

dl-cis- β -Bicyclohomofarnesylsäure (XXV)

3,5 g Laktol XVIII wurden mit 60 ccm Methanol und 3 g konz. Schwefelsäure¹⁵⁾ 32 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das neutrale Reaktionsprodukt wurde destilliert: 2,5 g. Diese verseifte man mit 5%iger methanolischer Kalilauge. Es wurden 2,3 g rohe Säure isoliert, die nach viermaligem Umkristallisieren aus n-Hexan bei 124–125° schmolz. Mischschmelzpunkt mit Säure XXIV 98–110°.

C₁₆H₂₆O₂ (250,4)

Ber.: C 76,75 H 10,47

Gef.: „ 76,90 „ 10,46

Cyclisation von β -Monocyclo- β,γ -homofarnesylsäure-äthylester mit Bortrifluorid-Ätherat

Zu einer Lösung von 40 g β -Monocyclo- β,γ -homofarnesylsäureäthylester in 100 ccm abs. Benzol wurde bei 30–40° innerhalb von 50 Min. ein Gemisch von 40 ccm Bortrifluorid-Ätherat in 400 ccm abs. Benzol zugetropft¹¹⁾. Es wurde noch 6 Stdn. nachgerührt und über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt goß man auf Eis und wusch die Benzollösung mit Wasser aus. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde fraktioniert:

1. 4,5 g 1,3 mm 158–160°

2. 25,0 g 1,4 mm —162°

3. 7,5 g 1,4 mm —166°

 d_{15} 0,979; n_D^{20} 1,4909; Estergehalt 99%

4. 2,1 g Rückstand.

15 g der vereinigten Fraktionen 1–3 wurden mit 150 ccm methanolischer Kalilauge verseift. Man erhielt 12 g Säure. Diese wurde mit 74 ccm abs. Äthanol und 30 ccm äthanolischer n-Salzsäure 3 Stdn. stehen gelassen und danach aufgearbeitet. Es wurden 8,5 g Ester und 4,5 g saure Anteile gewonnen, die nach einiger Zeit kristallisierten. Die Kristalle wurden fünfmal aus Petroläther umkristallisiert und schmolzen bei 127–128°. Der Mischschmelzpunkt mit dl-trans- β -Bicyclohomofarnesylsäure XXIV zeigte keine Depression.

Laktonisierung: 50 mg der Säure XXIV wurden mit 3,5 ccm 99,5%iger Ameisensäure und 0,2 ccm konz. Schwefelsäure 5 Stdn. auf 60–70° erhitzt. Man goß auf Eis und ätherte aus. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 40 mg Laktol, das aus Petroläther umkristallisiert bei 95–96° schmolz. Im Gemisch mit Laktol XVII lag der Schmelzpunkt bei 96–97°.

Anschrift: Dr. G. Lucius, VEB Chemische Fabrik Miltitz. Miltitz (Bez. Leipzig).

1640. W. Strubell und H. Baumgärtel

Weitere Ergebnisse über die Carvacrolsynthese

4. Mitteilung über p-Cymol und seine Derivate¹⁾

Mitteilung aus dem Forschungslabor des VEB Dentalchemie, Leipzig

(Eingegangen am 5. September 1957)

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde über eine neue drucklose Carvacrolsynthese aus 2-Brom-p-Cymol und Ätzkali berichtet. Bei der Darstellung von Aminocymol³⁾ fanden wir, daß der von J. Roberts und E. Jenny⁴⁾ für Chlorbenzol aufgestellte Chemismus Gültigkeit hat, woraus folgt, daß bei der Synthese von kernsubstituierten Anilinen aus den entsprechenden Halogenverbindungen und Alkaliamiden

¹⁾ 3. Mitteilung W. Strubell, Chem. Techn. 9, 597 (1957).

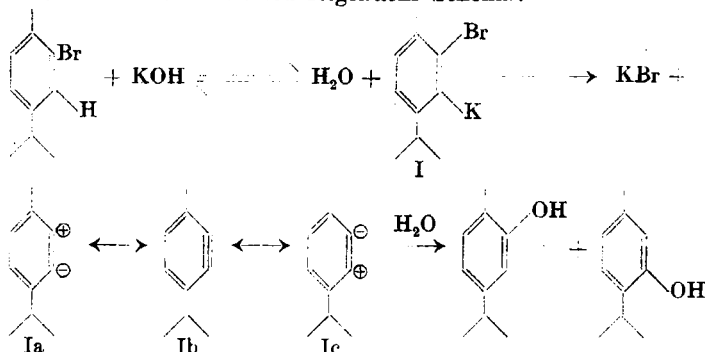
²⁾ W. Strubell und H. Baumgärtel, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 289/61, 719 (1956).

³⁾ W. Strubell und H. Baumgärtel, Chem. Ber. 90, 649 (1957).

⁴⁾ Helv. chim. Acta 38, 1248 (1955).

die Bildung von Isomeren gegeben ist. Bei der Carvacrolsynthese aus 2-Brom-p-Cymol würde das bedeuten, daß neben Carvacrol Thymol entstehen müßte.

Dieser Chemismus verläuft nach folgendem Schema:



Das Brom als elektronegatives Halogen vermag auf Grund des induktiven Effektes o-ständigen Wasserstoff zu positivieren und erleichtert damit die o-Metallierung, d. h. den Austausch eines o-ständigen Protons gegen das Kalium-Kation. In der dabei entstehenden Verbindung I sind nun Brom und Kalium so beweglich, daß sie leicht abgespalten werden können. Es entstehen dann die dipolaren Gebilde Ia und Ic und intermediär ein aromatisches System mit einer Dreifachbindung Ib, ein sogen. „Arin“, das wir, in Anlehnung an Wittig⁵⁾ Dehydrocymol nennen möchten.

Die Aufarbeitung unseres Carvacrols gab bei der Vakuumdestillation nach einem Vorlauf zwei Fraktionen, wonach das Vorliegen von Isomeren (2- und 3-Oxy-p-Cymol) gegeben war. Die daraus hergestellten Bernsteinsäureverbindungen bestätigten unsere Vermutungen. Wir erhielten 65% Carvacrol und 30% Thymol. Nach dem Robertschen Chemismus müßten beide Isomeren in gleicher Menge entstehen. Das ist bei der Verwendung von 2 Chlor-p-Cymol als Ausgangsprodukt auch der Fall, da bei der Chlorverbindung die Neigung zur o-Metallierung wesentlich größer ist als beim 2 Brom-p-Cymol.

Beschreibung der Versuche

Vakuumfraktionierung der Oxy-p-Cymole:

Sdp.₂₀ 80—105° C azeotropes Gemisch aus Cymol, Carvacrol und Thymol.

Sdp.₂₀ 115—118° C Thymol.

Sdp.₁₈ 118—122° C Carvacrol.

Bernsteinsäurederivate: Die durch Vakuumfraktionierung erhaltenen beiden letzten Fraktionen wurden nach C. A. Bischoff und A. v. Hedenström⁶⁾ mit Bernsteinsäure behandelt. Die so erhaltenen Bernsteinsäureester zeigten im Mikroskop die dort⁶⁾ beschriebenen Kristallformen.

Schmelzpunkt des Bernsteinsäuredithymylesters 62° C (Lit.⁶⁾ 63° C).

Schmelzpunkt des Bernsteinsäuredicarvacylesters 37° C (Lit.⁶⁾ 37° C).

⁵⁾ Naturwissenschaften 30, 699 (1942).

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 4079 (1902).