

Prom. Nr. 2954

# Über aromatische Di- und Triepoxyde

Von der  
Eidgenössischen Technischen  
Hochschule in Zürich

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

## PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

HEINZ WALTER KELLER

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Bern und Weinfelden (Kt. Thurgau)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Juris-Verlag Zürich

1959

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, möchte ich für die Zuweisung des Themas und für das mir und meiner Arbeit stets entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse herzlich danken.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

A. THEORETISCHER TEIL	9
I. Einleitung	9
II. Methoden zur Herstellung von Aethylenoxyden	10
III. Darstellung aromatischer Polyepoxyde über die entsprechenden $\alpha$ -chlorierten Ketone	11
1. Allgemeines	11
a) Darstellung von $\alpha$ -chlorierten Ketonen	11
b) Reduktion der $\alpha$ -chlorierten Ketone zu den entsprechenden Chlorhydrinen	12
c) Chlorwasserstoffabspaltung aus den Chlorhydrinen zu den Epoxyden	13
2. 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol	13
3. 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther	16
4. 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl	17
5. 1,5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin	18
6. 3,8- und 3,10-Di-(epoxyäthyl)-pyren	19
7. Allgemeine Beobachtungen	20
8. Infrarot-Spektren	20
IV. Versuch zur Darstellung aromatischer Polyepoxyde durch direkte Epoxydierung der Vinylverbindungen	23
V. Reaktionen der Polyepoxyde	25
1. Umsetzungen mit Aminen	25
2. Umsetzungen zu polymeren Produkten	26
3. Katalytische Hydrierung	26
B. EXPERIMENTELLER TEIL	28
I. 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol	28
1. 1,3,5-Triacetylbenzol	28
2. 1,3,5-Tri-chloracetyl-benzol	28
3. 1,3,5-Tri-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-benzol	29
4. 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol	29

II. 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther	31
1. 4, 4'-Di-chloracetyl-diphenyläther	31
2. 4, 4'-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-diphenyläther	32
3. 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther	32
III. 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl	33
1. 4, 4'-Di-chloracetyl-diphenyl	33
2. 4, 4'-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-diphenyl	34
3. 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl	34
IV. 1, 5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin	35
1. 1, 5-Di-chloracetyl-naphthalin	35
2. 1, 5-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-naphthalin	36
3. 1, 5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin	36
V. 3, 8- und 3, 10-Di-(epoxyäthyl)-pyren	36
1. 3, 8- und 3, 10-Di-chloracetyl-pyren	36
2. 3, 8- und 3, 10-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-pyren	37
3. 3, 8- und 3, 10-Di-(epoxyäthyl)-pyren	38
VI. Versuch zur Darstellung aromatischer Polyepoxyde durch direkte Epoxydierung der Vinylverbindungen	39
1. Darstellung von 4, 4'-Divinyl-diphenyläther	39
2. Versuch zur Epoxydierung von 4, 4'-Divinyldiphenyläther	41
VII. Reaktionen der Polyepoxyde	42
1. Umsetzungen mit Dimethylamin	42
a) 1, 3, 5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol	42
b) 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl	42
2. Katalytische Hydrierung von 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl	42
ZUSAMMENFASSUNG	45

Lebenslauf



## A. THEORETISCHER TEIL

---

### I. Einleitung

Die grosse Bedeutung, die heute die  $\alpha$ -Epoxyde, auch Oxido- oder Oxiranverbindungen genannt, erlangt haben, ist bedingt durch die grosse Vielfalt der Reaktionen, die dieser Dreiring eingehen kann. Die Epoxyde können z. B. alle Verbindungen die aktiven Wasserstoff enthalten, anlagern. Sie reagieren mit Kohlenwasserstoffen nach Friedel-Crafts und mit Grignard-Verbindungen. Sie können zu den Dioxan-Derivaten dimerisieren, trimerisieren, polymerisieren<sup>1) 2)</sup> und lassen sich zu Aromaten kondensieren (z. B. 2-Phenyl-naphthalin aus 2 Mol Styroloxyd<sup>3)</sup>).

Die praktischen Anwendungen der Epoxyde sind demgemäss ebenfalls sehr vielfältig. Sie sind wichtige Zwischenprodukte in der chemischen Industrie, vor allem für N-Ox-Alkylierungen. Ein Haupteinsatzgebiet für Epoxyde ist heute die Herstellung der Epoxydharze (Araldite der Ciba, Epikote der Shell Comp.). Sie finden ferner Verwendung als Stabilisatoren für PVC. Einige Vertreter dieser Verbindungsklasse zeigen cytotatische Wirkung.

Zu den heute technisch wichtigen Epoxyden gehören Aethylenoxyd, Propylenoxyd, Epichlorhydrin und in kleinerem Massstab Styroloxyd.

Aethylenoxyd dient unter anderem zur Darstellung von Aethylenglykol, von Aethylencyanhydrin bzw. Acrylnitril, von Mono-, Di- und Triäthanolamin, von Taurin und von Isäthionsäure.

Grosse praktische Bedeutung hat besonders das Epichlorhydrin erlangt. Seine Kondensationsprodukte mit bifunktionellen Phenolen (z. B. Di-hydroxyphenylpropan) sind die Grundbausteine der wichtigen Epoxydharze.

Monoäthylenoxyde sind immer wieder Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. In neuerer Zeit wurden auch wiederholt Di- und Triepoxyde dargestellt und untersucht, meistens aber in Form der Kondensationsprodukte von Epichlorhydrin mit

---

zusammenfassende Literatur:

- 1) A. M. Paquin, Epoxydverbindungen und Epoxydharze, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1958).
- 2) S. Winstein und R. B. Henderson, "Ethylene and Trimethylene Oxides" in C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol I, (Wiley & Sons, New York, 1950).
- 3) P. Thalmann, Diss.ETH, Zürich (1959).

polyfunktionellen Phenolen (Typus Glycidäther), oder Aminen. Im weitern sind einige aliphatische Di- und Triepoxyde bekannt, so Butadiendioxyd und einige aus Olefinen dargestellte Triepoxyde.

Aromatische Di- und Polyepoxyde, d.h. Epoxyde bei denen die Aethylenoxydgruppen direkt mit dem aromatischen Kern verbunden sind, sind noch wenig bekannt. Hopff und Jaeger<sup>4)</sup> stellten erstmals 1,4-Di- und 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol in reiner Form dar.

Die zunehmende Bedeutung der Polyepoxyde unter anderem für die Kunststoffchemie war der Anlass zur vorliegenden Arbeit, in der, in Weiterführung der Arbeit von Jaeger<sup>5)</sup>, die Darstellung von 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol etwas eingehender untersucht wurde und einige weitere bis anhin unbekannte aromatische Diepoxyde dargestellt wurden.

## II. Methoden zur Herstellung von Aethylenoxyden<sup>1, 2)</sup>

Technische Verfahren sind heute vor allem die Anlagerung von unterchloriger Säure an Olefine mit anschliessender Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den Chlorhydrinen (Styroloxyd, Epichlorhydrin) und die direkte Epoxydierung von Olefinen mit organischen Persäuren, mit Acetaldehydmonoperacetat, mit Acetaldehyd und Sauerstoff oder mit Wasserstoffperoxyd (Styroloxyd). Aethylenoxyd wird heute meist durch Oxydation von Aethylen mit Sauerstoff an Silberkatalysatoren dargestellt.

Weitere Darstellungsmöglichkeiten sind die partielle Verseifung von Dihalogeniden<sup>6)</sup>, die Reduktion von  $\alpha$ -halogenierten Ketonen und die Grignard'sche Synthese mit Aldehyden und Halogenmethylmagnesiumhalid<sup>7)</sup> zu den Halohydrinen.

$\alpha$ -Halogenaldehyde oder -ketone reagieren mit Natriummethylat unter Bildung von Epoxy-äthern. So entsteht z.B. aus  $\alpha$ -Chlor-1-isobutylroaldehyd und Natriummethylat 1,2-Epoxy-1-methoxy-2-methylpropan<sup>8)</sup>.

4) H. Hopff und P. Jaeger, *Helv.*, **40**, 274 (1957).

5) P. Jaeger, Diss. ETH, Zürich (1956).

6) BP 786 732 (Degussa) (1957), zit. nach *Chem. Abstr.* **52**, 11944 (1958).

7) G. Forsberg, *Acta chem. scand.* **8**, 135 (1954) zit. nach *Chem. Zbl.* **1955**, 4561 und W.F. Martinow, *Z.obsc.Chim.* **23**, 999, (1953) zit. nach *Chem. Zbl.* **1955**, 1266.

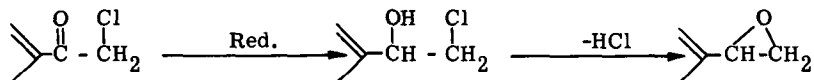
8) C.L. Stevens und B.T. Gillis, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3448 - 51 (1957).

Darstellungsarten von nur spezieller Bedeutung sind in der Zucker- und Steroidchemie die Verseifung von Mono- und Diestern vicinaler Glykole zu den Aethylenoxyden<sup>9)</sup>, die Glycidesterkondensation nach Darzens und die Kondensation von Ketonen mit Diazomethan, bei der ebenfalls Epoxyde auftreten. In der biologischen Chemie spielt auch die Epoxydierung mit Mikroorganismen eine gewisse Rolle. So können z.B. Steroide, die eine isolierte 9,11- oder 14,15-Doppelbindung enthalten, mit Mikroorganismen in die entsprechenden Epoxy-Derivate übergeführt werden<sup>10)</sup>.

Bei der Darstellung von Epoxyden ist in Betracht zu ziehen, dass immer - Aethylenoxyd ausgenommen - asymmetrische Kohlenstoffatome auftreten. Monoepoxyde liegen also in der Regel in Form ihres d,l-Racemates vor. Bei Polyepoxyden sind zwei bis mehrere Racemate möglich.

### III. Darstellung aromatischer Polyepoxyde über die entsprechenden $\alpha$ -chlorierten Ketone

#### 1. Allgemeines



$\alpha$ -chlorierte Ketone sind schon verschiedentlich zur Darstellung von substituierten Styroloxyden<sup>11, 12)</sup> und von 1-(Epoxyäthyl)-naphthalin-Derivaten<sup>13)</sup> herangezogen worden. Jaeger<sup>5)</sup> stellte auf diese Art 1,4-Di- und 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol dar.

#### a) Darstellung von $\alpha$ -chlorierten Ketonen

$\alpha$ -chlorierte Ketone lassen sich leicht darstellen, sei es durch Chlorieren der Acetylverbindungen oder direkt durch die Friedel-Crafts'sche Synthese aus Aromaten und Chloracetylchlorid.

9) F. H. Newth, *Quarterly Reviews* 13, Nr. 1, 30 (1959)

10) USP. 2 830 935 (Pfizer & Co. Inc.) 1958.

11) C. O. Guss und H. G. Mautner, *J. org. Chem.* 16, 890 (1951).

12) R. Fuchs, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 5612 (1956).

13) S. Winstein, T. L. Jacobs, R. B. Henderson und W. H. Florsheim, *J. org. Chem.* 11, 150 (1946).

b) Reduktion der  $\alpha$ -chlorierten Ketone zu den entsprechenden Chlorhydrinen

Die Reduktion muss spezifisch die Ketogruppe zum Alkohol reduzieren, ohne gleichzeitig auch das Chlor zu eliminieren. Die meisten Ketonreduktionen mit katalytisch erregtem oder naszierendem Wasserstoff verlaufen jedoch unter gleichzeitiger Reduktion des Chlors. Spezifische Reduktionsmethoden für die Ketogruppe sind die Reaktionen nach Meerwein-Ponndorf-Verley und z.T. die Reduktion mit komplexen Metallhydriden. Jaeger<sup>5)</sup> reduzierte 1,3,5-Tri-chloracetyl-benzol mittels Lithium-aluminiumhydrid. Das Halogen wurde aber dabei teilweise reduziert, da das Produkt, je nach den Reaktionsbedingungen, nur noch 72 - 79% des berechneten Chlorgehaltes aufwies. Besser als Lithiumaluminiumhydrid würde sich Natriumborhydrid eignen<sup>12)</sup>.

In der Literatur sind einige Reduktionen von  $\alpha$ -halogenierten Ketonen nach der Methode von Meerwein-Ponndorf-beschrieben<sup>11, 13, 14)</sup>. Stevens<sup>14)</sup> stellte jedoch fest, dass dabei z.B. bei  $\alpha$ -Brom-propiofenon, das Brom zu einem grossen Teil eliminiert wird. Unsere eigenen Versuche zeigten, dass bei der Reduktion von aromatischen Chloracetylverbindungen, unter den von uns gewählten Bedingungen, das Chlor nicht wesentlich reduziert wird. Die Analyse eines Rohproduktes (4,4'-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-diphenyläther) ergab 93% des berechneten Chlorgehaltes.

Die katalytische Hydrierung von  $\alpha$ -chlorierten Ketonen zu den Chlorhydrinen würde eine billige und technische Methode darstellen. In der Literatur sind einige wenige katalytische Hydrierungen von halogenhaltigen Ketonen beschrieben. Case<sup>15)</sup> hydrierte  $\beta$ -Chlor-propiofenon mit Wasserstoff und Adamskatalysator ( $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) zu 3-Chlor-1-phenyl-propanol-1. Gilman und Jones<sup>16)</sup> hydrierten ebenfalls mit Adamskatalysator Trifluoraceton zu Trifluorisopropanol. Die Hydrierung von  $\alpha$ -chlorierten Ketonen zu den Chlorhydrinen ist in der Literatur nirgends beschrieben. Unsere Versuche zur selektiven katalytischen Hydrierung der Ketogruppe verliefen negativ. Bei den von uns gewählten Bedingungen wurde immer gleichzeitig auch das Halogen reduziert. Naszierender Wasserstoff eliminierte, sogar in stark salzsaurem Medium, quantitativ das Chlor, ohne die Carbonylgruppe zu reduzieren. Dies stimmt mit einer Angabe von De Diesbach<sup>17)</sup> überein, der auf diese Art ein  $\alpha$ -chloriertes Keton dehalogenierte.

---

14) P.G. Stevens, O.C.W. Allenby und A.S. DuBois, J. Amer. chem. Soc. 62, 1424 (1940).

15) F.H. Case, J. Amer. chem. Soc. 55, 2929 (1933).

16) H. Gilman und R.G. Jones, J. Amer. chem. Soc. 70, 1281 (1948).

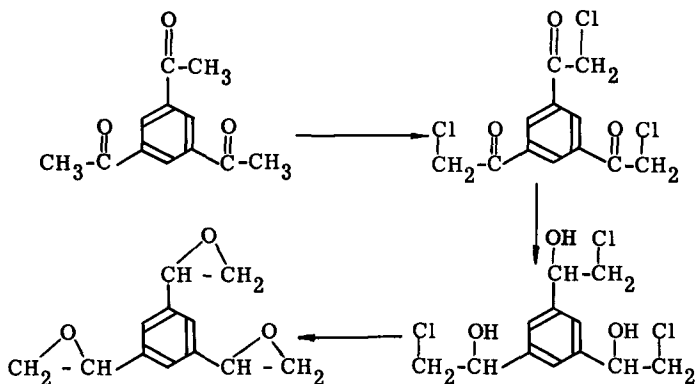
17) H. De Diesbach et al., Helv. 35, 2322 (1952).

c) Chlorwasserstoffabspaltung aus den Chlorhydrinen

Wird ein Chlorhydrin mit einer anorganischen oder organischen Base umgesetzt, so wird glatt Salzsäure abgespalten und es entsteht das entsprechende Epoxyd.

2. 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol

Die Darstellung erfolgte nach folgendem Schema:



1,3,5-Triacetylbenzol wurde nach der etwas modifizierten Methode von Frank und Varland<sup>18)</sup> dargestellt. Durch Esterkondensation von Aceton und Ameisensäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht das Natriumsalz der Enolform des Acetessigaldehyds. Säure setzt den Acetessigaldehyd frei, der durch Trimerisierung in 1,3,5-Triacetylbenzol übergeht.

Die Ausbeuten betragen in unserem Fall bis zu 50%.

1,3,5-Triacetylbenzol kann auch aus Acetyl-acetaldehyd-1-acetal ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ ) und aus 1-Methoxybuten-(1)-on-(3) ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH=CH-OCH}_3$ )<sup>19)</sup> synthetisiert werden.

1,3,5-Tri-chloracetyl-benzol wurde durch Chlorieren von 1,3,5-Triacetylbenzol in Chloroform nach der Methode von Jaeger hergestellt. Im Gegensatz zu Jaeger erhielt man bei Wiederverwendung der gebrauchten Mutterlauge schlechtere Ausbeuten an Reinprodukt. Unsere Ausbeuten betragen bis zu 48% Reinprodukt.

18) R. L. Frank und R. H. Varland, Org. Synth., Coll. Vol. III, 829 (1955).

19) DBP. 912 209 (Chem. Werke Hüls AG) (1954) und E. E. Royals und H. C. Brannock, J. Amer. chem. Soc. 75, 2052 (1953).

Bei der Reduktion von 1, 3, 5-Tri-chloracetyl-benzol mittels Lithiumaluminiumhydrid erhielt Jaeger ein Oel, das nur noch ca. zwei Drittel des berechneten Chlorgehaltes aufwies und sich nicht zur Kristallisation bringen liess.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reduktion zum 1, 3, 5-Tri-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-benzol nach Meerwein-Ponndorf, in Anlehnung an Vorschriften von Guss und Mautner<sup>11)</sup> und Winstein und Mitarbeiter<sup>13)</sup> durchgeführt. Das Reaktionsprodukt lag zunächst ebenfalls als hochviskoses Oel vor. Erst nachdem das Oel, in wenig Aether gelöst, einen Monat bei  $-10^{\circ}$  stehen gelassen wurde, war ein Teil davon auskristallisiert (16,2%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei  $146^{\circ}$ . Die Analyse stimmte auf das erwartete Trichlorhydrin.

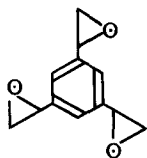
1, 3, 5-Tri-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-benzol besitzt drei asymmetrische Kohlenstoffatome, die unter sich gleichwertig sind. Es sind somit zwei Racemate möglich. Beim kristallisierten Produkt dürfte es sich um das höherschmelzende Racemat handeln.

Jaeger führte die Salzsäureabspaltung in ätherischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge durch. Nach der Aufarbeitung erhielt er 1, 3, 5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol vom Smp.  $64^{\circ}$ .

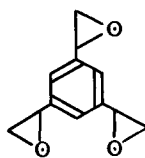
Bei unseren Versuchen wurde sowohl der kristallisierte als auch der ölige Anteil des 1, 3, 5-Tri-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-benzols der Salzsäureabspaltung mit Kalilauge unterworfen. Diese Abspaltung verlief sehr glatt, selbst in wässrigem Medium. Beim kristallinen Anteil entsprach der Verbrauch an Kalilauge 100%, beim öligen 79% der Theorie. In beiden Fällen liess sich das zuerst schmierig anfallende Produkt kristallisieren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wies das aus kristallinem Trichlorhydrin entstandene Triepoxyd einen konstanten Schmelzpunkt von  $81^{\circ}$  auf, während aus dem öligen Anteil ein Produkt mit dem Schmelzpunkt von  $64^{\circ}$  entstand. Beide Verbindungen lagen in Form von schönen, weissen Kristallen vor. Das "Trioxyd 64" erwies sich als mit dem Jaeger'schen Epoxyd identisch, nicht aber das "Trioxyd 81". Das Verhältnis des reinen "Trioxyd 64" zum "Trioxyd 81" beträgt 10 : 1. Es ist aber anzunehmen, dass durch die Trennung von kristallinem und öligem Chlorhydrin die beiden Isomeren nicht quantitativ getrennt wurden. Im öligen Teil ist wahrscheinlich noch ein Teil des Isomeren gelöst, das zum höherschmelzenden Epoxyd führt.

1, 3, 5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol besitzt wie sein Chlorhydrin ebenfalls drei asymmetrische Zentren, die unter sich aus Symmetriegründen gleichwertig sind. Es existieren folglich vier optische Isomere, die zwei Antipodenpaare bilden. Es sind somit zwei racemische Formen möglich, die sich in den physikalischen Daten unterscheiden, nämlich das ddd-lll- und das dld-ldl-Racemat. Die Vermutung lag nahe, dass es sich bei den isolierten Verbindungen um eben diese beiden Racemate handelt.

Schematisch lassen sich die beiden Formen wie folgt darstellen:



ddd resp. lll

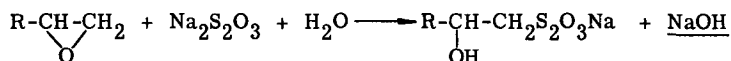


dld resp. ldl

#### Konstitutionsbeweis:

Die Elementaranalysen beider Verbindungen stimmen auf die erwartete Bruttoformel von  $C_{12}H_{12}O_3$ .

Die Epoxydgruppen wurden titrimetrisch nach der Methode von Cross<sup>20)</sup> bestimmt. Die Methode beruht auf der Anlagerung von Natriumthiosulfat an die Epoxydgruppe, wobei die in Freiheit gesetzte Natronlauge titriert wird.



Die Reaktion verläuft quantitativ, wenn die entstehende Base sofort nach ihrer Bildung mit Essigsäure neutralisiert wird. Sowohl das "Trioxyd 81" als auch das "Trioxyd 64" wiesen einen Oxiran-Sauerstoff-Gehalt auf, der genau drei Aethylenoxydgruppen entspricht.

Weiter wurden beide Verbindungen mit Kaliumpermanganat zu den Tricarbonsäuren oxydiert und diese mit Diazomethan in die Trimethylester übergeführt. Beide Derivate zeigten den in der Literatur beschriebenen Schmelzpunkt des Trimesinsäuretrimethylesters. Ein Mischschmelzpunkt bestätigte überdies die Identität der beiden Ester. Damit ist auch die 1,3,5-Stellung der drei Aethylenoxydgruppen bewiesen.

Von beiden "Trioxyden" wurde ferner die Drehung des polarisierten Lichtes bestimmt. Die vorliegenden Substanzen erwiesen sich als optisch inaktiv. Die beiden "Trioxyde" sind also die zwei möglichen Racemate von 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol.

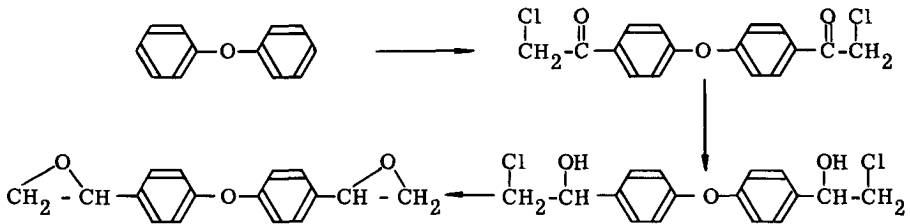
Entgegen der Vermutung von Jaeger handelt es sich bei seinem Produkt um das tieferschmelzende Racemat. Wahrscheinlich handelt es sich beim "Trioxyd 64" um das dld-ldl-Antipodenpaar und beim "Trioxyd 81" um die ddd-lll-Form. Für diese Vermutung sprechen folgende Ueberlegungen: Ein höherer Schmelzpunkt und leichtere Kristallisierbarkeit (beim entsprechenden Chlorhydrin) deuten auf eine symmetrischere Verbindung hin. Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren steht nicht im Widerspruch zu unserer Vermutung. (Wenn man annimmt, dass bei der Reduktion kein Isomeres

20) W. C. J. Cross, J. chem. Soc. 1950, 2257,

bevorzugt wird, muss aus statistischen Gründen das Verhältnis der ddd-lll-Form zum dld-ldl-Racemat 1 : 3 sein.) Infrarot-Spektren der synthetisierten Epoxyde siehe Seite 21.

### 3. 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther

Formulierung:



Kunckell<sup>21)</sup> und v. Schickh<sup>22)</sup> stellten 4,4'-Di-chloroacetyl-diphenyläther durch eine Friedel-Crafts'sche Synthese aus Diphenyläther und Chloroacetylchlorid dar. In unserem Versuch wurde nach den Angaben von v. Schickh gearbeitet. Die Ausbeuten betragen 37 - 55% (Smp: 106<sup>o</sup>).

Die partielle Reduktion zum entsprechenden Chlorhydrin wurde ebenfalls nach Meerwein-Ponndorf durchgeführt. Der Chlorgehalt des ungereinigten Rohproduktes betrug 20,08 statt der berechneten 21,68%. Das Chlor wird also nicht wesentlich reduziert. Das Oel wurde mit wenig Benzol aufgenommen und drei Monate stehen gelassen. Dabei kristallisierten 21,2% aus. Aus Benzol/Petroläther und Isopropyläther/Petroläther umkristallisiert wiesen die weissen Prismen von 4,4'-Di-(α-hydroxy-β-chloräthyl)-diphenyläther einen Schmelzpunkt von 96 - 99<sup>o</sup> auf.

Die Salzsäureabspaltung erfolgte mit alkoholischer Kalilauge in alkoholischer Lösung. Es bildete sich spontan ein Niederschlag von Kaliumchlorid, der durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht wurde. Dabei fiel aber das Epoxyd aus, das aus Alkohol umkristallisiert werden konnte. Die feinen Plättchen von 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther schmolzen zwischen 93,5 und 94<sup>o</sup>. Bei Verwendung von rohem öligem

21) F. Kunckell, Ber. deutsch. pharm. Ges. 23, 188 - 227 (1913).  
zit. nach Chem. Zbl. 1913, I, 1768

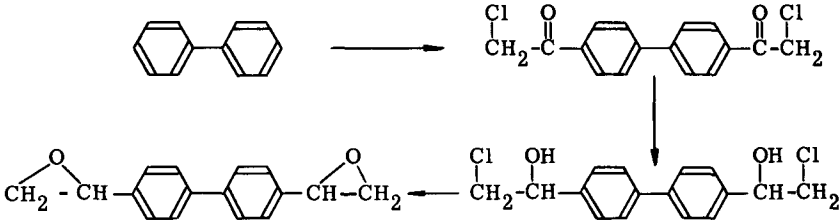
22) O. v. Schickh, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 242 (1936).



Chlorhydrin betrug der Umsatz an Alkali 84%. Die aus kristallinem und öligem Anteil dargestellten Diepoxyde erwiesen sich als identisch.

4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl

Formulierung:



In der Literatur ist lediglich 4, 4'-Di-chloroacetyl-diphenyl beschrieben. Leslie und Turner<sup>23)</sup> stellten es nach Friedel-Crafts aus Diphenyl und Chloroacetylchlorid her. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Verbindung sowohl nach dieser Methode als auch durch Chlorieren von 4, 4'-Diacetyldiphenyl<sup>24)</sup> dargestellt. Im ersten Fall war die Rohausbeute quantitativ (Smp. 212 - 214<sup>0</sup>) im zweiten 78% (Smp. 219 - 220<sup>0</sup>). Die durch Sublimation gereinigten farblosen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 219 - 223<sup>0</sup> (Lit. 226 - 227<sup>0</sup>).

Die Reduktion erfolgte ähnlich wie bei den oben beschriebenen Versuchen. Das Keton war in dem zur Reduktion nach Meerwein-Ponndorf verwendeten Isopropylalkohol auch in der Hitze nur schlecht löslich. Im Laufe der Reaktion löste es sich jedoch vollständig. Aus Benzol umkristallisiert wies das Produkt, 4, 4'-Di-(α-hydroxy-β-chloräthyl)-diphenyl, einen Schmelzpunkt von 125 - 126<sup>0</sup> auf.

Die Salzsäureabspaltung wurde nach der erwähnten Vorschrift durchgeführt. Der Umsatz an Alkali betrug 97% der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert zeigten die weissen Plättchen, 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl, einen Schmelzpunkt von 161 - 162<sup>0</sup>. Die Verbindung konnte am Hochvakuum sublimiert werden. Der Schmelzpunkt des Sublimats beträgt 164<sup>0</sup>. Die Substanz darf aber erst kurz vor dem Schmelzpunkt

23) M. S. Leslie und E. Turner, J. chem. Soc. 1932, 281.

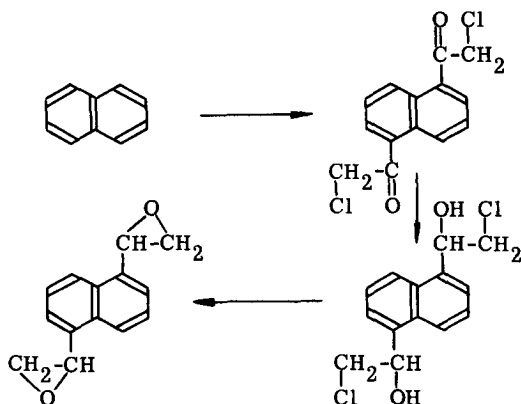
24) S. L. Silver und A. Lowy, J. Amer. chem. Soc. 56, 2429 (1934).

L. M. Long und H. R. Henze, J. Amer. chem. Soc. 63, 1939 (1941).

in den Schmelzpunktsapparat eingeführt werden, da sie sonst infolge Polymerisation bis 230° (Gelbfärbung) nicht mehr schmilzt.

### 5. 1, 5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin

Formulierung:



Auch in dieser Reihe ist einzig die erste Stufe, das Di-chloracetyl-naphthalin bekannt. In einem Deutschen Patent<sup>25)</sup> ist die Darstellung aus Naphthalin und Chloracetylchlorid nach Friedel-Crafts beschrieben. Das Produkt sollte damals in der Farbstoffindustrie Verwendung finden. Leider wurden die Stellung der funktionellen Gruppen nicht festgestellt. Es ist aber zu erwarten, dass es sich dabei um das 1,5-Derivat handelt, denn Lock<sup>26)</sup> hatte auf analoge Weise das 1,5-Diacetylnaphthalin dargestellt, wobei die Stellung der Acetylgruppen eindeutig bewiesen wurde. In unseren Versuchen wurde das 1,5-Di-chloracetyl-naphthalin (Smp. bei 145°) in ca. 30%-iger Ausbeute erhalten. Um die 1,5-Stellung auch hier zu beweisen, wurde die Verbindung mit naszierendem Wasserstoff<sup>17)</sup> dehalogeniert. Das Produkt erwies sich mit dem nach Lock<sup>26)</sup> dargestellten 1,5-Diacetylnaphthalin als identisch.

Die Reduktion zum 1,5-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-naphthalin erfolgte wie in den oben beschriebenen Versuchen. Die feinen weissen Nadeln aus Benzol wiesen einen Schmelzpunkt von 164,5 - 165,5° auf.

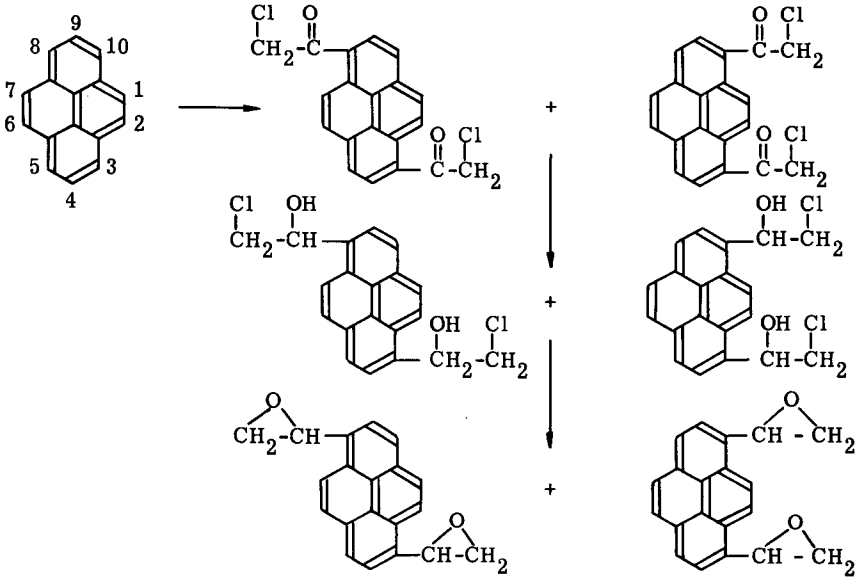
Die zur Salzsäureabspaltung verbrauchte Kalilauge entsprach der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol lag das 1,5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin in weissen Plättchen vom Schmelzpunkt 74,5 - 75° vor.

25) DP 576 253 (J. G. Farbenindustrie AG.) (1953).

26) G. Lock, Mh.Chem. 81, 850 (1950).

6. 3,8- und 3,10-Di-(epoxyäthyl)-pyren

Formulierung:



Als Beispiel eines Diepoxydes eines höher kondensierten Aromaten wurde Di-(epoxyäthyl)-pyren synthetisiert.

Durch die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Chloracetylchlorid können in den Pyrenkern zwei Chloracetyl-Gruppen eingeführt werden. Es entsteht dabei ein Gemisch von 3,8- und 3,10-Isomeren, welche aber wegen ihren verschiedenen Löslichkeiten getrennt werden können<sup>27)</sup>. In unserem Fall wurden die beiden stellungsisomeren Di-halogenketone nach einer Vorschrift von Vollmann und Mitarbeiter<sup>27)</sup> dargestellt. Interessanterweise sind diese Diketone gefärbt, weil die Doppelbindungen der Carbonylgruppen zum Pyrenkern, der bereits im nahen Ultraviolett absorbiert, konjugiert sind. Bemerkenswert ist, dass das 3,10-Derivat in gelben und das 3,8-Derivat in dunkelbraunen Kristallen vorliegt. Durch Reduktion der beiden chromophoren Acetylreste entstehen wie erwartet wieder farblose Produkte. Zur Reduktion

<sup>27)</sup> H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streek, Liebigs Ann.Chem. 531, 1 - 159 (1937).

nach Meerwein-Ponndorf wurden die Ketone wegen ihrer geringen Löslichkeit in Isopropylalkohol zuerst in Dioxan gelöst. 3,10-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-pyren wies einen Schmelzpunkt von  $175^{\circ}$  (Zersetzung) und 3,8-Di( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-pyren einen solchen von  $180^{\circ}$  (Zersetzung) auf.

Die zur Salzsäureabspaltung verbrauchte Menge Kalilauge entsprach der Theorie. Aus Methylenchlorid/Alkohol umkristallisiert lag das 3,8-Di-(epoxyäthyl)-pyren in Form von leicht gelblichen Plättchen (Smp.  $193^{\circ}$  Zers. ) und das 3,10-Isomere als weisse Stäbchen (Smp.  $178^{\circ}$  Zers. ) vor. Die Schmelzpunkte dieser relativ hochschmelzenden Chlorhydrine und Epoxyde lassen sich schwer genau definieren, da sich die Verbindungen schon bei Temperaturen unter den angegebenen Schmelzpunkten unter Braunfärbung zu zersetzen beginnen. Sogar bei Zimmertemperatur nehmen die Pyrendiepoxyde langsam wieder eine gelbe Farbe an.

### 7. Allgemeine Beobachtungen

Alle synthetisierten Epoxyde ergaben beim Erhitzen mit Pyridin die typische tiefe rotbraune Färbung<sup>28)</sup>.

Bei den Diepoxyden konnte immer nur eines der beiden möglichen Racemate isoliert werden.

Die Epoxyde lassen sich auch bei tiefen Temperaturen nicht unbeschränkt aufbewahren. Nach mehrmonatigem Aufbewahren weisen sie einen flockigen, in Alkohol unlöslichen Anteil auf. Diese Flocken sind auch in Alkali unlöslich. Es handelt sich also nicht um durch Oxydation entstandene Carbonsäuren, sondern offenbar um Polymerisate.

### 8. Infrarot-Spektren

Patterson<sup>29)</sup> untersuchte die IR-Spektren einiger, vorwiegend aliphatischer, Epoxyde: Es können drei charakteristische Banden auftreten, und zwar zwischen  $1244 - 1279$ ,  $863 - 950$  und  $777 - 847 \text{ cm}^{-1}$ . Styroloxyd z. B. zeigt folgende Banden, die für die Epoxydgruppe charakteristisch sein sollen:  $1255$ ,  $877$  und  $812 \text{ cm}^{-1}$ , Henbest<sup>30)</sup> gibt im weiteren an, dass zwischen  $3050$  und  $2990 \text{ cm}^{-1}$  eine sogenannte "C-H-stretching"-Bande beobachtet werden kann.

28) H. Lohmann, J. prakt. Chem. 153, 57 (1939) und Angew. Chem. 52, 407 (1939).

29) W. A. Patterson, Anal. Chem. 26, 823 (1954).

30) H. B. Henbest und Mitarbeiter, J. chem. Soc. 1957, 1459.

Von allen von uns synthetisierten Polyepoxyden wurden die IR-Spektren aufgenommen. Als Medium diente dabei Nujol. Bei allen Spektren treten in den von Patterson angegebenen Intervallen Banden auf. Zwischen  $700$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  treten aber auch Schwingungen auf, die durch die verschiedenen Substitutionstypen bedingt sind (C-H-Waggenschwingungen), sodass eine Zuordnung der Epoxydbanden schwierig ist. Am charakteristischsten für die Epoxydgruppen sind die Banden bei  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Bei 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther kann aber an dieser Stelle eine Überlagerung mit der Aetherbande festgestellt werden. Bei den Diphenyl- und Diphenylätherderivaten treten Banden auf, die durch die 4,4'-Stellung bedingt sind. Leider weist aber Nujol in dem von Henbest angegebenen Intervall starke Banden auf. Die schwache "C-H-stretching" Bande ist demzufolge auf unserem Spektren nicht sichtbar.

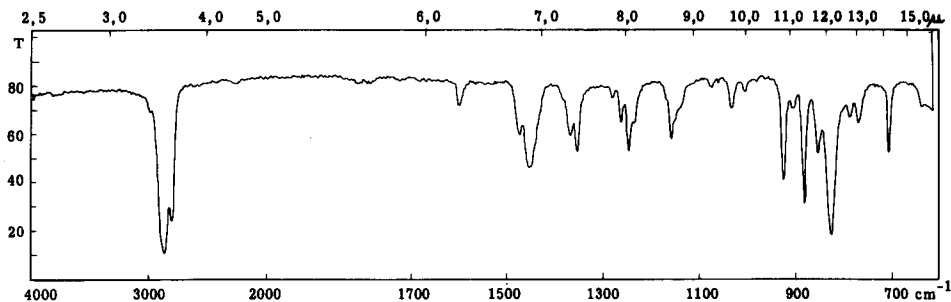


Fig. 1 Tiefschmelzendes 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol

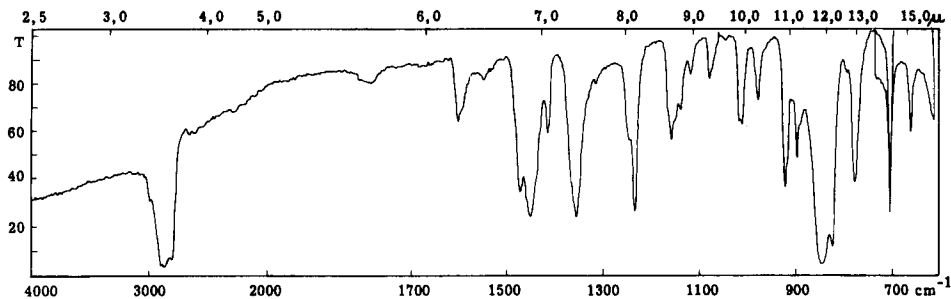


Fig. 2 Höerschmelzendes 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol

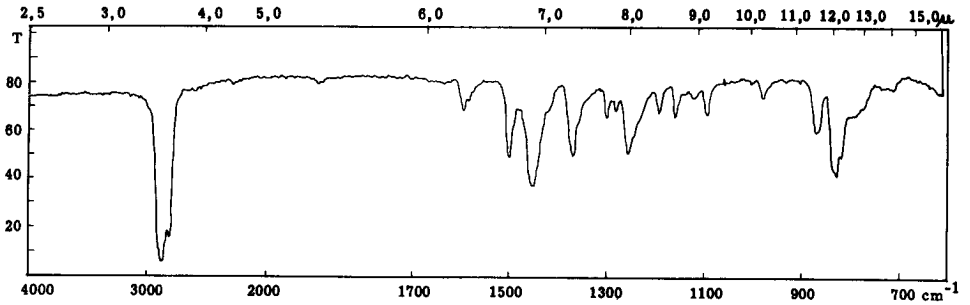


Fig. 3 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther

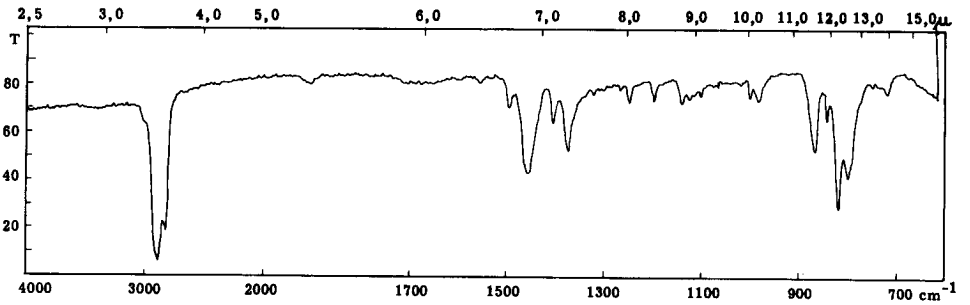


Fig. 4 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl

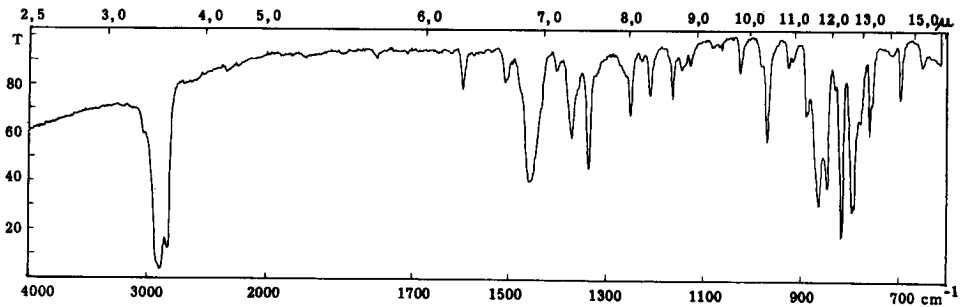


Fig. 5 1,5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin

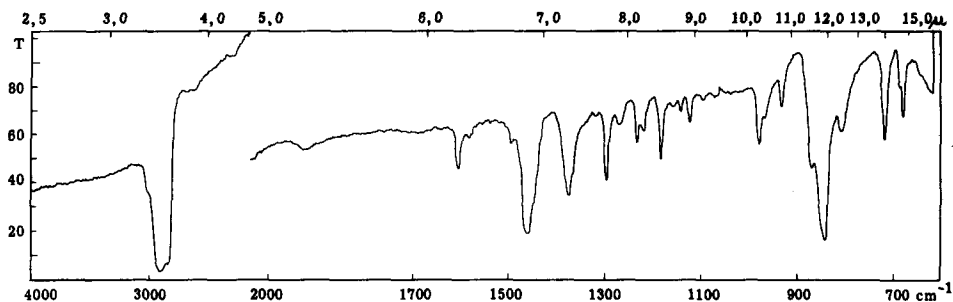


Fig. 6 3,8-Di-(epoxyäthyl)-pyren

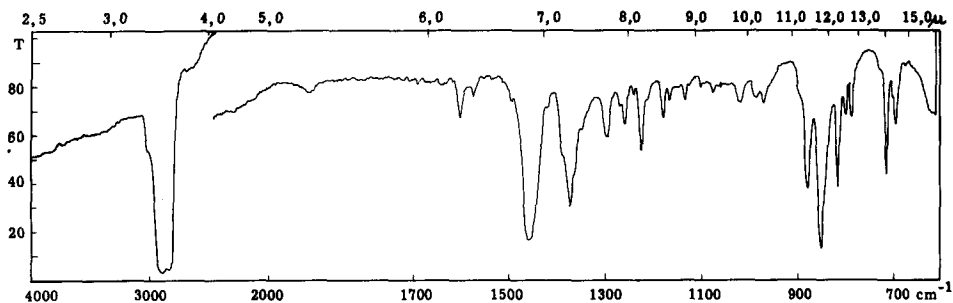


Fig. 7 3,10-Di-(epoxyäthyl)-pyren

#### IV. Versuch zur Darstellung aromatischer Polyepoxyde durch direkte Epoxydierung der Vinylverbindungen

Epoxyde lassen sich durch direkte Epoxydierung von Olefinen mit organischen Persäuren darstellen (Reaktion nach Prileschajew). Als Persäuren können Benzoesäure, Peressigsäure, Fluorperessigsäure Verwendung finden. Daneben werden auch andere Oxydationsmittel wie Acetaldehydmonoperacetat, Wasserstoffperoxyd und Essigsäure oder Acetaldehyd, gebraucht.

Als unerwünschte Nebenreaktionen können u. a. die Bildung der Glykole, bzw. deren Monocarbonsäureester, und die Polymerisation (Radikale) auftreten. In einer

Patentauslegeschrift<sup>31)</sup> wird die Epoxydierung von Olefinen mit Peressigsäure unter Zusatz von Puffersalzen beschrieben. In dem dabei entstehenden pH-Bereich sollen selbst empfindliche Epoxyde stabil sein. Es sind so Styroloxyd und  $\alpha$ -Methylstyrol-oxyd dargestellt worden.

Allgemein sind konjugierte Doppelbindungen schwerer zu epoxydieren als isolierte<sup>32)</sup>. Jaeger hatte die Epoxydierung von Trivinylbenzol mit Benzoepersäure untersucht. Er stellte fest, dass bei 0° nur ca. 50% des berechneten Sauerstoffes aufgenommen wurde, währenddem bei Zimmertemperatur nur ein polymeres Produkt entstand.

In unserem Fall wurde versucht, 1,3,5-Trivinylbenzol (dargestellt nach Jaeger) nach einer Vorschrift von Swern<sup>33)</sup> mit Peressigsäure zu epoxydieren. Als Produkt entstand jedoch nur ein amorphes Pulver, welches nach dem Lösen in Aceton und anschliessendem Eindunsten des Lösungsmittels als glasharte, spröde Masse vorlag, welche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es dürfte sich auch hier um ein polymeres Produkt handeln.

Im weitem wurde versucht, 4,4'-Divinyl-diphenyläther in das entsprechende Diepoxyd überzuführen. Aus nach Diltthey<sup>34)</sup> dargestelltem 4,4'-Diacetyl-diphenyläther wurde durch katalytische Hydrierung der 4,4'-Di-( $\alpha$ -hydroxyäthyl)-diphenyläther (Smp. 91°) erhalten. Die Wasserabspaltung zur Divinylverbindung erfolgte an aktiver Tonerde bei 310°. Das Produkt kristallisierte aus Alkohol in grossen, schieferartigen Blättern (Smp. 88,5 - 89°). Obwohl die bei der Analyse gefundenen Werte nicht genau genug mit den theoretischen übereinstimmen, dürfte es sich um 4,4'-Divinyl-diphenyläther handeln. Leider polymerisierte ein grosser Teil des Produktes trotz Zugabe von Hydrochinon im Reaktionsofen. Die Divinylverbindung wurde mit Peressigsäure in Methylenchlorid, unter Zusatz von Natriumacetat-Puffer epoxydiert<sup>31)</sup>. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konnten nur wenige Kristalle isoliert werden (Smp. 88°), die mit Pyridin eine positive Epoxydreaktion zeigten. Ein Mischschmelzpunkt mit anderweitig hergestelltem Epoxyd (Smp. 93,5°) ergab keine Depression. Die Substanzmenge reichte nicht zu einer genauen Identifizierung aus. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um das erwartete Diepoxyd.

---

31) Deutsche Patentauslegeschrift, 1 015 782 (Bayer, Leverkusen) (1957).

32) D. Swern, J. Amer. chem. Soc. 69, 1692 (1947).

33) D. Swern, "Epoxydation and Hydroxylation of Ethylenic Compounds with Organic Peracids" in R. Adams, Organic Reactions, Vol. VII, New York 1953.

34) W. Diltthey, J. prakt. Chem. 117, 350 (1927).

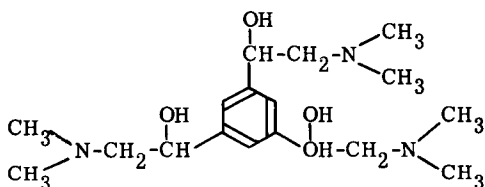


## V. Reaktionen der Polyepoxyde

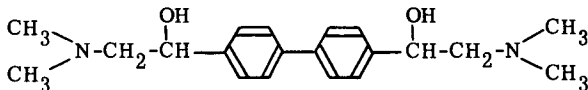
### 1. Umsetzungen mit Aminen

Die Addition von Aminen an Epoxyde, auch an Styroloxyd, ist schon verschiedentlich untersucht worden. Es kann dabei jeweils der primäre oder der sekundäre Aminoalkohol entstehen. Tiffenau und Fourneau<sup>35)</sup> setzten Styroloxyd mit Dimethylamin quantitativ zum ( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -dimethylamino-äthyl)-benzol um. Starke Basen scheinen den Ring recht einheitlich zu öffnen. Brugger<sup>36)</sup> untersuchte die Reaktion von Styroloxyd mit Ammoniak und anderen Aminen, auch im Hinblick auf die Bildung der möglichen Stellungsisomeren.

Wir setzten 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol und 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl im Bombenrohr mit Dimethylamin in benzolischer Lösung um. Im ersten Fall wurde eine Verbindung isoliert, die aus Cyclohexan in feinen gefiederten Kristallen kristallisierte (Smp. 118°). Es dürfte sich dabei um 1,3,5-Tri-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -dimethylamino-äthyl)-benzol handeln:



Im zweiten Fall erhielt man - nach der Reinigung des Reaktionsgemisches mittels Chromatogramm - aus verd. Alkohol lange Stäbchen, die bei 108 - 109° schmolzen. Diese dürfen als 4,4'-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -dimethylamino-äthyl)-diphenyl angesprochen werden:



Diese beiden Umsetzungen wurden nicht im Hinblick auf eine Untersuchung der Richtung der Ringöffnung gemacht; sie sollen nur als Beispiele monomerer Derivate der aromatischen Polyepoxyde betrachtet werden.

35) M. Tiffenau und M. Fourneau, Compt. rend. 146, 697 (1908).

36) H. Brugger, Diss. ETH, Zürich (1957).

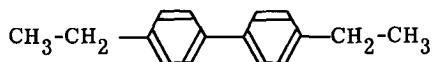
## 2. Umsetzungen zu polymeren Produkten

Als orientierende Versuche wurden die synthetisierten Polyepoxyde mit bifunktionellen Aminen, Glykolen und Dicarbonsäuren zusammengeschmolzen. In allen Fällen entstanden glasharte, spröde, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Massen.

## 3. Katalytische Hydrierung

Am Modell des 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl wurde die katalytische Hydrierung mit Wasserstoff und Raney-Nickel als Katalysator untersucht. In der Literatur sind relativ wenig katalytische Hydrierungen von aromatischen Epoxyden beschrieben. In einem amerikanischen Patent<sup>37)</sup> ist die Hydrierung von Styroloxyd zu  $\beta$ -Phenyläthylalkohol beschrieben. Park und Fuchs<sup>38)</sup> hydrierten Styroloxyd und substituierte Styroloxyde mit Wasserstoff und Platinoxid als Katalysator. Es können dabei primäre und sekundäre Alkohole entstehen. Je nach Substituent variierte der Anteil an sekundärem Alkohol zwischen 0 und 65%. Styroloxyd und p-Methylstyroloxyd ergaben zu 100% den primären Alkohol, während z. B. p-Bromstyroloxyd zu 18% den sekundären Alkohol ergab. Die sekundären Alkohole sind aber nicht gefasst worden, denn sie reagieren nach den beiden Autoren sofort durch hydrierende Spaltung ("hydrogenolysis") zu den Aethylbenzolderivaten weiter.

Bei der Reduktion von 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl dürfte die Bildung von primärem Alkohol überwiegen. In unserem Versuch wurde ca. 135% der theoretischen Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Rohprodukt (Smp. 130 - 140°) wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Dabei wurden ein Kohlenwasserstoff, eine Verbindung mit einem Sauerstoffatom und eine mit zwei Sauerstoffatomen erhalten. Beim Kohlenwasserstoff handelt es sich um 4,4'-Diäthyldiphenyl, während es sich bei den andern Verbindungen aus Analogiegründen zur Literatur<sup>38)</sup> um 4-Aethyl-4'-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-diphenyl und 4,4'-Di-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-diphenyl handeln dürfte.



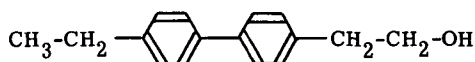
4,4'-Diäthyldiphenyl, Blätter aus verdünntem Alkohol, Smp. 84°, Sdp. bei 315°. Die Substanz ist mit nach Schreiner<sup>39)</sup> aus p-Jodäthylbenzol (Smp. 82°, Lit. 80°)

37) USP 2 822 403 (Pittsburgh Coke & Chemical Comp.) (1954).

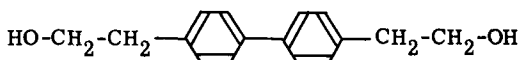
38) G. J. Park und R. Fuchs, J. Org. Chem. 22, 93 (1957).

39) E. Schreiner, J. prakt. Chem. 81, 422 (1910).

hergestelltem Diäthyldiphenyl identisch. Damit ist auch die 4,4'-Stellung von Di-(epoxyäthyl)-diphenyl bewiesen.



4-Aethyl-4'-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-diphenyl, Blätter aus Benzol, Smp. 129 - 130<sup>o</sup>.



4,4'-Di-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-diphenyl: weisse Blätter aus Alkohol, Smp. 186 - 187<sup>o</sup> (Lit. 186,5<sup>o</sup> 40).

In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Park und Fuchs<sup>38)</sup> ist also ein Teil der Epoxydgruppen bis zu den Aethylgruppen reduziert worden. Dies stimmt auch mit der gemessenen Wasserstoffaufnahme überein. Die erwähnten Autoren behaupten, dass die gebildeten sekundären Alkohole sofort durch hydrierende Spaltung in die Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Nachdem aber allgemein bekannt ist, dass sich Methylphenyl-ketone katalytisch glatt zu den  $\alpha$ -Phenylalkoholen hydrieren lassen, ohne dass dabei eine hydrierende Spaltung eintritt, muss angenommen werden, dass die Bildung des Aethylderivates nicht über die Stufe des sekundären Alkohols geht. Vielmehr wird schon die bei der Oeffnung des Epoxydringes entstehende Zwischenstufe, die zum sekundären Alkohol führen sollte, hydrierend gespalten.

Das Verhältnis von primärem zu sekundärem Alkohol beträgt ca. 3 zu 2. (Die Aethylgruppen wurden auf den sekundären Alkohol umgerechnet.)

---

40) H. Hopff und K. Koulen, Chem. Ber. 85, 897 (1952).

## B. EXPERIMENTELLER TEIL \*)

---

### I. 1, 3, 5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol

#### 1. 1, 3, 5-Triacetylbenzol

204 g Natriumäthylat (3 Mol) wurden in einem Dreiliter-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter unter starkem Rühren in 1,5 l Aether suspendiert. Dann wurde unter starkem Rühren und Eiskühlung eine Mischung von 174 g Aceton und 221 g Aethylformiat (je 3 Mol) während 1 Std. zugetropft. Nach ungefähr der halben Zugabe bildete sich ein dicker Brei, der nach weiterem Zutropfen allmählich wieder dünnflüssiger wurde. Nachdem das Reaktionsgemisch noch weitere 2 Std. gerührt worden war, wurde es mit 6 mal 500 cm<sup>3</sup> Wasser extrahiert, mit 50%-iger Essigsäure angesäuert und während 2 Std. auf 70° erhitzt. Nach 24 Std. wurde der orange gefärbte Niederschlag abfiltriert und mit kaltem 20%-igem Alkohol (5 mal je 100 cm<sup>3</sup>) ausgewaschen. Die orangen Verunreinigungen wurden dabei herausgewaschen. Nach dem Trocknen am Vakuum blieben 102 g (50%) eines nur noch schwachgelben Produktes zurück. (Smp. 159°, Lit: roh 150 - 162°, rein 162 - 163° 18).

#### 2. 1, 3, 5-Tri-chloracetyl-benzol

In einer Gaswaschflasche wurden 10,2 g (50 Millimole) Triacetylbenzol in 120 cm<sup>3</sup> destilliertem Chloroform gelöst und mit einer Kältemischung auf -10° gekühlt. Nun wurde langsam trockenes Chlor eingeleitet, bis die anfängliche Trübung wieder verschwand. Dies war nach 5 bis 10 Minuten der Fall. Die Lösung wurde über Nacht bei 0° stehen gelassen, wobei das Produkt auskristallisierte. Die Rohausbeute betrug 12,5 g (81,5%), Smp. bei 140°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser wurden 7,4 g (48%) reines Produkt, das in feinen Plättchen kristallisierte, erhalten (Smp. 150°, Lit. 153° 5).

Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>      Ber. Cl 34,59%      Gef. Cl 34,71%  
(307,6)

---

\*) Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

3. 1, 3, 5-Tri-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-benzol

120 g 1, 3, 5-Tri-chloracetyl-benzol (0,39 Mol), 250 cm<sup>3</sup> Dioxan, 2 Liter wasserfreier Isopropylalkohol (über Magnesiumspänen destilliert) und 252 g Aluminiumisopropylat (1,24 Mol) wurden in einem Rundkolben mit Schliffrückflusskühler 1/2 Std. am Rückfluss gekocht. Dabei ging bis auf eine milchige Trübung alles in Lösung. Während 3 1/2 Std. wurde nun das gebildete Aceton und das Isopropylalkohol/Dioxan-Gemisch zum grössten Teil abdestilliert. Es trat eine bräunliche Färbung auf, die jedoch bald wieder verschwand. Der Rückstand wurde mit 100 cm<sup>3</sup> kochsalzhaltigem Wasser versetzt; dabei fiel das entstandene Aluminiumhydroxyd in gut filtrierbarer Form aus. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand 5 mal mit je 300 cm<sup>3</sup> Aceton gewaschen. Nach dem Eindampfen des Filtrates blieben 117 g viskoses, gelbes Oel zurück (96%).

Ein anderer Versuch wurde etwas anders aufgearbeitet: Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches wurde der auf Zimmertemperatur abgekühlte Rückstand mit ca. 3-n Salzsäure zersetzt, wobei das Aluminiumhydroxyd in Lösung ging. Das Gemisch wurde in Aether aufgenommen, mit kleinen Portionen Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und anschliessend die Lösungsmittel, zuletzt am Vakuum abgedampft. Der Rückstand lag ebenfalls als gelbliches, viskoses Oel (100%) vor.

410 g öliges Produkt wurde mit 1 l Aether verdünnt und einen Monat bei -10° stehen gelassen. Dabei fielen 68 g (16,2%) weisse Kristalle (Smp. 115 - 125°) aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aether-Petroläther kristallisierte die Substanz in feinen Nadeln, die pilzförmige Halbkugeln bildeten (Smp. 146°). Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigte eine Depression.

Analyse:

$C_{12}H_{15}O_3Cl_3$	Ber.	C 45,95	H 4,82	Cl 33,92%
(313,6)	Gef.	C 45,76	H 4,99	Cl 33,73%

4. 1, 3, 5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol

65 g (207 mMol) rohes, kristallines 1, 3, 5-Tri-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-benzol (Smp. 115 - 125°) wurden unter Rühren zu einer Lösung von 50 g Aetzkali (44% Ueberschuss) in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben. Das zuerst schmierig ausfallende Produkt kristallisierte nach 6 Std. Es wurde abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Die überschüssige Kalilauge wurde durch Titration des Filtrates und der Waschwasser mit 1-n Salzsäure auf Phenolphthalein bestimmt. Verbrauchte Kalilauge: 0,63 Mol,

entspricht der Theorie. Das Produkt wurde aus Methanol bis zur Schmelzpunktskonstanz von 81,5<sup>0</sup> umkristallisiert: 5,3 g schneeweiße Nadeln.

Analyse:

$C_{12}H_{12}O_3$	Ber.	C 70,57	H 5,92	O 23,50%
(204,2)	Gef.	C 70,56	H 6,10	O 23,61%

Beim Erwärmen mit Pyridin entstand die charakteristische, tiefe, rotbraune Farbe. Der Mischschmelzpunkt mit dem Jaeger'schen Triepoxyd (Smp. 64<sup>0</sup>) zeigte eine Depression (Smp. 49<sup>0</sup>).

330 g vom restlichen öligen Anteil von 1,3,5-Tri-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-benzol wurden in einem Dreihalskolben, der mit Tropftrichter und Rührer versehen war, mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser verrührt. Unter starkem Rühren wurden innert 10 min. 600 cm<sup>3</sup> wässrige 8,1 n Kalilauge zugetropft. Das Gemisch erwärmte sich dabei leicht und nahm eine ockergelbe Farbe an. Der Kolbeninhalt wurde noch 1/2 Std. gerührt, mit einigen Kristallen des Jaeger'schen Epoxydes geimpft und über Nacht bei -10<sup>0</sup> stehen gelassen. Das kristallisierte Produkt (Smp. bei 60<sup>0</sup>) wurde abfiltriert, neutral gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet: 165 g = 77%. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 53,1 g schneeweiße Nadeln vom Smp. 64<sup>0</sup> erhalten. Die nicht verbrauchte Kalilauge wurde wie oben beschrieben titriert. Die zur Salzsäureabspaltung verbrauchte Kalilauge entsprach 79% der Theorie.

Analyse:

$C_{12}H_{12}O_3$	Ber.	C 70,57	H 5,92	O 23,50%
(204,2)	Gef.	C 70,71	H 5,92	O 23,53%

Die Pyridinprobe auf Epoxyde war auch hier stark positiv. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Jaeger'schen Triepoxyd ergab keine Depression.

#### Titrimetrische Bestimmung der Epoxydgruppen:

Die Titration wurde nach der Methode von Cross<sup>20)</sup> durchgeführt.

	Gehalt an Oxiran-Sauerstoff		
	Ber.	Gef.	
Verbindung mit Smp. 64 <sup>0</sup>	23,5%	23,4%	
Verbindung mit Smp. 81,5 <sup>0</sup>	23,5%	23,7%	Mittel 23,5%
		23,3%	

#### Oxydation und Veresterung:

Je 1 g der beiden Verbindungen wurden mit 3 g Kaliumpermanganat in 50 cm<sup>3</sup> Wasser auf dem Dampfbad erhitzt. Als nach 1/2 Std. die violette Farbe verschwunden

war, wurden portionenweise weitere 5 g Kaliumpermanganat dazugegeben. Nach 4 Std. trat Entfärbung ein. Die heissen Gemische wurden filtriert und der Rückstand (Braunstein) mit wenig heissem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate wurden 4 mal mit je 100 cm<sup>3</sup> Aether extrahiert und die ätherischen Lösungen wie üblich neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es wurde je 1 g kristallines Produkt erhalten, das nach der Umkristallisation aus Eisessig in weissen Nadelchen (Smp. bei 340<sup>0</sup> (Sublimation)) vorlag.

Je 50 mg des Oxydationsproduktes wurden in 100 cm<sup>3</sup> Aether gelöst und nach der üblichen Methode mit Diazomethan verestert. Es wurde je 60 mg Produkt erhalten. Aus Methanol umkristallisiert wiesen die feinen, wolligen Kristalle von Trimesinsäuretrimethylester einen Smp. von 144<sup>0</sup> auf. Ein Mischschmelzpunkt der beiden Derivate ergab keine Depression.

#### Bestimmung der optischen Drehung:

Die Bestimmung der optischen Drehung erfolgte in einem Quarzrohr von 10 cm Länge. Das Trioxyd wurde dazu in Chloroform gelöst (10 mg/cm<sup>3</sup>).

Beide "Trioxyde":  $[\alpha]_D^{20} = 0^0$

## II. 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther

### 1. 4, 4'-Di-chloracetyl-diphenyläther

In einem Dreihalskolben, versehen mit Vibromischer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 420 g (3,15 Mol) Aluminiumchlorid in 350 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff vorgelegt. Dazu wurden innert 3 Std. unter starkem Durchmischen eine Mischung von 151 g Diphenyläther (0,89 Mol) und 210 g (1,86 Mol) Chloracetylchlorid tropfen gelassen. Nach der Zugabe liess man die dickflüssige Masse noch 3 Std. stehen. Die braune Masse wurde anschliessend auf Eis gegossen, wobei eine heftige Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindung stattfand. Der rohe 4, 4'-Di-chloracetyl-diphenyläther wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 157 g (55%). Smp. 106 - 108<sup>0</sup> (Lit. 102<sup>0</sup> 22), 111<sup>0</sup> 21).

2. 4, 4'-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-diphenyläther

51 g (0,16 Mol) Di-chloracetyl-diphenyläther, 86 g (0,422 Mol) Aluminiumisopropylat und 520 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol wurden während 5 Std. am Rückfluss gekocht. Die leicht trübe Lösung wurde bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Das abgekühlte Gemisch wurde solange mit 3 n Salzsäure versetzt, bis alles anfänglich ausgefallene Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung ging. Die Lösung wurde in Aether aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen und Eindampfen der Aetherlösung blieben 50 g (96%) braunes, hochviskoses Oel zurück. Analyse des rohen Oeles:

$C_{16}H_{16}O_3Cl_2$ (327, 2)	Ber. Cl 21,68%	Gef. Cl 20,08%
-----------------------------------	----------------	----------------

Nach dem Entfärben mit Aktivkohle in alkoholischer Lösung bei Siedehitze lag das Produkt als grünliches, klares Oel vor. Das Oel wurde in wenig Benzol gelöst und 3 Monate stehen gelassen. Dabei kristallisierten 11 g (21,2%) aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther und Isopropyläther/Petroläther schmolzen die weissen Prismen zwischen 96 und 99<sup>o</sup>.

Analyse:

$C_{16}H_{16}O_3Cl_2$ (327, 2)	Ber. C 58,73	H 4,93	Cl 21,67%
	Gef. C 58,70	H 4,75	Cl 21,49%

3. 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther

76 g (0,23 Mol) rohes, öliges Chlorhydrin wurden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Umrühren 160 cm<sup>3</sup> 3,3 n alkoholische Kalilauge gegeben. Nach 1/2 Std. wurde das Gemisch in Aether aufgenommen. Das entstandene Kaliumchlorid wurde abgetrennt und die rotbraune Aetherschicht mit Wasser neutral gewaschen. Die überschüssige Kalilauge wurde durch Titration der Waschwasser bestimmt. Der Umsatz an Alkali betrug 84%. Nach dem Trocknen und Eindampfen der ätherischen Lösung blieben 59 g (100%) Produkt zurück. Durch Umkristallisation aus Methanol bis zur Schmelzpunktkonstanz wurden weisse Plättchen vom Smp. 93,5 - 94<sup>o</sup> erhalten.

Analyse:

$C_{16}H_{14}O_3$ (254, 3)	Ber. C 75,57	H 5,55	O 18,88%
	Gef. C 75,36	H 5,75	O 19,32%

Die Epoxyprobe mit Pyridin war deutlich positiv.



Eine Probe des kristallinen Chlorhydrins wurde in Alkohol gelöst und ebenfalls mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Das entstandene Kaliumchlorid wurde durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht. Weiteres Verdünnen mit Wasser bewirkte das Ausfallen des Epoxydes. Das Produkt wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert, Smp.  $96^{\circ}$ . Ein Mischschmelzpunkt mit aus öligem Chlorhydrin dargestelltem Epoxyd zeigte keine Depression.

### III. 4, 4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl

#### 1. 4, 4'-Di-chloracetyl-diphenyl

##### a) Friedel-Crafts'sche Reaktion von Diphenyl und Chloracetylchlorid

In einem Dreihalskolben, versehen mit Rückflusskühler, Rührer und Tropftrichter, wurden 50 g (0,325 Mol) Diphenyl und 135 g (1,01 Mol) Aluminiumchlorid in 50 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff suspendiert. Unter Rühren wurden zu dieser Lösung 94 g (0,83 Mol) Chloracetylchlorid eingetropft. Nachdem keine Salzsäureentwicklung mehr beobachtet werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch langsam mit 1 Liter  $\frac{1}{2}$  n Salzsäure zersetzt. Dabei entstand ein ockergelber Niederschlag, der nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffes abfiltriert und getrocknet wurde. Die Rohausbeute betrug 101 g (100%), Smp.  $212 - 214^{\circ}$  (Lit:  $226 - 227^{\circ}$  <sup>23</sup>). Durch Sublimation konnten farblose lange Nadeln (Smp.  $219 - 223^{\circ}$ ) erhalten werden.

##### b) Chlorierung von 4, 4'-Diacetyldiphenyl

10 g (42 mMol) Diacetyldiphenyl <sup>24</sup> wurden in 120 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst. In diese Lösung wurde langsam bei  $-5$  bis  $-8^{\circ}$  trockenes Chlor eingeleitet. Nach ca. 20 Min. begannen die ersten Kristalle auszufallen. Nach 1 Std. wurde das Produkt abfiltriert (10,1 g, 78%). Aus Chloroform umkristallisiert wies die Substanz einen Smp. von  $219 - 220^{\circ}$  auf. Aus Xylol entstanden lange Nadeln (Smp.  $220 - 223^{\circ}$ ). Ein Mischschmelzpunkt mit nach a) hergestelltem Produkt wies keine Depression auf.

2. 4,4'-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-diphenyl

15,35 g (50 mMol) rohes Di-chloracetyl-diphenyl (Smp. 212 - 214<sup>o</sup>), 40 g (0,2 Mol) Aluminiumisopropylat und 300 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol wurden während 5 Std. am Rückfluss gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden durch Abstellen des Kühlwassers einige cm<sup>3</sup> überdestillieren gelassen. Im Destillat konnte mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methylorange als Indikator Aceton nachgewiesen werden (Rotfärbung durch freierwende Salzsäure). Dann wurde der grösste Teil des Isopropylalkohols abdestilliert. Der Acetontest war nun negativ. Die Lösung wurde mit 3 n Salzsäure zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 16 g (100%) rotbraunes Oel. Das nach dem Behandeln mit Aktivkohle nun farblose, klare Oel kristallisierte beim Anreiben mit Aether. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Benzol wiesen die Kristalle einen Smp. von 125 - 126<sup>o</sup> auf.

Analyse:

$C_{16}H_{16}O_2Cl_2$ (311,2)	Ber. C 61,75 Gef. C 61,90	H 5,18 H 5,42	O 10,28% O 10,24%
----------------------------------	------------------------------	------------------	----------------------

3. 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl

3,1 g (0,01 Mol) 4,4'-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-diphenyl wurden in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 20 cm<sup>3</sup> 2,2 n alkoholischer Kalilauge versetzt. Es entstand sofort ein weisser Brei von Kaliumchlorid, der durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht wurde. Dabei fiel das Epoxyd aus, welches abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde (2,2 g (93%); Smp. 159 - 160<sup>o</sup>). Die umgesetzte Kalilauge entsprach 97% der Theorie. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden 1,3 g weisse Plättchen (Smp. 161 - 162<sup>o</sup>) erhalten. Die Verbindung durfte aber erst einige Grade unterhalb der Schmelztemperatur in den Schmelzpunktsapparat eingeführt werden, da sie sonst bis 230<sup>o</sup> (Gelbfärbung) nicht mehr schmilzt.

Analyse:

$C_{16}H_{14}O_2$ (238,3)	Ber. C 80,64 Gef. C 80,52	H 5,92% H 6,07%
------------------------------	------------------------------	--------------------

Nach der Sublimation am Hochvakuum betrug der Smp. 164<sup>o</sup>. Die Probe auf Epoxyde mit Pyridin war deutlich positiv.

IV. 1, 5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin

1. 1,5-Di-chloracetyl-naphthalin

In einem Dreihalskolben mit Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer wurden zu 150 g (1,33 Mol) Chloracetylchlorid unter Kühlung im Eisbad 250 g (1,87 Mol) Aluminiumchlorid eingetragen. Das Gemisch wurde noch 1/4 Std. bei Zimmertemperatur gerührt und dann auf dem Wasserbad auf 50° erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden innert 2 Std. 64 g (0,5 Mol) Naphthalin eingetragen. Nach jeder Zugabe von Naphthalin war eine heftige Salzsäureentwicklung zu beobachten. Der Reaktionsbrei wurde dabei immer dunkler und zäher. Die Temperatur wurde langsam auf 65° erhöht und das Gemisch bei dieser Temperatur weitere 6 Std. gerührt. Nach dem Abkühlen und Zersetzen mit Eis entstanden schwarze Klumpen, die abfiltriert und mit verd. Salzsäure gewaschen wurden. Das Produkt wurde in heissem Eisessig gelöst, mit Aktivkohle aufgeköcht und heiss filtriert. Nach dem Abkühlen kristallisierte ein noch dunkelbraun gefärbtes Produkt aus. Nach einer analogen Behandlung mit Aceton als Lösungsmittel war die Substanz nur noch schwach gelblich: 41 g (29,2%) Smp. 142 - 144°<sup>25)</sup>). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton wies die Verbindung einen Smp. von 144 - 145,5° auf.

Analyse:

$C_{14}H_{10}O_2Cl_2$	Ber.	C 59,81	H 3,59	O 11,38%
(281,1)	Gef.	C 59,87	H 3,64	O 11,63%

Dehalogenierung:

2,8 g Di-chloracetyl-naphthalin (0,01 Mol) wurden in 500 cm<sup>3</sup> Alkohol erwärmt. Die Substanz löste sich nur zum Teil. Das Gemisch wurde anschliessend mit 30 g Eisenpulver und langsam mit 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt. Dabei entstand eine starke Wasserstoffentwicklung. Die anfänglich noch nicht gelöste Substanz löste sich während der Reaktion. Das Gemisch wurde noch 1 Std. lang auf dem Wasserbad gekocht, anschliessend filtriert, mit Aktivkohle behandelt und wieder filtriert. Das Filtrat wurde am Vakuum eingengt und mit Wasser verdünnt. Es schieden sich dabei glänzende Plättchen aus, die mit Aktivkohle entfärbt werden konnten: 0,5 g Smp. 110 - 125°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wiesen die weissen Plättchen einen Smp. von 131,5 - 132° auf. (Smp. von 1,5-Diacetylnaphthalin: 132,5°<sup>26)</sup>). Die Beilsteinprobe auf Halogen war negativ. Der Mischschmelzpunkt mit nach Lock<sup>26)</sup> dargestelltem 1,5-Diacetylnaphthalin wies keine Depression auf.

### 2. 1,5-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-naphthalin

Die Reduktion von 10,8 g (0,038 Mol) 1,5-Di-chloracetyl-naphthalin (Smp. 142 - 144<sup>o</sup>) mit 40 g (0,2 Mol) Aluminiumisopropylat und 300 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol erfolgte analog wie unter III,2 beschrieben. Das Produkt lag als viskoses gelbes Oel (11 g, 100%) vor, das nach dem Anreiben mit Aether kristallisierte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Behandeln mit Aktivkohle wiesen die weissen Nadeln einen Smp. von 164,5 - 165,5<sup>o</sup> auf.

Analyse:

$C_{14}H_{14}O_2Cl_2$	Ber.	C 58,96	H 4,95	O 11,22%
(285,2)	Gef.	C 58,98	H 5,13	O 11,40%

### 3. 1,5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin

Die Salzsäureabspaltung aus 1,5-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-naphthalin erfolgte wie unter III,3 beschrieben. Aus Alkohol umkristallisiert wiesen die weissen Plättchen einen Smp. von 74,5 - 75<sup>o</sup> auf (84%).

Analyse:

$C_{14}H_{12}O_2$	Ber.	C 79,22	H 5,70%
(212,2)	Gef.	C 79,10	H 5,84%

Die Pyridinprobe auf Epoxyde war stark positiv.

## V. 3,8- und 3,10-Di-(epoxyäthyl)-pyren

### 1. 3,8- und 3,10-Di-chloracetyl-pyren

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter, wurden 202 g (1 Mol) technisches Pyren (Smp. 120 - 140<sup>o</sup>) in 2 l Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu der Lösung wurden 400 g (3,0 Mol) Aluminiumchlorid gefügt und das Gemisch auf 0<sup>o</sup> gekühlt. Bei 0 - 5<sup>o</sup> wurden langsam 250 g (2,22 Mol) Chloracetylchlorid zutropfen gelassen. Anschliessend wurde noch 3 Std. bei 0<sup>o</sup> und weitere 12 Std. bei Zimmertemperatur gerührt (starke Salzsäureentwicklung). Das tief braun-violette Gemisch wurde mit Eiswasser zersetzt. Zur Trennung der Isomere wurde das braune Rohketon 4 mal mit 2 l Eisessig 1 Std. lang ausgekocht und jedesmal durch eine Dampfnutsche

heiss filtriert. Der Rückstand wurde 7 mal aus Nitrobenzol umkristallisiert und 1 mal im gleichen Lösungsmittel mit Aktivkohle behandelt. Es wurden dabei lange dunkelbraune Nadeln, 3,8-Di-chloracetyl-pyren, (34,5 g, 9,7%) vom Smp. von 282 - 291<sup>o</sup> erhalten (Lit. Smp. 288<sup>o</sup>, Ausbeute: 25%<sup>27</sup>).

Das aus den abgekühlten Filtraten der Eisessig-Extraktionen ausgefallene rohe 3,10-Isomere wurde 7 mal aus Chlorbenzol, davon 1 mal mit Aktivkohle, und 2 mal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es wurden 26 g gelbe Nadeln (7,3%) von 3,10-Di-chloracetyl-pyren erhalten (Smp. 198<sup>o</sup>) (Lit. 202<sup>o</sup>, 25%<sup>27</sup>).

## 2. 3,8- und 3,10-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-pyren

5 g (0,014 Mol) 3,10-Di-chloracetyl-pyren wurden in 150 cm<sup>3</sup> kochendem Dioxan gelöst. Es entstand eine klare hellgelbe Lösung. Dazu wurde langsam eine heisse Lösung von 20 g (0,098 Mol) Aluminiumisopropylat in 150 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol gegeben. Das leicht trübe Gemisch wurde 5 Std. am Rückfluss gekocht. Um das entstehende Aceton zu entfernen, wurden von Zeit zu Zeit einige cm<sup>3</sup> Lösungsmittel abdestilliert. Dann wurde der grösste Teil des Isopropylalkohols und des Dioxans abgedampft. Im abgekühlten Rückstand zersetzte man das Aluminiumisopropylat mit 150 cm<sup>3</sup> 3 n Salzsäure und etwas Eis. Das Gemisch wurde anschliessend in Aether aufgenommen, mit wenig Wasser neutral gewaschen und eingedampft. Das leicht bräunliche Rohprodukt (5g, ca. 100%) wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und mit Aktivkohle entfärbt. Die weissen Kristalle, 3,10-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-pyren, (1,70 g, 34%) schmolzen bei 175<sup>o</sup> unter Zersetzung (Bildung von Blasen).

Analyse:

$C_{20}H_{16}O_2Cl_2$	Ber.	C 66,86	H 4,49	Cl 19,74%
(359,2)	Gef.	C 66,62	H 4,78	Cl 19,79%

Aehnlich erfolgte die Reduktion von 3,8-Di-chloracetyl-pyren. Da aber das 3,8-Derivat bedeutend schwerer löslich ist als das 3,10-Derivat, wurde mit mehr Lösungsmittel gearbeitet. 9 g (0,0254 Mol) 3,8-Di-chloracetyl-pyren wurden mit 400 cm<sup>3</sup> Dioxan gekocht. Das Pyren-Derivat löste sich aber nicht vollständig. Dann wurde langsam eine Lösung von 30 g (0,147 Mol) Aluminiumisopropylat in 300 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol zugegeben und das Gemisch 5 Std. am Rückfluss gekocht. Gelegentlich wurde etwas Lösungsmittel abdestilliert. Die anfänglich nicht gelöste Substanz löste sich während der Reaktion. Die Farbe des braunen Gemisches hellte sich merklich auf. Nach dem Zersetzen des eingeeengten Reaktionsgemisches mit 225 cm<sup>3</sup> 3 n Salzsäure, wurde es in Aether aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Aus

der ätherischen Lösung fiel eine braungelbe Substanz aus (4 g), die abfiltriert wurde. Nach dem Eindampfen des Filtrates blieben 6 g, 66%, eines hellbraunen Produktes zurück, das aus Essigester umkristallisiert und mit Aktivkohle entfärbt wurde: 2,75 g (30%) weisse Kristalle (Smp. bei 180° unter Zersetzung).

Analyse:

$C_{20}H_{16}O_2Cl_2$ (359,2)	Ber.	C 66,86	H 4,49	Cl 19,74%
	Gef.	C 67,03	H 4,42	Cl 19,94%

Ein Mischschmelzpunkt mit dem 3,10-Reduktionsprodukt ergab eine deutliche Depression (162 - 163°).

Die zuerst aus der ätherischen Lösung ausgefallene Substanz ist in Essigester schwer löslich. Aus Dioxan umkristallisiert betrug der Smp. 202°. Auch nach dem Behandeln mit Aktivkohle behielten die Nadeln ihre gelbliche Farbe. Mischschmelzpunkte mit dem Edukt als auch mit obigem Produkt zeigten deutliche Depressionen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine Verbindung, bei der nur eine der beiden Chloracetylgruppen reduziert ist.

### 3. 3,8- und 3,10-Di-(epoxyäthyl)-pyren

1,1 g (3,07 mMol) 3,8-Di( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-pyren wurden in ca. 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 12 cm<sup>3</sup> 1,015 n alkoholischer Kalilauge (100% Ueberschuss) versetzt. Zuerst trat eine gelbe Farbe auf, dann entstand ein voluminöser Niederschlag von Kaliumchlorid, der durch Verdünnen mit Wasser gelöst wurde. Das nun ausgefallene Epoxyd wurde abfiltriert, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und getrocknet (0,81 g 93%). Im Filtrat wurde die überschüssige Kalilauge titriert. Der Verbrauch an Alkali betrug 100%. Das Epoxyd wurde aus Methylenchlorid/Alkohol umkristallisiert. Es entstanden weisse Plättchen vom Smp. bei 193° (Zersetzung).

Analyse:

$C_{20}H_{14}O_2$ (286,3)	Ber.	C 83,90	H 4,93%
	Gef.	C 83,80	H 4,86%

Die Salzsäureabspaltung aus 3,10-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chloräthyl)-pyren erfolgte wie oben beschrieben. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 100%. Der Umsatz an Alkali entsprach der Theorie. Aus Methylenchlorid/Alkohol umkristallisiert entstanden lange weisse Stäbchen (Smp. bei 178°, Zersetzung).

Analyse:

$C_{20}H_{14}O_2$ (286,3)	Ber.	C 83,90	H 4,93%
	Gef.	C 83,62	H 4,73%

Beide Diepoxyde nehmen beim Aufbewahren langsam eine gelbe Farbe an. Sie zersetzen sich bei der Schmelzpunktsbestimmung. Die Substanzen wurden deshalb erst einige Grade unter der Schmelztemperatur in den Schmelzpunktsapparat eingeführt. Bei beiden Verbindungen war die Pyridinprobe deutlich positiv.

## VI. Versuch zur Darstellung aromatischer Polyepoxyde durch direkte Epoxydierung der Vinylverbindungen

### 1. Darstellung von 4,4'-Divinyl-diphenyläther

#### a) 4,4'-Di-( $\alpha$ -hydroxyäthyl)-diphenyläther:

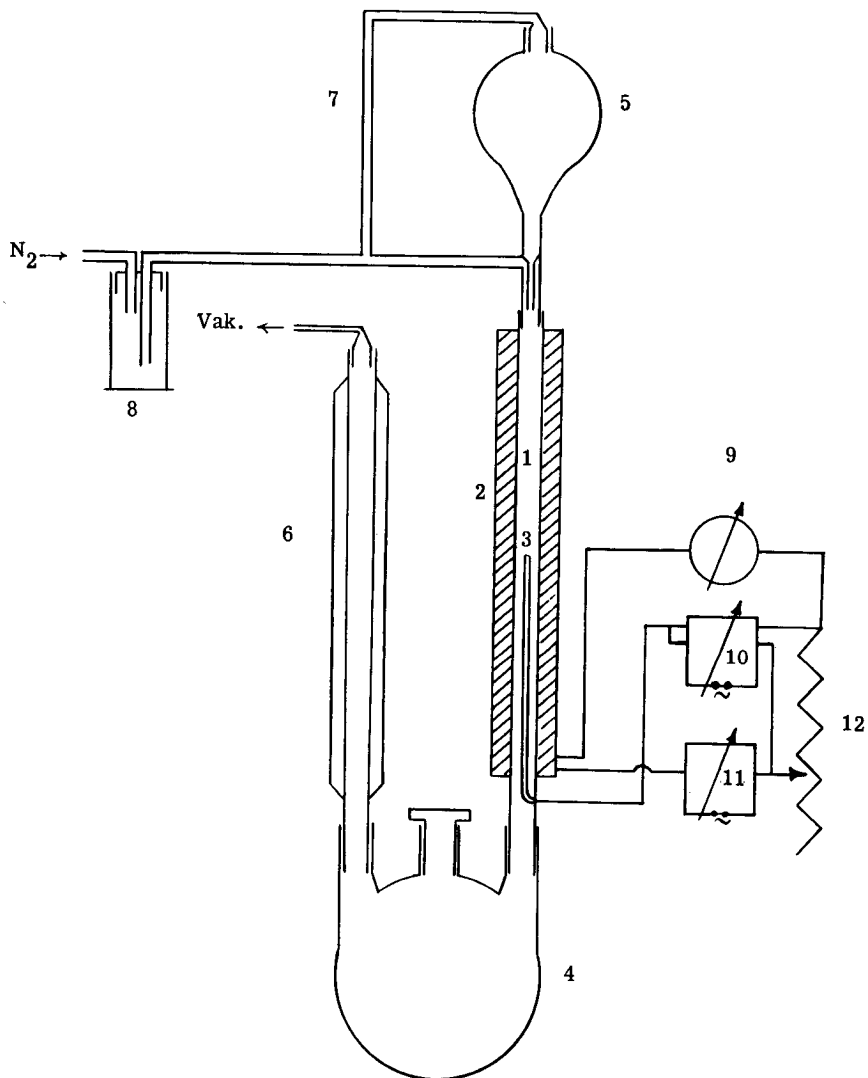
100 g (0,4 Mol) 4,4'-Diacetyldiphenyläther (Smp.  $100^{\circ}$ , nach Dilthey<sup>34</sup>) dargestellt, 1 l absoluter Alkohol und ca. 20 g Raney-Nickel wurden in einen zweilitrigen Autoklaven mit Magnetrührer gegeben. Darauf wurden 90 at. Wasserstoff aufgepresst. Den Autoklaven erhitzte man innert 4 Std. auf  $70^{\circ}$ . Bei  $65 - 70^{\circ}$  setzte die Hydrierung ein. Der Autoklav wurde noch  $1\frac{1}{2}$  Std. bei  $70^{\circ}$  gehalten und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Wasserstoffaufnahme entsprach ungefähr der Theorie. Nach dem Abfiltrieren des Raney-Nickels wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand in  $300 \text{ cm}^3$  Benzol heiss gelöst. Beim Abkühlen entstand eine weisse Kristallmasse: 95 g (93%), Smp.  $85 - 87^{\circ}$ . Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigte eine deutliche Depression. Umkristallisiert aus Benzol und aus Isopropyläther wiesen die weissen Kristalle den konstanten Schmelzpunkt von  $91^{\circ}$  auf.

Analyse:

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Ber. C 74,39	H 7,02%
(258,3)	Gef. C 74,47	H 6,79%

#### b) 4,4'-Divinyldiphenyläther: Apparatursiehe Fig. 8.

Als Reaktionsofen für die katalytische Wasserabspaltung diente ein Pyrex-Katalysatorrohr (65 cm lang, 2,5 cm Durchmesser), welches von einem elektrischen Heizmantel umgeben war. Ein Thermolement regulierte mittels Kontaktmillivoltmeter die Ofentemperatur. Das Rohr war im mittleren Teil auf eine Länge von 25 cm mit aktivem Aluminiumoxyd der Korngrösse 7 - 8 mm gefüllt. Das restliche Volumen war mit Glaskugeln ausgefüllt. Das untere Ende des Ofens führte in einen Dreihalskolben, der durch einen Rückflusskühler mit dem Wasserstrahlvakuum verbunden war. Am oberen Ende



- |                   |                     |
|-------------------|---------------------|
| 1 Katalysenrohr   | 7 Druckausgleich    |
| 2 elektr. Ofen    | 8 Gaswaschflasche   |
| 3 Thermoelement   | 9 Ampèremeter       |
| 4 Dreihalskolben  | 10 Kontakt-mV-Meter |
| 5 Tropftrichter   | 11 Transformator    |
| 6 Rückflusskühler | 12 Widerstand       |

Fig. 8 Apparatur zur katalyt. Dehydratation (schematisch)



des Katalysenrohres befand sich ein Tropftrichter. Als Zwischenstück wurde ein T-Rohr verwendet, das einerseits als Druckausgleich zum Tropftrichter, andererseits zu einer Stahlflasche mit reinem Stickstoff führte. Das zu dehydratisierende Carbinol wurde als Rohprodukt (viskoses Oel), verdünnt mit etwas Alkohol verwendet. 43 g (0,167 Mol) 4,4'-Di-( $\alpha$ -hydroxyäthyl)-diphenyläther mit 0,4 g Hydrochinon wurden innert 2 Std. in das Katalysenrohr tropfen gelassen. Die Temperatur betrug  $310^{\circ}$  und der Druck 30 mm Hg. Die Apparatur wurde vor und während der Reaktion mit einem schwachen Stickstoffstrom gespült. Am Ende der Reaktion lag im Dreihalskolben eine Flüssigkeit vor, die z. T. auskristallisierte. Die gelbliche feste Substanz (20,7 g, 56%) schmolz bei  $65^{\circ}$ . Nach mehrmaligem Umkristallisieren betrug der konstante Smp.  $88,5 - 89^{\circ}$ .

Analyse:

$C_{16}H_{14}O$	Ber. C 86,45	H 6,35%
(222,3)	Gef. C 85,95	H 6,78%

Die Verbindung entfärbte sofort eine Lösung von Brom in Methylenchlorid.

Leider polymerisierte jeweils ein grosser Teil der Substanz im Reaktionsofen.

## 2. Versuch zur Epoxydierung von 4,4'-Divinyldiphenyläther

Zu einer Lösung von 1,8 g (8 mMol) 4,4'-Divinyldiphenyläther in  $20 \text{ cm}^3$  Methylenchlorid wurden nach Zusatz von 5 g wasserfreiem Natriumacetat  $3,5 \text{ cm}^3$  43%-ige Peressigsäure langsam tropfen gelassen. Ein Magnetrührer sorgte für eine gute Durchmischung. Die Temperatur wurde durch gelegentliches Kühlen zwischen  $24$  und  $27^{\circ}$  gehalten. Die Mischung wurde dann kurz auf  $30^{\circ}$  erwärmt und anschliessend 3 Std. bei Zimmertemperatur gelassen, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt schmolz unscharf bei  $70^{\circ}$ . Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden Kristalle erhalten, die bei  $88^{\circ}$  schmolzen. Ein Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestelltem 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther (Smp.  $93,5^{\circ}$ ) ergab keine Depression.

## VII. Reaktionen der Polyepoxyde

### 1. Umsetzungen mit Dimethylamin

#### a) 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol:

1,9 g (9,32 mMol) 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol (Smp.  $64^{\circ}$ ) wurden in  $40 \text{ cm}^3$  Benzol gelöst und mit 4 g (89 mMol) Dimethylamin 17 Std. lang im Bombenrohr auf  $108^{\circ}$  erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Dimethylamins wurden 3,2 g Oel (100%) erhalten, das beim Anreiben mit Aether kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther und Cyclohexan betrug der Schmelzpunkt der feinen pinselförmigen Kristalle  $118^{\circ}$ .

Analyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_3$ (339,5)	Ber. C 63,68 Gef. C 63,54	H 9,80 H 10,25	N 12,39% N 12,37%
---	------------------------------	-------------------	----------------------

#### b) 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl:

4,0 g (0,017 Mol) 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl wurden in  $35 \text{ cm}^3$  Dioxan gelöst, mit einem Tropfen Wasser (als Katalysator) und mit 7 g Dimethylamin (0,155 Mol) versetzt. Die Lösung wurde 15 Std. lang im Bombenrohr auf  $108^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 5,21 g öliges Rohprodukt (94,6%), das der Chromatographie an Aluminiumoxyd unterworfen wurde. Die Fraktionen mit Essigester/Alkohol 9 : 1 (1,55 g) wurden aus Cyclohexan und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die langen weissen Stäbchen schmolzen bei  $108 - 109^{\circ}$ .

Analyse:

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$ (328,4)	Ber. C 73,13 Gef. C 72,92	H 8,59 H 8,83	N 8,53% N 8,17%
---	------------------------------	------------------	--------------------

### 2. Katalytische Hydrierung von 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl

4,76 g (0,02 Mol) 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl wurden in  $250 \text{ cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst, mit ca. 5 g Raney-Nickel versetzt und in einem Hydrierkolben auf der Schüttelmaschine mit Wasserstoff hydriert. Nach 3 Std. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Es wurden  $1250 \text{ cm}^3$  Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der kristalline gelbe Rückstand

(4,5 g) schmolz zwischen 130 und 140°. Er wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Produkt wurde mit Methylenchlorid aufgezogen.

Mit Methylenchlorid als Eluierungsmittel wurden 0,6 g einer Substanz vom Smp. 83 - 84° erhalten. Nach Sublimation am Hochvakuum und Umkristallisation aus Alkohol/Wasser wiesen die weissen Blätter einen Smp. von 84° auf. Der Siedepunkt lag bei 315°.

Analyse:

$C_{16}H_{18}$	Ber. C 91,37	H 8,63%
(210,3)	Gef. C 91,09	H 8,65%

Ein Mischschmelzpunkt mit nach Schreiner<sup>39)</sup> aus p-Jodäthylbenzol dargestelltem 4,4'-Diäthylidiphenyl (Smp. 82°, Lit. 80°) ergab keine Depression.

Ebenfalls mit Methylenchlorid als Eluierungsmittel wurden 2 g einer Substanz, die bei 128° schmolz, erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolzen die weissen Blätter bei 129 - 130°.

Analyse:

$C_{16}H_{18}O$	Ber. C 84,91	H 8,02%
(226,3)	Gef. C 84,88	H 8,19%

Mit Alkohol als Eluierungsmittel wurde ferner 1,5 g einer Substanz mit dem Smp. bei 180° erhalten. Aus Alkohol umkristallisiert entstanden weisse Blätter mit dem Smp. von 186 - 187°. (Lit. 186,5°<sup>40)</sup>).

Analyse:

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber. C 79,31	H 7,49%
(242,3)	Gef. C 79,27	H 7,60%

\*\*\*\*\*

Die in dieser Arbeit enthaltenen Analysen wurden im Mikrolaboratorium der Abteilung für organisch-technische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt, dessen Leiter, Herrn U. W y s s, ich an dieser Stelle für seine zuverlässige Arbeit danken möchte.

## Zusammenfassung

1. Das früher schon gefundene 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol wurde auf abgeändertem Wege nochmals hergestellt, wobei neben der bereits beschriebenen Verbindung vom Smp. von 64<sup>0</sup> ein höher schmelzendes Isomeres (Smp. 81<sup>0</sup>) erhalten wurde. Es konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um die beiden möglichen Racemate der optischen Isomeren handelt.

Das Chlorhydrin, das zum höherschmelzenden Epoxyd führt, wurde in kristalliner Form erhalten.

2. Als weitere Beispiele aromatischer Diepoxyde wurden 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther, 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl, 1,5-Di-(epoxyäthyl)-naphthalin, 3,8- und 3,10-Di-(epoxyäthyl)-pyren rein dargestellt. Die Synthese erfolgte über die entsprechenden Chlorhydrine, die durch Reduktion der entsprechenden  $\alpha$ -Chlorketone erhalten wurden.

3. Es wurde versucht aromatische Diepoxyde auch durch direkte Epoxydierung der Divinylverbindungen darzustellen.

4. 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol und 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl wurden mit Dimethylamin zum 1,3,5-Tri-(hydroxy-dimethylamino-äthyl)-benzol bzw. 4,4'-Di-(hydroxy-dimethylamino-äthyl)-diphenyl umgesetzt.

5. 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl wurde katalytisch hydriert. Dabei wurden als Reaktionsprodukte 4,4'-Di-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-diphenyl, 4-Aethyl-4'-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-diphenyl und 4,4'-Diäthyl-diphenyl erhalten.

## Lebenslauf

Ich wurde am 26. Juli 1931 in Bern geboren, wo ich die Primarschule, das Progymnasium und die Realabteilung des Städtischen Gymnasiums besuchte. Im Herbst 1950 bestand ich die Maturitätsprüfung Typus C. Im gleichen Jahr immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nach einigen Studienunterbrüchen, bedingt durch Militärdienst, erwarb ich im Sommer 1956 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hopff die vorliegende Promotionsarbeit. Seit Herbst 1956 bin ich auch als Praktikumsassistent am Institut für organisch-technische Chemie tätig.

Zürich, im Mai 1959

Heinz Walter Keller