

140. Heinrich Hopff und Klaus Koulen: Über die Synthese von β -Aryl-äthanolen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Äthylenoxyd*)

[Aus dem Zwischenprodukten- und Kunststoff-Laboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein]

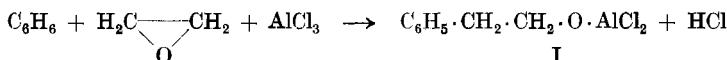
(Eingegangen am 21. März 1952)

Es wird die Synthese von β -Aryl-äthanolen durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels wasserfreien Aluminiumchlorids beschrieben. Am Beispiel des Diphenyls wird gezeigt, daß nach dieser Methode in mehrkernige Kohlenwasserstoffe zwei β -Oxy-äethyl-Gruppen eingeführt werden können.

Für die Herstellung von β -Aryl-äthanolen, insbesondere des für die Riechstoffindustrie wichtigen β -Phenyl-äethylalkohols, gab es bisher noch kein technisch einfaches Verfahren. Die direkte Synthese des β -Phenyl-äethylalkohols durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde zwar schon 1925 von A. Schaarschmidt, L. Hermann und B. Szemzö versucht¹⁾. Dabei wurde aber nur eine Ausbeute von 1% β -Phenyl-äethylalkohol erhalten; das Hauptprodukt war Diphenyläthan.

Die gewählten Versuchsbedingungen waren für die Bildung von β -Phenyl-äethylalkohol äußerst ungünstig: Äquivalente Mengen von Benzol und Aluminiumchlorid wurden gemischt und die doppelte Menge Äthylenoxyd in Dampfform, mit trockenem Chlorwasserstoff vermischt, unter Röhren in die Mischung eingeleitet. Die Temperatur stieg dabei rasch auf 60° und wurde dann durch Kühlung bei 10° gehalten. Während des Einleitens wurde etwas Petroläther als Lösungsmittel hinzugegeben.

Zwischen den Reaktionspartnern spielen sich folgende Reaktionen ab:



Der gebildete Chlorwasserstoff reagiert mit einem Teil des Äthylenoxyds unter Bildung von Äthylchlorhydrin. Bei Temperaturen über 20° reagiert I mit dem überschüssigen Benzol zu 1,2-Diphenyl-äthan. Äthylchlorhydrin bildet seinerseits mit Benzol keine Spur von β -Phenyl-äethylalkohol. Die Ausbeute an diesem Produkt ist daher von der Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffes abhängig.

Wir fanden, daß β -Phenyl-äethylalkohol aus Äthylenoxyd und Benzol mit guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man die Reaktionstemperatur zwischen 5 und 6° hält und während der Reaktion den gebildeten Chlorwasserstoff fortlaufend entfernt. Nach Versuchen von W. Großkinsky kann dies am besten durch Einleiten von Stickstoff erfolgen. Auf diese Weise lassen sich Ausbeuten über 70% erzielen.

Ähnlich wie Benzol können die Benzolhomologen, wie Toluol, die Xyole, das Äthylbenzol, die Diäthylbenzole, die Phenoläther Anisol und Phenetol, und polycyclische Kohlenwasserstoffe, wie Diphenyl, Naphthalin usw., mit Äthylenoxyd unter Bildung der entsprechenden Aryl-äthane umgesetzt werden. Dabei entstehen Isomerengemische; Nitrobenzol gibt keine Anlagerung.

*) Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ B. 58, 1914 [1925].

Aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe reagieren unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen ebenfalls mit Äthylenoxyd, doch sind die erzielten Ausbeuten unbefriedigend.

Die vorstehend erwähnte Reaktion wurde in dem Dtsch. Reichs-Pat. 594968 vom 24. 5. 1930 beschrieben²⁾ und später von J. Colonge und P. Rochas³⁾ weiter bearbeitet. Amerikanische Autoren⁴⁾ haben sie auf aliphatische und aromatische Chlorkohlenwasserstoffe übertragen. Aus Äthylchlorid und Äthylenoxyd wurde 4-Chlor-butanol, aus Chlorbenzol und Äthylenoxyd β -[o-Chlor-phenyl]-äthylalkohol erhalten.

Nach Harold S. Davis⁵⁾ lässt sich die Reaktion auch mit mehrkernigen festen Kohlenwasserstoffen, wie Phenanthren und Anthracen mit guter Ausbeute durchführen. Nach Versuchen von K. Koulen⁶⁾ lassen sich in mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe auch 2 Oxäthyl-Gruppen einführen. Die Reaktion wurde am Beispiel des Diphenyls näher studiert. Dabei entsteht ein Gemisch von Mono-[β -oxy-äthyl]-diphenylen in einer Ausbeute von 40 % neben isomeren Bis-[β -oxy-äthyl]-diphenylen mit 5 % Ausbeute. Durch wiederholte fraktionierte Destillation und nachfolgende Behandlung mit organischen Lösungsmitteln lässt sich aus dem Reaktionsprodukt das bisher unbekannte 4,4'-Bis-[β -oxy-äthyl]-diphenyl vom Schmp. 186.5° isolieren. Seine Konstitution wurde durch Oxydation zu der bekannten Diphenyl-dicarbonsäure (4,4') bewiesen.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden in Glaskolben mit Rührwerk und Rückflußkühler unter Kühlung mit Eis durchgeführt. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe wurden jeweils mit der angegebenen Menge wasserfreiem Aluminiumchlorid in feingepulvertem Zustand versetzt und unter Rühren und Kühlen das mit trockenem Stickstoff verdünnte Äthylenoxyd eingeleitet.

Feste Kohlenwasserstoffe wie Diphenyl oder Naphthalin wurden in der 4fachen Gewichtsmenge Methylchlorid oder Tetrachloräthan gelöst und dann in der gleichen Weise mit Aluminiumchlorid und Äthylenoxyd umgesetzt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgte auf die übliche Weise: Zersetzen des Kolbeninhalts mit Eis, Zugabe von konz. Salzsäure, Abtrennen der Kohlenwasserstoff-Schicht und anschließende Fraktionierung. Bei den hochsiedenden β -Aryl-äthanolen aus festen Kohlenwasserstoffen wurde das Reaktionsprodukt nach dem Zersetzen mit Eis ausgeäthert und das Produkt nach Verdampfen des Äthers der fraktionierten Destillation unterworfen.

β -Phenyl-äthylalkohol: 1.4 l Benzol werden mit 400 g wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 6° mit 133 g Äthylenoxyd in der Weise umgesetzt, daß je Stde. 7–8 g Äthylenoxyd verbraucht werden. Ausb. an β -Phenyl-äthylalkohol 220 g vom Sdp.₇₄₃ 221–222°. Farblose Flüssigkeit von schwachem Rosengeruch; d_{15}^{25} 1.0235.

$C_8H_{10}O$ (122.1) Ber. C 78.70 H 8.20 O 13.1 Gef. C 78.80 H 8.15 O 13.0
Schmp. des Phenylurethans 80°.

β -Tolyl-äthylalkohol (Gemisch aus o-, m- und p-Isomeren): 3200 g Toluol bei –5° mit 700 g Aluminiumchlorid und 230 g Äthylenoxyd umgesetzt ergab folgende Fraktionen:

85–130°/30 Torr	20 g	135–180°/13 Torr	28.5 g
130–135°/18 Torr	425 g	Rückstand	53 g

Ausb. 60% d.Th. (ber. auf Äthylenoxyd).

$C_9H_{12}O$ (136.1) Ber. C 79.37 H 8.88 O 11.75 Gef. C 79.80 H 8.91 O 11.20

²⁾ Frdl. Teerfarb.-Fabrikat., Bd. 20, 182. ³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 228, 403 [1946].

⁴⁾ Amer. Pat. 2013710 (C. 1936 I, 2440).

⁵⁾ Amer. Pat. 2125490 (C. 1939 I, 797).

⁶⁾ Dissertat., Mainz 1951.

Zur Oxydation werden 10 g roher Tolyäthylalkohol im V₂A-Autoklaven mit 20-proz. Salpetersäure 1 Stde. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 200 ccm verdünnter Natronlauge gelöst, von geringen Mengen Eisenhydroxyd abfiltriert und heiß mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wiegt 4.8 g (Gemisch von Iso- und Terephthalsäure). Aus dem eingedampften Filtrat kann man durch Alkoholextraktion 6.5 g Phthalsäure gewinnen. Das Gemisch von Iso- und Terephthalsäure wird in Natronlauge gelöst und mit Bariumnitrat-Lösung gefällt. Die Fällung ergibt nach dem Zersetzen mit Salzsäure 2.0 g Terephthalsäure. Das Filtrat liefert nach dem Ansäuern 1.3 g Isophthalsäure. Die Gesamtausbeute an Oxydationsprodukten beträgt demnach 9.8 g, an Stelle der ber. 12.2 g. Colonge und Rochas⁷⁾ erhielten 57% Phthalsäure, 15% Iso- und 28% Terephthalsäure.

β-[x-Äthyl-phenyl]-äthylalkohol: 3200 g Äthylbenzol mit 580 g Aluminiumchlorid bei -5° mit 363 g Äthylenoxyd umgesetzt ergab folgende Fraktionen:

125-136°/16 Torr 65 g, 136-137°/16 Torr 510 g, Rückstand 125 g.

Ausb. 41% d.Th. (ber. auf Äthylenoxyd).

C₁₀H₁₄O (150.1). Ber. C 79.95 H 9.40 O 10.65 Gef. C 80.34 H 9.38 O 10.10

β-[o-Xylyl-(x)]-äthylalkohol: 300 g o-Xylool mit 150 g Aluminiumchlorid und 50 g Äthylenoxyd bei 5-10° umgesetzt ergaben 70 g o-Xylyl-äthylalkohol vom Sdp._{1,5} 95-97°; Ausb. 41% d.Theorie.

β-Anisyl-(x)-äthylalkohol: 3240 g Anisol mit 594 g Aluminiumchlorid und 127 g Äthylenoxyd bei -10° umgesetzt ergaben folgende Fraktionen:

bis 130°/14 Torr	43 g	135-165°/14 Torr	48 g
130-135°/14 Torr	175 g	Rückstand	20 g

Ausb. 36% d.Theorie.

C₈H₁₂O₂ (152.1) Ber. C 71.02 H 7.95 O 21.03 Gef. C 70.65 H 7.69 O 21.60

β-[Acenaphthyl-(5)]-äthanol⁸⁾: 154 g Acenaphthen, gelöst in 400 ccm Tetrachloräthan mit 145 g Aluminiumchlorid und 49 g Äthylenoxyd bei -5 bis 0° umgesetzt, ergaben 53.3 g β-[Acenaphthyl-(5)]-äthanol; Sdp., 175-190°. Gelbes Öl, das nach 5-6 Tagen zu einem Kristallkuchen erstarre; Schmp. 51°. Durch nochmalige Fraktionierung wurden 46.6 g Reinprodukt vom Sdp._{0,5} 175-177° erhalten; Schmp. 55-56°. Durch Umkristallisation aus Ligroin erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 57-58°.

Phenylurethan: Schmp. 160-161°; weiße Nadeln aus Methanol.

β-[Diphenylyl-(4)]-äthanol: 77 g Diphenyl in 250 g Methylchlorid mit 73 g Aluminiumchlorid bei -5° mit 25 g Äthylenoxyd umgesetzt ergaben 18 g Diphenylyl-(4)-äthanol vom Sdp., 149-153° entsprechend 18% d.Theorie. Das Produkt erstarre bei Zimmertemperatur zu einem Kristallbrei, der nach dem Umkristallisieren aus Kohlenstofftetrachlorid β-[Diphenylyl-(4)]-äthanol vom Schmp. 90-91° liefert.

4.4'-Bis-[β-oxy-äthyl]-diphenyl⁹⁾: 231 g Diphenyl, gelöst in 500 g Tetrachloräthan, wurden mit 440 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 208 g Äthylenoxyd bei -10° umgesetzt. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

Diphenyl	Sdp. _{1,5}	91-100°	110 g
Vorlauf	"	130-145°	5 "
1. Fraktion	"	145-150°	81 "
2. Fraktion	"	150-170°	30 "
3. Fraktion	"	170-180°	5 "
4. Fraktion	"	180-190°	4 "
5. Fraktion	"	190-200°	3 "
6. Fraktion	"	200-220°	3 "
Nicht destillierbarer Rest			4 "

Die 1. und 2. Fraktion, die bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Kristallbrei erstarren, wurden mit dem gleichen Vol. Kohlenstofftetrachlorid versetzt und auf -20°

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 223, 403 [1946]. ⁸⁾ Nach Versuchen von K. Koulen.

abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden aus der 20fachen Menge Ligroin umkristallisiert; silberglänzende Blättchen vom Schmp. 95°.

$C_{14}H_{14}O$ (198.1) Ber. C 84.80 H 7.12 O 8.08

Gef. C 84.81 H 7.23 O 8.00 Mol.-Gew. 200.1 (kryoskop. i. Benzol)

Die Substanz ist identisch mit β -[Diphenyl-4]-äthanol.

Die Mutterlauge ergab nach Verjagen des Kohlenstofftetrachlorids bei der Destillation ein Öl vom Sdp._{1.5} 145—147°.

$C_{14}H_{14}O$ (198.1) Ber. C 84.80 H 7.12 O 8.10

Gef. C 84.50 H 7.07 O 8.20 Mol.-Gew. 201.3 (kryoskop. i. Benzol)

Diese Fraktion besteht aus isomeren Diphenyl-monoäthanolen.

Die 3.—6. Fraktion wurden vereinigt, mit Äther ausgekocht und von dem unlöslichen Rückstand abfiltriert. Aus der äther. Lösung wurde nach dem Eindampfen ein wachsartiger Rückstand erhalten, der aus Benzol nach Zusatz von Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 205° lieferte.

$C_{26}H_{22}$ (334.2) Ber. C 93.36 H 6.64 Gef. C 92.98 H 6.94 Mol.-Gew. 305 (Rast)

Das Produkt ist identisch mit α . β -[Bis-diphenyl-4]-äthan, das aus Diphenyl-(4)-äthanol durch Kondensation mit Diphenyl i. Ggw. von wasserfreiem Aluminiumchlorid entsteht.

Der ätherunlösliche Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 186.5°.

$C_{16}H_{18}O_2$ (242.1) Ber. C 79.32 H 7.52 O 13.22 2 akt. H

Gef. C 79.34 H 7.95 O 13.10 1.8 akt. H (Zerewitinoff)

Die methanol- und ätherunlöslichen Anteile der Fraktionen im Siedebereich 170—220°/1.5 Torr bestehen also aus 4.4'-Bis-[β -oxy-äthyl]-diphenyl.

Die feste Verbindung vom Schmp. 186.5° sublimiert i. Wasserstrahlvak. bei 210—215°. Im UV zeigen die Kristalle und die methanol. Lösung eine bläulichweiße Fluoreszenz. Die Löslichkeit in siedendem Methanol beträgt 10 g/100 ccm, in Methanol von 20° 3 g/100 ccm. Die Verbindung ist in siedendem Äther, Ligroin, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol und Toluol sehr schwer löslich. In siedendem Isoamyläther, Chloroform, Tetrachloräthan und Anisol sowie in kaltem Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigester, Aceton, Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, Butanol und Pyridin ist sie leicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die Dichte bei 25° wurde nach der Schwimm-Methode zu 1.225 gefunden.

Diacetat: Weiße Blättchen aus verd. Methanol vom Schmp. 76—77°.

Bis-*p*-nitro-benzoat: Gelbe Nadeln aus Benzol und Ligroin vom Schmp. 190—191°.

Bis-phenylurethan: Farblose Nadeln aus Methanol vom Schmp. 201.5°.

Oxydation des 4.4'-Bis-[β -oxy-äthyl]-diphenyls: 0.5 g der Diphenyl-Verbindung vom Schmp. 186.5° wurden mit 170 ccm 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung bei 70° oxydiert, das überschüss. Permanganat mit Methanol zerstört und vom gebildeten Mangandioxid abfiltriert. Das farblose Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt. Erhalten 0.2 g Dicarbonsäure vom Zersp. 355—356°. Der über das Säurechlorid hergestellte Diäthylester schmilzt bei 110—112°, der Dimethylester bei 214°. Die erhaltene Säure ist also mit der Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') (O. Doebner⁹⁾ identisch.

⁹⁾ A. 172, 109 [1874].