

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen
Hygienischen Institutes, Prag

Zur Kenntnis des Carvacrols, V Benzyläther acylierter Methyl-isopropyl-phenole

Von **Hanns John** und **Paul Beetz**

(Eingegangen am 2. Juli 1935)

Aus hier nicht zu erörternden Gründen erschien die Darstellung von Benzyläthern der in den früheren Abhandlungen beschriebenen Phenol-ketone erforderlich. Die Bereitung erfolgte in bekannter Weise durch Behandlung der Kali-Salze dieser Verbindungen mit Benzylchlorid bzw. Nitrobenzylchlorid. Die Ausbeute betrug im Mittel 85%. Über einige der so erlangten Verbindungen und über die Gewinnung des Glycerin- α, α' -di-(p-acetothymyl)-äthers und des Glycerin- α, α' -di-(o-nitro-p-acetothymyl)-äthers wird im Nachfolgenden berichtet.

Beschreibung der Versuche

p-Aceto-thymyl-benzyl-äther

1,52 g p-Aceto-thymol (Schmp. 127°) werden in 8 ccm 6-prozent. absolut alkoholischer Kalilauge gelöst, 1,1 g Benzylchlorid zugesetzt, die Lösung 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann in 120 ccm Eiswasser gegossen, 1,5 g Kaliumhydroxyd zugefügt, 20 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag mit n/1-Kalilauge bis zur Farblosigkeit des Filtrates, hierauf neutral und halogenfrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1,9 g, Schmp. 71°. Umkrystallisation aus 40 ccm 80-prozent. Methanol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1476 g Subst.: 0,4383 g CO₂, 0,1055 g H₂O.

C₁₉H₂₂O₂ Ber. C 80,80 H 7,86 Gef. C 80,99 H 7,94

Der aus Hexan in kurzen Prismen krystallisierende Äther löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser.

p-Aceto-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther

1,52 g p-Aceto-thymol, in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,5 g p-Nitrobenzylchlorid wie vorstehend: 2,35 g vom Schmp. 100°. Aus 15 ccm Alkohol 1,9 g gelber, meist büschelartig vereinigter Nadeln vom Schmp. 102°. Umkrystallisation aus 9 ccm Alkohol liefert 1,2 g schwach gelber langer Nadeln, Schmp. 104°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm Methanol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1922 g Subst.: 7,2 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N$ Ber. N 4,28 Gef. N 4,21

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol und Hexan, sehr schwer in Benzin, fast nicht in Petroläther.

p-Propio-thymyl-benzyl-äther

1,63 g p-Propio-thymol (Schmp. 112°), in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,1 g Benzylchlorid wie früher: 1,8 g vom Schmp. 64°. Umkrystallisation aus 8 ccm 75-prozent. Methanol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1394 g Subst.: 0,4139 g CO₂, 0,1034 g H₂O.

$C_{20}H_{24}O_2$ Ber. C 81,03 H 8,17 Gef. C 80,98 H 8,24

Die aus Methylalkohol in rhombischen Plättchen krystallisierende Substanz löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

p-Propio-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther

1,63 g p-Propio-thymol, in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,4 g p-Nitrobenzylchlorid wie oben: 2,4 g vom Schmp. 105°. Aus 14 ccm Alkohol 1,8 g. Schmelzpunkt 109°. Aus 30 ccm Methanol 1,5 g schwach gelber, meist büschelförmig vereinigter Nadeln. Schmp. 110°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 12,5 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1918 g Subst.: 7,2 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{20}H_{23}O_4N$ Ber. N 4,11 Gef. N 4,19

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, schwerer in Methyl-, Äthyl- und i-Propylalkohol, schwer in Hexan und Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

p-Butyro-thymyl-benzyl-äther

1,74 g p-Butyro-thymol (Schmp. 94°), in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,1 g Benzylchlorid wie beschrieben: 2,05 g vom Schmp. 47°. Umkrystallisation aus 11 ccm 75-prozent. Methanol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1272 g Subst.: 0,3785 g CO₂, 0,0978 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₂ Ber. C 81,24 H 8,45 Gef. C 81,15 H 8,54

Die aus Methanol in farblosen Krystallplättchen sich ausscheidende Substanz löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

p-Butyro-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther

1,74 g p-Butyro-thymol, in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,4 g p-Nitrobenzylchlorid wie angegeben: 2,5 g vom Schmp. 91°. Aus 10 ccm Alkohol 1,9 g kurze, dicke gelbe Prismen vom Schmp. 95°. Aus 25 ccm Methanol 1,7 g. Schmp. 97°. Nochmalige Umkrystallisation aus 10 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1902 g Subst.: 6,6 ccm N (18°, 738 mm).

C₂₁H₂₅O₄N Ber. N 3,94 Gef. N 3,92

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, schwerer in Methyl-, Äthyl- und i-Propylalkohol und Hexan, schwer in Benzin und Petroläther.

p-i-Valero-thymyl-benzyl-äther

1,85 g p-i-Valero-thymol (Schmp. 108°), in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,1 g Benzylchlorid wie oben: 1,9 g vom Schmp. 40°. Umkrystallisation aus 6,5 ccm 75-prozent. Methanol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1287 g Subst.: 0,3849 g CO₂, 0,1019 g H₂O.

C₂₂H₂₈O₂ Ber. C 81,43 H 8,71 Gef. C 81,56 H 8,80

Das aus Methylalkohol in meist zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln krystallisierende Produkt löst sich leicht in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln.

p-i-Valero-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther

1,85 g p-i-Valero-thymol, in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,4 g p-Nitrobenzylchlorid wie

früher: 2,6 g vom Schmp. 76°. Aus 6 ccm Alkohol 2,1 g gelbe, rhombische Platten. Schmp. 78°. Aus 6 ccm Methanol 1,7 g. Schmp. 84°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 14 ccm 85-prozent. Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2038 g Subst.: 6,7 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{22}H_{27}O_4N$ Ber. C 3,79 Gef. C 3,74

Das Produkt löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol, Hexan und Benzin, schwer in Petroläther, fast nicht in Wasser.

p-Benzoyl-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther

1 g p-Benzoyl-thymol (Schmp. 153°) in 4 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 0,7 g Nitrobenzylchlorid wie angegeben: 1,4 g, Schmp. 83°. Aus 8 ccm Alkohol 1,2 g gelber Plättchen. Schmp. 85°. Aus 13 ccm Alkohol 0,9 g, Schmp. 91°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 6 ccm Methanol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1951 g Subst.: 6,2 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{24}H_{23}O_4N$ Ber. N 3,60 Gef. N 3,60

Der Äther löst sich wie der vorstehend beschriebene.

p-Aceto-carvacryl-benzyl-äther

1,52 g p-Aceto-carvacrol (Schmp. 101°), in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,1 g Benzylchlorid wie früher: 1,7 g vom Schmp. 64°. Umkrystallisation aus 11 ccm 75-prozent. Methanol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1314 g Subst.: 0,3885 g CO₂, 0,0935 g H₂O.

$C_{19}H_{22}O_2$ Ber. C 80,80 H 7,86 Gef. C 80,63 H 7,91

Das Produkt kommt aus Methylalkohol in farblosen Nadeln und löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

p-Aceto-carvacryl-(4-nitro-benzyl)-äther

1,52 g p-Aceto-carvacrol, in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,5 g p-Nitrobenzylchlorid wie angegeben: 2,35 g vom Schmp. 108°. Aus 15 ccm Alkohol 1,9 g gelber, meist büschelförmig vereinigter Nadeln. Schmp. 112°. Aus 33 ccm Methanol 1,8 g. Schmp. 114°. Nochmalige Umkrystallisation aus 15 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1894 g Subst.: 7,2 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N$ Ber. N 4,28 Gef. N 4,30

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, schwerer in Methyl-, Äthyl- und i-Propylalkohol, sehr schwer in Hexan, Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

p-Propio-carvacryl-(4-nitro-benzyl)-äther

1,63 g p-Propio-carvacrol (Schmp. 76°), in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,4 g p-Nitrobenzylchlorid wie früher: 2,45 g vom Schmp. 122°. Aus 40 ccm Alkohol 2 g gelber Nadeln vom Schmp. 126°. Aus 65 ccm Methanol 1,8 g. Schmp. 128°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 38 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2010 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{20}H_{22}O_4N$ Ber. N 4,11 Gef. N 4,18

Das Produkt löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, schwerer in Methyl-, Äthyl- und i-Propylalkohol, sehr schwer in Hexan und Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

Glycerin- α, α' -di-(p-aceto-thymyl)-äther

1,52 g p-Aceto-thymol (Schmp. 127°), in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 0,51 g α -Dichlorhydrin wie beschrieben: 1 g vom Schmp. 103°. Nach Auskochen mit 8 ccm Benzin und nachfolgender Umkrystallisation aus 15 ccm Heptan 0,6 g. Schmp. 109°.

0,1330 g Subst.: 0,3584 g CO_2 , 0,0987 g H_2O .

$C_{27}H_{36}O_5$ Ber. C 73,59 H 8,18 Gef. C 73,49 H 8,25

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, schwerer in Heptan, sehr schwer in Hexan und Benzin, fast nicht in Wasser.

Glycerin- α, α' -di-(o-nitro-p-aceto-thymyl)-äther

1,85 g o-Nitro-p-aceto-thymol (Schmp. 157°), in 8 ccm 6-prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 0,51 g Dichlorhydrin wie angegeben: 0,45 g vom Schmp. 95°. Umkrystallisation aus 10 ccm Heptan erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,3010 g Subst.: 14,7 ccm N (25°, 738 mm).

$C_{27}H_{34}O_5N_2$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,29

Der Äther löst sich wie der vorstehend beschriebene.