

Über p-Cymol und seine Derivate. XXIX¹⁾

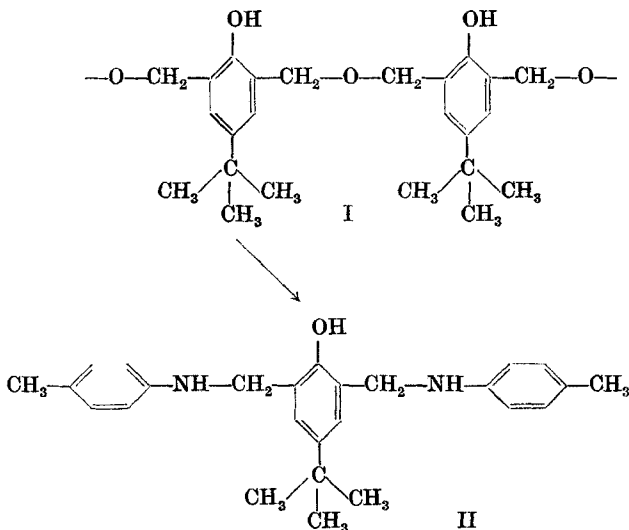
Umsetzungen von Thymoldialkohol mit aromatischen Aminen und Cyclohexylamin

Von W. STRUBELL und M. KLUGE

Inhaltsübersicht

Es werden Umsetzungen von Thymoldialkohol mit einigen aromatischen Aminen und Cyclohexylamin beschrieben.

Nach A. ZINKE und E. ZIEGLER²⁾ entstehen bei der Härtung von Phenolalkoholen in der Primärstufe Dioxydibenzyläther; analog werden Phenoldialkohole zu Oligomeren umgewandelt, in welchen die Phenolkerne durch Dimethylenätherbrücken verknüpft sind. Diese Produkte werden durch aromatische Amine bzw. deren Hydrochloride in die entsprechenden N-Oxybenzylamine gespalten, wie G. ZIGEUNER und H. WEICHSEL³⁾ zeigen konnten. So entsteht bei der Einwirkung von



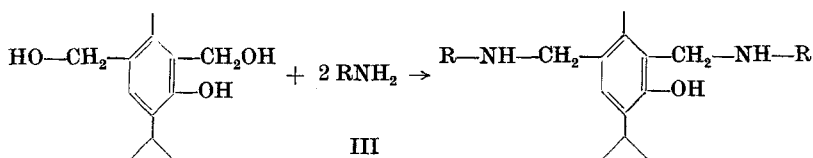
¹⁾ W. STRUBELL, 28. Mitt. Journ. prakt. Chem. [4] 14, 60 (1961).

²⁾ A. ZINKE u. E. ZIEGLER, Österr. Chem.-Ztg. 47, 151 (1944).

³⁾ G. ZIGEUNER u. H. WEICHSEL, Mh. Chem. 85, 457 (1954).

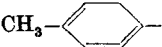


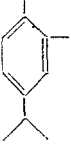

p-Toluidin auf den Dimethylenäther I, der bei der Härtung des p-tert. Butylphenoldialkohols bei 155 °C gebildet wird, 2,6-Bis-(p-toluidino-methyl)-4-tert-butylphenol II.

Wir versuchten durch Umsetzung von Thymoldialkohol, der sich aus Thymol und Formaldehyd in Gegenwart von Natronlauge leicht und in guten Ausbeuten darstellen läßt⁴⁾, den entsprechenden aromatischen Aminen und Cyclohexylaminen die entsprechenden Verbindungen des Thymols zu erhalten, was auch gelang. Als wasserentziehendes Mittel verwendeten wir mit gutem Erfolg Phosphorpentoxyd in Toluol suspendiert, das zu der ätherischen Lösung aus dem Amin und Thymoldialkohol portionsweise gegeben wurde.



Tabelle

Umsetzungen von Thymoldialkohol mit aromatischen Aminen und Cyclohexylamin

Amin	R in III	Schmelzpunkt	Ausbeute
1. p-Toluidin		78 °C	35%
2. Anilin		56 °C	45%
3. 2-Amino-p-cymol		91 °C	20% (Verharzg.)
4. 3-Amino-p-cymol		85 °C	27% (Verharzg.)
5. Cyclohexylamin		41 °C	56%

Die auf diese Weise erhaltenen 2,6-Bis-(aminomethyl)-thymole sind gut kristallisierende Verbindungen.

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

Experimenteller Teil

Für alle Umsetzungen wurde 1 Mol Thymodialkohol mit 2,02 Mole Amin miteinander in einem Mörser verrieben, in wasserfreiem Äther gelöst und in der Siedehitze 0,43 Mol Phosphorpentoxyd in wasserfreiem Toluol suspendiert, langsam portionsweise zugegeben. Nach dreistündigem Sieden war die Umsetzung beendet. Durch Vertreiben des Äthers fielen alle Verbindungen mit aromatischen Aminen rein aus. Das Reaktionsprodukt aus Thymodialkohol und Cyclohexylamin kristallisiert erst nach Ausäthern und Destillation im Vakuum.

Elementaranalyse

1. 2,6-Bis-(p-toluidinomethyl)-thymol
Summenformel: $C_{26}H_{32}N_2O$
ber.: N 7,27%; gef.: N 7,30%.
2. 2,6-Bis-(anilinomethyl)-thymol
Summenformel: $C_{24}H_{28}N_2O$
ber.: N 7,77%; gef.: N 7,80%.
3. 2,6-Bis-(2-p-cymidinomethyl)-thymol
Summenformel: $C_{32}H_{44}N_2O$
ber.: N 4,17%; gef.: N 4,21%.
4. 2,6-Bis-(3-p-cymidionomethyl)-thymol
Summenformel: $C_{32}H_{44}N_2O$
ber.: N 4,17%; gef.: N 4,23%.
5. 2,6-Bis-(cyclohexylaminomethyl)-thymol
Summenformel: $C_{24}H_{40}N_2O$
ber.: N 7,51%; gef.: N 7,50%.

Leipzig, Forschungslabor des ehem. VEB Dentalchemie.

Neue Anschrift: VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben, Post Rößlau/Elbe.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1961.