

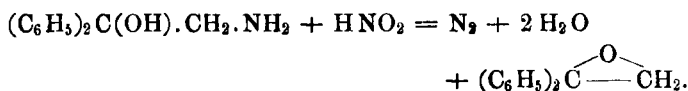
320. C. Paal und Erich Weidenkaff:

Ueber *asymm.* Diphenyl-äthylenoxyd und Diphenyl-äthylenglykol.

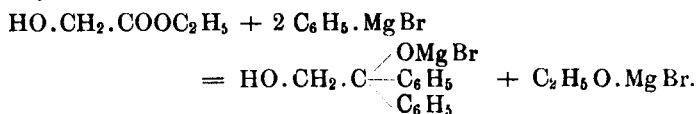
[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Mai 1906.)

In einer im Heft No. 7 der Berichte d. J. erschienenen Mittheilung »über *asymm.* Diphenyläthylenoxyd« berichtete A. Klages¹⁾ über die Darstellung dieser Substanz aus *asymm.* Diphenylchlorhydrin mittels Natriumalkoholat. Durch Einwirkung von Diäthylamin auf das Chlorhydrin erhielt Klages das von uns aus Diäthylaminoessigester und Phenylmagnesiumbromid dargestellte und vor kurzem beschriebene Diäthylaminomethyl-diphenyl-carbinol²⁾. Auch das *asymm.* Diphenyl-äthylenoxyd haben wir schon vor längerer Zeit aus dem Aminomethyl-diphenyl-carbinol³⁾ durch Behandlung mit salpetriger Säure gewonnen. Wir suchten auf diesem Wege zum *asymm.* Diphenyl-äthylenglykol zu gelangen, jedoch entstand hierbei anstatt des erwarteten Glykols das Oxyd:



In sehr glatter Weise erhielten wir dagegen das gesuchte Glykol aus Glykolsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid:

1.1-Diphenyl-äthylenoxyd, $(C_6H_5)_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH_2 \end{array}$.

1 Theil salzsaures Aminomethyldiphenylcarbinol (1.1-Diphenyloxäthylamin, loc. cit.) wurde in 15 Theilen Wasser gelöst, 0.3 Theile Natriumnitrit zugegeben und unter tropfenweisem Zusatz verdünnter Essigsäure 15 Minuten rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten schüttelt man mehrmals mit Aether aus. Die alkalisch gemachte, wässrige Mutterlauge gab an Aether nichts mehr ab.

Die getrocknete, ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine blättrige, mit wenig Oel und harzigen Producten verunreinigte Krystallmasse. Zur Reinigung wurde sie mit Petroläther ausgekocht, wobei das Harz ungelöst blieb. Beim langsamen Verdunsten des Petroläthers schied sich das Diphenyl-äthylen-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1753 [1906].²⁾ Diese Berichte 39, 810 [1906].³⁾ Diese Berichte 38, 1686 [1905].

oxyd in grossen, wohlausgebildeten, wasserklaren Tafeln ab, die von wenig anhängendem Oel durch Waschen mit kaltem Petroläther befreit wurden. Die Krystalle schmolzen bei $53-55^{\circ}$, nach nochmaligem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt bei $54-55^{\circ}$. Die Substanz destillirt in kleinen Mengen unzersetzt über 300° . Das Destillat, aus Petroläther krystallisirt, schmolz wieder bei $54-55^{\circ}$. Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem Wasser und kaltem Petroläther, leicht in siedendem Petroläther und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln löslich.

0.1678 g Sbst.: 0.5268 g CO_2 , 0.0918 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.62, » 6.12.

1.1-Diphenyl-äthylenglykol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

Zu einer aus 53 g Brombenzol, 8.1 g Magnesium und 60 g Aether bereiteten Phenylmagnesiumbromidlösung wurden unter Eiskühlung 10 g Glykolsäureester, in der gleichen Menge Aether gelöst, portionsweise zugegeben. (1 Mol. Glykolsäureester : $3\frac{1}{2}$ Mol. Phenylmagnesiumbromid.) Nach beendigung, ziemlich heftiger Reaction wurde die Mischung noch 1 Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erhitzt. Beim Erkalten theilte sich die Flüssigkeit in 2 Schichten.

Der Kolbeninhalt wurde durch Eis und verdünnte Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung abgehoben, die saure, wässrige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und von den vereinigten, getrockneten, ätherischen Lösungen das Lösungsmittel abdestillirt. Der Destillationsrückstand bildete ein nach Diphenyl riechendes, rasch krystallinisch erstarrendes Oel, das längere Zeit im Wasserdampfstrom destillirt wurde, wodurch man eine Trennung des flüchtigen Kohlenwasserstoffs von dem mit Wasserdämpfen nur äusserst schwer flüchtigen Glykol erzielte. Im Destillat fanden sich 3.8 g Diphenyl.

Der Destillationsrückstand enthielt ein gelbes Oel, das rasch krystallinisch erstarrte. Aus der wässrigen Lösung schieden sich schöne, weisse Nadeln ab. Beide Substanzen stellen das gesuchte Glykol dar. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 9 g.

Zur Reinigung wurde die Substanz aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt und so in schönen, langen, weissen Nadeln vom Schmp. 121° erhalten, die sich sehr schwer in kaltem, mässig in siedendem Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren.

0.1403 g Sbst.: 0.4016 g CO_2 , 0.0856 g H_2O . — 0.140 g Sbst.: 0.404 g CO_2 , 0.0845 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 78.50, H 6.55.

Gef. » 78.67, 78.70, » 6.82, 6.75.