

614. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
 LXVII. Umsetzungen der α -Bromfettsäure-Carvacryl- und
 Thymyl-Ester mit Natrium-Carvacrolat und -Thymolat.

Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 31. October 1906.)

Die im Folgenden beschriebenen α -Bromfettsäure-Arylester konnten theils in normaler Weise aus den Säurebromiden und den freien Phenolen, theils aus ihren Natriumderivaten erhalten werden. Die ihnen entsprechenden Aryloxyfettsäure-Arylester wurden gleichfalls als normale Verkettungsproducte analysenrein dargestellt.

Carvacryl-Verbindungen (von Hrn. A. Blumenthal).

α -Brompropionsäure-carvacrylester.

I. 62 g Bromid, 43 g Carvacrol, 120 ccm Benzol, $4\frac{1}{2}$ Stunden bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung gekocht. Roh-ester 86.5 g.

II. 160 g Bromid, 111 g Carvacrol, 300 ccm Benzol, 12 Stunden gekocht: 190 g Rohester.

Bei der Rectification im Vacuum lieferte der Rohester I keine Fraction mit richtigem Bromgehalt (ber. 28.07, gef. 26.96 beim Sdp. 172° unter 17 mm).

Der Rohester II destillirte recht glatt, indem 122 g bei 223° (b = 74 mm) übergangen, die sich bei 9 mm folgendermaassen vertheilten:

a) 43 g (-147°). — b) 15 g ($147-149^{\circ}$). — c) 24 g ($147-149^{\circ}$; Brom: 22.9 pCt.). — d) 27 g ($149-160^{\circ}$). — Die Fraction c) noch einmal bei 8 mm destillirt, gab 11 g vom Sdp. 147° , mit 26.09 und 8 g vom Intervall $147-149^{\circ}$ mit 27.71 pCt. Brom.

Letztere Fraction entsprach also dem theoretischen Werth.

III. 2.48 g Bromid, 2 g Natrium-carvacrolat, in Benzol 15 Minuten gekocht: 100 pCt. Natriumbromid.

IV. 100 g Bromid, 80 g Natrium-carvacrolat, 350 ccm Benzol. Nach freiwilliger Reaction noch eine halbe Stunde im Wasserbade gekocht, vom Bromnatrium filtrirt, mit Natronlauge und Wasser geschüttelt, mit glühendem Natriumsulfat getrocknet. Rohester 73 g.

1. Rectification bei 43 mm: 5 g (-201°). — 58 g bei 201° . — 10 g Rückstand.

2. Rectification: 30 g, Sdp. 157° bei 12 mm.

0.892 g Sbst.: 31 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃.

C₁₃H₁₇O₂Br. Ber. Br 28.07. Gef. Br 27.80.

α -Brombuttersäure-carvacrylester.

Die oben sub I resp. II angegebenen Ansätze führten hier überhaupt nicht zu reinen Fractionen, da der Bromgehalt der Hauptfractionen auch nach wiederholter Destillation im Vacuum 23.8—24.3 (ber. 26.76) pCt. betrug. Dagegen erhielt man den Ester rein aus Natrium-Carvacrolat, das sich in Benzol-Suspension mit dem α -Brombutyrylbromid zu 100 pCt. umsetzte. Rohester: 77 g aus 75 g Natriumcarvacrolat.

I. Destillation bei 13 mm: 2.5 g (bis 177°). — 24 g (177—178°). — 33 g (178°). — 9 g (178—182°). — 6.5 g Rückstand. Aus den 3 Hauptfractionen resultirte der reine Körper. 57 g, Sdp. 163° bei 12 mm.

0.5966 g Sbst.: 19.92 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₁₄H₁₉O₂Br. Ber. Br 26.76. Gef. Br 26.71.

 α -Bromisobuttersäure-carvacrylester.

Die Ausbeuten und die Bromwerthe waren bei wiederholten Darstellungen aus dem Säurebromid und Carvacrol unbefriedigend. Trotz viermaliger Rectification im Vacuum konnten nur Fractionen mit 20.0—23.9 pCt. Brom (ber. 26.76) isolirt werden. Die Umsetzung des Bromids mit Natrium-carvacrolat, die in Benzol-Suspension nach kurzem Kochen im Wasserbade 99.3 pCt. betrug, führte auch hier zum Ziel. 78 g Natriumcarvacrolat und 104 g Bromisobuttersäurebromid hatten 83 g Rohester ergeben, von denen bei der III. Rectification 45.5 g innerhalb eines Grades übergingen. Sdp. 155.5° bei 12 mm.

0.8711 g Sbst.: 28.8 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₁₄H₁₉O₂Br. Ber. Br 26.76. Gef. Br 26.45.

α -Bromisovaleriansäure-carvacrylester wurde sowohl aus Carvacrol als aus Natriumcarvacrolat rein erhalten.

I. 220 g Bromid, 105 g Carvacrol, 300 ccm Benzol gaben nach 32-stündigem Kochen 216 g Rohester, der bei 40 mm folgende Antheile lieferte:

9 g (—195°). — 43.5 g (195—209°). — 142.5 g (209°). — 11 g Rückstand.

Die Hauptfraction ging auch bei der 2. Destillation innerhalb eines Grades über. Sdp. 170° bei 12 mm.

0.1332 g Sbst.: 4.18 ccm n_{10}° -AgNO₃.

II. 2 g Natriumcarvacrolat, 2.81 g Bromisovalerylbromid, in Benzol 15 Minuten gekocht, gaben 97.3 pCt. Bromnatrium.

Die Wiederholung nach II mit grösseren Mengen ergab ein farbloses Oel. Sdp. 172.5° bei 12 mm.

1.562 g Sbst.: 48.75 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₁₅H₂₁O₂Br. Ber. Br 25.56. Gef. Br I. 25.29, II. 25.23.

Die Umsetzungen der vier α -Bromfettsäurecarvacrylester mit Natriumcarvacrolat verliefen normal. Als Medium diente Xylol, von dem in den drei ersten Versuchen 30, im letzten 75 ccm jeweils angewendet wurden. Bei grösserer Verdünnung (I—III) wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Isobutyryl-Derivates stark vermindert.

A. α -Carvacroxypropionsäure-carvacrylester.

	I	II	III	IV
Carvacrolat	1.261 g	1.0715 g	1.1345 g	15.0 g
Bromester	2.089 »	1.775 »	1.775 »	24.85 »
Kochdauer	4	9	21	21 Stdn.
pCt. NaBr	81.9	81.9	87.9	94.

Die Fractionen der I. Rectification sind unten aus der Vergleichstabelle ersichtlich. Das reine Verkettungsproduct wurde durch nochmalige Destillation der 13. und 14. Fraction bei 11 mm gewonnen.

Die Hauptfraction erstarrte zu farblosen Prismen, Schmp. 39°, Sdp. 220° bei 15 mm, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1198 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

C₂₃H₃₀O₃. Ber. C 77.97, H 8.47.

Gef. » 77.62, » 8.64.

B. α -Carvacroxybuttersäure-carvacrylester. Umsetzungen wie oben.

	I	II	III	IV
Carvacrolat	1.004 g	1.015 g	1.0073 g	11.55 g
Bromester	1.7454 »	1.7645 »	1.7511 »	20.08 »
Kochdauer	4	9	21	21 Stdn.
pCt. NaBr	80.5	82.5	88.8	94

I. Rectification s. Tabelle. Die 12. u. 13. Fraction wurden nochmals destillirt. Farbloses Oel, Sdp. 226° unter 15 mm.

0.1472 g Sbst.: 0.4204 g CO₂, 0.1185 g H₂O.

C₂₄H₃₂O₃. Ber. C 78.26, H 8.69.

Gef. » 77.87, » 9.05.

C. α -Carvacroxyisobuttersäure-carvacrylester. Umsetzungen wie oben.

	I	II	III	IV
Carvacrolat	1.145 g	1.0 g	1.2854 g	11.52 g
Bromester	1.9904 »	1.778 »	2.2345 »	20.03 »
Kochdauer	4	9	21	21 Stdn.
pCt. NaBr	66.0	74.0	72.3	89.

I. Fractionirung s. Tabelle. Die 11. Fraction wurde rectificirt. Farbloses Oel. Sdp. 219° unter 15 mm.

0.1520 g Sbst.: 0.4353 g CO₂, 0.1196 g H₂O.

C₂₄H₃₂O₃. Ber. C 78.26, H 8.69.

Gef. » 78.11, » 8.80.

D. α -Carvacroxyisovaleriansäure-carvacrylester.

	I	II	III	IV
Carvacrolat	1.046 g	1.216 g	1.0 g	11.0795 g
Bromester	1.903 »	2.213 »	1.81 »	20.162 »
Kochdauer	4	9	21	21 Stdn.
pCt NaBr	77.3	78.5	79.2	91.6.

I. Fractionirung s. Tabelle. Die 11. Fraction wurde rectificirt.
 Farbloses Oel. Sdp. 227° unter 15 mm.

0.1513 g Sbst.: 0.4354 g CO₂, 0.1209 g H₂O.

C₂₅H₃₄O₃. Ber. C 78.53, H 8.90.

Gef. » 78.58, » 8.94.

Die aus der folgenden Tabelle in früherer Weise¹⁾ erzielten Fractionscurven zeigten für A normalen Verlauf. Das kleine Maximum der 4. Fraction dürfte von etwas Carvacrol herrühren, ebenso bei C. Bei letzterem tritt ein weiteres kleines Maximum in der 10. Fraction auf, dem ein solches für D in der 9. entspricht. Ob hier etwa β -Isomere²⁾ vorliegen, konnte bei den kleinen Mengen nicht entschieden werden.

Die Hauptmaxima liegen in fast identischen Grammmengen in der 13. Fraction, zu der für A und B noch die 14. zuzurechnen ist.

	mm	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°	200°	210°	220°	230°	240°	250°	Rückstand	Verlust	Summe
A.	12.5	1.16	0.52	0.48	1.10	0.91	0.28	0.40	0.28	0.22	0.40	0.22	1.12	13.17	6.20	1.5	3.6	1.44	33
B.	15	1.8	0.3	0.16	0.5	0.4	0.45	0.82	0.49	0.48	0.58	1.0	12.28	4.05	—	0.6	0.49	24.5	
C.	16	—	—	2.9	1.32	1.0	0.85	0.8	0.8	1.0	1.11	0.76	1.28	12.89	—	—	1.3	2.49	28.5
D.	16	—	—	2.48	0.5	0.46	0.4	0.38	0.5	1.02	0.57	0.9	1.45	14.40	—	—	2.3	?	25.36
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			

Die folgenden Thymylderivate hat Hr. K. Kowerski dargestellt.

 α -Brompropionsäure-thymylester.

Aus 150 g Brompropionylbromid, 104 g Thymol, bis zur Beendigung der Bromwasserstoff-Entwicklung in 500 ccm Benzol gekocht, wozu beinahe 30 Stunden erforderlich waren, resultirten 30.5 g Vorlauf (—152°) und 152.0 g Hauptproduct. Letzteres mussten wir, um zu Fractionen vom richtigen Bromgehalt zu kommen, zwei Mal rectificiren.

Farbloses Oel. Sdp. 155° bei 12 mm (Th. g. i. D.).

¹⁾ Vergl. diese Berichte 29, 983 ff. [1896].

²⁾ Vergl. diese Berichte 34, 1847, 2145 [1901].

0.2680 g Sbst.: 9.37 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₁₃H₁₇O₂Br. Ber. Br 28.07. Gef. Br 27.97.

Die unmittelbar der reinsten Fraction vorangehenden Antheile hatten nur 25.6 bezw. 25.8 pCt. Brom.

α-Brombuttersäure-thymylester.

Aus 150 g Bromid resultirten 114 g Hauptdestillat (163—168° bei 22 mm), 18 g Vorlauf und 24 g Rückstand. Schon bei der folgenden Rectification resultirte eine analysenreine Fraction. Sdp. 162° bei 12 mm. Farbloses Oel.

0.1546 g Sbst.: 5.14 ccm AgNO₃.

C₁₄H₁₉O₂Br. Ber. Br 26.76. Gef. Br 26.60.

α-Bromisobuttersäure-thymylester.

Wie zuvor: 128 g (170—175° bei 23 mm). — 33 g Vorlauf. Die Hauptfraction ging bei der Rectification grösstentheils innerhalb dreier Grader über. Sdp. 151° bei 12 mm (Th. g. i. D.). Farbloses Oel.

0.2025 g Sbst.: 6.75 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₁₄H₁₉O₂Br. Ber. Br 26.76. Gef. Br 26.53.

α-Bromisovaleriansäure-thymylester.

Nach 40-stündigem Kochen wie zuvor aus 150 g Bromid: 135.5 g (172—177° bei 30 mm). — 27.5 g Vorlauf. — 10 g Rückstand. Bei der Rectification ging fast alles von 172—176°, das Meiste bei 176°, über. Farbloses Oel. Sdp. 166° bei 12 mm (Th. g. i. D.).

0.2131 g Sbst.: 6.85 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₁₅H₂₁O₂Br. Ber. Br 25.56. Gef. Br 25.71.

Das zu den folgenden Umsetzungen verwendete Natrium-thymolat war 99.3-procentig.

Nach 9-stündigem Kochen mit der auf den Bromester berechneten 10-fachen Menge Xylol resultirten folgende Umsetzungsprocente:

	Natrium-Thymolat	Bromester	Reaction	pCt. NaBr	
Propion	1.4318 g	2.3724 g	neutral	91.4	} 90.0
	1.4326 »	2.3738 »	schwach alkalisch	89.0	
Butyr	2.7146 »	4.7174 »	neutral	90.7	} 90.0
	1.3608 »	2.3700 »	schwach alkalisch	90.0	
Isobutyr	1.6751 »	2.9113 »	neutral	91.0	} —
	0.8902 »	1.6198 »	alkalisch	85.1	
Isovaler	1.6060 »	2.9229 »	alkalisch	86.9	} 86.6
	1.8222 »	3.3164 »	schwach alkalisch	87.9	

Bei der Umsetzung der grossen Proben wurden für Propion, Butyr und Isobutyr nach 15-stündigem Kochen in Xylol analoge Werthe erzielt, während Isovaleryl bei Verwendung von 18.7 g Thymolat nach 25-stündigem Kochen 93.5 pCt. Umsetzung ergab, wobei die Reaction des Bodenkörpers nunmehr sehr schwach alkalisch war.

α -Thymoxypropionsäure-thymylester.

Die erste Destillation im Vacuum lieferte ein analysenreines Präparat. Aus 13.3 g Thymolat: 7.1 g (-200°). — 3 g ($200-239^{\circ}$). — 11 g ($239-240^{\circ}$) bei 27 mm.

Die letzte Fraction stellte eine hellgelbe Flüssigkeit von honigartiger Consistenz dar. Sdp. 217° unter 15 mm.

0.2160 g Sbst.: 0.6154 g CO_2 , 0.1660 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 77.97, H 8.47.

Gef. » 77.69, » 8.59.

 α -Thymoxybuttersäure-thymylester.

Aus 17.9 g Thymolat: 6.7 g (-150°). — 7.8 g ($150-225^{\circ}$). — 3 g ($225-226^{\circ}$). — 13 g ($226-226.5^{\circ}$) bei 14 mm.

Dickliches, hellgelbes Oel, Sdp. 222.5° bei 15 mm (Th. g. i. D.).

0.1974 g Sbst.: 0.5644 g CO_2 , 0.1552 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3$. Ber. C 78.26, H 8.69.

Gef. » 77.96, » 8.79.

 α -Thymoxyisobuttersäure-thymylester.

Aus 17.7 g Thymolat: 7.7 g (-200°). — 2.7 g ($200-210^{\circ}$). — 2.2 g ($220-230^{\circ}$). — 8.2 g ($230-231^{\circ}$). — 6.3 g ($231-233^{\circ}$) bei 25 mm.

Hellgelbes Oel von Honigconsistenz. Sdp. 218° unter 15 mm (Th. g. i. D.).

0.20 g Sbst.: 0.5716 g CO_2 , 0.1553 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3$. Ber. C 78.26, H 8.69.

Gef. » 77.94, » 8.69.

 α -Thymoxyisovaleriansäure-thymylester.

Aus 18.7 g Natriumthymolat: 3.5 g (-225°). — 3.0 g ($225-235^{\circ}$). — 20.6 g ($235-236^{\circ}$). — 6 g ($236-237^{\circ}$) bei 24 mm.

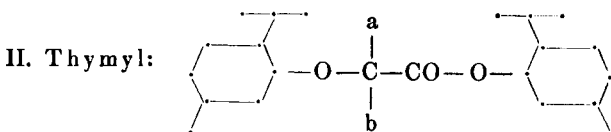
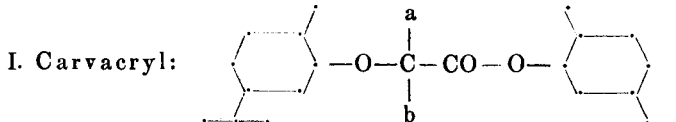
Dickes, hellgelbes Oel, Sdp. 221.5° bei 15 mm (Th. g. i. D.).

0.1602 g Sbst.: 0.4618 g CO_2 , 0.1306 g H_2O .

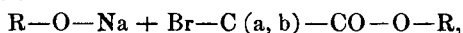
$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Ber. C 78.53, H 8.90.

Gef. » 78.61, » 9.10.

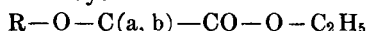
Die Darstellung der im Vorstehenden beschriebenen Systeme:



ergab qualitativ nur insofern Unterschiede, als die Bromfettsäurethymylester glatt und rein aus den Säurebromiden und Thymol gewonnen werden können, beim Carvacrol aber die Verwendung des Natriumsalzes notwendig erscheint. Für die Bildung des Verkettungsproducts:



sind vorläufig quantitativ keine grossen Unterschiede unter den gewählten Versuchsbedingungen aufgetreten; die früher bei Carvacryl und Thymyl¹⁾ für die Systeme



gefundenen Differenzen werden sicher wieder bei den noch zu bringenden Zahlen des zeitlichen Verlaufs auftreten.

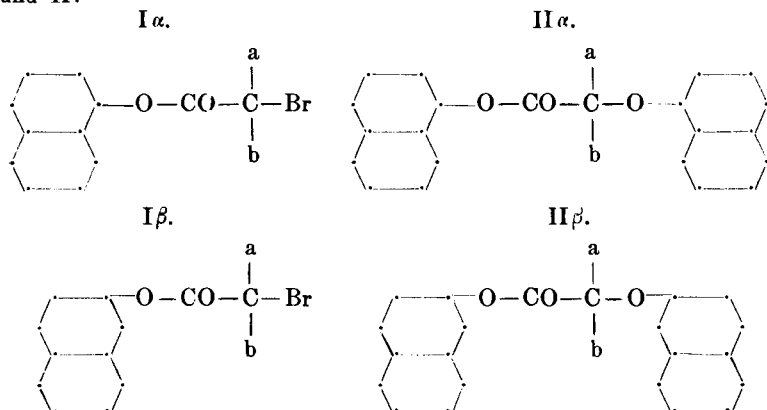
615. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LXVIII. Umsetzungen der α -Bromfettsäure-Naphtyl- und -Guajaoyl-Ester mit Natrium-Naphtolaten und -Guajacolaten.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laborat. d. Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 31. October 1906.)

Der Vergleich der beiden Naphtylreste in den Systemen I und II:



ergab, dass von I α das Isovalerderivat aus α -Naphtol, das Propion- und Butyr-Derivat aus Natrium- α -naphtolat erhalten werden, das Isobutylderivat aber wegen der Tendenz, Bromwasserstoff abzuspalten, vorläufig nicht rein dargestellt werden konnte. Die dem

¹⁾ Diese Berichte 33, 1275 [1900].