

Über p-Cymol und seine Derivate. XXVII¹⁾

Über die Chlorierung von Thymol

Von W. STRUBELL

Inhaltsübersicht

Die durch Chlorierung von Steinkohlenteerrosäure erhaltenen Produkte besitzen eine hohe bakterizide Wirkung. Um einen Anhaltspunkt über den Verlauf der Chlorierung zu erhalten, wurde Thymol chloriert und die gebildeten Chloraromaten analysiert.

Chlorphenole sind pharmazeutisch gesehen eine interessante Verbindungsklasse, da sie in der Lage sind, bakterizid zu wirken. Die günstigsten Eigenschaften besitzen substituierte Chlorphenole, wie z. B. das Chlorcarvacrol, da sie nur die entzündeten Gewebepartien angreifen. Aus diesem Grunde haben JACOBI und SCHÄFER²⁾ ein Verfahren entwickelt zur Gewinnung von chlorierten Oxybenzolhomologen aus Steinkohlenteerrosäure, die nach KRIHNING³⁾ eine ausgezeichnete bakterizide Wirkung besitzen.

Das von JACOBI und SCHÄFER²⁾ angegebene Verfahren haben wir zur Chlorierung von Thymol benutzt und erhielten je nach den Bedingungen die in Tab. 1 angegebenen Reaktionsprodukte.

Tabelle 1

	Destillation bei 200—240 °C	Destillation im Vakuum
1. 2,3,5-Trichlorphenol	35%	10%
2. 2,4,6-Trichlorphenol	30%	10%
3. 2,4,6-Trichlor-m-kresol	7%	—
4. Tetrachlor-m-kresol	5%	—
5. Trichlorthymol	—	70%
6. Tetrachlorbenzochinon	23%	5%
7. Dichlorthymochinon	—	5%

¹⁾ W. STRUBELL, Acta Chimica Hung. 25. Mitt. 24, 475 (1960).

²⁾ E. JACOBI u. W. SCHÄFER, DDR-Patent 7055.

³⁾ H. KRIHNING, Deutsche Stomatologie 1952, Heft 12.

Die Chlorierung des Thymols erfolgte bei 70 °C unter Einleitung von Chlor und Luft durch Düsenrohre gut verteilt innerhalb 20 Stunden. In der anschließenden Destillation wurde zwischen 200 und 240 °C bzw. bei 12 mm zwischen 52 und 120 °C eine Fraktion herausgeschnitten, die dann weitere 10 Stunden ohne Luftzufuhr chloriert wurde. Die prozentuale Zusammensetzung der erhaltenen öligen Reaktionsprodukte geht aus Tab. 1 hervor. Sie zeigt den krackenden Einfluß der Destillationstemperatur bei normalem Druck.

Nach LINDE und MÜLLER⁴⁾ werden bei der Bildung von Chlorchinonen zuerst die ortho- und para-ständigen Wasserstoffatome des Benzols durch Chlor substituiert, an denen keine Alkylgruppen stehen. Bei weiterer Chloreinwirkung bilden sich über die Form des Unterchlorsäureesters der Chlorphenole Cyclohexadienonabkömmlinge. Die sich dann anschließende Umlagerung geschieht bei Phenolen, deren Alkylgruppen meta-ständig sind, besonders leicht. Aus diesem Grunde sind die Ausbeuten von 1–4 (Tab. 1) besonders hoch, weil in der ersten Stufe der Chlorierung von Thymol zunächst eine Chlorierung in der 2 und 6 Stellung und anschließend die Abspaltung der Seitengruppen erfolgt, die durch die krackende Destillation zwischen 200 und 240 °C vervollständigt wird.

Diese Vorstellungen erhellen auch die verhältnismäßig geringen Ausbeuten an Chinonen, wenn das Reaktionsprodukt vor der zweiten Chlorierung bei vermindertem Druck destilliert wird, denn nur die Ausgangsphenole mit nicht durch Alkylgruppen besetzten ortho- und para-Stellungen können aus der bei der Kernchlorierung entstehenden Zwischenstufe des Unterchlorsäureesters quantitativ in die 4,4-Dichlorcyclohexadionstufe und von da in das Chinon übergeführt werden.

Experimentelles

1. 200 g Thymol werden in einem 500-l-Dreihalskolben bis zum Schmelzen erwärmt und dann ohne weitere Wärmezufuhr Chlor und Luft in feiner Verteilung 20 Stunden lang eingeleitet. Dabei erwärmte sich das Reaktionsprodukt auf 80 bis 85 °C. Das Produkt wurde nun unter normalem Druck destilliert und die zwischen 200 und 240 °C aufgefangene Fraktion weitere 10 Stunden ohne Luftzufuhr chloriert. Tab. 1 zeigt die erhaltenen Produkte.

Die Trennung der Trichlorphenole und Chlorkresole nach der Wasserdampfdestillation erfolgte nach BUREŠ⁵⁾ durch Lösen in absolutem Alkohol und fraktionierter Fällung mit Petroläther.

Wir fanden für das 2,3,5-Trichlorphenol einen Schmelzpunkt von 61 °C, der mit den Angaben von HOLLEMANN⁶⁾ 62 °C übereinstimmt.

Das 2,4,6-Trichlorphenol zeigte einen Schmelzpunkt von 55 °C (Literatur⁶⁾ 58 °C).

⁴⁾ H. LINDE u. H. MÜLLER, Chem. Techn. 8, 455 (1956).

⁵⁾ E. BUREŠ, Chem. Listy 21, 223 (1926).

⁶⁾ A. F. HOLLEMANN, Rec. Trav. Chim 39, 740 (1920).

Elementaranalyse	2,3,5-Trichlorphenol	2,4,6-Trichlorphenol
	ber.: Cl 53,87%;	ber.: Cl 53,87%;
	gef.: Cl 53,81%;	gef.: Cl 53,85%.

2,4,6-Trichlor-m-kresol

Fällt aus Petroläther in Nadeln. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 45 °C (Literatur⁵⁾ 46 °C). Ein Mischschmelzpunkt mit reinem 2,4,6-Trichlor-m-kresol ergab keine Depression.

Tetrachlor-m-kresol

Der Schmelzpunkt liegt bei 148 °C, während L. LALLEMAND⁷⁾ für sein Produkt, das er bei der Destillation eines sehr reinen Chlorthymols erhalten hat, einen Schmelzpunkt von 150 °C angibt.

Elementaranalyse ber.: Cl 61,68%; gef.: Cl 61,62%.

Tetrachlorbenzochinon (Chloranil)

Die goldgelben Blättchen des Tetrachlorbenzochinon wurden mehrfach aus Toluol umkristallisiert.

Elementaranalyse ber.: Cl 57,68%; gef.: 1. 57,66%; 2. 57,70%.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes unter Druck im eingeschlossenen Rohr war uns nicht möglich.

2. Erfolgt die Destillation nach der ersten Chlorierung im Vakuum bei 12 mm, dann werden vor allem Trichlorthymol und in geringen Mengen Dichlorthymochinon gebildet.

Trichlorthymol wurde vom Dichlorthymochinon durch seine unterschiedliche Löslichkeit in Alkohol getrennt; ersteres ist in kaltem Alkohol und letzteres nur in heißem löslich. Trichlorthymol zeigte einen Schmelzpunkt von 101 °C.

Elementaranalyse ber.: Cl 41,95% gef.: Cl 41,99%.

Dichlorthymochinon

Es kristallisiert aus Alkohol in gelben Tafeln und besitzt einen Schmelzpunkt von 105 °C, der mit dem von WALLACH und BESCHKE⁸⁾ gefundenen übereinstimmt.

⁷⁾ L. LALLEMAND, Jahresber. ü. Fortschr. d. Chemie 1856, 621.

⁸⁾ O. WALLACH u. E. BESCHKE, Liebigs Ann. Chem. **336**, 26 (1904).

Leipzig, Forschungslabor, ehem. VEB Dentalchemie.

Neue Anschrift: VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben Post Roslau/Elbe

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1961.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5056

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 226/61