

Über p-Cymol und seine Derivate. VIII<sup>1)</sup>

## Umsetzungen von Thymol mit Aldehyden

VON W. STRUBELL

### Inhaltsübersicht

In Anlehnung an frühere Versuche mit  $\beta$ -Naphthol<sup>2)</sup> werden Umsetzungen von Thymol mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden beschrieben.

Umsetzungen von Phenol mit Aldehyden sind schon lange bekannt. Bereits A. v. BAEYER<sup>3)</sup> und F. PATERNO<sup>4)</sup> beschreiben als erhaltene kristalline Produkte bei der sauren Kondensation von Phenol mit Formaldehyd das Dioxydiphenylmethan, und L. LEDERER<sup>5)</sup> sowie O. MANASSE<sup>6)</sup> und andere bei der alkalischen Kondensation Phenolalkohole. Über die Umsetzung von substituierten Phenolen, speziell von Thymol mit Aldehyden ist noch nicht berichtet worden. Lediglich H. v. EULER<sup>7)</sup> stellte p-Xylenolalkohol dar und setzte diesen durch Erhitzen in 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethylstilben um. E. LEIBNITZ und W. HAGER<sup>8)</sup> gelangten durch Reaktion von Diphenylolpropan mit Formaldehyd zu definierten harzartigen Produkten.

Oggleich die phenolische Hydroxylgruppe direkt an der Umsetzung mit den Aldehyden nicht beteiligt ist, so spielt sie doch eine bedeutende Rolle bei dem gesamten Reaktionsablauf. Gleichzeitig berührt dies auch die Frage, welche Wirkungen die in einem Phenolkern vorhandenen Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit ausüben. Die phenolische Hydroxylgruppe als Substituent liefert ein Elektronenpaar des Sauerstoffatoms zum aromatischen Bindungssystem, was eine Lockerung der Bindung zwischen Sauerstoffatom und Proton herbeiführt, wodurch die Ausbildung polarer Strukturen im Phenol-Molekül gefördert wird.

1) W. STRUBELL, 7. Mitteilung Chem. Techn. **11**, 261 (1959).

2) W. STRUBELL, Plaste u. Kautschuk **3**, 280 (1956).

3) A. v. BAEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **5**, 280 (1872).

4) F. PATERNO, Gaz. chim. Ital. **2**, 1 (1872).

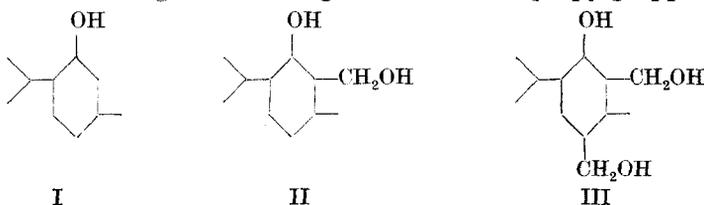
5) L. LEDERER, J. prakt. Chem. [2] **50**, 223 (1894); A. P. 563 786.

6) O. MANASSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2409 (1894); **35**, 3844 (1902).

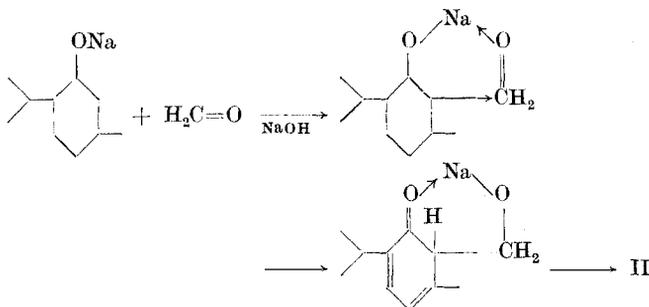
7) H. v. EULER, Z. angew. Ch. **54**, 458 (1941).

8) E. LEIBNITZ u. W. HAGER, Chem. Techn. **5**, 343 (1953).

Diese Induktionswirkung des phenolischen Hydroxyls erstreckt sich über das ganze aromatische Molekül und aktiviert die o- und p-Stellung der Aromaten, und zwar dergestalt, daß sich abwechselnd stabile und instabile Oktetts ausbilden. Es findet ein Austausch von Wasserstoffatomen im Molekül zwischen dem Proton der phenolischen Hydroxylgruppe und den o- und p-Kern-Wasserstoffatomen statt<sup>9)</sup>. Aus diesem Grunde finden die Umsetzungen des Phenols mit Aldehyden auch nur in den beiden o-Stellungen und der p-Stellung statt. Im Vergleich dazu ist die Störung, die etwa eine Methylgruppe in der Ladungsverteilung des Benzolkerns hervorruft, nur gering. Derartige Effekte wurden besonders von F. SEEL<sup>10)</sup> untersucht. Substituenten, wie CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub> und andere erleichtern die Anlagerung neu eintretender Substituenten in o- und p-Stellung zum Phenolmolekül, besonders dann, wenn sie sich in m-Stellung befinden; denn dann addiert sich ihr Einfluß zu dem der phenolischen Hydroxylgruppe, wie auch beim Thymol (I) es der Fall ist. Eine o-Stellung ist allerdings durch die Isopropylgruppe besetzt.



Die basische Kondensation von Thymol mit Formaldehyd bei 20–30° C führt nach 3–5 Tagen zum Thymolalcohol(II) und Thymoldialcohol(III), beides gut kristallisierende Verbindungen von außerordentlicher Reaktionsfähigkeit mit einem Schmelzpunkt von 86° C (II) und 121° C (III). Die Thymolalcoholbildung kann man sich nach C. C. PRICE<sup>11)</sup> folgendermaßen vorstellen:



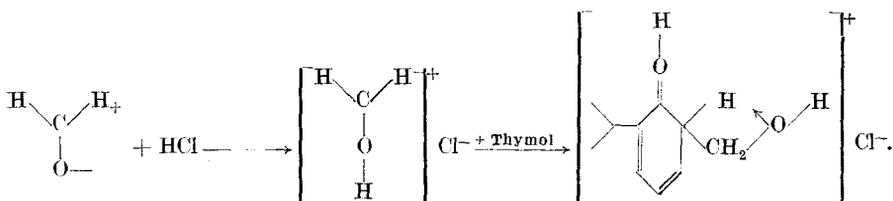
<sup>9)</sup> K. F. MÜNZBERG, Z. physik. Chem. (B) **33**, 23, 39 (1936); C. K. INGOLD u. Mitarb., J. chem. Soc. 1936, 1637.

<sup>10)</sup> F. SEEL, Z. angew. Chem. **60**, 300 (1948).

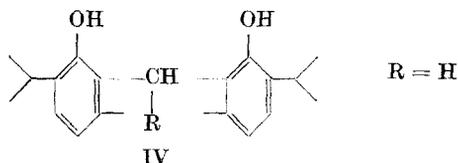
<sup>11)</sup> C. C. PRICE, Kunststoffe **38**, 212 (1948).

Die Rolle, die dem basischen Katalysator dabei zufällt, besteht nach B. EISTERT<sup>12)</sup> darin, daß er dem Thymol ein Proton entzieht.

Die saure Kondensation dagegen verläuft über eine Stufe des polarisierten Formaldehyds, der mit der Salzsäure unter Bildung einer neuen Säure nach K. HULTZSCH<sup>13)</sup> das Thymolmolekül aktiviert:



Durch Abspaltung von Wasser und Salzsäure und Anlagerung eines weiteren Thymolmoleküls entsteht Dithymylmethan (IV):



Bei Umsetzungen mit höheren aliphatischen Aldehyden wurde an Stelle von konzentrierter Salzsäure konzentrierte Schwefelsäure verwendet<sup>14)</sup>, dagegen bei den Umsetzungen mit aromatischen Aldehyden als wasserentziehendes Mittel Phosphorpenoxyd eingesetzt. Es wurde deshalb das Thymol zusammen mit dem Aldehyd in Toluol gelöst und in der Siedehitze eine Mischung von Phosphorpenoxyd im Toluol nach R. MERCHANT und C. S. MARVELL<sup>15)</sup> zugetropft. Nach etwa 30 Minuten war die Umsetzung beendet. In Tab. 1 sind die dargestellten Verbindungen aufgeführt.

Alle Verbindungen wurden aus der Toluollösung mit Petroläther gefällt und so in genügender Reinheit erhalten.

Verharzung trat im Gegensatz zu Umsetzungen mit Phenol und  $\beta$ -Naphthol<sup>2)</sup> nur in den Fällen auf, in denen ungesättigte Aldehyde zur Reaktion gebracht wurden. Daraus geht hervor, daß das Thymol langsamer mit den entsprechenden Aldehyden reagiert als Phenol, was sicherlich durch die Methyl- und Isopropylgruppe bedingt ist, die einen Angriff der Reaktionspartner auf den Kern erschweren.

<sup>12)</sup> B. EISTERT, *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart 1938, S. 118.

<sup>13)</sup> K. HULTZSCH, *Z. angew. Chem.* **60**, 179 (1948).

<sup>14)</sup> J. TANASESCU u. T. SIMONESCU, *J. prakt. Chem.* **141**, 311 (1934).

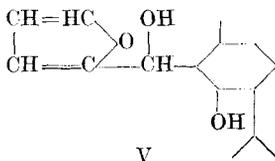
<sup>15)</sup> R. MERCHANT u. C. S. MARVELL, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 1197 (1928).

Tabelle  
Umsetzungen von Thymol mit Aldehyden im sauren Medium

Aldehyde	R in IV	Schmp.	Ausbeute	Farbe der Kristalle
1. Formaldehyd	H	149—50	95%	weiß
2. Acetaldehyd	CH <sub>3</sub>	158—60	40%	weiß
3. Crotonaldehyd	CH <sub>3</sub> —CH=CH—	168—70	10%*)	hellbraun
4. C <sub>14</sub> Aldehyd	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub>	170—71	80%	weiß
5. C <sub>16</sub> Aldehyd	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub>	176	78%	weiß
6. Benzaldehyd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	169	75%	weiß
7. Zimtaldehyd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—	153	15%*)	hellgelb
8. Anisaldehyd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OCH <sub>3</sub> )—	158	80%	rosa

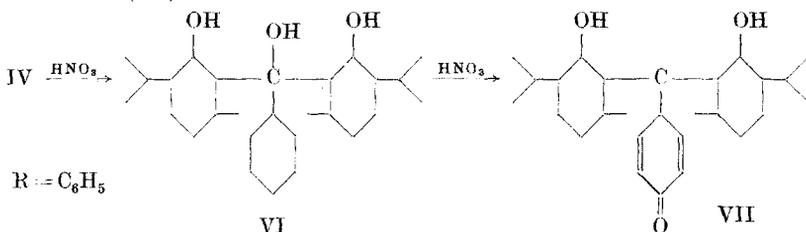
\*) Unter starker Verharzung.

Furfurol reagiert mit sauren wasserabspaltenden Mitteln nicht in diesem Sinne, sondern bildet ein Carbinol, (V), wie schon



A. PORAI-KOSCHITZ, N. KUDRYAWZEFF und B. MASCHKILEISON<sup>16)</sup> bei der Umsetzung von Phenol mit Furfurol feststellen konnten. Diese Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 124—126° C. Die hellbraunen aus Petroläther umkristallisierten Kristalle lassen sich nach A. PORAI-KOSCHITZ<sup>17)</sup> leicht im alkalischen Medium am phenolischen Hydroxyl veräthern. Der entsprechende Benzyläther besitzt einen Schmelzpunkt von 183° C.

Die Verbindungen 6 und 8 (Tabelle) sind sehr reaktionsfreudig. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure werden sie zu den entsprechenden Chinonmethiden(VII) oxydiert, wobei die Oxydation über das Carbinol (VI) läuft.



<sup>16)</sup> A. PORAI-KOSCHITZ, N. KUDRYAWZEFF u. B. MASCHKILEISON, *Kunststoffe* **23**, 97 (1933).

<sup>17)</sup> A. PORAI-KOSCHITZ, *J. russ. phys. chem. Ges.* **43**, 673 (1911).

Das Dithymylanisyl-methan<sup>8)</sup> geht durch Lufteinfluß innerhalb 14 Tagen oder durch verdünnte Salpetersäure innerhalb von Minuten ebenfalls in das entsprechende Chinonmethid (VII) über.

## Experimenteller Teil

### 1. Thymolmonoalkohol (II)

10 g Thymol werden in 30 cm<sup>3</sup> 12proz. Natronlauge unter Erwärmen verseift und 7,5 cm<sup>3</sup> Formalin in der Kälte zugegeben<sup>18)</sup> und die Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung schied sich der Monoalkohol nach kurzem Rühren in fester Form ab. Er wird nach dem Absaugen in verdünnter Essigsäure in der Kälte fein verteilt, nach abermaligem Absaugen so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert und dann getrocknet.

Schmelzpunkt 86° C.

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.

Elementaranalyse: ber.: C 73,28; H 8,95;

gef.: C 72,97; H 8,92.

### 2. Thymoldialkohol (III)

37,5 g Thymol wurden mit 12,5 g Ätznatron in 62,5 g Wasser verseift und nach dem Abkühlen 60 g Formalin zugegeben. Nach 4 Tagen war das Gemisch im Reaktionsgefäß erstarrt. Die kristalline Masse wurde mit 200 cm<sup>3</sup> 30proz. Kochsalzlösung gewaschen, mit 250 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und so lange verdünnte Essigsäure zugegeben, bis die saure Reaktion auch beim längeren Stehen erhalten blieb. Die feste Masse wurde anschließend mit Wasser gewaschen bis keine Säure mehr nachweisbar war und getrocknet.

Schmp. 119–121° C.

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>.

Elementaranalyse: ber.: C 68,53; H 8,63;

gef.: C 68,48; H 8,49.

### 3. Dithymylmethan

35 g Thymol wurden mit 15 g Formalin und 0,5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und die ausgeschiedenen Kristalle vom etwa vorhandenen Thymol durch Wasserdampfdestillation getrennt.

Schmp. 149–150° C.

Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>.

Elementaranalyse: ber.: C 80,71; H 9,04;

gef.: C 80,62; H 8,99.

### 4. Dithymyläthan

Wie unter 3. beschrieben, wurden 35 g Thymol mit 6 cm<sup>3</sup> Acetaldehyd und 0,5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure umgesetzt.

Schmp. 158–160° C.

Summenformel: C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>.

Elementaranalyse: ber.: C 80,92; H 9,21;

gef.: C 80,90; H 8,91.

<sup>18)</sup> K. HULTZSCH, J. prakt. Chem. **148**, 275 (1941).

### 5. 1,1-Dithymyl- $\Delta$ 2-Buten

35 g Thymol und 35 g Crotonaldehyd wurden unter Zusatz von 0,5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure 5 Tage stehen gelassen und dann die abgeschiedenen Kristalle, wie unter 3. beschrieben weiterverarbeitet.

Schmp. 168—170 C.

Summenformel: C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>.

Elementaranalyse: ber.: C 81,76; H 9,16;

gef.: C 81,48; H 8,95.

### 6. Dithymyltetradekan

35 g Thymol wurden zusammen mit 28,5 g C<sub>14</sub>-Aldehyd und 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure im Sieden gehalten, nach dem Abkühlen mit heißem Wasser gewaschen und mit soviel 10proz. Natronlauge versetzt, bei einer einheitlichen klaren Flüssigkeit entstanden war. Diese wurde mit 2 Liter Wasser verdünnt, mit Salzsäure versetzt und die sich abscheidende gelbliche Schicht in 50 cm<sup>3</sup> Benzol gekocht. Bei einer Temperatur von +1 Grad C schied sich dann Kristalle ab, die aus einer Mischung von Benzol—Petroläther umkristallisiert wurden.

Schmp.: 170—171° C.

Summenformel: C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>.

Elementaranalyse: ber.: C 82,52; H 11,01.

gef.: C 81,87; H 10,90.

### 7. Dithymylhexadekan

Thymol wurde mit 30 g C<sub>16</sub>-Aldehyd, wie unter 6. beschrieben, umgesetzt. Das entstandene Produkt besaß einen Schmp. von 176° C.

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>.

Elementaranalyse: ber.: C 82,68; H 11,19;

gef.: C 82,65; H 10,95.

### 8. Dithymylphenylmethan

17,5 g Thymol und 7,5 g Benzaldehyd werden in 80 cm<sup>3</sup> Toluol in der Wärme gelöst und innerhalb 30 Minuten 50 g Phosphorpenoxyd in 50 cm<sup>3</sup> Toluol unter Sieden und Feuchtigkeitsausschluß zugetropft. Bei 0° C kristallisiert die Verbindung aus.

Schmp. 169° C.

Summenformel: C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>.

Elementaranalyse: ber.: C 83,45; H 8,31;

gef.: C 83,40; H 8,27.

### 9. Dithymylstyrylmethan

17,5 g Thymol werden mit 12 g Zimtaldehyd wie unter 8. beschrieben umgesetzt.

Schmp. 153° C.

Summenformel: C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>.

Elementaranalyse ber.: C 84,00; H 8,27;

gef.: C 83,85; H 8,19.

### 10. Dithymyl-oxymethyl-phenylmethan

12 g Anisaldehyd wurden mit Thymol wie unter 8. beschrieben umgesetzt.

Schmp. 158° C.

Summenformel:  $C_{28}H_{34}O_3$ .

Elementaranalyse: ber.: C 80,33; H 8,19;

gef.: C 79,95; H 8,01.

### 11. Dithymylchinonmethid

Dithymylphenylmethan wurde mit kalter Salpetersäure ( $\gamma = 1,39$ ) versetzt. Nach 18 Minuten ist die Umsetzung beendet. Die roten Kristalle des Dithymylchinonmethids haben einen Schmelzpunkt von 157° C.

Summenformel:  $C_{27}H_{30}O_3$ .

Elementaranalyse: ber.: C 80,55; H 7,52;

gef.: C 80,21; H 7,53.

### 12. Dithymylphenylcarbinol

Wird das Dithymylmethan mit kalter, verdünnter Salpetersäure ( $\gamma = 1,12$ ) umgesetzt, so läßt sich in 31 Minuten das Carbinol fassen. Es wird so lange gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert.

Schmp.: 155° C.

Summenformel:  $C_{27}H_{32}O_3$ .

Elementaranalyse: ber.: C 80,15; H 8,00;

gef.: C 79,96; H 7,91.

### 13. Thymylfurfurylcarbinol (V)

17,5 g Thymol wurden mit 10 g Furfurol wie unter 8. beschrieben, umgesetzt. Es entsteht V mit einem Schmp. von 126° C, der in dem Benzyläther übergeführt werden konnte<sup>17</sup>).

Schmp. 183° C.

Summenformel:  $C_{21}H_{24}O_3$

Elementaranalyse ber.: C 77,73; H 7,46;

gef.: C 77,81; H 7,39.

*Leipzig, Forschungslabor des VEB Dentalchemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1959.