

# Über eine neue Bildungsart von Äthern des Glyzerins mit Phenolen

von

Petar Živković.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Gelegentlich der Versuche der Synthese von Carbonsäuren aus Phenolen und Kohlensäure, unter Zusatz von Bicarbonaten und Glyzerin, erhielt K. Brunner<sup>1</sup> bei der Darstellung von Hydrochinondicarbonsäure aus Hydrochinon neben dieser Säure noch einen indifferenten Stoff von der Zusammensetzung  $C_9H_{12}O_4$ . Diese Formel ließ die Bildung eines Äthers von Glyzerin mit Hydrochinon vermuten. Da jedoch infolge der geringen Ausbeute an diesem Produkt eine genaue Untersuchung unmöglich war, so stellte ich mir die Aufgabe, zu prüfen, ob unter den ähnlichen Bedingungen Äther des Glyzerins mit Phenolen herstellbar wären.

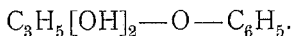
Nach mehreren vergeblichen Vorversuchen fand ich, daß Phenole mit Glyzerin unter Zusatz von Natriumacetat als Entwässerungsmittel durch mehrstündiges Erhitzen auf 200 bis 210° tatsächlich Äther liefern. Ich habe diese Versuche zuerst mit Phenol selbst, dann mit den drei Kresolen und endlich mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol durchgeführt und dabei erkannt, daß namentlich das *o*-Kresol und die beiden Naphthole mit Glyzerin leicht Äther bilden, die dabei in einer Ausbeute von zirka 35 bis 40% erhalten wurden.

---

<sup>1</sup> Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, 351, 324, Anm.

Im folgenden gebe ich das Verfahren zur Darstellung der Äther und zur Trennung dieser von den unveränderten Produkten für die einzelnen Phenole an.

### Glyzerinmonophenyläther



1 Teil krystallisiertes Phenol, 2 Teile Glyzerin und 1 Teil entwässertes Natriumacetat habe ich in einem Glaskolben unter Durchleiten von Leuchtgas in einem Trockenapparat nach V. Meyer, der als Heizflüssigkeit Äthylbenzoat enthielt, 12 bis 20 Stunden lang erwärmt. Um während des Durchleitens des Leuchtgases Phenoldämpfe zurückzuhalten, wurden die abziehenden Dämpfe durch ein meterlanges, aufrechtstehendes Glasrohr, das als Luftkühler diente, geleitet und das dadurch abziehende Leuchtgas zum Beheizen des V. Meyer'schen Trockenapparats benützt.

Das nach dem Erkalten gelatinös erstarrte Produkt wurde in demselben Kolben mit Benzol unter Erwärmung am Rückflußkühler extrahiert. Die Benzollösung wurde vom ungelösten Natriumacetat und Glyzerin abgegossen, mit Kaliumcarbonat entwässert, filtriert, auf ein Fünftel des Volumens eingeeengt und dann mit Petroleumäther solange versetzt, als eine Fällung bemerkbar war. Die Fällung ist zuerst ölig, erstarrt aber bei niederer Temperatur zu langen, farblosen Krystallnadeln, die von der Mutterlauge getrennt und mehrmals mit Petroleumäther gewaschen wurden. Zur Reinigung habe ich die Substanz noch einmal in Benzol gelöst und mit Petroleumäther neuerdings gefällt. Den so erhaltenen Krystallen haftet der Petroleumäther hartnäckig an und entweicht erst vollständig nach längerem Stehen im Vakuum bei 20 bis 30°.

Die so erhaltenen Krystalle sind in Wasser leicht löslich, auch in Äther, Alkohol und Benzol lösen sie sich leicht, schwer aber in Petroleumäther. Der Schmelzpunkt des reinen, von Petroleumäther vollständig befreiten Produktes liegt bei 69 bis 70°. Geringe Spuren von Petroleumäther drücken den Schmelzpunkt stark herab. Die wässrige Lösung des Glyzerinmonophenyläthers gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe des

Äthers wurde auf einem Uhrglas in ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung ist schwach rot, wird aber nach Zusatz eines Tropfens von Kaliumnitritlösung grün. Beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Kalilauge färbt sich die Lösung schwach rotgelb.

Die Elementaranalyse ergab:

- I. 0·3523 g Substanz lieferten 0·2354 g H<sub>2</sub>O und 0·8283 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2557 g Substanz lieferten 0·1669 g H<sub>2</sub>O und 0·6034 g CO<sub>2</sub>.

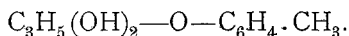
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
C .....	64·12	64·36	64·24
H .....	7·41	7·25	7·21

Diese Verbindung wurde schon von Th. v. Lindeman<sup>1</sup> aus Phenolglycidäther durch Erhitzen mit Wasser im Rohre gewonnen und später von A. Hantzsch und R. Vock<sup>2</sup> aus Diazoniumchlorid und Glycerin erhalten.

Mit besserer Ausbeute als bei Glycerinmonophenyläther gelingt die Darstellung von Glycerinäthern bei den Kresolen.

### Glycerinmono-*o*-Kresoläther



Das aus 1 Teil *o*-Kresol, 2 Teilen Glycerin und 1 Teil entwässertem Natriumacetat durch zeh- bis zwölfstündiges Erhitzen auf 200 bis 210° erhaltene Produkt wurde zur Trennung genau so behandelt, wie ich vorher für die Gewinnung des Glycerinmonophenyläthers angegeben habe. Auch hier erstarrte das Produkt nach der Fällung der Benzollösung mit Petroleumäther erst nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur.

Der Äther wird dabei in wohlausgebildeten, seiden-glänzenden Krystallnadeln erhalten, die, mit Ausnahme der geringeren Löslichkeit in Wasser, in ihrem Verhalten zu den Lösungsmitteln dem Glycerinmonophenyläther gleichen. Der

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 24, 2145 (1891).

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 36, 2064 (1903).

Schmelzpunkt liegt bei 66°. Die wässrige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe der Substanz löste sich in ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit schwach roter Farbe auf. Nach Zusatz von einem Tropfen von Kaliumnitritlösung färbte sich die Lösung schmutzigrün. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Lösung durch Übersättigen mit Kalilauge rötlichgelb.

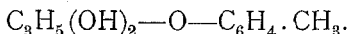
Die Elementaranalyse ergab:

0·2616 g Substanz lieferte 0·1819 g H<sub>2</sub>O und 0·6302 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
C .....	65·71	65·88
H .....	7·73	7·76

### Glyzerinmono-*m*-Kresoläther



Zur Darstellung desselben wurde in genau gleicher Weise verfahren wie bei dem Glyzerinmonophenyläther. Nur bot die Reinigung größere Schwierigkeiten, da bei der Fällung der Benzollösung mit Petroleumäther eine auch in der Kälte ölig bleibende Masse erhalten wurde. Erst durch die Destillation im Vakuum erhielt ich nach einem geringen Vorlauf ein sirupdickes, farbloses Destillat, das im Eisschrank nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle sind nadelförmig und sind in Wasser nicht allzu reichlich, dagegen leicht in Äther, Benzol oder Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 65°.

Die wässrige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe von der Substanz wurde auf einem Uhrglas in einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die schwach rote Lösung wird nach dem Zusatz einer Spur von Kaliumnitritlösung gelbbraun. Nach dem Verdünnen mit Wasser färbte sich die Lösung bei der Übersättigung mit Kalilauge grün.

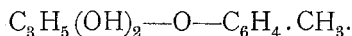
Die Elementaranalyse der getrockneten Substanz ergab:

0·2685 g Substanz lieferte 0·1925 g H<sub>2</sub>O und 0·6475 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
C .....	65·77	65·88
H .....	7·96	7·76

### Glycerinmono-*p*-Kresoläther



Nach der wie vorher angegebenen Behandlung wurde *p*-Kresol mit Natriumacetat und Glycerin in Äther überführt. Die Reinigung gelingt hier wieder durch Fällung der Benzollösung mit Petroleumäther, da das allerdings zuerst ölig gefällte Produkt in der Kälte nach mehrstündigem Stehen zu weißen, nadelförmigen Krystallen erstarrte. Dieselben sind in Wasser wenig, aber leicht in Äther, Benzol und Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 73 bis 74°.

Die wässrige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe des Äthers wurde auf einem Uhrglas in einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die schwach gelbgefärbte Lösung wird durch Zusatz einer Spur von Kaliumnitritlösung rotbraun. Nach dem Verdünnen mit Wasser färbte sich die Lösung beim Übersättigen mit Kalilauge grün mit einem Stich ins Rötliche.

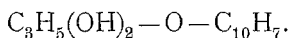
Die Elementaranalyse ergab:

0·28 g Substanz lieferte 0·2039 g H<sub>2</sub>O und 0·6762 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
C .....	65·53	65·88
H .....	8·08	7·76

Die beste Ausbeute an Glycerinäther erhielt ich bei Anwendung dieses Verfahrens bei den beiden Naphtholen.

Glyzerinmono- $\alpha$ -Naphthyläther

1 Teil  $\alpha$ -Naphthol, 2 Teile Glyzerin und 1 Teil entwässertes Natriumacetat wurden, wie vorher angegeben, 20 Stunden hindurch auf 200 bis 210° erhitzt. Zur Gewinnung des Äthers habe ich zunächst durch Kochen der Reaktionsmasse mit Wasser, Natriumacetat und überschüssiges Glyzerin entfernt. Der im Wasser unlöslich gebliebene, nach dem Liegen in der Luft trocken gewordene Rückstand wurde in warmem Benzol gelöst, die Lösung nach dem Entwässern mit Kaliumcarbonat filtriert und konzentriert. Sie schied beim Erkalten schuppenförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol konstant blieb und bei 91 bis 92° lag.

Die Krystalle sind schwer in Wasser, dagegen leicht in Äther, Benzol und Alkohol löslich. Die wässrige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe des Äthers wurde auf einem Uhrglase in einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die rotbraun gefärbte Lösung wird nach Zusatz einer Spur von Kaliumnitritlösung vorübergehend grün, dann dunkelbraun. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser färbte sich dieselbe nach dem Übersättigen mit Kalilauge grüngelb.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2695 g Substanz lieferte 0·1569 g H<sub>2</sub>O und 0·7053 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

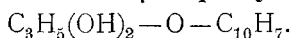
	Gefunden	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
C .....	71·35	71·51
H .....	6·47	6·48

Um sicher darzutun, daß ein Glyzerinmono- $\alpha$ -Naphthyläther vorliegt, habe ich zur Berechnung des Molekulargewichtes die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung in Eisessig im Beckman'schen Apparat untersucht.

0·5346 g Substanz, in 28·35 g Eisessig gelöst, verursachten eine Gefrierpunkts-  
erniedrigung von 0·348°.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$	Gefunden
Molekulargewicht..	218·14	211·24

### Glyzerinmono- $\beta$ -Naphthyläther



In ganz gleicher Weise wie Glyzerinmono- $\alpha$ -Naphthyl-  
äther kann nach diesem Verfahren auch der Glyzerinäther des  
 $\beta$ -Naphthols in einer Ausbeute von zirka 40% erhalten werden.  
Nur das Umkrystallisieren des nach der Entfernung des  
Glyzerins und Natriumacetats mit Wasser zurückbleibenden  
festen Reaktionsproduktes verursacht wegen der geringeren  
Löslichkeitsdifferenz im warmen und kalten Benzol ein mehr-  
maliges Konzentrieren des Lösungsmittels.

Im Aussehen gleicht dieses Produkt vollkommen dem  
Glyzerinäther des  $\alpha$ -Naphthols. Auch hier sind die Krystalle in  
Wasser schwer löslich, dagegen in Äther, Benzol oder Alkohol  
leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 109 bis 110°.

Die wässrige Lösung des Äthers gibt keine Eisenreaktion.  
Eine kleine Probe des Äthers wurde auf einem Uhrglas in  
einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die rot-  
gefärbte Lösung wird beim Zufügen von einer Spur einer  
Kaliumnitritlösung schmutzig dunkelgrün. Nach dem Ver-  
dünnen mit Wasser und Übersättigen mit Kalilauge färbt sich  
die Lösung schwach gelb.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz ergab:

0·3162 g Substanz gaben 0·1902 g H<sub>2</sub>O und 0·8316 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$
C .....	71·72	71·51
H .....	6·64	6·48

Auch bei diesem Glyzerinäther wurde die Gefrierpunkts-  
erniedrigung einer Lösung in Eisessig bestimmt.

0·5672 g Substanz, in 29·85 g Eisessig gelöst, verursachten eine Gefrierpunkts-  
erniedrigung von 0·337°

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$	Gefunden
Molekulargewicht..	218·14	219·88

Nach diesem Verfahren können Äther des Glycerins mit Phenolen unmittelbar durch Erhitzen von Glycerin mit Phenolen unter Anwendung von Natriumacetat erhalten werden. Das bisherige Verfahren zur Darstellung von Glycerinäthern der Phenole geht meist von den Chlorhydrinen aus. So lieferte *s*-Dichlorhydrin mit Phenolkalium<sup>1</sup> oder Epichlorhydrin mit einer alkoholischen Lösung von Phenolkalium<sup>2</sup> den Diphenolglyzerinäther.

Th. v. Lindeman<sup>3</sup> erhielt durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Phenol im Rohre auf 150° neben einem Phenoläther des  $\alpha$ -Chlorhydrins auch einen Phenylglycidäther, welcher letzteren er durch Erhitzung mit Wasser im Rohre auf 110 bis 120° in Monophenylglyzerinäther überführte.

A. Hantzsch und R. Vock<sup>4</sup> wiesen, wie eingangs erwähnt wurde, die Bildung von Glycerinmonophenyläther bei der Einwirkung von Glycerin auf Diazoniumchlorid nach.

Diese von mir angegebene Darstellung steht der von E. Roithner<sup>5</sup> durch zehnstündiges Erhitzen im Rohre auf 150° nachgewiesene Bildung von Phenylglykoläther aus Äthylenoxyd und Glycerin nahe.

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 63 (1886).

<sup>2</sup> E. Lippmann, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, Abt. IIb, 62, 605. — Vergl. auch Th. v. Lindeman, Ber. der Deutschen chem. Ges., 24, 2145 (1891).

<sup>3</sup> L. c.

<sup>4</sup> L. c.

<sup>5</sup> E. Roithner, Monatshefte für Chemie, 15, 675 (1894).