

13. Adelbert Rössing: Ueber den *s*-Diphenylglycerinäther und einige seiner Derivate.

I. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 5. Jannar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen beabsichtige ich die Frage zu lösen, ob man durch Einführung von Oxyalkylen in Ketone zu Substitutionsproducten gelangen könne, welche die Fähigkeit besitzen, bei Einwirkung von Ammoniak u. s. w. den Acetonaminen entsprechende Basen, jedoch von höherem Sauerstoffgehalt, zu bilden. Wenn derartige Producte in der That erhalten werden, so soll in zweiter Linie ermittelt werden, ob durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid ihre Sauerstoffatome ganz oder zum Theil gegen Halogene sich austauschen lassen und weiterhin die hier zu erwartenden gechlorten Amine einer inneren Condensation, voraussichtlich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu gechlorten Iminen, fähig sind.

Aus mehrfachen Gründen, deren eingehende Erörterung mich hier zu weit führen würde, erschien mir zunächst das *s*-Dichloraceton als das geeignetste Ausgangsmaterial. Durch Ersetzung der beiden Chloratome durch Phenolreste glaubte ich zu leicht fassbaren, wahrscheinlich krystallisirenden Verbindungen gelangen zu können, welche mir in Folge dieser ihrer Eigenschaft das Studium wesentlich erleichtern sollten. Als ich jedoch erkannte, das durch Oxydation des *s*-Dichlorhydrins grössere Mengen von *s*-Dichloraceton sich nur schwer beschaffen liessen, beschloss ich zu versuchen, ob nicht auf einem Umwege der beabsichtigte Zweck leichter erreicht werden könne. Die Ersetzung der Chloratome des *s*-Dichlorhydrins durch Phenoxygruppen und eine nachfolgende Oxydation liessen vielleicht zu gleichen Resultaten gelangen, und dieser Weg erschien um so fruchtbringender, als in erster Linie eine Verbindung, der *s*-Diphenylglycerinäther, zu erwarten stand, welche bislang noch nicht beschrieben war, jedoch immerhin einiges Interesse beanspruchen durfte.

Die nachfolgenden Mittheilungen haben zunächst den Zweck, die Eigenschaften dieser Verbindung und einige ihrer wichtigsten Derivate näher zu beschreiben. Die weitere Ausführung der Arbeit nach der erstgenannten Richtung, wie auch das Studium der Einwirkung nitrirter und mehrwerthiger Phenole auf Mono- und Dichlorhydrin resp. Mono- und Dichloraceton möchte ich mir in ihrem ganzen Umfange vorbehalten.

s-Diphenylglycerinäther, $(C_6H_5OCH_2)(CHOH)(CH_2OC_6H_5)$.

Wird das *s*-Dichlorhydrin, wie es am bequemsten durch Einwirkung von Halbchlorschwefel auf wasserfreies Glycerin erhalten wird (vom Siedep. 176—177°), mit der zur Ersetzung beider Chloratome nöthigen Menge (2 Mol.) Phenolkaliums zusammengebracht, so erfolgt unter lebhafter Reaction Abscheidung von Chlorkalium und Bildung von *s*-Diphenylglycerinäther. Es wurde in der Weise operirt, dass in 100 g auf dem Sandbade in einem Kolben zum Schmelzen erhitzten reinen Phenols 60 g festes Kaliumhydroxyd gelöst und zu der noch ziemlich heissen Masse durch einen aufgesetzten Kühler 70 g Dichlorhydrin in kleinen Antheilen zugesetzt wurden. Nach beendigter Reaction wurde 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, mit kaltem Wasser versetzt und mit Aether ausgezogen. Das nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende hellgelbe Oel wurde zur Befreiung von den letzten grösseren Mengen Wassers auf dem Wasserbade eine Zeit lang erwärmt und dann im Exsiccator über Schwefelsäure der Ruhe überlassen. Durch Umkrystallisiren der nach einigen Tagen krystallinisch erstarrten Masse aus starkem Alkohol wurden perlmutterglänzende Blättchen erhalten, welche bei 80—81° schmolzen, in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol, in kaltem schwerer löslich waren.

Bei Innehaltung der verlangten Gewichtsmengen und richtig geleiteter Operation ist die Ausbeute fast quantitativ. Die Elementaranalyse dieser Verbindung ergab die von der Formel verlangten Zahlen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₅	180	73.77	73.73 pCt.
H ₁₆	16	6.56	6.67 »
O ₃	48	19.67	— »
	244	100.00	

Die Beständigkeit dieser Verbindung ist eine grosse; vorsichtig erhitzt sublimirt sie zum grössten Theil unzersetzt; durch concentrirte Kalilauge wird sie nur schwer in ihre Componenten, Phenol und Glycerin, zerlegt. Die Natriumverbindung, $(C_6H_5OCH_2)_2CHONa$, erhält man durch Auflösen der äquivalenten Menge Natriums in einer Lösung des Aethers in wasserfreiem Benzol unter Erwärmung; nach erfolgter Lösung des Metalls wird das überschüssige Benzol verdunstet und der zähe, gelbliche Rückstand über Schwefelsäure gestellt; allmählich findet Erstarrung zu einer hier und da krystallinisch erscheinenden Masse statt.

Von der Reinheit dieser Verbindung überzeugte ich mich durch eine Natriumbestimmung, welche 8.56 pCt. Natrium statt der berechneten 8.64 pCt. ergab.

Acetyläther des *s*-Diphenylglycerinäthers,
 $(C_6H_5OCH_2)(CHOCOCH_3)(CH_2OC_6H_5)$.

Wird Diphenylglycerinäther mit der äquivalenten Menge Acetylchlorids nach und nach versetzt, so tritt unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen lebhaftere Reaction ein, wobei die Masse flüssig wird. Man erwärmt nach dem Zusatz des Acetylchlorids eine halbe Stunde am Steigrohr, giesst dann in Wasser, wäscht das am Boden befindliche Oel einige Male mit reinem Wasser, neutralisirt erforderlichen Falles mit Natriumcarbonat und zieht mit Aether aus. Nach Verdunstung desselben bleibt ein helles Oel, welches über Schwefelsäure gestellt nach einigen Tagen zu Krystallen erstarrt, welche aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden können und bei $70-71^\circ$ schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und absolutem Alkohol. Durch Kalilauge ist diese wie die folgenden Verbindungen ziemlich leicht verseifbar.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₇	204	71.33	71.04 pCt.
H ₁₈	18	6.29	6.46 »
O ₄	64	22.38	— »
	286	100.00.	

Triacetylverbindung des *s*-Diphenylglycerinäthers,
 $C_{21}H_{22}O_6$.

Wird der *s*-Diphenylglycerinäther statt mit der äquivalenten mit der 4—5fachen Menge Acetylchlorids versetzt und das flüssig gewordene Gemisch längere Zeit, ca. $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang, am Steigrohr erhitzt, so resultirt, wenn ebenso verfahren wird wie beim Monoacetyläther angegeben, ein gelbes Oel, welches nicht mehr krystallisirt und auch nicht unzersetzt destillirt werden kann. Die Analyse dieser längere Zeit über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe gehaltene Verbindung ergab Zahlen, welche vermuthen liessen, dass drei Acetylgruppen die Stelle dreier Wasserstoffatome im Molekül des Diphenylglycerinäthers eingenommen hatten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₂₁	252	68.10	67.84 pCt.
H ₂₂	22	5.95	6.31 »
O ₆	96	25.95	— »
	370	100.00.	

Benzoyläther des *s*-Diphenylglycerinäthers,
 $(C_6H_5OCH_2)(CHOCOC_6H_5)(CH_2OC_6H_5)$.

In ähnlicher Weise wie mit Acetylchlorid reagirt der Diphenylglycerinäther mit Benzoylchlorid, nur dass in diesem Falle ein Ueberschuss an letzterem erst bei längerem Erwärmen seine Einwirkung ausübt. Zur Darstellung des Benzoyläthers wurde ähnlich verfahren wie es bei der entsprechenden Acetylverbindung beschrieben ist. Das gewonnene helle Oel erstarrte bald zu grossen, scheinbar monoklinen, plattenförmig ausgebildeten Krystallen, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden konnten und bei 66—67° schmolzen. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem, absolutem Alkohol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₂₂	234	75.86	75.67 pCt.
H ₂₀	20	5.75	5.73 »
O ₄	64	18.39	— »
	348	100.00.	

Tribenzoylverbindung des *s*-Diphenylglycerinäthers:



Weit schwerer als die Triacetylverbindung bildet sich die Tribenzoylverbindung des Diphenylglycerinäthers. Nur bei Anwendung von Benzoylchlorid in grossem Ueberschuss, etwa der 6—7fachen Menge, und bei 4—5 stündigem Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit, Versetzen mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat, Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben erhält man ein helles dickes Oel, welches nicht erstarrt und auch nicht unzersetzt flüchtig ist, das jedoch, nach längerem Verweilen über Schwefelsäure, bei der Analyse Zahlen ergab, welche auf die obige Zusammensetzung hindeuten.

	Theorie		Versuch
C ₃₆	432	77.69	77.44 pCt.
H ₂₈	28	5.04	5.43 »
O ₆	96	17.27	— »
	556	100.00.	

Ich nehme davon Abstand, die Constitution dieser dreifach acetylirten und benzoylirten Verbindungen klar zu stellen, da ein besonderes Interesse daran nicht vorliegen dürfte.

m-Disulfonsäure des *s*-Diphenylglycerinäthers:



Der Diphenylglycerinäther löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit tiefrother Farbe zu einer Disulfonsäure.

Das Baryumsalz derselben erhält man, wenn man den Aether mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure so lange gelinde erwärmt, bis eine Probe der zähflüssigen Masse sich in Wasser klar löst, dann in Wasser giesst, mit Baryumcarbonat absättigt und das durch Thierkohle entfärbte Filtrat stark eindunstet. Eine Baryumbestimmung in der so erhaltenen krystallinischen, bei 110⁰ getrockneten Masse, ergab 25.31 pCt. Baryum anstatt der verlangten 25.42 pCt.

Die freie Säure lässt sich in ziemlich concentrirter Lösung durch Zersetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure im richtigen Mengenverhältniss, vorsichtiges Eindunsten des Filtrats auf dem Wasserbade bis zur schwachen Verfärbung und Stehenlassen über Schwefelsäure als dickflüssige Masse erhalten, welche sich jedoch in concentrirtem Zustande bei Temperaturerhöhung leicht zersetzt. In der mit Ammoniak neutralisirten concentrirten Lösung erzeugen Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge, von denen der durch Silber erzeugte sehr bald unter Verfärbung Zersetzung erleidet; Kupfersulfat giebt grüne Färbung, nach längerer Zeit grünlich weissen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt rothbraune Färbung und nach einiger Zeit röthlich-weissen Niederschlag, Eisenchlorid rothviolette Färbung, nach längerer Zeit röthlich-gelben Niederschlag.

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind sehr leicht löslich. Lässt man concentrirte Lösungen derselben in flacher Schicht über Schwefelsäure stehen, so erhält man nach einigen Tagen dünne, wasserhelle Krystallblätter, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, welches sie bei 110⁰ vollständig verlieren.

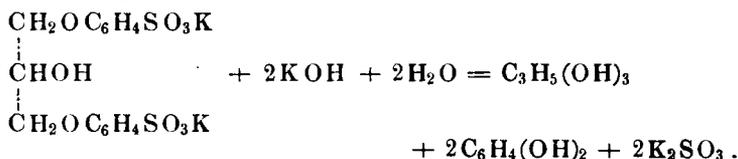
Die Analyse des bei 110⁰ getrockneten Kaliumsalzes, erhalten durch Zerlegung des Baryumsalzes mittelst einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kalium im richtigen Mengenverhältniss und Eindampfen des Filtrats, ergab die von der oben angegebenen Formel geforderten Zahlen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₅	180	37.50	37.48	—	—	
H ₁₄	14	2.92	2.94	—	—	»
O ₃	114	30.00	—	—	—	»
S ₂	64	13.33	—	13.56	—	»
K ₂	78	16.25	—	—	16.40	»
	480	100.00.				

Die Constitution des Diphenylglycerinäthers, welcher gleichzeitig einen secundären Alkohol repräsentirt, liess von vornherein kaum einen Zweifel aufkommen, dass bei der Bildung der Disulfonsäure nur die beiden Phenylgruppen betheiligt waren; ebenso konnte bei Anwendung überschüssiger Schwefelsäure und in Anbetracht der Gleich-

werthigkeit der beiden Phenylgruppen der Eintritt der Sulfongruppen nur symmetrisch erfolgt sein. Wohl aber war die Stellung der eingetretenen Sulfongruppen im Kern unbestimmt. Ob hier eine reine Säure vorlag oder ein Gemisch von Isomeren, konnte ohne Weiteres nicht ermittelt werden, da die grosse Löslichkeit der Salze wie die Unmöglichkeit, zu leichter zu charakterisirenden Verbindungen, wie Aethern und Amiden, zu gelangen, eine Ermittlung nicht zulieszen. Dagegen gab das Verhalten des Kaliumsalzes gegen Kaliumhydroxyd die gewünschte Aufklärung. Als nämlich das Kaliumsalz mit höchst concentrirter Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 140–150° 10 bis 12 Stunden lang erhitzt wurde, trat eine Spaltung in Glycerin, Resorcin und schwefligsaures Kalium ein im Sinne der Gleichung:



Der breiige Inhalt der Röhre wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether mehrmals ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine Krystallmasse, welche sich nach dem Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten gegen die bezüglichlichen Reagentien als Resorcin zu erkennen gab, dem nicht die geringste Spur Hydrochinon beigemischt war, ebensowenig wie Chinon, das immerhin aus diesem hätte entstehen können.

Die rückständige wässrige Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei ein starker Geruch nach Akrolein auftrat, der an Intensität noch zunahm, als das Destillationsproduct zur Entfernung des grössten Theils des Wassers über gebranntem Kalk nochmals destillirt wurde. Im Rückstande der ersten Destillation konnte neben Chlorkalium und unzersetztem Salz schwefligsaures Kalium unschwer nachgewiesen werden.

Alle Versuche, welche zur Erlangung des Aethyläthers bislang angestellt wurden, ergaben ein negatives Resultat. Chlorwasserstoffgas hatte auf die Lösung der Säure in Alkohol keine Wirkung, da das vorhandene Wasser naturgemäss die Bildung des Aethyläthers vereitelte.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Salze der Disulfonsäure wurde immer nur die freie Säure neben Alkohol, unzersetztem Salz und Jodmetall erhalten, ein Umstand, der wahrscheinlich erscheinen lässt, dass die Aether, wenigstens bei erhöhter Temperatur, Existenzfähigkeit nicht besitzen.