

Über neue aromatische Epoxyde*

Von H. HOPFF und R. WANDELER

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen
Technischen Hochschule in Zürich

Die meisten technischen Epoxyharze enthalten die Epoxydgruppe über Sauerstoff an aromatische Kerne gebunden, wobei das 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-2,2-propan als «Bisphenol A» die wichtigste Rolle als Ausgangskörper spielt. Demgegenüber sind Mono- und Polyepoxyde, bei denen die Epoxydgruppe wie beim Styroloxid direkt am Aromaten hängt, noch wenig untersucht.

In den letzten Jahren wurde daher eine Reihe neuer aromatischer Epoxyde ausgehend vom Benzol, Naphthalin und höherkondensierten Ringsystemen hergestellt. Darunter sind das 1,4-Diepoxyäthyl-benzol, das 1,5-Diepoxyäthyl-naphthalin, das 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenyl, der 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenyläther und das 3,8- und 3,10-Diepoxyäthyl-pyren zu erwähnen. An Triepoxyverbindungen wurde das 1,3,5-Triepoxyäthylbenzol dargestellt (P. JAEGER und H. W. KELLER).

Die Herstellung dieser Polyepoxyde erfolgt am einfachsten durch Umsetzung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit Chloracetylchlorid und Reduktion der

gebildeten Chlorketone nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY zum Chlorhydrin, das durch Behandlung mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali in das Epoxyd übergeführt wird.

Die Reduktion der Chlorketone mit Lithiumaluminiumhydrid ist ebenfalls möglich, führt aber zu einer teilweisen Eliminierung des Chlors und verminderter Ausbeute.

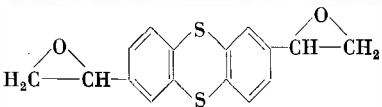
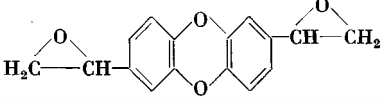
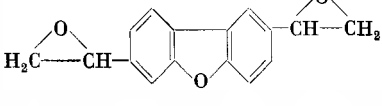
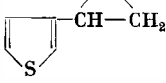
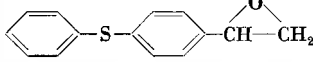
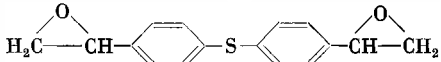
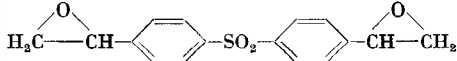
Im Anschluß an diese Arbeiten wurde eine Reihe neuer Epoxyde dargestellt und darunter erstmals solche, die gebundenen Schwefel enthalten: 2-Epoxyäthyl-thiophen; 4-Epoxyäthyl-diphenylsulfid; 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenylsulfid; 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenylsulfon; 2,6-Diepoxyäthyl-thianthren; 2,6-Diepoxyäthyl-diphenylendioxyd und 3,6-Diepoxyäthyl-dibenzofuran (s. Tab. 1).

Die Reduktion der Chlorhydrine erfolgte nach einheitlichem Verfahren; der ganze Synthesegang wurde anhand der IR-Spektren überprüft: Auftreten und Verschwinden der Carbonylbande und anschließend der Alkoholbanden unter Bildung des Epoxyds.

Beim Erhitzen der Epoxyde auf den Schmelzpunkt tritt unter Umständen eine spontane Polymerisation ein.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Oktober 1961 am Symposium über Polyadditionsprodukte in Zürich.

Tabelle 1

Formel	Kristallform	Smp. / Sdp.
	schwach gelblich, etwas klebrig und schaumig	1
	feine, weiße Plättchen	115 bis 117°
	weiße Plättchen	146,5 bis 148°
	farblose Flüssigkeit	80,5 bis 81,5° bei 11 Torr
	farblose Flüssigkeit	150 bis 151°/0,09 Torr
	feine, weiße Plättchen	73,5 bis 74,5°
	körnige, weiße Kristalle	104 bis 105,5°

Die Diepoxyde des Diphenylendioxyds und des Dibenzofurans schmolzen nicht mehr, wenn die Substanzen von Anfang an in den Schmelzpunktsapparat eingeführt wurden, dagegen, wenn sie etwa 5° unterhalb des gemessenen Smp. eingebracht wurden.

Weitere Eigenschaften der Monoepoxyde: 2-Epoxyäthyl-thiophen: $n_D^{24} = 1,562$
 4-Epoxyäthyl-phenylsulfid: $n_D^{25} = 1,633$; Dichte: 1,203 g/ml bei 25°.

Sauerstoff wirkt dabei katalytisch. Parallel dazu tritt eine teilweise Umlagerung in die isomeren Aldehyde auf. Dies zeigt sich besonders beim Destillieren der beiden Monoepoxyde, wie aus IR-Untersuchungen hervorging.

Besonders reaktionsfähig ist das 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenylsulfid, das schon beim Zusammenschmelzen mit

Diaminen in ein hartes Harz übergeht. Auch mit Phthalsäureanhydrid erfolgt eine spontane Reaktion beim Zusammenschmelzen, unter Bildung eines glasklaren Harzes, während Glykole und Glycerin wesentlich langsamer reagieren.

Aus dem 4-Epoxyäthyl-phenylsulfid wurde bei der Behandlung mit 60prozentiger Schwefelsäure das entsprechende Dioxan-Derivat erhalten.

¹ Konnte nicht in einer Form mit scharfem Smp. erhalten werden.