

Über p-Cymol und seine Derivate. XI¹⁾

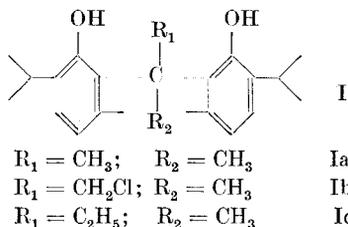
Umsetzungen von Thymol mit Ketonen

Von W. STRUBELL

Inhaltsübersicht

Es wird über einige Umsetzungen von Thymol mit Ketonen berichtet. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sich Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nur sehr träge mit Thymol umsetzen.

Umsetzungen von Phenolen mit Ketonen sind schon lange bekannt. Bereits A. DIANIN²⁾ hatte erkannt, daß die Reaktion um so schneller verläuft, je größer die Menge der als Kondensationsmittel benutzten konzentrierten Salzsäure und je kleiner das Molekulargewicht des Ketons ist. Diese Erkenntnis trifft in vollem Maße auch für die Umsetzungen von Ketonen mit Thymol zu. Während Umsetzungen von aliphatischen und aromatischen Aldehyden mit Thymol in großer Zahl möglich sind, es konnte z. B. in guter Ausbeute das Dithymylhexadekan gewonnen werden³⁾, versagt diese Methode bei den Ketonen weitgehendst. Nur die untersten Glieder der Ketone ließen sich in befriedigenden Ausbeuten zu den entsprechenden Dithymylalkylen (I) umsetzen.



Auch ein Zusatz von Eisen(III)-chlorid nach A. MEYER⁴⁾ verbesserte die Ausbeuten nicht. Selbst mit Hilfe von Phosphorperoxyd in Toluol, das sich bei Umsetzungen von Thymol mit höherem aliphatischen und aromatischen Aldehyden vorzüglich bewährt hatte³⁾, war es nicht

¹⁾ W. STRUBELL, 10. Mitt. Chem. Techn. im Erscheinen.

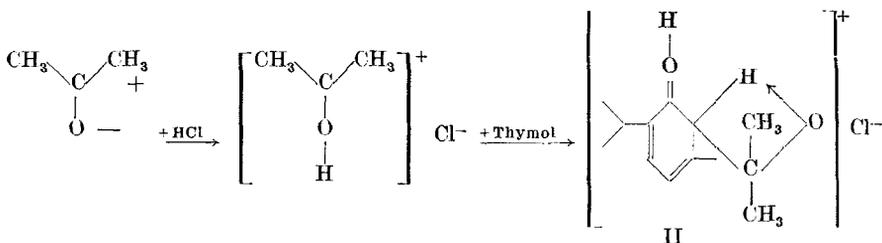
²⁾ A. DIANIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **25** R, 334 (1892).

³⁾ W. STRUBELL, J. prakt. Chem. [4] **9**, 153 (1959).

⁴⁾ A. MEYER, Chem.-Ztg. **45**, 632 (1921).

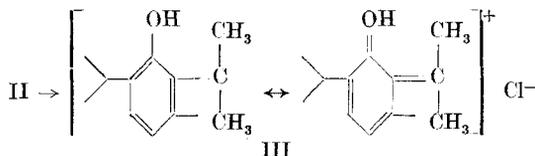
möglich, die entsprechenden Dithymylalkyle von Methyläthylketon oder Methylisopropylketon zu erhalten.

Das Thymol reagiert mit Ketonen grundsätzlich in gleicher Weise wie mit Aldehyden. Die saure Kondensation verläuft auch hier über eine Stufe des polarisierten Ketons, das mit Salzsäure unter Bildung einer neuen Säure das Thymolmolekül aktiviert:



Tatsächlich konnten J. SCHMIDLIN und R. LANG⁵⁾ durch Aufnahme eines Schmelzdiagrammes als Zwischenprodukt eine Molekularverbindung zwischen 1 Mol Aceton und ein Mol Phenol nachweisen (II).

Durch Abspaltung von Wasser bilden sich mesomere Grenzzustände aus, die charakteristisch gefärbt sind, wie schon E. LEIBNITZ und K. NAUMANN⁶⁾ bei der Darstellung von Dioxyaryldialkylmethanen feststellen konnten und Chinonmethide darstellen (III).



In diesem Falle bilden sich o-Chinonmethide, da die ortho-Stellung im Thymol durch die Nachbarschaft der phenolischen Hydroxylgruppe und der Methylgruppe besonders aktiviert wird¹⁾³⁾. Das mesomere Kation III reagiert nun weiter mit einem Thymolmolekül zum Dithymyldialkylmethan I. Außerdem konnte das 3,6-Cymo-4-isobutenylphenol isoliert werden, das sich mit einem Thymolmolekül ebenfalls zum I c umsetzt.

Die Reaktion ist stark temperaturabhängig. Die besten Ausbeuten wurden bei Umsetzungen mit Methyläthylketon bei einer Temperatur von $+2^{\circ}\text{C}$ innerhalb 96 Stunden erhalten. Schon beim Zusatz der Salzsäure verfärbt sich das nur schwer lösliche Gemisch von Thymol und Keton.

⁵⁾ J. SCHMIDLIN u. R. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2808 (1910).

⁶⁾ E. LEIBNITZ u. K. NAUMANN, Chem. Techn. **3**, 5 (1951).

Aceton ließ sich bei 40° C auch über gefärbte Zwischenverbindungen mit Thymol zum Dithymylpropan Ia umsetzen, während Reaktionen zwischen höheren Ketonen vom Methylisopropylketon an weder in der Kälte noch in der Wärme mit Thymol möglich waren. Bei der Zugabe von Salzsäure zum Reaktionsgemisch treten nur schwache Verfärbungen auf, was darauf hindeutet, daß sicherlich aus Gründen der sterischen Hinderung sich keine Chinonmethide bilden können.

Experimentelles

1. Dithymylpropan Ia

16 g Thymol wurden mit 4 g Aceton und 1 cm³ HCl konz. 6 Tage bei 40° C im Brutschrank belassen. Die schmierige weiße Masse wurde aus Petroläther umkristallisiert und getrocknet. Das Dithymylpropan besitzt einen Schmelzpunkt von 158° C.

Summenformel: C₂₃H₃₄O₂

Elementaranalyse: ber. C 81,11%; H 9,48%
gef. C 81,01%; H 9,40%.

2. Dithymylchlorpropan Ib

16 g Thymol wurden in 5,6 g Chloraceton unter Erwärmen und Zusatz von 1 g HCl konz. gelöst. Nach 9 Tagen fiel ein zäher violetter Niederschlag aus, der, wie unter 1. beschrieben, aufgearbeitet wurde. Die violetten Kristalle besitzen einen Schmelzpunkt von 203° C.

Summenformel: C₂₃H₃₃O₂Cl

Chlorbestimmung: ber. Cl 9,47%; gef. Cl 9,39%.

3. Dithymylbutan Ic

96 g Thymol, 30 g Methyläthylketon und 10 cm³ konzentrierte Salzsäure wurden 75 Stunden lang bei +2° C aufbewahrt. Das Produkt wurde dann der Vakuumdestillation unterworfen, wobei bis 118° C bei 17 Torr abdestilliert wurde. Dabei bleibt der größte Teil des nicht umgesetzten Thymols im Rückstand. Das Destillat bestand aus einer festen Substanz, dem Dithymylbutan und Thymol und einer Flüssigkeit, dem o-Isobutenylthymol. Das Festkörperringemisch wurde in der Siedehitze mit konzentrierter Natronlauge versetzt, erkalten gelassen und bei Raumtemperatur mit kaltgesättigter Kochsalzlösung das Natriumsalz des Dithymylbutans ausgefällt. Das Dithymylbutan läßt sich durch Zusatz von verdünnter Säure leicht rein gewinnen. Schmelzpunkt 139° C.

Summenformel: C₂₄H₃₄O₂

Elementaranalyse: ber. C 84,12%; H 9,67%;
gef.: C 84,03%; H 9,60%.

Für o-Isobutenylthymol:

Summenformel: C₁₄H₂₁O

Elementaranalyse: ber. C 75,96%; H 9,57%;
gef. C 75,91%; H 9,52%.

Leipzig, Forschungslabor des VEB Dentalchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1959.