

343. Th.v. Lindeman: Ueber einige Einwirkungsproducte von Epichlorhydrin auf Phenole.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Bei Gelegenheit einiger Versuche, mit Hülfe des Epichlorhydrins zu Morphinabkömmlingen zu gelangen, fand ich einige Reactionen, welche zur Darstellung von Phenoläthern des Glycerins geeignet sind.

Von diesen sind bis jetzt nur zwei bekannt, nämlich:

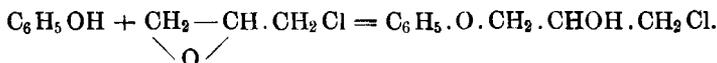
s-Diphenylglycerinäther ¹⁾,

(1. 2. 4.)-Dinitrophenolglycerinäther ²⁾,

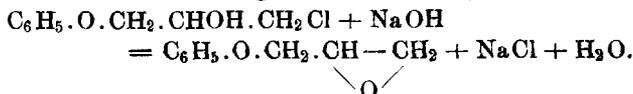
beide aus *s*-Dichlorhydrin dargestellt, und habe ich aus diesem Grunde eine Reihe noch nicht bekannter Glycerinäther und Derivate derselben dargestellt.

Die von mir beobachteten Reactionen sind folgende:

Phenol und Epichlorhydrin reagiren für sich, im Rohr auf 150° erhitzt, vorwiegend im Sinne der Gleichung:



Dieser Salzsäureester des Monophenolglycerinäthers lässt sich durch Kochen mit Natronlauge in den Phenolglycidäther umwandeln:

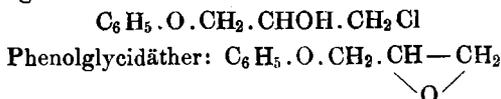


Aus diesem Phenolglycidäther kann man, wenn man ihn mit Wasser im Rohr längere Zeit erhitzt, den Monophenolglycerinäther gewinnen; durch Einwirkung von Phenol bei Gegenwart von Natriumäthylat gelangt man dagegen zum *s*-Diphenolglycerinäther.

Den Phenolglycidäther konnte ich auch durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf kalte alkalische Phenollösung in der weiter unten zu beschreibenden Weise gewinnen.

Bei der Einwirkung von Epichlorhydrin auf eine kochende alkoholische Lösung von Phenol und Natriumäthylat entsteht dagegen der *s*-Diphenolglycerinäther.

Nach den oben beschriebenen Methoden habe ich folgende Verbindungen dargestellt:



¹⁾ Rössing, diese Berichte XIX, 64.

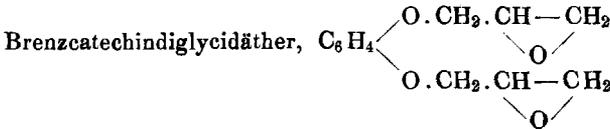
²⁾ Willgerder, diese Berichte XII, 766.

s-Diphenolglycerinäther: $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$.

p-Kresolglycidäther: $C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2$

Di-*p*-Kresolglycerinäther: $C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)$

α -Naphtholglycidäther: $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2$



Einwirkung von Epichlorhydrin auf Phenol.

Epichlorhydrin wurde mit Phenol 6 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt.

Bei der Behandlung mit Wasserdampf liess sich der Rohrinhalt in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Theil zerlegen.

a) Nichtflüchtiger Theil.

Phenoläther des α -Chlorhydrins,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$.

Das nichtflüchtige Product war ein gelbliches Oel, das sich selbst bei vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destilliren liess. Das Destillat erwies sich als chlorhaltig. Da dasselbe nicht rein zu erhalten war, wurde auf die Analyse verzichtet; die Reactionen erweisen aber zweifellos, dass es den Phenoläther darstellt:

Kochende Natronlauge verwandelt es in den flüchtigen Phenolglycidäther vom Sdp. 220° bei 520 mm Druck, den ich weiter unten beschreiben werde; durch Kochen mit einer wässrigen Lösung von Phenolkalium wird die Verbindung in den Diphenolglycerinäther vom Schmelzpunkt $80 - 81^\circ$ übergeführt.

Sie darf demnach zweifellos als Phenoläther des α -Chlorhydrins von der Formel

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$$

aufgefasst werden.

b) Flüchtiger Theil.

Phenolglycidäther, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2$

Der mit Wasserdampf flüchtige Theil des Rohrinhaltes wurde mit verdünnter Natronlauge wiederholt geschüttelt, um die letzten Spuren von Phenol zu entfernen, dann mit Aether aufgenommen und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das ölige Product siedete bei 234° unter geringer Zersetzung. Dasselbe Product liess sich bequemer auf folgende Weise darstellen:

Zu einer alkalischen Phenollösung wurde ein geringer Ueberschuss von Epichlorhydrin gesetzt und diese Lösung 10—12 Stunden lang sich selbst überlassen.

Häufiges Umschütteln befördert die Reaction.

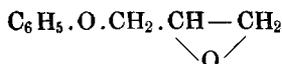
Es schied sich ein schweres Oel ab, das mit Wasser mehrmals gewaschen wurde. Um das überschüssige Epichlorhydrin zu entfernen, wurde das Oel wenige Minuten mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler gekocht, mit Aether aufgenommen und der Aetherrückstand der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei gewöhnlichem Druck siedet das Oel bei 234°, bei 520 mm Druck siedet es bei 220° unzersetzt.

0.2415 g Substanz gaben 0.4735 g Kohlensäure und 0.1810 g Wasser.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	72.00	71.90 pCt.
H	6.70	6.75 »

Das Oel ist demnach der Phenolglycidäther von der Formel:



Monophenolglycerinäther,
C₆H₅ · O · CH₂ · CHO · CH₂OH.

Phenolglycidäther wurde mit Wasser im Rohr auf 110—120° 12 Stunden lang erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Aether aufgenommen, bei dessen Verdunsten sich dasselbe als weisse Krystallmasse abschied.

0.1880 g Substanz gaben 0.4380 g Kohlensäure und 0.1300 g Wasser.

	Ber. für C ₉ H ₁₂ O ₃	Gefunden
C	64.2	63.54 pCt.
H	7.1	7.6 »

s-Diphenolglycerinäther, C₆H₅ · O · CH₂ · CHO · CH₂ · O · C₆H₅.

Phenol wurde mit Natriumäthylat und Epichlorhydrin in alkoholischer Lösung kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, wobei sich eine feste, weisse Masse abschied, die, aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 80—81° zeigte.

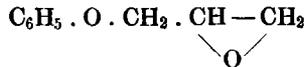
Noch reiner wurde dieser Körper erhalten durch Einwirkung von Phenol und Natriumäthylat auf den Phenolglycidäther in alkoholischer Lösung.

Die so erhaltenen grossen, rhombischen Krystalle schmolzen scharf bei 82°.

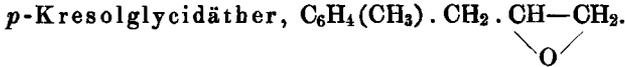
0.244 g Substanz gaben 0.658 g Kohlensäure und 0.1530 g Wasser.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₆ O ₃	Gefunden
C	73.7	73.5 pCt.
H	6.6	6.9 »

Dieser Körper zeigte sich identisch mit dem von Rössing¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen und ist derjenige Aether, den Lippmann²⁾ erhalten hat, aber fälschlich als Epioxyphenylhydrin von der Formel



ansieht.

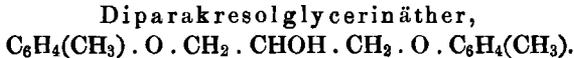


Zu einer alkalischen Lösung von Parakresol wurde Epichlorhydrin gesetzt. Nach längerem Stehen schied sich ein Oel ab, das mit Wasser gewaschen und mit Natronlauge gekocht wurde, dann mit Aether aufgenommen und destillirt; es siedet bei 210° unter geringer Zersetzung bei 200 mm Druck.

0.2120 g Substanz gaben 0.5600 g Kohlensäure und 0.1380 g Wasser.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Gefunden
C	73.2	72.6 pCt.
H	7.3	7.3 »

Beim Kochen des Oeles mit *p*-Kresol und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bildet sich der Di-*p*-kresolglycerinäther.



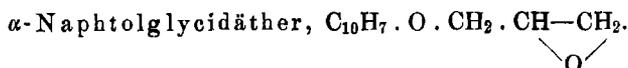
p-Kresol wurde mit Natriumäthylat und Epichlorhydrin in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Aus der Lösung fiel durch Wasserzusatz eine feste, weisse Masse aus, die, aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 88° zeigte.

0.213 g Substanz gaben 0.4635 g Kohlensäure und 0.1775 g Wasser.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₀ O ₃	Gefunden
C	75.0	74.6 pCt.
H	7.3	7.5 »

¹⁾ Diese Berichte XIX, 64.

²⁾ Wien. Akad. Ber., II. Abth., 62, 605.

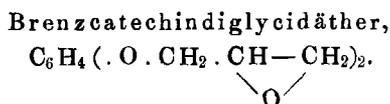


Zu einer alkalischen Lösung von α -Naphthol wurde Epichlorhydrin gesetzt. Das sich abscheidende Oel wurde wie die oben beschriebenen Glycidäther behandelt.

Das Oel siedet bei 200 mm Druck unter theilweiser Zersetzung bei ca. 263°.

0.2050 g Substanz gaben 0.5785 g Kohlensäure und 0.1180 g Wasser.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_2$	Gefunden
C	78.0	77.0 pCt.
H	6.0	6.4 »



Aequivalente Mengen Brenzcatechin und Epichlorhydrin wurden mit etwas weniger als der berechneten Menge Kalihydrat in wässriger Lösung im Rohr auf 120° drei Stunden lang erhitzt.

Beim Erkalten erstarrte das Reactionsproduct zu einem Krystallbrei, der mit starker Natronlauge behandelt wurde, bis dieselbe keine rothe Färbung mehr annahm.

Der grösste Theil der Krystallmasse liess sich mit Aether aufnehmen, bei dessen Verdunsten fettglänzende Krystalle sich abschieden.

Der Aether zeigte den Schmelzpunkt 83—84°.

0.1415 g Substanz gaben 0.3365 g Kohlensäure und 0.0880 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C	64.9	64.9 pCt.
H	6.3	6.9 »

Der Aether löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser.

Trondhjem in Norwegen, im Juni 1891.