phenylaethylcarbonat entsteht. Bei dieser Reaktion tritt also der Wasserstoff des Phenolhydroxyls mit dem Chloratome des Aethylchlorocarbonats in Form von Chlorwasserstoff aus. Der Verlauf dieser Reaktion lässt sich durch folgendes Schema darstellen:



Dass wirklich die Reaktion nach obigem Schema vor sich geht, dies bestätigt das erhaltene Resultat für Alkohole der Fettreihe, welches ich weiter unten folgen lasse.

In meiner vorigen Arbeit glaubte ich behaupten zu können, dass Aluminiumchlorid verschieden einwirke auf eine Mischung von Alkoholen der Fettreihe und Aethylchlorocarbonat, als bei Phenol. Dieser Unterschied ist jedoch scheinbar, er basirt auf der Bildung einer intermediären Verbindung, welche ich näher nicht untersucht habe, auf einer geringeren Energie der Reaktion — im Grunde jedoch verläuft die Reaktion so hier, wie auch beim Phenol ganz analog.

Wenn man zu einer Mischung (im Molekularverhältniss) von Propylalkohol und Aethylchlorocarbonat nach und nach Aluminiumchlorid zufügt, beobachtet man, dass sich das Aluminiumchlorid sehr leicht auflöst, die Flüssigkeit erwärmt sich erst beim Hinzufügen grösserer Quantitäten dieses Körpers zum deutlichen Sieden, wobei Chlorwasserstoff nur in sehr geringer Menge frei wird. Nach Zugabe eines beträchtlichen Ueberschusses von Aluminiumchlorid wurde die ganze Masse mehrere Stunden in Ruhe stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrte die Masse krystallinisch — in der amorphen Masse sind viele Krystalle eingeschlossen, dicke, quadratische Tafeln. Der gefüllte Kolben wurde mit einem aufrecht gerichteten Kühler verbunden und im Wasserbade erwärmt. Erst dann tritt sehr lebhafte Reaktion ein, es scheidet sich reichlich Chlorwasserstoff aus, welcher noch unzerlegtes Aethylchlorocarbonat mit sich reisst. Die ganze Masse löst sich schnell auf, das Entweichen von Chlorwasserstoff lässt nach kurzer Zeit nach. Das sehr angenehm nach Säureestern riechende Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und 10 pCt. Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die hellbraune Flüssigkeit wurde vermittels eines Scheidetrichters getrennt, mit gebranntem Kupfersulfat getrocknet, filtrirt und der Destillation

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1205.

unterworfen. Der Haupttheil ging zwischen 100—150° über. Diese Flüssigkeit gab nach wiederholter Destillation folgende Fraktionen:

I) 130—140°, II) 140—145°, III) 145—150°.

In der zweiten Fraktion (140—145°) ist die Hauptmenge des Reaktionsproduktes enthalten, und diese wurde näher untersucht:

Die Analysen gaben folgende Zahlen, die mit der Formel des Aethylpropylcarbonats  $C_6H_{12}O_2$  ganz gut übereinstimmen — nämlich:

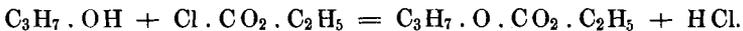
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	54.38	54.42	54.54 pCt.
H	9.02	9.03	9.09 »

In meinem Apparate <sup>1)</sup> zeigt sie einen fast constanten Siedepunkt = 145.6° (corrigirt); das spezifische Gewicht beträgt = 0.9532 bei 20°, oder  $d_4^{20} = 0.9516$ .

Vergleichen wir diesen Ester mit anderen ähnlichen Carbonaten, so erhalten wir als Differenzen in den Siedepunkten folgende Zahlen:

	Siedepunkt	Differenz
$CH_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . . . . .	109.2°	} = 21.6°
$CH_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . . . . .	130.8°	
$C_2H_5 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . . . . .	145.6°	} = 22.6°
$C_3H_7 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . . . . .	168.2°	

Die analytischen Daten, wie auch der Siedepunkt, führen zu dem Schlusse, dass der im Rede stehende Körper unzweifelhaft das, wahrscheinlich noch nicht erhaltene, Aethylpropylcarbonat ist. Seine Entstehung lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:



Es verhält sich demnach bei dieser Reaktion sowohl das Wasserstoffatom im Hydroxyl der fetten Alkohole, wie auch das Wasserstoffatom der Phenole identisch, es lässt sich leicht eliminiren.

Eine ähnliche Reaktion beabsichtige ich zur Darstellung von Anisol, Phenäthol u. s. w. zu verwenden.

Lemberg (Lwów), im Juli 1884. Chem.-Technisches Laboratorium der K. K. technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 88.