

Desaspidin. Aus Äther-Petroläther Smp. 150—150,5°; Mischsmp. mit Albaspidin (Smp. 146—147°): 125—130°, d. h. deutliche Depression. Schwer löslich in Petroläther, Methanol, Äthanol. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton.

$C_{21}H_{26}O_7$	Ber. C 64,60	H 6,71	OCH_3 7,96%
(390,42)	Gef. „ 64,76	„ 6,80	„ 7,84%

$FeCl_3$ -Lösung gibt braune Färbung mit rotem Stich. 85-proz. H_2SO_4 : gelb mit grünem Stich. Konz. H_2SO_4 : gelb, beim Erhitzen rot.

SUMMARY.

The isolation of Aspidin, Flavaspidic acid, Albaspidin, Aspidinol, and of a new compound, Desaspidin, from *Dryopteris austriaca* (Jacq.) *Wojnar* is described. Treatment of several samples of this plant from different places showed significant variation in the Aspidin-Desaspidin content. The existence of two chemically different subspecies of *Dryopteris austriaca* (Jacq.) *Wojnar* is suggested.

Pharmazeutisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich
(Direktor: Prof. Dr. J. Büchi) und
Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Bern
(Leiter: Prof. Dr. G. Schönholzer).

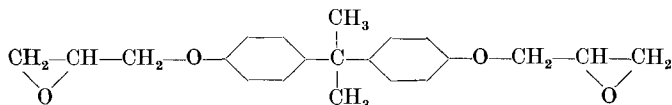
36. Zur Kenntnis der aromatischen Di- und Triepoxyde.

1. Mitteilung

von H. Hopff und P. Jaeger.

(11. I. 57.)

Polyepoxyde finden neuerdings auf dem Kunststoffgebiet zur Herstellung von Giess- und Lackharzen steigende Anwendung (Araldite der CIBA AG. und Epikote der SHELL Comp.). Die hierzu benötigten Diepoxyde leiten sich von Phenolen, hauptsächlich Dihydroxyphenyl-propan, ab und besitzen z. B. folgende Formel:



Auch Triepoxyde von Phenolen, wie das 1,3,5-Tri-[2,3-epoxy-propoxy]-benzol, das aus Phloroglucinnatrium und Epichlorhydrin hergestellt wurde und das 2,4,6-Tris-[4'-(2'',3''-epoxy-propoxy)-naphthyl]-1,3,5-triazin¹⁾ aus 2,4,6-Tri-4'-hydroxynaphthyl-1,3,5-triazin und Epichlorhydrin, sind bereits für die Herstellung von Kunststoffen herangezogen worden. Dagegen sind Polyepoxyde, bei denen

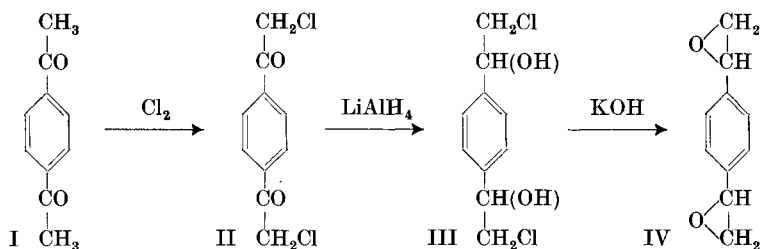
¹⁾ E. C. Dearborn, R. M. Fuors, A. K. MacKenzie & R. G. Shepherd, Ind. Eng. Chemistry **45**, 2715 (1953).

die Epoxydgruppe direkt mit dem aromatischen Kern verbunden ist, noch wenig bekannt. Wir haben daher die Darstellung von 1,4-Di-(epoxyäthyl)-benzol und 1,3,5-Tri-epoxy-triäthylbenzol ausgearbeitet und einige orientierende Versuche zur Umsetzung dieser Polyepoxyde mit Polyhydroxyl- und Polyaminoverbindungen durchgeführt.

1,4-Di-(epoxyäthyl)-benzol.

*J. L. Everett & G. A. R. Kon*²⁾ haben technisches Divinylbenzol mit Benzopersäure oxydiert und Di-(epoxyäthyl)-benzol als Flüssigkeit isoliert, deren Analysenwerte (Abweichung des gefundenen Kohlenstoffgehaltes vom berechneten um 4%) auf ein unreines Produkt schliessen lassen.

In vorliegender Arbeit wurde 1,4-Di-(epoxyäthyl)-benzol aus *p*-Diacetylbenzol nach folgendem Schema hergestellt:



p-Diacetylbenzol (I), das durch katalytische Oxydation von *p*-Äthylacetophenon gewonnen worden war³⁾, konnte in guter Ausbeute in das *p*-Di-chloroacetylbenzol (II) übergeführt werden. In Chloroform geht die Chlorierung besser vonstatten als in Eisessig, dem von *P. Ruggli & E. Gassenmeier*⁴⁾ dazu verwendeten Lösungsmittel. *P. Ruggli & E. Gassenmeier*⁴⁾ geben für *p*-Di-chloroacetylbenzol einen Smp. von 153° an; *W. C. J. Ross*⁵⁾ dagegen, der Terephthaloylchlorid mit Diazomethan zum Diazoketon umsetzte und dieses mit Salzsäure spaltete, erhielt ein *p*-Di-chloroacetylbenzol, das bei 186° schmolz, was hier bestätigt werden konnte.

Die Reduktion des *p*-Di-chloroacetylbenzols, das in Äther schwer löslich ist, erfolgte in Tetrahydrofuran unter Kühlung mit Eis. Das gelöste Lithiumaluminiumhydrid wurde in geringem Überschuss zum Keton zugetropft. Das durch mehrmaliges Umkristallisieren isolierte *p*-Di-(α -hydroxy- β -chloräthyl)-benzol (III) schmolz bei 164° und kristallisierte in langen Nadeln.

Da sich das *p*-Di-(α -hydroxy- β -chloräthyl)-benzol in Äthylalkohol schlecht löste, wurde es in ätherischer Lösung bei Zimmer-

²⁾ J. chem. Soc. **1950**, 3131.

³⁾ *D. T. Mowry, M. Renoll & W. F. Huber*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1107 (1946).

⁴⁾ Helv. **22**, 496 (1939).

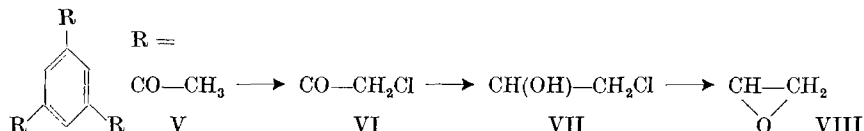
⁵⁾ J. chem. Soc. **1950**, 752.

temperatur mit alkoholischem Kaliumhydroxyd ins Diepoxyd übergeführt. Das p-Di-(epoxyäthyl)-benzol (IV) schmolz bei 79° und destillierte bei 95°/0,06 mm Hg.

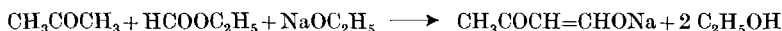
Die Pyridin-Reaktion auf Epoxyde⁶⁾ fiel positiv aus. Die zur quantitativen Bestimmung der Epoxydgruppen verwendete katalytische Hydrierung deutete, wie erwartet, auf zwei Äthylenoxydgruppen.

1, 3, 5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol.

Unsere Versuche, Trivinylbenzol mittels Benzopersäure nach *H. Hibbert & C. P. Burt*⁷⁾ in das Triepoxyd überzuführen, scheiterten an der leichten Polymerisation des letzteren. Auch die Anlagerung von unterchloriger Säure an Trivinylbenzol lieferte neben dem erwarteten Trichlorhydrin höher chlorierte Produkte, aus denen das Tri-(epoxyäthyl)-benzol nicht in reiner Form erhalten werden konnte. Dagegen führte auch in diesem Fall der Weg über das entsprechende Chlorketon zum Ziel:



1,3,5-Triacetylbenzol wurde nach der von *R. L. Frank & R. H. Varland*⁸⁾ verbesserten Methode von *L. Claisen & N. Stylos*⁹⁾ dargestellt. Durch Kondensation von Aceton und Ameisensäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat in absolutem Äther entsteht das Natriumsalz der Enolform des Acetessigaldehyds:



Der freie Acetessigaldehyd geht durch Trimerisierung und Ringchluss in 1,3,5-Triacetylbenzol über.

Auch aus Acetyl-acetaldehyd-1-acetal $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ und 1-Methoxybuten-(1)-on-(3) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}=\text{CH} - \text{OCH}_3$ ¹⁰⁾ ist 1,3,5-Triacetylbenzol synthetisiert worden.

Aus dem 1,3,5-Triacetylbenzol wurde durch Chlorieren 1,3,5-Trichloracetylbenzol (VI) vom Smp. 153° gewonnen.

Die Reduktion des in Äther und Kohlenwasserstoffen schlecht löslichen 1,3,5-Tri-chloracetyl-benzols mit Lithiumaluminiumhydrid

⁶⁾ *H. Lohmann*, J. prakt. Chem. **153**, 57 (1939); Angew. Chem. **52**, 407 (1939).

⁷⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 2240 (1925); *Org. Synth.* **8**, 102 (1928).

⁸⁾ *Org. Synth., Coll. Vol. III*, 829 (1955).

⁹⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 1144 (1888).

¹⁰⁾ *E. E. Royals & H. C. Brannock*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2052 (1953); *W. Franke, R. Kraft & R. Ströbele*, DBP. 912 209 (1951).

wurde in Tetrahydro-furan ausgeführt. Das Reduktionsprodukt, ein nicht kristallisierendes, hochviskoses Öl liess sich nicht ohne Wasserabspaltung destillieren. Durch Chromatographieren konnten ausser kleinen Anteilen an kristallisiertem Ausgangsprodukt keine festen Anteile isoliert werden. Die Bestimmung von Chlor und aktivem Wasserstoff im Rohprodukt zeigte, dass dann, wenn das Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt wurde, also von Reaktionsbeginn an im Überschuss vorhanden war, Chlor mitreduziert wurde und nur noch 72% des theoretischen Wertes ergab. Der Gehalt an aktivem Wasserstoff entsprach dabei einer totalen Reduktion der Ketogruppen. Wenn dagegen das Tri-chloracetyl-benzol vorgelegt und das Lithiumaluminiumhydrid langsam zugesetzt wurde, erreichte der Chlorgehalt annähernd 80% des berechneten Gehaltes, aber die Carbonylgruppen waren nur zu 88% reduziert. In beiden Fällen war ein Überschuss von Lithiumaluminiumhydrid angewendet worden. Wenn dieser weggelassen wurde, enthielt das Reaktionsprodukt noch Ausgangsmaterial, das chromatographisch zurückgewonnen werden konnte.

Für die Reduktion des Tri-chloracetyl-benzols wurde deshalb das Chlorketon unter Eiskühlung tropfenweise mit einer titrierten Lösung von Lithiumaluminiumhydrid, die einen Überschuss von 20–25% des Reduktionsmittels enthielt, versetzt.

Das rohe, Tri-(α -hydroxy- β -chlor-äthyl)-benzol enthaltende Reaktionsprodukt wurde unmittelbar zu Tri-(epoxyäthyl)-benzol umgesetzt, indem es in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxyd behandelt wurde. Dabei schied sich Kaliumchlorid aus, ein Zeichen, dass die Reaktion den gewünschten Verlauf nahm. Gleichzeitig stieg die Temperatur etwas und die Lösung nahm eine charakteristische Rotfärbung an, die von der Herstellung anderer Äthylenoxyde bekannt war. Beim Versuch, die Abspaltung des Chlorwasserstoffes in Äther statt in Alkohol vorzunehmen, trat keine Reaktion ein.

Das rohe, ölige, Tri-(epoxyäthyl)-benzol liess sich bei 139–143°/0,05 mm destillieren. Beim Stehen kristallisierte der grössere Anteil des Destillates und konnte aus Äthylalkohol umkristallisiert werden (Smp. 64°). Analyse, IR.-Spektrum und chemisches Verhalten zeigten, dass es sich um 1,3,5-Tri-epoxy-triäthylbenzol (VIII) handelte. Aus den Mutterlaugen liess sich ein öliges Isomeres mit den gleichen Analysenwerten isolieren.

Als weitere Methode zur Herstellung des Tri-(epoxyäthyl)-benzols wurde die Umsetzung von Trivinylbenzol mit N-Bromsuccinimid untersucht.

In Dioxan gelöstes Trivinylbenzol wurde zu einer Lösung von N-Bromsuccinimid in Dioxan-Wasser getropft. Das rohe 1,3,5-Tri-(α -hydroxy- β -brom-äthyl)-benzol zeigte ähnliche Eigenschaften wie die entsprechende Chlorverbindung VII und wurde analog zu dieser

zum Triepoxyd umgesetzt. Dieses destillierte im Hochvakuum bei $138-142^{\circ}/0,05$ mm und gab stark positive Pyridinreaktion auf Epoxyde. Erst nach dreimaliger Destillation war die Halogenreaktion negativ geworden. Die Ausbeute war entsprechend tief.

1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol besitzt drei gleichwertige asymmetrische Zentren. Es existieren somit vier optische Isomeren, die zwei Antipodenpaare bilden (dl-ldd bzw. ddd-lll). Diese zwei racemischen Formen besitzen verschiedene Smp. Wahrscheinlich handelt es sich bei der kristallisierten Form des 1,3,5-Tri-epoxy-triäthylbenzol um das höher schmelzende Antipodenpaar.

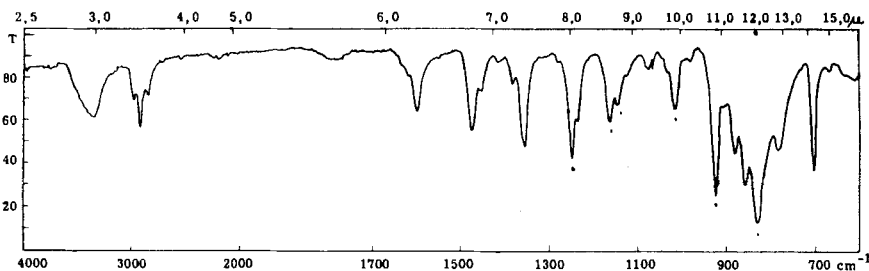


Fig. 1.

Das oben wiedergegebene IR.-Spektrum¹¹⁾ zeigt Absorptionsbanden u. a. bei 830, 925 und 1255 cm^{-1} , die von den Epoxydgruppen stammen.

O. D. Shreve u. a.¹²⁾ und W. A. Patterson¹³⁾ haben die IR.-Spektren einer grösseren Anzahl von Epoxyden untersucht und dabei gefunden, dass Banden bei 830, 910 und 1250 cm^{-1} für Olefinoxyde als charakteristisch angesehen werden dürfen. Die Banden bei 1020, 1150 und 1165 cm^{-1} sind auf die symmetrische 1,3,5-Substitution des Benzols zurückzuführen.

Tri-(epoxyäthyl)-benzol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Gut löst es sich z. B. in Alkohol und Dioxan.

Beim Erhitzen polymerisierte das Triepoxyd leicht; Verunreinigungen durch Hydroxylverbindungen erhöhten die Polymerisationstendenz. Das Polymerisationsprodukt war völlig unlöslich in organischen Lösungsmitteln und schmolz nicht bis 300° .

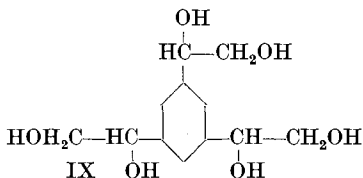
Bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur mit Raney-Nickel hydriert, nahm Tri-(epoxyäthyl)-benzol drei Mol Wasserstoff auf.

¹¹⁾ Das IR.-Spektrum wurde mit einem Perking-Elmer „Double beam“-Spektrographenmodell 21 mit Natriumchlorid-Prismen aufgenommen. Das Tri-(epoxyäthyl)-benzol wurde in einer Kaliumbromid-Pille untersucht.

¹²⁾ O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight & D. Swern, *Anal. Chemistry* **23**, 277 (1951).

¹³⁾ W. A. Patterson, *Anal. Chemistry* **26**, 823 (1954).

In siedendem Wasser wurden die Äthylenoxydringe hydrolytisch gespalten unter Bildung der wasserlöslichen Hexahydroxyverbindung IX.



Orientierende Versuche über das Verhalten von Tri-(epoxyäthyl)-benzol gegen Polyamine und Polyhydroxylverbindungen. Äthylendiamin und p,p-Diaminodicyclohexylmethan reagierten bei 90° unter Bildung harter, glasklarer, in organischen Lösungsmitteln und verdünnten Säuren unlöslicher Harze. Äthylen glykol reagierte langsam bei 130° und ergab ein farbloses Polyaddukt, das in Essigsäure-äthylester stark quoll. Glycerin reagierte sehr langsam. Bei Zugabe von Natriumäthylat als Katalysator entstand innert 1 Std. bei 130° ein farbloses Harz.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von p-Di-(epoxyäthyl)-benzol.

1. p-Di-chloracetyl-benzol (II) aus p-Diacetylbenzol (I). Das nach D. T. Mowry und Mitarbeitern³⁾ hergestellte p-Diacetylbenzol (I) wurde aus Äther, dann aus Äthylalkohol umkristallisiert und schmolz bei 112°. 3,0 g I wurden in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst. Beim Einleiten von Chlor kam die Reaktion unter starker Chlorwasserstoffentwicklung in Gang. Die auftretende Erwärmung der Lösung wurde durch Einstellen in ein Wasserbad gemässigt. Das p-Dichloracetyl-benzol fiel als weisser, grobkristalliner Niederschlag aus. Nach einer Std. unterbrach man das Einleiten und liess das Chlorketon während 24 Std. aus der gelben, chorgesättigten Lösung auskristallisieren. Nun wurde abfiltriert und die Chloroformlösung unmittelbar für die nächste Chlorierung verwendet. Das Rohprodukt, Smp. 168–170°, wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Es blieben 3,5 g (82%) Reinprodukt mit konstantem Smp. 184°.

$C_{10}H_8O_2Cl_2$ (231) Ber. Cl 30,69% Gef. Cl 30,40%

2. p-Di-(α -hydroxy- β -chloräthyl)-benzol (III) aus p-Di-chloracetylbenzol (II). 2,31 g (10 Millimole) II wurden in 100 cm³ wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und in einem Dreihalskolben mit Vibromischer, Thermometer und Tropftrichter auf 0° gekühlt. Nun wurden 28 cm³ einer 0,86-n. Lösung¹⁴⁾ von Lithiumaluminiumhydrid (20% Überschuss) in absolutem Tetrahydrofuran innert 30 Min. zugetropft. Anfänglich nahm die Reaktionslösung eine grün-gelbe Farbe an, die wieder verschwand. Nach 2 Std. wurde mit der berechneten Menge Wasser (430 mg) zersetzt und nach kurzem Weiter-rühren von den ausgefallenen Hydroxyden abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit 200 cm³ Äther nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren der vereinigten Filtrate blieben 2,1 g festes, fast farbloses Rohprodukt zurück. Durch Soxhlet-Extraktion des Hydroxydniederschlags mit Aceton wurden noch weitere 0,2 g Rohprodukt erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol, nachher aus Aceton/Hexan bildeten sich 0,97 g (41%) schöne Nadeln vom Smp. 163–164°.

$C_{10}H_{12}O_2Cl_2$ (235) Ber. C 51,09 H 5,15 Cl 30,17% Gef. C 50,82 H 5,36 Cl 30,03%

¹⁴⁾ Bestimmung des Gehaltes jodometrisch nach H. Felkin, Bull. Soc. chim. France, 1951, 306, 347.

3. p-Di-(epoxyäthyl)-benzol (IV) aus p-Di-(α -hydroxy- β -chloräthyl)-benzol (III). 4,70 g (20 Millimole) III (Smp. 163°) wurden in 200 cm³ Äther gelöst und bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren tropfenweise mit 2,7 g (48 Millimole, 20% Überschuss) Kaliumhydroxyd in 25 cm³ Äthylalkohol versetzt. Eine feine Trübung, die langsam dichter wurde, stammte wahrscheinlich von entstandenem Kaliumchlorid. Eine Erwärmung war bei der grossen Verdünnung nicht feststellbar. Nach 2 Std. wurde das Rühren unterbrochen und die Reaktionsmischung mit wenig gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen. Die Wasserauszüge verbrauchten zur Neutralisation 7 cm³ 1-n. Schwefelsäure. Somit war das Kaliumhydroxyd bis auf den berechneten Überschuss verbraucht worden. Die Ätherlösung wurde getrocknet und auf ein kleines Volumen eingedampft. Der Rest vom Lösungsmittel wurde im Vakuum abgesogen. Es blieben 3,04 g (94%) farbloses, kristallines Diepoxyd zurück, das sich in Aceton und Methylenchlorid sehr leicht löste. Aus Methylenchlorid/Petroläther Kristalle vom Smp. 79°.

Die Pyridinprobe gab nach kurzem Kochen eine dunkelbraune Färbung; die Prüfung auf Halogen nach *Beilstein* fiel negativ aus.

C₁₀H₁₀O₂ (162) Ber. C 74,05 H 6,22% Gef. C 73,86 H 6,24%

422 mg Diepoxyd, mit *Raney*-Nickel in Feinsprit unter Normaldruck hydriert, nahmen 128 cm³ (22°/728 mm Hg) Wasserstoff auf, was einem Mol je Äthylenoxydgruppe entspricht.

In einem anderen Ansatz mit weniger reinem p-Di-(α -hydroxy- β -chloräthyl)-benzol vom Smp. 153° war das rohe Diepoxyd noch flüssig und wurde im Hochvakuum in einem *Hickman*-Kolben destilliert. Sdp. 94—96°/0,06 mm. Beim Abkühlen wurde das Destillat fest und schmolz noch unscharf bei 50°. Die *Beilstein*-Probe auf Halogen blieb negativ. Durch wiederholtes Umkristallisieren stieg der Smp. auf 78°; dieses Produkt gab mit p-Di-(epoxyäthyl)-benzol aus dem reineren p-Di-(α -hydroxy- β -chlor-äthyl)-benzol keine Smp.-Depression¹⁵⁾.

II. Darstellung von Tri-(epoxyäthyl)-benzol aus Tri-chloracetyl-benzol.

1. 1,3,5-Triacetylbenzol (V) wurde nach der etwas modifizierten Vorschrift von *R. L. Frank & R. H. Varland*⁸⁾ hergestellt. Smp. aus Äthylalkohol 161°.

C₁₂H₁₂O₃ (204) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 70,68 H 5,90%

2. 1,3,5-Tri-chloracetyl-benzol (VI) aus Triacetylbenzol (V). 10 g V (Smp. 161°, aus Äthylalkohol) wurden in der zwanzigfachen Menge Chloroform gelöst und in einem Eisbad auf 0° gekühlt. Beim Einleiten von trockenem Chlor löste sich dieses anfänglich, um dann plötzlich unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung und fühlbarer Erwärmung zu reagieren. Die Lösung entfärbte sich dabei.

Nach ½ Std. begann sich ein feiner, weisser Niederschlag auszuschcheiden. Als die Lösung nach 1 Std. stark gelb gefärbt war, wurde das Einleiten unterbrochen. Während 24 Std. liess man das Produkt bei 0° als kristallinen Niederschlag ausfallen.

Nach dreimaligem Umkristallisieren des Rohproduktes (9,3—10,1 g, Smp. 138—142°) aus Aceton/Wasser und Aceton/Hexan konnten 5—6 g Reinprodukt vom konstanten Smp. 153° isoliert werden. Eine bessere Ausbeute von 7—8 g ergab sich bei Wiederverwendung der mit Chlorketon gesättigten Chloroformlösung für weitere Chlorierungen.

C₁₂H₉O₃Cl₃ (307,5) Ber. C 46,86 H 2,94 Cl 34,58% Gef. C 46,71 H 2,96 Cl 34,73%

3. 1,3,5-Tri-(α -hydroxy- β -chloräthyl)-benzol (VII) aus 1,3,5-Tri-chloracetyl-benzol (VI). *I. Versuch*: In einem feuchtigkeitsdicht verschlossenen Dreihalskolben wurden 900 mg Lithiumaluminiumhydrid (50% Überschuss) in 100 cm³ wasserfreiem Tetrahydro-furan¹⁶⁾ unter Rühren tropfenweise mit 6,15 g (20 Millimole) Tri-chlor-

¹⁵⁾ *J. L. Everett & G. A. R. Kon*²⁾ haben technisches Divinylbenzol mit Benzopersäure oxydiert und Di-(epoxyäthyl)-benzol als Flüssigkeit mit sehr ungenauen Analysenwerten isoliert.

¹⁶⁾ Tetrahydro-furan wurde durch Kochen und Abdestillieren über Natrium getrocknet und über festem Natriumhydroxyd aufbewahrt. Vor Gebrauch wurde es über Lithiumaluminiumhydrid direkt in das Reaktionsgefäss hineindestilliert.

acetyl-benzol, das in 120 cm³ absolutem Tetrahydro-furan gelöst war, versetzt. Der Reaktionskolben wurde in einem Eisbad gekühlt. An der Eintropfstelle des Chlorketons trat eine rote Färbung auf, die im Verlauf der Reaktion wieder verschwand. Die Reaktionsmischung wurde nach und nach gallertig und hatte nach Zugabe von drei Vierteln des Chlorketons breiige Konsistenz angenommen, welche die Durchmischung behinderte. Aus diesem Grunde wurden noch 100 cm³ absolutes Tetrahydro-furan zugemischt. Nach 1½ Std. war alles Ausgangsprodukt zugegeben. Das Rühren wurde fortgesetzt. Acht Std. nach Beginn der Reaktion wurden noch weitere 400 mg Lithiumaluminiumhydrid zum Kolbeninhalt hinzugefügt (totaler Überschuss an Reduktionsmittel 110%).

Nachdem über Nacht weiter mit Eis gekühlt und gerührt worden war, wurden 4 cm³ Essigester zur Zerstörung von überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid zugesetzt, wodurch die Entwicklung von naszierendem Wasserstoff vermieden werden konnte. Dann wurde mit der berechneten Menge von 2,5 g Wasser die metallorganische Komplexverbindung gespalten. Das ausfallende Aluminium- und Lithiumhydroxyd wurde abgenutscht und mit Äther nachgewaschen. Die Tetrahydro-furan- und Ätherlösungen wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, zuletzt im Vakuum. Der Rückstand, ein wasserhelles, hochviskoses, klebriges Öl, liess sich nicht zur Kristallisation bringen.

Eine *Soxhlet*-Extraktion des Niederschlages der Hydroxyde mit Äther ergab noch 1,2 g eines diesmal leicht gelben Öles. Gesamtmenge 5,7 g (91%).

Zur Bestimmung von aktivem Wasserstoff und von Chlor wurde das Rohprodukt in Analysenröhrchen vier Tage bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{12}H_{15}O_3Cl_3$ (313,5) Ber. H akt. 0,96 Cl 33,92% Gef. H akt. 0,93 Cl 24,55%

Nach diesen Zahlen war bei totaler Reduktion der Ketogruppen noch ein Teil des Chlors eliminiert worden. Aus diesem Grunde wurde in einem weiteren Versuch das Trichloracetyl-benzol vorgelegt und nur ein geringer Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid verwendet.

2. *Versuch*: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden in einem Dreihalskolben mit Rührwerk, Tropftrichter und Thermometer 4,76 g (15,5 Millimole) Tri-chloracetyl-benzol in 250 cm³ absolutem Tetrahydro-furan gelöst und auf 0° abgekühlt. Nun wurden 48,5 cm³ 1,15 n. Lithiumaluminiumhydridlösung¹⁴) (20% Überschuss) in Tetrahydro-furan unter starker Durchmischung innert ½ Std. zugetropft.

Vorübergehend färbte sich das Reaktionsgemisch auch dieses Mal rot und wurde dickbreiig. Nach 4 Std. wurde das Reaktionsgemisch noch unter Eiskühlung mit der theoretischen Menge Wasser (1,0 g), verdünnt mit 20 cm³ Tetrahydro-furan zersetzt. Die Aufarbeitung vollzog sich im übrigen wie im ersten Versuch. Es wurden 3,7 g wasserklares, klebriges und hochviskoses Öl isoliert; dazu kamen noch 0,9 g durch *Soxhlet*-Extraktion des Lithium- und Aluminiumhydroxydes.

Das Rohprodukt konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wurde wie oben analysiert.

$C_{12}H_{15}O_3Cl_3$ (313,5) Ber. H akt. 0,96 Cl 33,92% Gef. H akt. 0,84 Cl 26,76%

Die Reduktion der Ketogruppen war also nicht mehr ganz quantitativ verlaufen, wenn man nicht die Möglichkeit einer Verunreinigung in Betracht ziehen will. Der Chlorgehalt war jedoch höher als im ersten Versuch.

Ein weiterer Versuch, bei dem nur die theoretische Menge Lithiumaluminiumhydrid angewendet wurde, ergab neben dem Reduktionsprodukt noch beträchtliche Mengen von Ausgangsmaterial. Aus diesem Grunde wurde das Rohmaterial aus dem zweiten Versuch direkt zum Tri-(epoxyäthyl)-benzol weiterverarbeitet.

4. 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol (VIII) aus 1,3,5-Tri-(α -hydroxy- β -chloräthyl)-benzol (VII). 2,03 g VII (Rohprodukt vom 2. Versuch) wurden in 25 cm³ Feinsprit gelöst und mit 1,3 g Kaliumhydroxyd, in 20 cm³ Feinsprit, bei Zimmertemperatur umgesetzt. Augenblicklich begann sich die Lösung durch ausfallendes Kaliumchlorid zu trüben und rotbraun zu färben. Die Temperatur stieg um 4° an. 3/4 Std. nach Beginn der Reaktion wurde abfiltriert und der Niederschlag von Kaliumchlorid mit Äther gewaschen: 0,98 g (68,5%). Das Filtrat wurde im Vakuum auf die Hälfte eingengt und mit

500 cm³ Äther aufgenommen. Die Lösung wurde dreimal mit je 150 cm³ Wasser neutral gewaschen, die organische Schicht wurde dabei wieder farblos. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde eingedampft. Der Rückstand, ein gelb gefärbtes, dickflüssiges Öl (1,06 g entspr. 81%) ging bei der Hochvakuumdestillation bei 141—144°/0,05 mm über. Das Destillat (0,9 g) war chlorfrei und kristallisierte innert einer Woche. Die Kristalle wurden aus Äthylalkohol umkristallisiert. Smp. 64°.

$C_{12}H_{12}O_3$	Ber. C 70,57	H 5,92	O 23,50%
(204)	Gef. „ 70,61	„ 6,05	„ 23,41%

358 mg (1,75 Millimol), in 20 cm³ Feinsprit mit *Raney*-Nickel bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur hydriert, nahmen 125 cm³ \pm 3 cm³ H₂ (17°/721 mm Hg; theoretischer Wert 132 cm³) auf.

Eine weitere Probe wurde mit heissem Wasser hydrolysiert, wobei das Benzol-1,3,5-triglykol entstand. Es blieb nach dem Abdampfen des Wassers als klares, dickes Öl zurück. Da das Öl nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, wurde es nach viertägigem Trocknen im Hochvakuum bei 80° analysiert.

$C_{12}H_{18}O_6$	Ber. C 55,80	H 7,03	O 37,17%
(258)	Gef. „ 54,90	„ 6,83	„ 36,13%

III. Darstellung von Tri-(epoxyäthyl)-benzol aus Trivinylbenzol

1. 1,3,5-Trivinylbenzol aus 1,3,5,-Tri-(α -hydroxyäthyl)-benzol. Für die Herstellung des Trivinylbenzols wurde der von *D. T. Mowry & E. L. Ringwald*¹⁷⁾ angegebene Weg über 1,3,5-Triacetylbenzol, anschliessende Hydrierung zum 1,3,5-Tri-(α -hydroxyäthyl)-benzol und nachherige Wasserabspaltung gewählt. Während die Hydrierung des Triacetylbenzols quantitativ verläuft, waren die Ausbeuten bei der Dehydratisierung des Tricarbinols sehr gering. Wir fanden, dass der Weg über das Triacetat des Tricarbinols mit nachfolgender Pyrolyse wesentlich bessere Ausbeuten liefert.

Acetylierung des Trialkohols; Esterpyrolyse: 52,5 g (0,25 Mol) Tri-(α -hydroxyäthyl)-benzol wurden mit 102,0 g (1,0 Mol) Acetanhydrid drei Std. zum Sieden (140°) erhitzt. Am Vakuum wurden die gebildete Essigsäure und der Überschuss des Anhydrids abgesogen, worauf 115 g (97,5%) rohes Tri-(α -acetoxyäthyl)-benzol zurückblieben. Eine Probe wurde im *Hickman*-Kolben destilliert: Sdp. 144—145°/0,05 mm. Beim Stehen bei 0° wurde das Destillat fest und schmolz bei 24° wieder.

$C_{18}H_{24}O_6$ (236)	Ber. C 64,27	H 7,19%	Gef. C 64,02	H 7,07%
-------------------------	--------------	---------	--------------	---------

110 g rohes Tri-(α -acetoxyäthyl)-benzol wurden mit 100 cm³ Benzol verdünnt und nach Zusatz von 0,1 g Hydrochinon über gekörnte Tonerde bei 500° geleitet.

Die Destillation lieferte 32,1 g Trivinylbenzol vom Sdp. 62—65°/0,04 mm n_D^{20} = 1,5913. Ausbeute 82%, bezogen auf Tri-(α -hydroxyäthyl)-benzol.

$C_{12}H_{12}$ (156)	Ber. C 92,26	H 7,74%	Gef. C 92,39	H 7,60%
----------------------	--------------	---------	--------------	---------

Die Hydrierung ergab eine Ungesättigtheit von 96,5%.

2. 1,3,5-Tri-(α -hydroxy- β -brom-äthyl)-benzol aus 1,3,5-Trivinylbenzol. In einem offenen Kolben wurden 23,4 g N-Bromsuccinimid (Reinheit 80%; entspr. 0,105 Mol) in 40 cm³ Dioxan und 40 cm³ Wasser gelöst und unter starkem Rühren tropfenweise mit 5,48 g (0,035 Mol) Trivinylbenzol in 20 cm³ Dioxan versetzt. Die anfängliche Gelbfärbung der Reaktionslösung verschwand in kurzer Zeit.

Zur Beschleunigung der Reaktion wurden wiederholt einige Tropfen Eisessig zugegeben. Gegen Ende färbte sich der Kolbeninhalt wieder schwach gelb. Das überschüssige Brom wurde durch Beigabe von etwas Natriumhydrogensulfid zerstört. Nun wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser das Succinimid ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde getrocknet und eingedampft. Es verblieben 17,5 g (theoretisch 15,7 g) schwerflüssiges, gelbes Öl. Dieses rohe 1,3,5-Tri-(α -hydroxy- β -brom-äthyl)-benzol verhielt sich wie die entsprechende Chlorverbindung VII und wurde direkt zu Tri-(epoxyäthyl)-benzol umgesetzt.

¹⁷⁾ *D. T. Mowry & E. L. Ringwald*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2037 (1950).

3. 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol (VIII) aus 1,3,5-Tri-(α -hydroxy- β -brom-äthyl)-benzol. 17,5 g rohe Trihydroxytribromverbindung wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst und in einem Dreihalskolben unter starker Rührung innert 30 Min. mit 6,8 g Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Alkohol versetzt. Nach einer Std. wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingengt und mit 400 cm³ Äther aufgenommen, dieser neutral gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der gelb-braune Rückstand wog 6,9 g (theoretisch 7,15) und bestand aus einer bräunlichen, viskosen Flüssigkeit vom Sdp. 138–144°/0,05 mm. Beim Steigern der Badtemperatur auf 185° begann das noch im Kolben befindliche Produkt plötzlich zu polymerisieren.

Der polymere Körper war in organischen Lösungsmitteln vollständig unlöslich. Die Ausbeute an destilliertem Produkt betrug 2,1 g (29%).

IV. Umsetzung von 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol mit Glykolen und Diaminen.

Das Molverhältnis der Ausgangsstoffe wurde so gewählt, dass auf eine Äthylenoxydgruppe eine Amino- bzw. eine Hydroxygruppe entfiel.

1. Mit Äthylenglykol. 1,08 g Tri-(epoxyäthyl)-benzol und 0,65 g Äthylenglykol wurden in einem Reagenzglas 2 Std. auf 90° erhitzt. Die beiden Komponenten hatten sich teilweise gemischt, waren aber noch flüssig. Erst bei einer Temperatursteigerung auf 130° bildete sich in vier Std. ein glasklares, helles Polyaddukt, das durch Essigsäureester noch angequollen wurde.

2. Mit Glycerin. 1,22 g Tri-(epoxyäthyl)-benzol und 0,72 g wasserfreies Glycerin wurden auf 90°, und als die Reaktion ausblieb, auf 130° erhitzt. Nach 6 Std. war die Lösung noch vollkommen dünnflüssig und entmischte sich beim Abkühlen. Nach Zusatz einiger mg Natriumäthylat bildete sich bei 130° in einer Std. eine plastische, klare Masse, die in Äther teilweise löslich war.

3. Mit p,p'-Diaminodicyclohexylmethan (Dicykan). 0,94 g Tri-(epoxyäthyl)-benzol und 1,90 g Dicykan wurden in je 10 cm³ Dioxan gelöst, vereinigt und vier Std. auf 90° erhitzt. Das Dioxan wurde nun im Vakuum abgesogen. Es blieb ein leichtflüssiges Öl, das erst beim neuerlichen Erhitzen auf 90° ohne Lösungsmittel fest wurde und nach dem Abkühlen ein hartes, sprödes, trübes Harz bildete, das sich weder in Kohlenwasserstoffen, Alkohol oder Äther, noch in verdünnter Salzsäure löste.

4. Mit Äthylendiamin. 1,35 g Tri-(epoxyäthyl)-benzol wurde in 1,01 g Äthylendiaminmonohydrat gelöst und auf 90° erhitzt. Innert 30 Min. entstand ein glasklares, farbloses, hartes Polyaddukt, das sich weder in organischen Lösungsmitteln noch in verdünnter Salzsäure löste.

Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung: J. Schneller) ausgeführt.

Hrn. Dr. H. H. Kuhn sind wir für seine Mithilfe bei einigen Versuchen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wurden die Darstellung von 1,4-Di-(epoxyäthyl)-benzol (IV) und Tri-(epoxyäthyl)-benzol (VIII) über die entsprechenden Acetylverbindungen durch Chlorierung, anschliessende Reduktion zu den entsprechenden Chlorhydrinen und nachfolgende Chlorwasserstoffabspaltung mittels Alkalien ausgearbeitet und einige orientierende Umsetzungen mit Polyalkoholen und Polyaminen durchgeführt.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.