



Doctoral Thesis

## Beitrag zur Kenntnis aromatischer Diepoxide und Diglykole

**Author(s):**

Grasshoff, Jürgen

**Publication Date:**

1965

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000282991> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3657

# Beitrag zur Kenntnis aromatischer Diepoxide und Diglykole

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH  
zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der  
technischen Wissenschaften  
genehmigte  
PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**Jürgen Grasshoff**  
Dipl.-Chem. TH Hannover  
deutscher Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff  
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. G. Zollinger

Bamberger Fotodruck, R. Rodenbusch  
Bamberg  
1965

### 3 . Z U S A M M E N F A S S U N G

1. Es wurde ein niedrig schmelzendes Diastereomeres des schon bekannten *p*-Bis-(epoxy-äthyl)-benzols aufgefunden.  
Das isomere Chlorhydrin, das zu diesem Diepoxid führte, konnte ebenfalls kristallin erhalten werden.
2. Die beiden diastereomeren *m*-Bis-(epoxy-äthyl)-benzole konnten als flüssige Verbindungen gewonnen werden.  
Die beiden isomeren *m*-Divinylbenzol-bis-chlorhydrine wurden als feste, gut kristallisierbare Verbindungen isoliert.
3. Die Darstellung von *o*-Bis-(epoxy-äthyl)-benzol aus *o*-Diacetylbenzol misslang, da die Chlorierung nicht den gewünschten Verlauf nahm.  
Durch Hydratisierung des Chlorketongemisches konnte das Halbacetal eines Tetrachlorketons erhalten werden, das durch Einwirkung von aktiviertem Aluminiumoxid unter Wasserabspaltung zum Teil in ein cyclisches Oxyketon überging.
4. *o*-Bis-(epoxy-äthyl)-benzol konnte als sehr niedrig schmelzende Substanz aus *o*-Divinylbenzol über die Stufe des Bis-bromhydrins dargestellt werden.
5. Alle Phenylendiglykole konnten aus den zugehörigen Di-epoxiden als feste Substanzen in guter Ausbeute gewonnen werden.  
Bei der Darstellung des *o*-Phenylendiglykols wurde die gleichzeitige Bildung von *o*-Diacetylbenzol beobachtet.
6. Die *p*- und *m*-Diepoxide und -diglykole lieferten mit heisser Schwefelsäure höherer Konzentration Stoffe, deren Formel einem polymeren Bis-(epoxy-äthyl)-benzol oder Phenylen-diacetaldehyd entsprach.  
Es konnte durch oxidativen Abbau gezeigt werden, dass im Molekül Phenylen-diacetaldehydreste enthalten sind.

7. Aus *o*-Phenylendiglykol entstand mit Schwefelsäure eine flüchtige kristalline Substanz, die als inneres cyclisches Acetal identifiziert wurde.
8. *m*-Diäthylbenzol wurde durch Acetylierung in 2,4-Diäthyl-acetophenon überführt, dessen Struktur bewiesen werden konnte. Die Weiteracetylierung führte zur Bildung eines definierten Vinylketons.
9. Durch selektive Oxidation entstand aus 2,4-Diäthyl-acetophenon das bisher noch nicht bekannte 1,2,4-Triacetylbenzol neben einer Diacetylverbindung, die sich als *ar*-Aethyl-*p*-diacetylbenzol erwies.
10. Der durch Reduktion der Diacetylverbindung erhaltene Dialkohol ging durch pyrolytische Wasserabspaltung in *ar*-Aethyl-*p*-divinylbenzol über.  
Bei der Umsetzung des Dibromids mit alkoholischer KOH wurde in der Hauptsache Aetherbildung beobachtet.
11. *ar*-Aethyl-*p*-divinylbenzol konnte in ein Diglykol überführt werden, das eine sauerstoffreichere Komponente enthielt.
12. 1,5-Bis-(epoxy-äthyl)-naphthalin und 4,4'-Bis-(epoxy-äthyl)-diphenyl, sowie die aus diesen Verbindungen neu dargestellten Diglykole lieferten mit Schwefelsäure höherer Konzentration ähnliche polymere Produkte wie die entsprechend in *p*- und *m*-Stellung disubstituierten Derivate des Benzols.