

Über eine neue Bildungsart von Äthern des Glycerins mit Phenolen

(Fortsetzung)

von

Fritz Ehlötzky.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1909.)

Ungefähr vor Jahresfrist hat P. Živković¹ auf Anregung Prof. Brunner's untersucht, ob durch direkte Einwirkung von Glycerin auf Phenole zu gemischt-aromatischen Äthern zu gelangen wäre. Es hat sich dabei gezeigt, daß unter Anwendung von geschmolzenem Natriumacetat als wasserentziehendem Mittel tatsächlich solche Äther, und zwar von der allgemeinen Formel



resultieren, in denen also das Glycerin nur mit einer Hydroxylgruppe beteiligt ist. Živković gelangte auf diese Weise zu den Monoglycerinäthern des Phenols, der drei Kresole und des α - und β -Naphthols, von denen der Phenoläther schon früher von Lindemann² und von A. Hantzsch und R. Vock³ auf anderem Wege erhalten worden war.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, zu untersuchen, ob die genannte Reaktion auch auf die Halogenderivate des Phenols und Kresols anwendbar sei. Dabei zeigte sich in der Tat, daß

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 951 (1908).

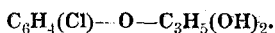
² Ber. der Deutschen chem. Ges., 24, 2145 (1891).

³ Ebenda, 36, 2064 (1903).

die Monochlorderivate des Phenols und Kresols, soweit sie käuflich waren, den von Živković hergestellten Monoglycerin-äthern analoge Verbindungen lieferten, während vergeblich versucht wurde, solche aus den entsprechenden Bromderivaten herzustellen.

Bei der Darstellung des Ortho- und Para-Chlorphenylmonoglycerinäthers war insofern ein Unterschied bemerkbar, als die Ausbeute beim Paraderivat viel größer war als die beim Orthoderivat erzielte. Das erste Produkt lieferte mir deshalb leicht hinreichendes Material, um nachzuweisen, daß dieser Äther noch zwei freie Hydroxylgruppen enthält, und um die Spaltung des Äthers zu untersuchen.

p-Chlorphenylmonoglycerinäther.



Es wurden 1 Teil *p*-Chlorphenol, 1 Teil geschmolzenes Natriumacetat und 2 Teile Glycerin (spez. Gew. 1·26) in einen Kolben gebracht und unter Durchleiten von Leuchtgas zur Verhinderung von etwaiger Oxydation durch 15 bis 20 Stunden in einem mit Äthylbenzoat geheizten V. Meyer'schen Trockenapparat auf zirka 200 bis 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das erstarrte Reaktionsprodukt dreimal mit Benzol am Rückflußkühler extrahiert und die filtrierte Lösung, die eine mehr oder weniger gelbbraune Farbe hatte, über Kaliumcarbonat getrocknet. Hierauf wurde die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen (zirka 50 *cm*³) konzentriert und mit Petroleumäther versetzt, wobei sich der entstandene Glycerinäther als gelblich-braunes Öl abschied, das nach mehrtägigem Stehen in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese wurde nach dem Abgießen der darüberstehenden Flüssigkeit nochmals mit wenig Benzol in der Wärme gelöst und filtriert. Beim Erkalten schied sich der Äther in körnigen Krystallen ab, deren von Verunreinigungen herrührende bräunliche Färbung durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol beseitigt wurde. Der reine Äther bildet rein weiße Krystalle, die bei 76° schmelzen. Im Vakuum destilliert der Äther bei ungefähr 210° als farbloses dickes Öl über, das nach einiger Zeit zu einer rein

weißen Krystallmasse erstarrt. Das so gewonnene Produkt zeichnet sich durch besondere Reinheit aus.

Die wässrige Lösung des Äthers gibt, mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, keine Färbung.

Eine kleine Probe, auf dem Uhrglase mit konzentrierter Schwefelsäure gelöst, zeigte schwach rosa Färbung. Fügt man einen Tropfen Kaliumnitritlösung hinzu, so wird die Flüssigkeit rotviolett und nimmt beim Übersättigen mit Kalilauge und Verdünnen eine gelbe Färbung an.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse wäre zu erwähnen, daß der Äther in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich ist.

Die Elementaranalyse gab mit den erwarteten Zahlen folgende Übereinstimmung:

- I. 0·2435 g Substanz gaben 0·4750 g CO₂ und 0·1255 g H₂O.
 II. 0·2295 g Substanz gaben 0·1588 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	<u>C₉H₁₁O₃Cl</u>
C	53·19	—	53·31
H	5·72	—	5·48
Cl.....	—	17·13	17·06

Benzoylierung des *p*-Chlorphenylglycerinäthers.

Ungefähr 2 g des Äthers wurden in einem kleinen Rundkölbchen mit zirka 5 g Benzoylchlorid versetzt und auf dem Paraffinbade durch 3 bis 4 Stunden auf 180° erhitzt, wobei ein langes Rohr als Luftkühler diente. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in verdünnte Kalilauge gegossen und unter häufigem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis die anfangs flüssige Ausscheidung zu einer halbweichen Krystallmasse erstarrte. Zum Schlusse wurde die Masse mit Wasser gewaschen und an der Luft oder im Vakuum getrocknet. Zur Trennung des Benzoylproduktes von dem unveränderten Äther wurde die Krystallmasse in starkem Alkohol in der Wärme gelöst und dann abgekühlt. Dabei schied sich das Benzoyl-

produkt bald in Form langer dünner Krystallnadeln ab, während der Äther in der Mutterlauge verblieb. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stellt der Körper weiße verfilzte Krystallnadeln dar, die bei $83\cdot5^\circ$ schmelzen.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht dagegen in Äther.

Die Elementaranalyse und die direkte Wägung der Benzoesäure nach der Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali ließen erkennen, daß zwei Benzoylgruppen eingetreten waren.

Die Elementaranalyse ergab:

- I. $0\cdot2630$ g Substanz gaben $0\cdot6457$ g CO_2 und $0\cdot1143$ g H_2O .
 II. $0\cdot2220$ g Substanz gaben $0\cdot0787$ g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$
C	66·96	—	67·22
H	4·83	—	4·67
Cl.....	—	8·76	8·63

Zur Verseifung wurde die genau gewogene Menge Substanz in einem kleinen Kölbchen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt, wobei sich nach einiger Zeit eine klare Lösung herstellte. Der Alkohol wurde hierauf abgedunstet und die letzten Spuren desselben durch Trocknen im Vakuum verjagt. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde dann in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, worin der zurückgebildete Glycerinäther aufgenommen wurde, während das Kaliumbenzoat in der wässrigen Lösung blieb. Die nach dem Übersättigen dieser Lösung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnene Benzoesäure wurde gewogen.

Es gaben hiebei $0\cdot43$ g Substanz $0\cdot25$ g Benzoesäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$
Benzoessäure	58·1	59·5

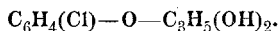
Der Körper erwies sich also nach den gefundenen Zahlen der Verseifung und der Elementaranalyse als Dibenzoylprodukt.

Spaltung des *p*-Chlorphenylmonoglycerinäthers.

Zu diesem Zwecke wurde ungefähr 1 g des Körpers mit 10 cm³ Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·38) im geschlossenen Rohre vier Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene schwere braune Öl in Äther gelöst und mit 10prozentiger Kalilauge ausgeschüttelt, wobei das bei der Spaltung voraussichtlich entstandene *p*-Chlorphenol in die wässerig-alkalische Lösung überging. Diese wurde hierauf mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der Lösung blieb als Rückstand ein gelbes Öl, aus dem das *p*-Chlorphenol jedoch nicht krystallisiert abgeschieden werden konnte. Daher wurde zur Identifizierung desselben das Benzoylprodukt nach Schotten-Baumann darzustellen versucht. Reines *p*-Chlorphenol gibt dabei alsbald eine krystallinische Ausscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol seidenglänzende Krystallblätter vom Schmelzpunkt 88° liefert.¹

Das bei obigem Versuch der Spaltung mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Phenol ergab unter denselben Bedingungen ebenfalls sofort ein festes Benzoylprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, blätterförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 88° ergab.

o-Chlorphenylmonoglycerinäther.



1 Teil *o*-Chlorphenol, 1 Teil frisch entwässertes Natriumacetat und 2 Teile wasserfreies Glycerin wurden unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie beim *p*-Chlorphenol auf 200 bis 210° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrte Masse wurde dreimal mit heißem Benzol je eine halbe Stunde lang ausgezogen, die Lösungen vereinigt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Hierauf wurde das Benzol bis auf ein kleines

¹ In der Literatur wurden über diesen Körper keinerlei Angaben vorgefunden.

Volumen abdestilliert und die Lösung mit Petroleumäther versetzt, wobei sich ein orangefarbenes Öl am Boden des Kölbchens absetzte. Da dieses jedoch auch nach langem Stehen in der Kälte nicht erstarrte, so wurde es einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterzogen. Nach einem geringen Vorlauf ging bei ungefähr 205° ein syrupdickes farbloses Öl über, das in der Kälte bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrte, die zur Reinigung aus siedendem Benzol umkrystallisiert wurde. Die beim Erkalten langsam ausgeschiedenen wohlausgebildeten weißen Krystalle habe ich von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit wenig kaltem Benzol gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde dann nochmals aus einem Gemisch von Benzol und wenig Petroleumäther umkrystallisiert. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle schmolzen bei 56° .

Der Äther ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem etwas löslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. Die wässrige Lösung gab keine Eisenreaktion. Eine kleine Probe des Äthers auf dem Uhrglase in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einem Tropfen Kaliumnitritlösung versetzt, zeigt sofort eine gelbe Färbung, die auch nach dem Übersättigen mit Kalilauge und Verdünnen erhalten bleibt.

Das Resultat der Elementaranalyse war folgendes:

- I. $0\cdot2505\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4880\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1283\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. $0\cdot2070\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot1435\text{ g AgCl}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$
	I	II	
C	53·13	—	53·31
H	5·68	—	5·48
Cl	—	17·14	17·06

Benzoylprodukt des *o*-Chlorphenylmonoglycerinäthers.

Um zu diesem zu gelangen, wurde der Äther mit der ungefähr dreifachen Menge Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen durch sechs Stunden auf 180° auf

dem Paraffinbade erhitzt. Das überschüssige Benzoylchlorid wurde mit verdünnter Kalilauge zersetzt, wobei eine weiche Krystallmasse im Kolben zurückblieb. Diese wurde in einer Mischung von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Wasser in der Wärme gelöst, worauf sich bei langsamer Abkühlung das Benzoylprodukt in Form weißer kurzer Krystallbüschel abschied. Das nach zweimaligem Umkrystallisieren gewonnene Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 59 bis 60°.

Der Körper ist etwas leichter in Alkohol löslich als das aus dem *p*-Chlorphenylglycerinäther gewonnene Benzoylprodukt, ebenfalls in Wasser unlöslich, leicht hingegen in Äther löslich.

Die Elementaranalyse ergab:

- I. 0·2420 g Substanz gaben 0·5947 g CO₂ und 0·1030 g H₂O.
 II. 0·2000 g Substanz gaben 0·0704 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₃ H ₁₉ O ₅ Cl
	I	II	
C	67·03	—	67·22
H	4·71	—	4·67
Cl	—	8·70	8·63

Die Verseifung des Benzoylproduktes, die so wie beim Benzoylprodukt des *p*-Chlorphenylglycerinäthers ausgeführt wurde, ergab:

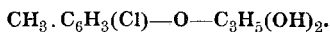
0·4440 g Substanz gaben 0·2595 g Benzoesäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₃ H ₁₉ O ₅ Cl
	Benzoessäure	58·45

Der Körper ist also ebenfalls ein Dibenzoylprodukt.

1, 3, 6-Chlorkresylmonoglycerinäther.



1 Teil Chlorkresol vom Schmelzpunkte 53° und Siedepunkte 230°, 2 Teile wasserfreies Glycerin und 1 Teil frisch

entwässertes Natriumacetat wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler unter Durchleiten von Leuchtgas im V. Meyer'schen Trockenapparat durch ungefähr 20 Stunden auf 180° erhitzt, wobei Phenol als Heizflüssigkeit diente. Die nach dem Erkalten erstarrte braune Reaktionsmasse wurde unter Rückflußkühlung dreimal mit Benzol extrahiert, die vereinigten Lösungen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat entwässert und auf ungefähr ein Fünftel des Volumens eingeengt. Auf Zusatz von Petroleumäther fiel dann ein braunes Öl aus, das nach mehrtägigem Stehen in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese wurde zunächst von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit einem Gemisch von Benzol und wenig Petroleumäther versetzt, wobei das an den Krystallen haftende nicht erstarrte braune Öl sich löste. Hierauf wurden die Krystalle von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit petrolätherhaltigem Benzol gewaschen. Um den Körper umzukrystallisieren, löst man ihn in Benzol in der Wärme, läßt abkühlen und setzt so viel Petroleumäther hinzu, daß die Lösung gerade noch klar bleibt; kühlt man nun langsam weiter ab, so scheidet sich der Körper in weißen körnigen Krystallen aus, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 83° schmelzen.

Der Äther ist in Benzol, Alkohol und Äther leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

Die wässrige Lösung gibt keine Eisenreaktion. Eine Probe des Körpers, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gab auf Zusatz eines Tropfens Kaliumnitritlösung eine schmutzigrüne Färbung. Beim Übersättigen mit Kalilauge und Verdünnen wurde die Flüssigkeit gelb.

Die Analysenergebnisse waren im Vergleiche zu den berechneten Zahlen die folgenden:

- I. 0·2350 g Substanz gaben 0·4759 g CO₂ und 0·1238 g H₂O.
 II. 0·2440 g Substanz gaben 0·1618 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₁₃ O ₃ Cl
	I	II	
C	55·24	—	55·41
H	6·04	—	6·06
Cl	—	16·40	16·38

Die nach den Angaben Prof. Brunner's von Živković ausgearbeitete Methode zur Darstellung von aromatischen Monoglycerinäthern führte also bei den drei behandelten Chlorderivaten, dem *p*-Chlorphenol, dem *o*-Chlorphenol und dem 1,3,6-Chlorkresol zu analogen Verbindungen, deren Zusammensetzung an der ersten unzweideutig bewiesen wurde. Daß die Ausbeuten bei den beiden letzteren Verbindungen geringere waren, steht vollkommen im Einklang mit dem von V. Meyer und seinen Schülern aufgestellten Erfahrungssatze, daß im allgemeinen orthoständige Substituenten Reaktionen verzögern oder völlig verhindern, die sonst glatt verlaufen. So scheiterten denn auch die Versuche, durch die obige Reaktion zu einem Monoglycerinäther des symmetrischen Trichlorphenols zu gelangen, in dem die Hydroxylgruppe von zwei orthoständigen Substituenten beeinflußt wird.
