

Zur Synthese des Phenyl¹⁴_{C-U}- ω -hydroxyäthyläthers⁺
=====

W. S c h w e e r s

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes
der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft

205 Hamburg 80

(Received in Germany 27 November 1969; received in UK for publication 22 December 1969)

Für die Untersuchung von enzymatischen Spaltungen von Phenoläthern (1) wurde markiertes Phenoxyäthanol benötigt. Zur Synthese dieses Äthers stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Er kann aus Phenol und Äthylenoxid (2) oder durch Umsetzung von Phenol mit Äthylencarbonat (3) oder Äthylenchlorhydrin (4) erhalten werden. Inaktive Vorversuche mit allen drei Methoden zeigten, daß für eine "aktive" Synthese die Umsetzung von ¹⁴C-U-Phenol mit Äthylenchlorhydrin am geeignetsten war.

Es wurden 0,18 mg ¹⁴C-U-Phenol (Gesamt-Aktivität: 50 μ C) mit 940 mg inaktivem Phenol versetzt und dieses in 10 ml abs. Äthanol gelöst. Die spez. Aktivität des Phenols betrug jetzt 5 μ C/mM. Zu dieser Lösung wurden 0,6 g NaOH (50 % Überschuß) gegeben und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß in Lösung gebracht. Dann wurde, gleichfalls unter Feuchtigkeitsausschluß, eine Lösung von 1,2 ml (1,44 g) Äthylenchlorhydrin (ca. 80 % Überschuß bezogen auf Phenol) in 5 ml abs. Äthanol im Verlauf von 10 Min. unter stetem Rühren bei 20° (äußere Kühlung) hinzugegeben und der Ansatz noch 16 Std. stehen gelassen. Ein Arbeiten bei höherer Temperatur führte, wie "inaktive" Vorversuche zeigten, zu Ausbeuteverringern.

Zur Entfernung des gebildeten Natriumchlorids wurde nun zunächst mit 15 ml Di-n-Butyläther versetzt und Äthanol am Rotationsverdampfer bei 100 mm abgezogen. Es wurde filtriert, mit etwas Di-n-Butyläther nachgewaschen und zur Entfernung etwaigen unumgesetzten Phenols mit 2 x 10 ml 2 n NaOH ausgeschüttelt.

⁺ Herrn Prof. Dr. W. SANDERMANN zum 60. Geburtstag

Dann wurde der Di-n-Butyläther im Rotationsverdampfer bei 70° und 14 mm abgezogen und das rohe, noch geringe Mengen Di-n-Butyläther enthaltende Produkt (Rohausbeute 1,4 g = 100 %) präparativ gaschromatographisch gereinigt. Autopräp A 700; Säule OS 138 3/8" x 20', 220°. Das Rohprodukt enthielt nach quantitativer Auswertung der Chromatogramme ca. 70 % Phenoxyäthanol, was jedoch infolge Aerosolbildung nicht quantitativ kondensierbar war. An reinem Produkt konnten 473,6 mg = 34,5 % erhalten werden. Die spezifische Aktivität betrug $1,111 \cdot 10^7$ Zerf./Min. und $mM = 5 \mu C/mM$. Das entspricht der spezifischen Aktivität des eingesetzten Phenols. Zur Reinheitsprüfung des aktiven Phenoxyäthanol wurde ein Gaschromatogramm auf einer Golay-Säule 11 G 20, 50 m, 140° angefertigt. Das Präparat erwies sich als rein.

Literaturverzeichnis

- 1 H.H.DIETRICH, unveröffentlicht
- 2 E.ROITHNER, Mh 15, 674 (1894). DRP 595 174 (1929), Frdl. 19, 210
- 3 W.W.CARLSON, L.H.CREICHER, J.Am.Chem.Soc. 69. 1952 (1947)
- 4 W.H.BENTLEY, E.HAWORTH, W.H.PERKIN, J.Chem.Soc. 69, 164 (1896)