

Carbanil unter Bildung des weiter unten beschriebenen Phenylurethans reagierte. Bei der Einwirkung von starker, wäßriger Bromwasserstoffsäure bilden sich aus dieser Fraktion Bromide  $C_4H_7Br$  und  $C_4H_8Br_2$  (beim längeren Erhitzen).

Die bei  $196-197^\circ$  siedende Fraktion stellt den Ester der Tetramethylencarbonsäure mit dem Tetramethylenalkohol dar, der mit dem oben beschriebenen identisch ist, was sich durch folgende Reaktionen beweisen läßt. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird der Ester unter Bildung von Tetramethylencarbonsäure und von Tetramethylenalkohol verseift, die wie gewöhnlich abgeschieden wurden. Die Bestimmung des Silbers im Silbersalze ergab: 0.1705 g Salz, 0.0892 g Silber.

Ber. Ag 52.31. Gef. Ag 52.17.

Der Tetramethylenalkohol, in gewöhnlicher Weise abgeschieden, stellte eine wasserhelle, bei  $122-123^\circ$  siedende Flüssigkeit dar.

Durch Einwirkung von Phenylisocyanat wurde ein Phenylurethan des Tetramethylenalkohols erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren aus heißem, verdünntem Alkohol glänzende Prismen bildete, die nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung  $C_4H_7 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  besaßen und bei  $110-111^\circ$  schmolzen.

0.1694 Sbst.: 0.4275 g  $CO_2$ , 0.0996 g  $H_2O$ . — 0.1859 g Sbst.: 12.34 ccm N ( $19.4^\circ$ , 750 mm).

$C_4H_7 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Ber. C 69.11, H 6.80, N 7.38.

Gef. » 68.94, » 6.53, » 7.52.

Durch die oben angeführten Resultate ist die Konstitution der bei  $196-197^\circ$  siedenden Verbindung festgestellt. Weitere Versuche zeigten, daß auch Salze anderer Polymethylencarbonsäuren (Trimethylencarbonsäure und Hexamethylencarbonsäure) bei der Elektrolyse sich analog verhalten.

### 352. Paul Cohn und Robert Plohn: Über Kondensationen von Epichlorhydrin mit Phenolen.

[Aus dem Chem. Laborat. am k. k. Technologischen Gewerbe-Museum in Wien.]

(Eingegangen am 17. Mai 1907.)

In Fortsetzung der von Cohn und Friedländer begonnenen Arbeit über die Darstellung von Glycerinderivaten aromatischer Basen (diese Berichte 37, 3034 [1904]) versuchten wir, saure aromatische Reste mit Epichlorhydrin zu kondensieren, wobei sich herausstellte, daß einige in der Literatur angegebene Daten einer Richtigstellung bedürfen.

Lindemann (diese Berichte **24**, 2145 [1891]) hat bereits versucht, Phenol mit Epichlorhydrin zu kondensieren, und hat hierbei den Phenolglycidäther als ölige Flüssigkeit beschrieben. Unter genauer Einhaltung der von Lindemann gegebenen Vorschriften konnten wir beobachten, wie nach einiger Zeit ruhigen Stehenlassens sich das Öl nach und nach in weiße, glitzernde Krystalle umwandelte, die nach dem mehrmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol, Ligroin und Petroläther einen Schmp. von 82° zeigten. Je nach Umständen dauerte diese Umwandlung des Öls in Krystalle 24 Stdn. bis 4 Wochen, immer aber war sie zu beobachten. Denselben Schmelzpunkt von 82° gibt Lindemann für den sogenannten Diphenol-glycerinäther an. Es war naheliegend, eine Verwechslung der beiden Substanzen anzunehmen, welche Vermutung um so näher lag, als Lippmann (Wiener Akademie-Berichte II. Abt., Bd. 62, S. 605 [1870]) durch analoge Behandlung von Phenolnatrium mit Epichlorhydrin einen als Epioxyphenylhydrin bezeichneten Körper erhielt. Auch Lippmann bekam zunächst ein braunes schweres Öl, das er einige Zeit auf 200° erhitzte, wobei ein kleiner Teil (Epichlorhydrin) überdestillierte und eine braune, scheinbar amorphe Masse zurückblieb. Aus letzterer erhielt er durch Umkrystallisieren den Körper, dem er auf Grund seiner Analyse die Formel  $C_6H_5O.CH_2.CH-CH_2$  zuschrieb. Demgegenüber meint Linde-

mann, daß sein Diphenolglycerinäther,  $C_6H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_6H_5$ , sowohl mit dem von Rössing (diese Berichte **19**, 64 [1886]) aus Dichlorhydrin und Phenolkalium erhaltenen Körper, als auch mit dem Lippmannschen Epioxyphenylhydrin identisch wäre. Wir behandelten nun einerseits Phenol mit Epichlorhydrin nach der Methode von Lindemann mit verdünnter wäßriger Natronlauge, dann mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung und endlich mit wäßriger Natronlauge 1:1. Nach allen Methoden erhielten wir die bei 82° schmelzenden Krystalle, deren Analyse stets auf die Formel  $C_6H_5O.CH_2.CH-CH_2$  deutete, was auch durch eine Molekulargewichtsbe-

stimmung bestätigt wurde. Auch nach Rössing haben wir einen bei 82° schmelzenden krystallisierten Körper erhalten. Nach dessen Vorschrift werden 2 Mol. Phenol und 2 Mol. Kalilauge mit etwas mehr als 1 Mol. Dichlorhydrin kondensiert. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen und soll nach Entfernung des Äthers, über Schwefelsäure getrocknet, Krystalle geben. Da das auf diesem Wege gewonnene Öl jedoch nicht krystallisierte, reinigten wir es durch Wasserdampfdestillation, wobei wir ca. 40% des verwendeten Phenols unverändert zurückerhielten. Aus dieser Substanz läßt sich nach

Rössing ein Mono- und ein Triacetylprodukt darstellen, dessen Konstitution zu ermitteln er aber nicht für notwendig hielt. Wir haben nach den Angaben Rössings mit Acetylchlorid zu acetylieren versucht, erhielten ursprünglich eine bei 71° (dem von Rössing für das Monoacetylderivat angegebenen Schmelzpunkt) schmelzende Substanz, die jedoch nach nochmaligem Umkrystallisieren sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies. Da nun Rössing keine direkte Acetylbestimmung vornahm, sondern bloß auf Elementaranalyse gestützt annahm, daß bei ihm das Monoacetylprodukt vorlag, glauben wir nach dem Vorhergesagten berechtigt zu sein, auch den Rössingschen Diphenolglycerinäther als Phenolglycidäther ansehen zu können, um so mehr, als der durch Elementaranalyse gefundene Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff eine sichere Entscheidung nicht ermöglicht.

Es erfordert z. B. die Formel des Acetyldiphenolglycerinäthers  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$  71.33 % Kohlenstoff und 6.29 % Wasserstoff, während für den Phenolglycidäther  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - CH_2$  72 % Kohlenstoff und 6.6 % Wasserstoff berechnet wurden.

Für den Diphenolglycerinäther,  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$ , fordert die Theorie 73.77 % Kohlenstoff und 6.7 % Wasserstoff. Man sieht also, daß die Zahlen alle sehr nahe bei einander liegen und eine Entscheidung nur auf Grund der Elementaranalyse nicht zulässig ist, besonders da die Körper schwer vollkommen rein zu erhalten gewesen sein dürften.

Auch die Brombestimmung in dem von uns hergestellten Tribromphenolglycidäther wies auf die Formel  $C_6H_2Br_3O \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - CH_2$  hin.

Die gleichen, hier vorgebrachten Einwände gelten auch für die von Lindemann (loc. cit.) angegebenen Daten für die *p*-Kresolderivate.

In Analogie der von Cohn und Friedländer (loc. cit.) dargestellten Kondensationsprodukte des Epichlorhydrins mit aromatischen Basen glaubten wir, eine leichte Aufspaltung des Brückensauerstoffs erwarten zu können, und versuchten daher die Anlagerung von *p*-Toluidin an den Phenolglycidäther, was jedoch sowohl beim einfachen Erhitzen des Substanzgemenges bis 160°, als auch beim Erhitzen von konzentrierten alkoholischen Lösungen beider Stoffe unter Druck nicht gelang.

### Experimenteller Teil.

#### Phenol und Epichlorhydrin.

Molekulare Mengen synthetisch gewonnenen Phenols wurden in der doppelten entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und zu der kalten Lösung molekulare Mengen von Epichlorhydrin zugesetzt.

Das Gemenge wurde eine Stunde durch einen Rührer in Bewegung erhalten und sodann ruhig durch etwa 24 Stdn. stehen gelassen. Es schieden sich dann kleine, glänzende, schuppenförmige Krystalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol, Ligroin und Petroläther umkrystallisiert wurden. Die Substanz war chlorfrei. Schmp. 82°.

$C_9H_{10}O_2$ . Ber. C 72.00, H 6.70.  
Gef. » 71.73, » 6.55.

#### Phenol und Epichlorhydrin mit NaOH 1:1.

Es wurden je 1 Mol. Epichlorhydrin und 1 Mol. Phenol zusammengebracht und zu dieser Mischung 1 Mol. Natronlauge 1:1, in Wasser gelöst, hinzugegeben. Unter heftigem Erwärmen schied sich eine weiße, krystallinische Masse aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Durch die abgesaugte Flüssigkeit wurde Wasserdampf geleitet, worauf sich die anfänglich klare Flüssigkeit trübte und nach dem Erkalten neuerdings Krystalle ausfallen ließ. Die Substanz war chlorfrei. Nach dem Umkrystallisieren schmolz sie bei 82°. Die Analysen ergaben folgende Resultate.

	I	II	III	Theorie
C	71.51 %	71.97 %	71.96 %	72.00 %
H	7.09 »	6.33 »	6.79 »	6.66 »

#### Phenolglycidäther mit Hilfe von Natriumäthylat.

Je 1 Mol. Phenol und Epichlorhydrin wurden mit 1 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung 10 Minuten am Wasserbade unter Rückflußkühlung gekocht, wobei sich Chlornatrium abschied. Hierauf ließen wir erkalten; mit Wasser fiel eine weiße, krystallisierte Substanz aus, manchmal schied sie sich auch ölig ab. Dieses Öl verwandelte sich nach Entfernung der Verunreinigungen durch Wasserdampf bei einfachem Stehenlassen in Krystalle.

Die Substanz war chlorfrei; nach dem Umkrystallisieren hatte sie den Schmp. 82°.

Ber. C 72.00, H 6.66.  
Gef. » 71.30, » 7.04.

Auch bei Kondensation von 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. Epichlorhydrin in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhielten wir den Phenolglycidäther; das überschüssige Phenol wurde zurückgewonnen.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde ausgeführt nach der Methode der Siedepunktserhöhung nach Beckmann. Als Lösungsmittel wurde Chloroform gewählt.

0.1038 g Subst., in 17.36 g  $\text{CHCl}_3$ : Siedepunktserhöhung  $0.13^\circ$ . — 0.1852 g Subst., in 17.36 g  $\text{CHCl}_3$ : Siedepunktserhöhung  $0.25^\circ$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Mol.-Gew. Ber. 150. Gef. 156, 166.

#### Kondensationsversuche mit Phenolglycidäther.

Versuche, durch Kondensation mit *p*-Toluidin den Brückensauerstoff zu sprengen und zu stickstoffhaltigen Substanzen zu gelangen, ergaben sowohl beim einfachen Erhitzen von 2 Mol. *p*-Toluidin und 1 Mol. Phenolglycid auf  $160$ – $180^\circ$ , als auch beim Erhitzen alkoholischer Lösungen in der Bombe auf die gleiche Temperatur rote, büschelförmig angeordnete Nadeln, die jedoch nach dem Reinigen sich als unveränderte Substanz erwiesen.

#### Tribromphenol-glycidäther.

Eine wäßrige Phenollösung wurde mit Bromwasser im Überschuß versetzt, das ausgefallene Tribromphenol abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Äquivalente Mengen dieses und Natronlauge wurden gelöst, mit den entsprechenden Mengen Epichlorhydrin geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde getrocknet und zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp.  $85^\circ$ .

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}\text{—CH}_2$ . Ber. C 27.91, H 1.80, Br 62.01.  
Gef. » 27.92, » 1.94, » 61.77.

#### *p*-Kresol und Epichlorhydrin.

Molekulare Mengen reines *p*-Kresol, in der doppelten molekularen Menge Natronlauge gelöst, wurden mit der berechneten Menge Epichlorhydrin zusammengebracht, durchgeschüttelt und stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert; sie waren weiß, chlorfrei und schmolzen bei  $88^\circ$  (Schmelzpunkt von Lindemanns Di-*p*-kresolglycidäther). Auch hier zeigte sich nach einigen Tagen die Umwandlung eventuell vorhandener öligler Flüssigkeit in Krystalle.

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}\text{—CH}_2$ . Ber. C 73.17, H 7.317.  
Gef. » 73.01, » 7.270.

In der dem Phenolglycidäther analogen Weise wurde auch in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat das betreffende Kondensationsprodukt erhalten.

#### Kondensationen mit Dichlorhydrin.

In 100 g geschmolzenes Phenol wurden 60 g Kalilauge eingetragen, in die noch warme Lösung 70 g Dichlorhydrin in kleinen Teilen gegeben, auf dem Wasserbade erhitzt und die Chlorkaliumabscheidung beobachtet. Sodann wurde mit Äther ausgeschüttelt, letzterer abgedunstet (siehe Rössing, l. c.). Es verblieb ein rötliches Öl, welches mit Wasserdampf gereinigt wurde. Es

gingen etwa 40 g Phenol mit Wasserdampf über. Der Rückstand wurde auf Ton getrocknet; die weißen Krystalle wurden aus Alkohol, Ligroin und Petroläther umkrystallisiert und schmolzen bei 82°.

Äquivalente Mengen dieser Substanz und Acetylchlorid wurden in Benzol-lösung unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt, sodann in Wasser gegossen, die Säure mit Natriumcarbonat abgestumpft und ausgeäthert. Nach dem Entfernen des Äthers wurden Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen zwischen 71—72° schmolzen (siehe Rössing, l. c.); nach Umkrystallisieren aus Petroläther schmolzen sie bei 82°.

### 353. B. Glassmann:

#### Zur Kenntnis der Chromate des Berylliums.

(Eingegangen am 13. Mai 1907).

Bei einem Metalle, das, wie Beryllium, so viele Analogien teils mit dem Magnesium<sup>1)</sup>, teils mit dem Aluminium zeigt, mußte es nicht uninteressant erscheinen, zu untersuchen, welchem von beiden es sich in seinen Chromaten nähert, ob dieselben, analog denen des Aluminiums, wenig konstant sind, oder ob sie ähnlich denen des Magnesiums wohl charakterisierte Körper bilden.

So löst sich das Aluminiumhydroxyd in Chromsäure<sup>2)</sup>. Die Lösung enthält nach Maus (Pogg. Ann. 11, 8) auf 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 CrO<sub>3</sub>. Aluminiumsalze werden durch Kaliumchromat gelb gefällt. Nach Fairlie (Journ. Chem. Soc. 4, 300; Journ. prakt. Chem. 55, 255) hat der Niederschlag die Zusammensetzung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CrO<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O und wird durch Wasser zersetzt. Dieselbe Verbindung entsteht beim Eindampfen obiger Lösung als harzartige Masse (Elliot und Storer, V. pr. Pharm. 10, 539). Über die Chromate des Berylliums existiert in der Literatur nur eine einzige Notiz von Atterberg<sup>3)</sup> (Jahresber. 1873, 258), laut welcher das Berylliumhydroxyd sich in Chromsäure löst; die tiefrote Flüssigkeit ist aber nicht zur Krystallisation zu bringen. Aus Berylliumsulfatlösung wird durch neutrales Kaliumchromat ein gelbes, basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung gefällt.

#### Eigene Untersuchungen.

##### Synthese des neutralen Berylliumchromats.

Ca. 5.0 g Chromsäure wurden in konzentrierter, wäßriger Lösung unter Erwärmen mit Berylliumcarbonat neutralisiert und die erhaltene

<sup>1)</sup> Vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie Bd. III, S. 580.

<sup>2)</sup> Vergl. Dammer, Bd. III, 585.

<sup>3)</sup> Vergl. Ladenburg, Handw. d. Chem. Bd. III, 20.