

# Über die Kondensation von Benzoin und Thymol

(I. Mitteilung)

Über die Darstellung von 2-Benzoyl-thymol und die Konstitutionsaufklärung des Desylthymols

Von

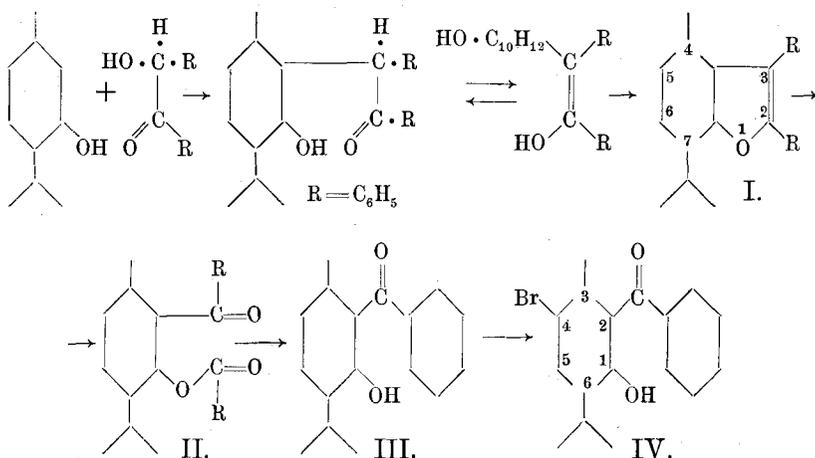
O. DISCHENDORFER und A. VERDINO

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben und aus der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Graz

(Eingegangen am 11. 2. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 2. 1936)

Im Jahre 1899 haben F. R. JAPP und A. N. MELDRUM<sup>1</sup> durch Kondensation von Benzoin und Thymol mittels 73 % iger Schwefelsäure bei 150—170° zwei Verbindungen erhalten. Die eine hatte die Formel  $C_{24}H_{24}O_2$  und den Schmp. 126°. Sie war Desylthymol, das sich aus je einem Molekül der beiden Komponenten durch Abspaltung von einem Molekül Wasser gebildet hatte. Die Stellung der Desylgruppe im Thymolkerne war unsicher; die Orthostellung zur Hydroxylgruppe konnte allerdings nicht in Frage kommen. Mit Essigsäureanhydrid entstand ein Azetat des Desylthymols vom Schmp. 110°. Das zweite Kondensationsprodukt hatte die Bruttoformel  $C_{24}H_{22}O$ , war also durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden. Seine Bildung erfolgt nach den Verfassern in der Weise, daß zuerst eine Desylgruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe des Thymols eintritt, das so gebildete o-Desylthymol aber sofort unter Enolisierung seiner Desylgruppe und Austritt von einem zweiten Molekül Wasser einen neuen sauerstoffhaltigen Ring bildet. Der so entstandenen Verbindung vom Schmp. 115—116° wurde die Strukturformel I und der nicht ganz eindeutige Namen „Cymodiphenylfurfuran“ zuteilt.

<sup>1</sup> J. chem. Soc. London 75 (1899) 1035.



Die vorliegende Untersuchung verfolgt den Zweck, die bei der Kondensation von Benzoin und Thymol sich bildenden Körper genauer zu untersuchen, wie solches der eine von uns bereits mit den Kondensationsprodukten aus Benzoin und Resorzin<sup>2</sup> bzw. Hydrochinon<sup>3</sup> getan hat.

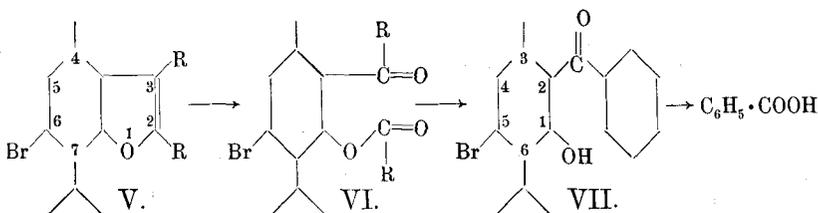
Das 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron („Cymodiphenylfurfuran“) wurde von uns im wesentlichen nach dem von JAPP und MELDRUM (l. c.) angegebenen Verfahren dargestellt und in einer Ausbeute von ungefähr 20% der Theorie und mit dem Schmp. 116—117° erhalten. Seine Isolierung erfolgt am einfachsten auf Grund seiner Löslichkeit in kaltem Petroläther. Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid erhielten wir das bisher unbekannte Benzoat des 2-Benzoyl-thymols C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (II) vom Schmp. 104°, das bei seiner sehr leicht erfolgenden Verseifung das bislang ebenfalls unbekannte 2-Benzoyl-thymol C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (III) vom Schmp. 97° lieferte. Die Bromierung des letzteren mit einem Mol Brom führte zu einem Monobromderivat C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub> vom Schmp. 128—129°, das nach allen Substitutionsanalogien als 4-Brom-2-benzoyl-thymol (IV) anzusprechen ist.

Die Bromierung des 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron mit einem Mol Brom führte zu einem Monobromderivat C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>BrO (V) vom Schmp. 152°, bei dem die Stellung des eingetretenen Bromatoms zunächst unsicher war. Wir oxydierten

<sup>2</sup> Mh. Chem. 62 (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 69.

<sup>3</sup> Mh. Chem. 66 (1935) 201, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 333.

den Körper mit Chromsäureanhydrid und erhielten so das Benzoat eines Brom-2-benzoyl-thymols  $C_{24}H_{21}BrO_3$  (VI) vom Schmp.  $129^{\circ}5'$ , das bei seiner Verseifung ein Brom-2-benzoyl-thymol  $C_{17}H_{17}BrO_2$  (VII) vom Schmp.  $91^{\circ}$  gab.



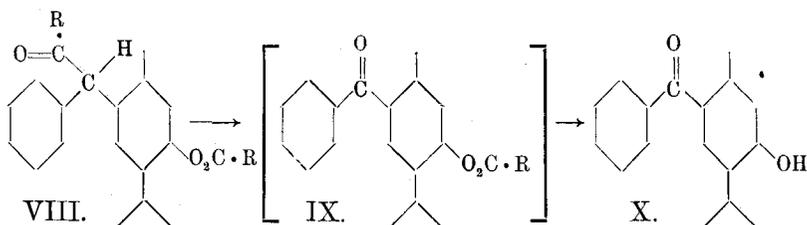
Daß sich in letzterem das Bromatom tatsächlich im Thymolkerne befindet, kann durch seine Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat bewiesen werden, die ausschließlich zu Benzoesäure führt. Wäre das Bromatom in den Phenylrest der Benzoylgruppe eingetreten, müßte sich bei diesem oxydativen Abbau eine der drei isomeren Brombenzoesäuren finden lassen. Da die Bromierung des Cumaronderivates bei Zimmertemperatur vor sich geht, kommt auch ein eventueller Eintritt des Broms in die Methyl- oder Isopropylgruppe nach allen bisherigen Erfahrungen nicht in Frage. So bleiben also hierfür nur die beiden Stellungen 5 und 6 des Cumarons über. Daß Stellung 5 aber nicht in Betracht kommt, erhellt daraus, daß das beim Abbau des Körpers V entstehende Brom-2-benzoyl-thymol (VII) mit seinem Schmp.  $91^{\circ}$  völlig verschieden ist von dem durch die Bromierung des 2-Benzoyl-thymols erhaltenen 4-Brom-2-benzoyl-thymol (IV) mit dem Schmp.  $128-129^{\circ}$ . Das Monobromderivat des Kondensationsproduktes ist also 6-Brom-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron (V), sein Oxydationsprodukt ist das Benzoat des 5-Brom-2-benzoyl-thymols (VI), das sich zu 5-Brom-2-benzoyl-thymol (VII) verseifen läßt.

Der Versuch, ein 5-Brom-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron aus 4-Brom-thymol durch Kondensation mit Benzoin darzustellen, scheiterte daran, daß das Brom, offenbar durch die paraständige Hydroxylgruppe beweglich gemacht, beim Erhitzen mit der Schwefelsäure reagierte und als Bromwasserstoff entwich.

Von Interesse war es auch, das Desyl-thymol  $C_{24}H_{24}O_2$  in seiner Struktur aufzuklären. Wir erhielten den Körper durch Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit verdünnter, etwas alkoholisch gemachter Lauge und Äther oder nach dem von JAPP und MELDRUM (l. c.) angegebenen Verfahren. Viel besser als das in

allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht lösliche Desyl-thymol läßt sich sein bedeutend schwerer lösliches Benzoat  $C_{31}H_{28}O_3$  (VIII) vom Schmp.  $140^\circ$  reinigen. Wir benzooylierten daher das nicht völlig gereinigte Desylthymol und reinigten nun erst das erhaltene Benzoat durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Die Oxydation des Desylthymolbenzoates mittels Chromsäureanhydrids mußte unter Abspaltung von Benzoesäure zum Benzoate eines Benzoylthymols (IX) führen, welches wir aber nicht isolierten, sondern sofort verseiften (X). Wir erhielten so ein schön kristallisiertes Produkt vom Schmp.  $153^\circ$ , das durch eben diesen Schmp. sowie den Mischschmp. mit synthetisch dargestelltem p-Benzoylthymol<sup>4</sup> als identisch mit letzterem erkannt wurde. Dadurch ist bewiesen, daß sich im Desylthymole die Desylgruppe in Parastellung zur Hydroxylgruppe befindet. In Einklang damit steht, daß auch bei der Kondensation von Phenol und Benzoin<sup>5</sup> die Desylgruppe in die Parastellung zur Hydroxylgruppe des Phenols eintritt und somit p-Desyl-phenol gebildet wird.



### Experimenteller Teil.

#### 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron, „Cymodiphenylfurfuran“, $C_{24}H_{22}O$ (Formel I).

Zur Erhöhung der Ausbeuten ist, wie schon JAPP und MELDRUM (l. c.) fanden, die Anwendung eines großen Überschusses an Thymol notwendig:

20 g Benzoin und 40 g Thymol wurden in einem Erlenmeyerkolben über freier Flamme und unter Umschwenken vorsichtig zusammengeschmolzen. Das Gemisch wurde in lauwarmen Zustände mit 80 g 73%iger Schwefelsäure versetzt und durch

<sup>4</sup> K. W. ROSENMUND und W. SCHNURR, Liebigs Ann. Chem. **460** 56.

<sup>5</sup> JAPP und WADSWORTH, J. chem. Soc. London **57** (1890) 965. — JAPP und MELDRUM, J. chem. Soc. London **75** (1899) 1037.

zwanzig Minuten am Drahtnetze unter häufigem Umschwenken auf 150—170° erhitzt. Die obere der beiden rotbraunen Flüssigkeitsschichten besteht aus den in der Hitze flüssigen, beim Erkalten erstarrenden Reaktionsprodukten. Die untere enthält die Schwefelsäure. Zur Entfernung der letzteren wird nach dem Erkalten mit Wasser durchgemischt, auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen und vorsichtig dekantiert. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt.

Die weitere Aufarbeitung kann in verschiedener Weise vorgenommen werden.

JAPP destilliert das überschüssige Thymol mit Wasserdampf ab und behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Die so erhaltene, heiß filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten wenig braunes Harz aus, von dem abgessen wird. Bei längerem Stehen kommen aus der alkoholischen Lösung blumenkohl-ähnliche Kristallaggregate heraus, die mit kaltem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heißem Alkohol und schließlich zur Entfernung des hartnäckig in der Substanz verbleibenden Alkohols aus Petroläther umkristallisiert werden. Aus den Mutterlaugen läßt sich noch Desylthymol (siehe unten) gewinnen. Das Verfahren ist ziemlich zeitraubend und unbefriedigend.

Wir benützten zur Entfernung des überschüssigen Thymols statt der Wasserdampfdestillation meist wiederholte Ausschüttelung der in Äther gelösten Substanz mit ungefähr 2% igem wässrigem Alkali, dem wenig Alkohol beigemischt ist. Das Thymol und das Desylthymol gehen hierbei in die alkalische wässrige Schichte, das Kondensationsprodukt verbleibt im Äther. Eine anfangs stets auftretende weiße pulverige Mittelschichte wird getrennt abgelassen und noch mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand läßt sich, wie wir fanden, viel leichter als durch Alkohol durch kalten Petroläther in seine Komponenten zerlegen. In letzterem ist nämlich das „Cymodiphenylfurfuran“ außerordentlich leicht löslich, während sich das Desylthymol und das Benzoin darin nur sehr wenig lösen.

Nach der einen oder der anderen Methode erhält man nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder wenig Eisessig bestenfalls etwas über 6 g an fast reinem 4-Methyl-7-isopropyl-2, 3-diphenylcumaron, was einer Ausbeute von ungefähr 20% der Theorie entspricht. Die farblosen, flachen Nadeln bis Blätter von parallelogrammförmigem Umriss schmelzen nach mehrstündigem Trocknen (80°) bei 116—117° zu einer farblosen Schmelze zusammen.

Der Körper löst sich in der etwa fünffachen Menge heißen Alkohols sowie leicht in wenig siedendem Eisessig. In den anderen gebräuchlichen organischen

Lösungsmitteln geht er schon bei Zimmertemperatur leicht in Lösung. Aus den mit Wasser mischbaren kommt er auf Wasserzusatz in flachen Stäbchen bis Platten heraus. Unter dem Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet er kräftig auf.  
 4'083 mg Sbst.: 13'191 mg CO<sub>2</sub>, 2'514 mg H<sub>2</sub>O. — 0'0085 g Sbst.: 0'1493 g Kampfer,  
 $\Delta = 7'5^{\circ}$ .

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 88'30, H 6'80, M 326.

Gef. „ 88'11, „ 6'89, „ 304.

Benzoat des 2-Benzoyl-thymols C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (Formel II),  
 3-Benzoyloxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Benzoyloxy-  
 2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

1 g 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron wird in 25 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler gelöst und portionenweise mit 1 g Chromsäureanhydrid versetzt. Nach zweistündigem Kochen gießt man in Wasser, filtriert die entstandene feine, zum Teil ölige Fällung durch ein kleines Faltenfilter ab und kristallisiert mehrmals aus Eisessig unter vorsichtigem Wasserzusatz um. Die Kristalle kommen gewöhnlich nur langsam heraus und sind farblos. Sie werden zweckmäßig erst bei Zimmertemperatur vorgetrocknet und schmelzen dann, nach Trocknung im Vakuum bei 80°, bei 104° zu einer farblosen Schmelze zusammen. Ausbeute ungefähr 0'9 g (82 % der Theorie).

Die Substanz löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther schon bei Zimmertemperatur leicht. Aus Alkohol oder Azeton erhält man auf Wasserzusatz mehr oder minder lange Stäbchen bis Nadeln, aus Eisessig bei langsamer Kristallisation und geringem Wasserzusatz kompakte, dreidimensional entwickelte Kristalle, bei rascherer Abscheidung und größerem Wasserzusatz Stäbchen, aus Petroläther beim Abkühlen der Lösung Stäbchen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe, die auf Zusatz von einer Spur konzentrierter Salpetersäure verschwindet. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz kräftig weiß auf.

3'876 mg Sbst.: 11'37 mg CO<sub>2</sub>, 2'04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80'41, H 6'19.

Gef. „ 80'00, „ 5'89.

2-Benzoyl-thymol C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (Formel III),  
 3-Oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0'9 g Benzoat des 2-Benzoyl-thymols werden in 20 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in sehr wenig Wasser versetzt. Die sich hierbei rasch gelb färbende Flüssigkeit wird am siedenden Wasserbade eine Stunde erhitzt, dann wird nach Versetzen mit Wasser der Alkohol

am Drahtnetze möglichst abdestilliert. In die zurückbleibende wässrige Lösung leitet man in der Kälte so lange Kohlendioxyd ein, bis alles 2-Benzoyl-thymol in Form eines schwach gelblichen Niederschlages ausgeschieden ist. Die aus verdünntem Alkohole leicht erhältlichen, farblosen Kristalle schmelzen nach dem Trocknen im Vakuum bei  $97^{\circ}$ . Beim Erwärmen der Substanz macht sich ein eigentümlicher blumiger Geruch bemerkbar.

Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht. Aus sehr konzentrierten Lösungen in Schwefelkohlenstoff kommt er in Kristallen mit quadratischer Basis heraus, aus verdünntem Eisessig in sechseckigen Blättern, aus verdünntem Aceton, Pyridin und Alkohol in mehr minder in Fransen aufgelösten Spießen. Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Eisenchlorid olivengrün, nach langem Stehen orangegeb. Alkali löst rasch, Ammoniak nur langsam mit hellgelber Farbe. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit oranger Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure verschwindet. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper schwach dunkelviolet.

4'103 mg Sbst.: 12'12 mg  $\text{CO}_2$ , 2'76 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 80'27, H 7'14.

Gef. „ 80'36, „ 7'53.

4-Brom-2-benzoyl-thymol  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$  (Formel IV),  
6-Brom-3-oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Brom-6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0'42 g 2-Benzoyl-thymol werden, in  $4 \text{ cm}^3$  Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 0'29 g (berechnet 0'264 g) Brom in  $4 \text{ cm}^3$  Chloroform 6 Stunden bei Zimmertemperatur reagieren gelassen. Aus der orangefarbigen Flüssigkeit kommen beim Abblasen des Chloroforms durch einen Luftstrom bei Zimmertemperatur schwach gelblich gefärbte Kristallmassen heraus. Aus verdünntem Alkohol erhält man fast weiße Nadeln, die bei  $128\text{—}129^{\circ}$  klar und farblos schmelzen.

Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht. Aus verdünntem Aceton, Alkohol oder Eisessig erhält man ihn in flachen Stäbchen, aus Äther und Petroläther beim Abdunsten des Lösungsmittels in vier- bis sechseckigen Platten, aus Benzol in Nadeln. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grüngelb. In Alkali lösen sich die Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, rasch beim Erwärmen mit hellgelber Farbe. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit hellgelbroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

4'780 mg Sbst.: 10'72 mg  $\text{CO}_2$ , 2'21 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4'863 mg Sbst.: 2'73 mg AgBr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ . Ber. C 61'25, H 5'14, Br 24'00.

Gef. „ 61'16, „ 5'17, „ 23'89.

0·5 g 4-Brom-2-benzoyl-thymol werden in 50 cm<sup>3</sup> einer 1% igen Kalilauge gelöst und bei Zimmertemperatur mit 300 cm<sup>3</sup> einer 1% igen Kaliumpermanganatlösung bis zur dauernden Violettfärbung versetzt. Nach der Zugabe von wässriger Schwefeldioxydlösung bis zur Klärung der Flüssigkeit wird mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Schichte gibt nach dem Umkristallisieren aus Wasser und nach dem Sublimieren farblose Kristalle vom Schmp. 121°, die Benzoesäure sind. Das 2-Benzoyl-thymol war also im Thymolkerne, nicht aber in der Benzoylgruppe bromiert worden.

6-Brom-4-methyl-7-isopropyl-2, 3-diphenyl-cumaron  
C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>BrO (Formel V).

2 g 4-Methyl-7-isopropyl-2, 3-diphenyl-cumaron werden, in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst, bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 1·2 g (berechnet 1·0 g) Brom in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird die braune Lösung, die stark Bromwasserstoff entwickelt, durch Einblasen von Luft bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Das hinterbleibende lichtgelbe Öl, das alsbald strahlig kristallisiert, wird durch längeres Sieden mit 80 cm<sup>3</sup> Alkohol in Lösung gebracht. Beim Abkühlen scheiden sich allmählich große, fast farblose Tafeln von rhombischem Umriss, manchmal auch blaßgelbliche, vierkantige bis zu mehreren Zentimetern lange Stäbchen ab. Sie schmelzen nach nochmaligem Umkristallisieren und nach einer Vakuumtrocknung von 100° bei 152° klar. Ausbeute 2·03 g (81·6% der Theorie).

Die Substanz kommt aus siedendem Alkohol in kurzen vierseitigen Prismen, aus wenig siedendem Eisessig in sechseckigen dünnen Täfelchen heraus. Aus verdünntem Aceton oder Pyridin erhält man flache Nadeln mit zugespitzten Enden. In den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie nicht, auf Zusatz von Salpetersäure färben sich aber die Substanzteilchen braunrot. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper rötlich.

2·985 mg Sbst.: 7·77 mg CO<sub>2</sub>, 1·38 mg H<sub>2</sub>O. — 3·280 mg Sbst.: 1·54 AgBr.

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>BrO. Ber. C 71·10, H 5·22, Br 19·73.

Gef. „ 70·99, „ 5·17, „ 19·98.

Benzoat des 5-Brom-2-benzoyl-thymols C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>3</sub>  
(Formel VI), 5-Brom-3-benzoyloxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropylbenzol, 4-Brom-6-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0·86 g 6-Brom-4-methyl-7-isopropyl-2, 3-diphenyl-cumaron werden in 10 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst und mit 0·80 g Chrom-

säureanhydrid in kleinen Portionen versetzt. Nach einstündigem Stehen am siedenden Wasserbade fällt man durch allmählichen Wasserzusatz in der Hitze. Aus Eisessig erhält man die Substanz durch Ausspritzen mit Wasser bei langsamer Kristallisation in dreidimensional entwickelten, sehr schönen Kristallen, bei schnellem Fällen unter Einimpfen in zu Rosetten vereinigten Stäbchen. Sie schmelzen nach dreimaligem Umkristallisieren bei  $129^{\circ}5'$  klar und farblos zusammen.

Für die Analyse wurde die Substanz nach Vortrocknung bei niedriger Temperatur durch 3 Stunden bei  $105^{\circ}$  getrocknet.

Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht auf. Aus Äther wie aus Petroläther erhält man ihn beim Verdunsten des Lösungsmittels in besonders schönen quadratischen bis rechtwinkligen Tafeln, aus verdünntem Alkohol, Pyridin oder Aceton durch Abkühlen und längeres Stehen in vier- bis sechseckigen Platten. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit gelber Farbe. Bei Belichtung mit der Analysenquarzlampe leuchtet er stark violett.

3'515 mg Sbst.: 8'43 mg  $\text{CO}_2$ , 1'53 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5'817 mg Sbst.: 14'00 mg  $\text{CO}_2$ , 2'56 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6'158 mg Sbst.: 2'69 mg AgBr. — 4'939 mg Sbst.: 2'11 mg AgBr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BrO}_3$ , Ber. C 65'89, H 4'84, Br 18'28.

Gef. „ 65'41, 65'64, „ 4'87, 4'92, „ 18'59, 18'18.

5-Brom-2-benzoyl-thymol  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$  (Formel VII),  
5-Brom-3-oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Brom-6-oxy-  
2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0'3 g Benzoat des 5-Brom-2-benzoyl-thymols werden in 10  $\text{cm}^3$  Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in sehr wenig Wasser versetzt. Die erst fast farblose Lösung wird sofort orange-gelb. Nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbade und Versetzen mit Wasser wird der Alkohol am Drahtnetze größtenteils abdestilliert. In die rückbleibende Lösung leitet man Kohlendioxyd bis zur Fällung der Substanz ein. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol schmelzen die hellgelben Nadelchen bei  $91^{\circ}$ .

Zur Analyse wurde die Substanz durch zwei Stunden im Vakuum bei  $75^{\circ}$  getrocknet.

Dieser in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Körper kristallisiert beim Abdunsten aus Äther oder Benzol in sechseckigen Platten, aus Petroläther in feinen Stäbchen mit abgeschragten Enden. Er wird aus verdünntem Alkohol, Eisessig oder Aceton in Nadeln erhalten. Die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid grünlichbraun. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit goldgelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb verblaßt.

4'780 mg Sbst.: 10'72 mg CO<sub>2</sub>, 2'21 mg H<sub>2</sub>O. — 5'271 mg Sbst.: 3'04 mg AgBr. —  
4'863 mg Sbst.: 2'73 mg AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub>. Ber. C 61'25, H 5'14, Br 24'00.

Gef. „ 61'16, „ 5'17, „ 24'54, 23'89.

4-Desyl-thymol C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>,  
3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-6-desyl-benzol.

Das 4-Desyl-thymol erhält man nach JAPP und MELDRUM (l. c.) aus den von der Darstellung des „Cymodiphenylfurfurans“ verbleibenden alkoholischen Mutterlaugen (siehe oben). Nach unserem Aufarbeitungsverfahren bleibt es beim Ausschütteln mit Äther in den alkalilöslichen Anteilen. Die Reinigung erfolgt durch Auflösen der mit Salzsäure gefällten und getrockneten Substanz in wenig Alkohol und Versetzen mit Petroläther. Nach mehrtägigem Stehen im offenen Kolben scheiden sich farblose bis zu 1 cm große Platten mit rhombischem Umriss ab. Die völlige Reinigung des Körpers ist wegen seiner leichten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther ziemlich verlustreich; die farblosen Blätter schmelzen dann bei 126°. Für die Darstellung des Benzoates des 4-Desyl-thymols ist es zur Erzielung besserer Ausbeuten vorteilhafter, von einem nicht ganz reinen Desyl-thymole auszugehen und erst das erhaltene Benzoat durch Umkristallisieren aus Alkohol völlig zu reinigen.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

4'035 mg Sbst.: 12'39 mg CO<sub>2</sub>, 2'60 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83'67, H 7'03.

Gef. „ 83'75, „ 7'21.

Benzoat des 4-Desyl-thymols, C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (Formel VIII),  
3-Benzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-6-desyl-benzol.

1 g 4-Desyl-thymol wird in 4 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und nach Zusatz von 1 g Benzoylchlorid sechs Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Man versetzt mehrmals mit Wasser, läßt gut absetzen und dekantiert das wässrige Pyridin. Der Rückstand wird mit Alkohol gelöst, mit etwas Wasser gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so strahlige farblose Nadelaggregate, die bei 137° etwas sintern und bei 140° klar schmelzen.

Der Körper läßt sich aus Eisessig sowie aus der etwa fünfzehnfachen Menge siedenden Alkohols umkristallisieren. Hierbei sowie aus verdünntem Pyridin oder Aceton kommt er in flachen Nadeln heraus. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine Farbänderung. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst leicht mit bräunlichroter Farbe.

4'111 mg Sbst.: 12'54 mg CO<sub>2</sub>, 2'25 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 82'99, H 6'30.

Gef. „ 83'19, „ 6'12.

Um die Stellung der Desylgruppe festzustellen, wurden 0'5 g 4-Desyl-thymol-benzoat in 5 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst, mit 0'5 g Chromsäureanhydrid im Laufe von zwanzig Minuten portionenweise versetzt und eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit der 4—5fachen Menge Wasser versetzt, wobei eine kleine Menge unveränderter Ausgangssubstanz in Form schnee-weißer Nadelchen ausfällt. Das Filtrat wurde mit mehr Wasser versetzt, von der ausfallenden amorphen Substanz wurde die Flüssigkeit abgegossen, dann wurde neuerdings in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und abgegossen. Die so von Chromverbindungen befreite Substanz (IX) wird mittels alkoholischer Natronlauge verseift. Der Alkohol wird nach dem Versetzen mit Wasser am Drahtnetz möglich abdestilliert. In die alkalische gelbe Lösung leitet man Kohlendioxyd ein. Es fallen braune Klümpchen aus, die beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol neben gelben amorphen Verunreinigungen farblose Blätter geben, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 153° schmelzen. Dieses ist der Schmelzpunkt von 4-Benzol-thymol (X). Tatsächlich zeigte ein Gemisch obigen Produktes mit synthetisch aus Thymol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid hergestelltem 4-Benzoyl-thymol keinen Schmelzpunktserniedrigung. Es erscheint hiemit die 4-Stellung der Desylgruppe im 4-Desyl-thymole bewiesen.