

Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxybenzole

II. Mitteilung

Von

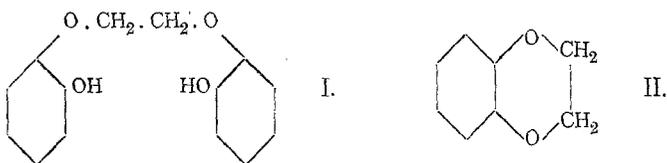
Moritz Kohn und Leopold Safrin

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

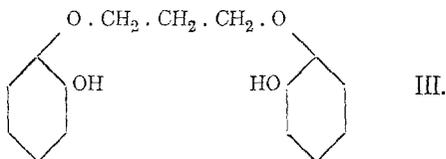
(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1922)

In einer von dem einen von uns in Gemeinschaft mit F. Wilhelm¹ veröffentlichten Arbeit ist ein rasch ausführbares und bequemes Verfahren zur Darstellung von Äthylen- und Trimethylenäthern der Dioxybenzole angegeben worden.

Beim Brenzkatechin konnte allerdings nicht der Bisbrenzkatechinäthylenäther (I),



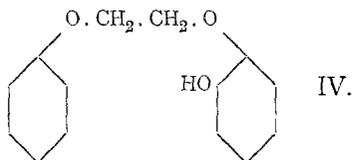
sondern nur die bereits bekannte zyklische Verbindung² (II) erhalten werden, während der Bisbrenzkatechintrimethylenäther (III) in glatter



¹ Vgl. die vorangehende Arbeit von M. Kohn und F. Wilhelm.

² Vorländer, *Annalen* 280; 205.

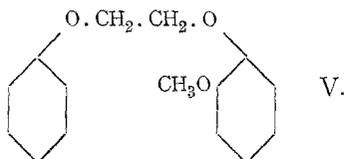
Reaktion entstand. Man konnte erwarten, zu einem dem Bisbrenzkatechinäthylenäther (I) ähnlich konstituierten Äther (IV), dem Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäther,



durch Umsetzung des Brenzkatechins mit β -Bromäthylphenyläther [$C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br = \omega$ -Bromphenetol] zu gelangen.

Brenzkatechin reagiert mit β -Bromäthylphenyläther, wenn man die analogen Bedingungen einhält, wie sie der eine von uns und F. Wilhelm für die Umsetzungen der Dioxybenzole mit Äthylenbromid angegeben haben, unter Bildung des Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäthers (IV).

Dieser Körper zeigt einen ausgesprochenen Phenolcharakter, er löst sich in Alkalien auf, ist methylierbar (V) und benzoylierbar. Derselbe Methyläther (V)



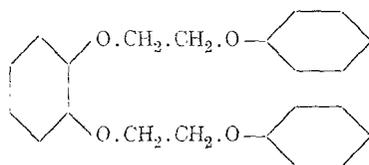
läßt sich auch aus krystallisiertem Guajakol durch Einwirkung von β -Bromäthylphenyläther in Gegenwart von Natriumalkoholat gewinnen.

Einen Äther gleicher Struktur hat Di Boscogrande¹ aus β -Bromäthylguajakol und Natriumphenolat erhalten. Allerdings zeigt unser Äther einen um 11° höheren Schmelzpunkt, als er von Di Boscogrande angegeben wird. Da unser Methyläther aus völlig reinen Ausgangsmaterialien auf zwei Wegen erhalten wurde, sind wir von der Richtigkeit des von uns beobachteten Schmelzpunktes überzeugt.

Vielleicht erklärt sich die Differenz gegen den von Di Boscogrande angegebenen Schmelzpunkt dadurch, daß diesem Autor kein krystallisiertes, sondern nur ein gewöhnliches, flüssiges Guajakol als Ausgangsmaterial zur Verfügung stand.

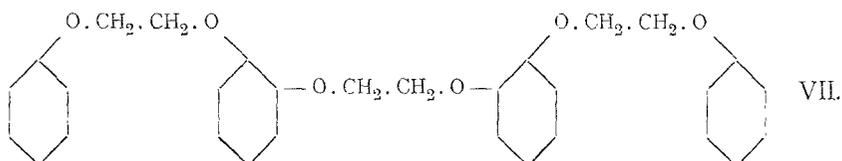
Der Äther IV läßt sich mit einem weiteren Molekül β -Bromäthylphenyläther in Reaktion bringen, indem der Brenzkatechinbisäthylenbisphenyläther entsteht (VI).

¹ R. A. L. [5] 6. II, 33 (Beilstein, II. Ergänzungsband 547).



VI.

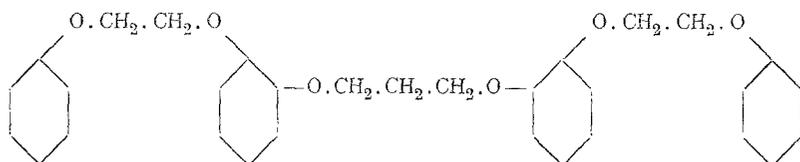
Durch Einwirkung von Äthylenbromid (1 Mol) in Gegenwart von Natriumalkoholat (2 Mol) auf IV (2 Mol) kann der Äther VII dargestellt werden.



VII.

Ein Blick auf diese Formel lehrt, daß der Äther VII als Abkömmling des bisher unbekanntem Bisbrenzkatechinäthylenäthers (I), und zwar als der Bisäthylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechinäthylenäthers bezeichnet werden kann.

Das nächsthöhere Homologe ist die Verbindung VIII, welche aus dem Äther IV (2 Mol) durch Einwirkung von Trimethylenbromid (1 Mol) und Natriumalkoholat (2 Mol) hervorgeht.

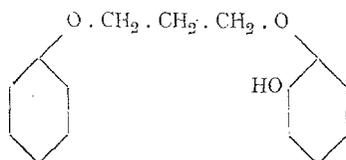


VIII.

Dieser Äther kann wieder als Abkömmling des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers (III) aufgefaßt werden; er ist der Bisäthylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers.

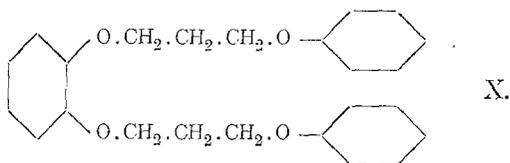
Daß über diese Struktur kein Zweifel obwalten kann, geht aus der Tatsache hervor, daß dieser Körper (VIII) auch aus Bisbrenzkatechintrimethylenäther (III) durch Einwirkung von 2 Molen β -Bromäthylphenyläther in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht.

Die Einwirkung von γ -Brompropylphenyläther auf Brenzkatechin führt zum Phenyl-*o*-oxyphenyltrimethylenäther (IX).

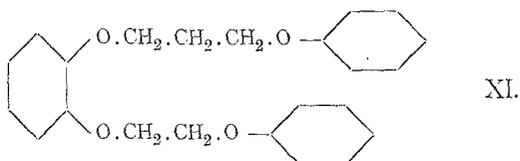


IX.

Auch dieser Körper ist glatt methylierbar und benzoylierbar. Er reagiert ferner mit einem zweiten Mol des γ -Brompropylphenyläthers unter Bildung des Brenzkatechinbistrimethylenbisphenyläthers (X).

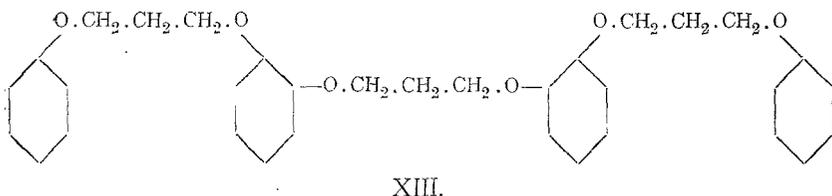
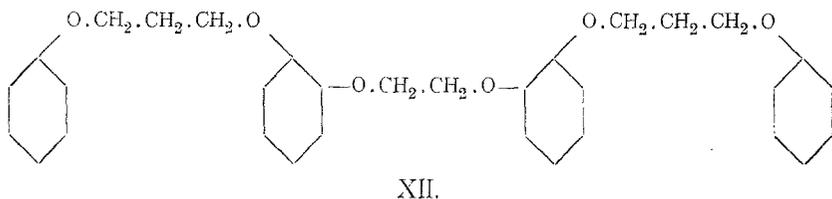


Ferner mit 1 Mol β -Bromäthylphenyläther, indem die Verbindung XI, der Brenzkatechinäthylphenyläthertrimethylenphenyläther (XI) entsteht.



Der gleiche gemischte Äthylentrimethylenäther wird erhalten, wenn der Äther IV mit 1 Mol γ -Brompropylphenyläther zur Umsetzung kommt.

2 Moleküle des Äthers IX lassen sich auch durch 1 Mol Äthyl-, respektive Trimethylenbromid verketteten, wodurch die Körper XII und XIII entstehen.



Der Äther XII kann als Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechinäthylenäthers, der Äther XIII als Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers bezeichnet werden.

Der Äther XIII¹ entsteht auch, wenn man 2 Mole des γ -Brompropylphenyläthers mit 1 Mol Bisbrenzkatechintrimethylenäther in Gegenwart von Natriumalkoholat in Reaktion bringt.

Der für die Umsetzungen nötige β -Bromäthylphenyläther wurde sowohl nach der alten Vorschrift von Weddige² wie auch nach der neuesten von Rindfuß³ dargestellt. Wir konnten feststellen, daß die Darstellungsmethode von Rindfuß ein reineres Reaktionsprodukt liefert als die von Weddige; überdies ist die Methode von Rindfuß billiger und bequemer.⁴

Es wurde sowohl chemisch reines resublimiertes, wie auch gewöhnliches, meist etwas grau gefärbtes Brenzkatechin benutzt. Beide Brenzkatechinpräparate erwiesen sich in der Verwendung als gleichwertig.

Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäther (IV).

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von zirka 500 cm^3 Inhalt wird ein Gemisch von 40 g Brenzkatechin, 10 cm^3 Wasser und 20 g β -Bromäthylphenyläther zunächst verflüssigt, dann zum lebhaften Sieden erhitzt und von oben eine Lösung von 7.5 KOH in 10 cm^3 Wasser im Laufe einer halben Stunde in kleineren Anteilen eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich rasch braun und reagiert nach einstündigem Erhitzen in der Regel noch ganz schwach alkalisch. Man gießt in 1 l H_2O , säuert mit Schwefelsäure an, läßt den Niederschlag absitzen und saugt ab. Um das Brenzkatechin vollkommen zu entfernen, wird das abgesaugte Rohprodukt in einer Reibschale verrieben, noch einmal im Wasser aufgeschlämmt und scharf abgesaugt.

Hierauf löst man das Rohprodukt in verdünnter KOH auf, wobei ein kleiner Rückstand verbleibt, und erwärmt die Lösung nach Zusatz von Tierkohle. Man verdünnt mit Wasser und saugt durch ein gewöhnliches Filter ab. Das Filtrat liefert beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine ölige Fällung, die bald krystallinisch erstarrt.

Es wird neuerlich abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

¹ Die den in dieser Arbeit beschriebenen Brenzkatechinäthern analogen Resorzin- und Hydrochinonäther hat der eine von uns in Gemeinschaft mit den Herren F. Pollak und L. Benczer bereits dargestellt. Darüber wird demnächst berichtet werden.

² Journal f. prakt. Chemie, [2], 24, 242.

³ Journal. americ. chem. soc., 41; 665.

⁴ Andere Vorschriften zur Darstellung von β -Bromphenetol: Wohl u. Berthold, Berl. Ber., 43, 2175 (1910), ferner Gabriel, Berl. Ber., 47, 3028 (1914).

Flockenartige Kryställchen vom Schmelzpunkt $86\cdot5^\circ$. Ausbeute 15 g, d. i. 60% der Theorie.

- I. $0\cdot3671$ g vakuumtrockener Substanz lieferten $0\cdot9817$ g CO_2 u. $0\cdot2031$ g H_2O .
 II. $0\cdot2612$ g » » » $0\cdot6986$ g CO_2 u. $0\cdot1439$ g H_2O .

Gef.: I. C $72\cdot96\%$, H $6\cdot19\%$; II. C $72\cdot97\%$, H $6\cdot16\%$.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C $73\cdot02\%$, H $6\cdot13\%$.

Methyläther des Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäthers (V).

Man schüttelt die alkalische Lösung des Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäthers mit Dimethylsulfat. Es scheidet sich der Körper zuerst ölig aus, wird aber bald fest. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird er aus Alkohol umkrystallisiert.

Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87° .

- I. $0\cdot1774$ g vakuumtrockener Substanz lieferten $0\cdot4777$ g CO_2 u. $0\cdot1046$ g H_2O .

- II. $0\cdot2111$ g » » » $0\cdot5686$ g CO_2 u. $0\cdot1249$ g H_2O .

Gef.: I. C $73\cdot47\%$, H $6\cdot60\%$; II. C $73\cdot48\%$, H $6\cdot62\%$.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$: C $73\cdot74\%$, H $6\cdot60\%$.

Dieser Methyläther wurde auch aus krystallisiertem reinen Guajakol und β -Bromäthylphenyläther dargestellt.

Ein Gemisch von 12 g Guajakol (1 Mol) und Natriumalkoholat (1 Mol) (1 g Na in 20 cm^3 Alkohol) wird mit 20 g β -Bromäthylphenyläther (1 Mol) versetzt und eineinhalb Stunden am Rückflußkühler im Ölbad im Sieden erhalten. Man gießt in Wasser, bringt die ölige Ausscheidung durch Abkühlen zum Erstarren und zieht so lange mit heißer KOH aus, bis im Filtrate nach dem Ansäuern keine milchige Trübung mehr entsteht. Der nach dem Erkalten erstarrte Rückstand wird durch Waschen mit Wasser von KOH befreit und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert.

Lange Nadeln vom Schmelzpunkte 86 bis 87° .

Mischschmelzpunkt mit dem Methylierungsprodukt des Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäthers 86 bis 87° .

Benzoylderivat des Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäthers.

Man löst 2 g Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäther in verdünnter KOH auf und schüttelt mit Benzoylchlorid in einer Stöpselflasche. Das nach längerem Stehen erstarrte Benzoylderivat wird abgesaugt und mit etwas verdünnter KOH und Wasser gewaschen.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 60 bis 61° .

- $3\cdot302$ mg vakuumtrockene Substanz lieferten $9\cdot125$ mg CO_2 und $1\cdot62$ mg H_2O . (S.)

Gef.: C $75\cdot39\%$, H $5\cdot49\%$.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C = $75\cdot42\%$, H = $5\cdot43\%$.

Ausbeute 6 g.

I. 0·1679 g	vakuumentrockener Substanz	lieferten	0·4592 g CO ₂	u.	0·0965 g H ₂ O.
II. 0·1505 g	»	»	»	0·4116 g CO ₂	u. 0·0863 g H ₂ O.
III. 0·1494 g	»	»	»	0·4069 g CO ₂	u. 0·0846 g H ₂ O.
IV. 0·1918 g	»	»	»	0·5234 g CO ₂	u. 0·1100 g H ₂ O.

Gef.: I. C 74·61⁰/₁₀, H 6·43⁰/₁₀; II. C 74·61⁰/₁₀, H 6·42⁰/₁₀; III. C 74·30⁰/₁₀, H 6·34⁰/₁₀; IV. C 74·45⁰/₁₀, H 6·42⁰/₁₀.

Ber. für C₃₁H₃₂O₆: C 74·37⁰/₁₀, H 6·45⁰/₁₀.

I. 0·2187 g Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 17·44 g Benzol um 0·15°.

II. 0·3853 g Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 17·44 g Benzol um 0·25°.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

I. 426, II. 450·7; ber. für C₃₁H₃₂O₆ 500·4.

Dieser Äther kann auch in der üblichen Weise aus Bisbrenzkatechintrimethylenäther¹ und β -Bromäthylphenyläther erhalten werden. Mischschmelzpunkt 90°.

Den γ -Brompropylphenyläther haben wir im wesentlichen nach der Vorschrift von Solonina² dargestellt. Für die nachstehenden Umsetzungen wurde nur die zwischen 134° und 136° bei 12 mm Druck übergewende, wasserklare Flüssigkeit benützt. Die im Vorangehenden angeführten Methoden zur Darstellung der Äthylenäther gelten auch für die Umsetzungen des γ -Brompropylphenyläthers mit Brenzkatechin.

Phenyl-*o*-oxyphenyltrimethylenäther (IX).

Darstellung analog IV. Die Ausbeute ist hier vielleicht etwas weniger befriedigend, da wegen des öfteren Umkrystallisierens einige Verluste unvermeidlich sind. Schmelzpunkt 56 bis 57°.

Über die Krystallform teilt uns Herr Dr. Karl Hlawatsch folgendes mit:

Wasserhelle Prismen, etwa $\frac{1}{3}$ mm dick.

Die Krystalle sind nach der schmäleren Prismenfläche vollkommen spaltbar, durch die Spaltfläche beobachtet man im Konoskop eine spitze Bisektrix α , der Axenwinkel ist aber größer als die Apertur des verwendeten Objektivs, also 2E größer als etwa 80°. $\alpha:c$ 18·2°, $\beta-\alpha=0\cdot013$. Die Flächen waren schlecht entwickelt und außerdem zu wenige, um ein Axenverhältnis zu ermitteln.

Es wurden Messungen an 4 Krystallen angestellt, die jedoch nur die auch aus dem optischen Verhalten sich ergebende Zugehörigkeit zum monoklinen Systeme bestätigen. Als Begrenzungselemente treten fast nur die drei Pinakoide auf, der Winkel β ist zirka 95°, die Messungen schwanken jedoch um mehrere Grad. Nach 001 scheint eine Absonderung zu gehen.

¹ Nach den Angaben von M. Kohn und F. Wilhelm dargestellt, s. d. di vorangehende Arbeit.

² Zentralblatt, 1899, I, 248, siehe auch Lohmann, Ber., 24, 2632.

Die Messungen an zwei der Prismenzone angehörende Flächen an zwei verschiedenen Krystallen gaben keine übereinstimmenden Werte.

- I. 3·596 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 9·695 mg CO₂ und 2·20 mg H₂O (S.).
- II. 3·956 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 10·645 mg CO₂ und 2·36 mg H₂O (S.).
- III. 0·3235 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·8715 g CO₂ und 0·1953 g H₂O.
- IV. 0·2493 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·6730 g CO₂ und 0·1506 g H₂O.

Gef.: I. C 73·55⁰/₁₀, H 6·85⁰/₁₀; II. C 73·41⁰/₁₀, H 6·68⁰/₁₀, III. C 73·50⁰/₁₀, H 6·76⁰/₁₀; IV. C 73·65⁰/₁₀, H 6·76⁰/₁₀.

Ber. für C₁₅H₁₆O₃: C 73·74⁰/₁₀, H 6·60⁰/₁₀.

Methyläther des Phenyl-*o*-oxyphenyltrimethylenäthers.

Krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 55 bis 56°.

- I. 3·978 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 10·825 mg CO₂ und 2·47 mg H₂O (S.).
- II. 3·812 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 10·370 mg CO₂ und 2·35 mg H₂O (S.).

Gef.: I. C 74·24⁰/₁₀, H 6·95⁰/₁₀; II. C 74·21⁰/₁₀, H 6·90⁰/₁₀.

Ber. für C₁₆H₁₈O₃: C 74·39⁰/₁₀, H 7·03⁰/₁₀.

Benzoylderivat des Phenyl-*o*-oxyphenyltrimethylenäthers.

Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 60 bis 61°.

- I. 3·850 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 10·670 mg CO₂ und 2·02 mg H₂O (S.).
- II. 4·120 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 11·455 mg CO₂ und 2·19 mg H₂O (S.).

Gef.: I. C 75·61⁰/₁₀, H 5·87⁰/₁₀; II. C 75·85⁰/₁₀, H 5·95⁰/₁₀.

Ber. für C₂₂H₂₀O₄: C 75·83⁰/₁₀, H 5·79⁰/₁₀.

Brenzkatechinbistrimethylenbisphenyläther (X).

Darstellung analog VI. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 51° Ausbeute 5 g.

- I. 4·320 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 12·030 mg CO₂ und 2·69 mg H₂O (S.).
- II. 4·434 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 12·365 mg CO₂ und 2·73 mg H₂O (S.).

Gef.: I. C 75·97⁰/₁₀, H 6·97⁰/₁₀; II. C 76·08⁰/₁₀, H 6·89⁰/₁₀.

Ber. für C₂₄H₂₆O₄: C 76·16⁰/₁₀, H 6·93⁰/₁₀.

Brenzkatechinäthylenphenyläthertrimethylenphenyläther (XI).

Darstellung analog VI. Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 66·5 bis 67·5°. Ausbeute 5 g.

- I. 0·3160 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·8755 g CO₂ u. 0·1889 g H₂O.
 II. 0·2833 g » » » 0·7860 g CO₂ u. 0·1712 g H₂O.

Gef.: I. C 75·58⁰/₁₀, H 6·69⁰/₁₀; II. C 75·69⁰/₁₀, H 6·76⁰/₁₀.

Ber. für C₂₃H₂₄O₄: C 75·79⁰/₁₀, H 6·64⁰/₁₀.

Mischschmelzpunkt mit einem aus Phenyl-*o*-oxyphenyläthylenäther und γ -Brompropylphenyläther bereiteten Präparat 66 bis 67°.

Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechinäthylenäthers (XII).

Darstellung analog VII. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 102 bis 103°. Ausbeute 4 g.

- I. 4·216 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 11·525 mg CO₂ und 2·49 mg H₂O (S.).
 II. 4·267 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 11·630 mg CO₂ und 2·43 mg H₂O (S.).

Gef.: I. C 74·58⁰/₁₀, H 6·61⁰/₁₀; II. C 74·36⁰/₁₀, H 6·37⁰/₁₀.

Ber. für C₃₂H₃₄O₆: C 74·68⁰/₁₀, H 6·66⁰/₁₀.

Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers (XIII).

Darstellung analog VII. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 61 bis 62°. Ausbeute 5 g.

- I. 0·2604 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·7153 g CO₂ u. 0·1626 g H₂O.
 II. 0·2282 g » » » 0·6295 g CO₂ u. 0·1429 g H₂O.

Gef.: I. C 74·94⁰/₁₀, H 6·99⁰/₁₀; II. C 75·26⁰/₁₀, H 7·01⁰/₁₀.

Ber. für C₃₃H₃₆O₆: I. C 74·97⁰/₁₀, H 6·87⁰/₁₀.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt uns über die Krystallform folgendes mit:

Farblose, dünne schwach doppelbrechende Nadeln. In der Längsrichtung liegt α , senkrecht auf der breiteren Fläche steht γ als stumpfe Bisektrix. Die Enden sind gerade abgestumpft.

Aus dem Schmelzflusse erhält man Sphärolithe von optischem Charakter. Die Substanz dürfte also dem rhombischen Krystallsysteme zugehören.

Mischschmelzpunkt mit einem aus Bisbrenzkatechintrimethylenäther und γ -Brompropylphenyläther bereiteten Präparat ebenfalls 61°.