

Über p-Cymol und seine Derivate. XII¹⁾

Über die Synthese von Thymylketonen

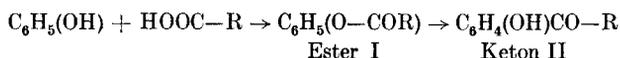
VON W. STRUBELL und H. BAUMGÄRTEL

Inhaltsübersicht

Es wird über einige Umsetzungen von Thymol mit aliphatischen und aromatischen Fettsäuren nach FRIEDEL-CRAFTS mit Aluminiumchlorid zu Thymylketonen berichtet.

Nach den Untersuchungen von MAJIMA u. Mitarbeitern²⁾ stellt der Hauptbestandteil des echten Japanlackes von *Rhus vernificera*, das Urushiol, ein Gemisch von Produkten der Bruttoformel $C_6H_3(OH)_2C_{15}H_{27}$ dar. Es handelt sich um ein substituiertes Brenzkatechin, wobei die Bruttozusammensetzung der Seitenkette $-C_{15}H_{27}$ auf eine durchschnittlich zweifache Ungesättigtheit hindeutet. Im Grunde genommen also liegen beim Japanlack die Verhältnisse ähnlich wie bei den fetten Ölen, deren Glyzeridkomplexe ja gleichfalls mit ungesättigten Fettsäuren ausgestattet sind.

Die Herstellung von Alkylphenolen, zu denen die Bestandteile des Urushiols zu rechnen sind, wurde bereits beschrieben³⁾. Der Chemismus der Reaktion ist wie folgt:



Er führt über den entsprechenden Phenolester I zum Acylderivat II des verwendeten Phenols, das durch Hydrierung in das entsprechende Alkylphenol übergeführt werden kann⁴⁾. HINEGARDNER und JOHNSON⁵⁾ stellten nach diesem Verfahren Chaulmogryl — Resorcinol dar.

¹⁾ 11. Mitteilung dieser Reihe W. STRUBELL, J. prakt. Chem. [4] **9**, 210 (1959).

²⁾ R. MAJIMA u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4390 (1907); **42**, 1418, 3664 (1909); **45**, 2727 (1912); **46**, 4080, 4089 (1913); **48**, 1593, 1597, 1606 (1915); **49**, 1482 (1916); **53**, 1907 (1920); **55**, 172, 191, 215 (1922).

³⁾ DRP. 489117.

⁴⁾ F. P. 574131.

⁵⁾ W. S. HINEGARDNER u. F. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1503 (1929).

Umsetzungen mit substituierten Phenolen, besonders mit Thymol, sind in der Literatur noch nicht bekannt. Lediglich J. SCHEIBER⁶⁾ beschreibt eine Umsetzung von Kresolgemischen mit Oktadekadien (9,11)-säure (1) unter Zusatz von Aluminiumchlorid, wobei er zu Acylkresolen kommt, die lacktechnisches Interesse besitzen.

Wir haben Thymol mit verschiedenen Fettsäuren in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt und Thymylketone erhalten, wobei wir fanden, daß die Seitenketten im Thymolmolekül für die Reaktion nicht hinderlich waren; denn alle durchgeführten Umsetzungen verliefen in glatter Reaktion mit guten Ausbeuten. Bezüglich Einzelheiten siehe Tabelle S. 215.

Experimentelles

$\frac{2}{10}$ Mol Thymol wurden mit $\frac{2}{10}$ Mol der entsprechenden Säure unter Zusatz von 1 g sublimiertem Aluminiumchlorid 12 Stunden lang im leichten Sieden gehalten und anschließend der Vakuumdestillation unterworfen. Nur bei der Umsetzung des Thymols mit Bernsteinsäure wurde die doppelte Menge Thymol eingesetzt, um zum 1.4-Diketon (Nr. 11 der Tabelle) zu gelangen.

Vom Isobutyrothymon an (Nr. 4 in der Tabelle) kristallisierten die Verbindungen bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit aus.

Elementaranalysen

1. Acetothymon:

Summenformel: $C_{12}H_{17}O_2$
 berechnet C 74,57%; H 8,87%
 gefunden C 74,51%; H 8,85%.

2. Propiothymon:

Summenformel: $C_{13}H_{19}O_2$
 berechnet C 75,32%; H 9,24%
 gefunden C 75,24%; H 9,20%.

3. Butyrothymon:

Summenformel: $C_{14}H_{21}O_2$
 berechnet C 76,00%; H 9,56%
 gefunden C 75,98%; H 9,49%.

4. Isobutyrothymon:

Summenformel: $C_{14}H_{21}O_2$
 berechnet C 76,00%; H 9,56%
 gefunden C 76,03%; H 9,50%.

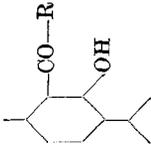
5. α -Chlorisobutyrothymon:

Summenformel: $C_{14}H_{20}O_2Cl$
 berechnet Cl 13,86%
 gefunden Cl 13,82%.

⁶⁾ J. SCHEIBER, DRP. 557339.

Tabelle

Verzeichnis der dargestellten Thymylketone



Nr.	Säure	R	Schmp.	Kp.	Ausbeute
1	CH ₃ COOH	CH ₃ —	—	119° C bei 12 mm	80%
2	CH ₃ CH ₂ COOH	C ₂ H ₅ —	—	117—118° C bei 11 mm	82%
3	nCH ₃ (CH ₂) ₂ —COOH	n-C ₃ H ₇ —	—	120—121° C bei 12 mm	81%
4	i-CH ₃ —CH(CH ₃)—COOH	i-C ₃ H ₇ —	49° C	118—120° C bei 13 mm	79%
5	i-CH ₃ —CCl(CH ₃)—COOH	i-C ₃ H ₆ Cl—	43° C	117—119 bei 13 mm	81%
6	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ —	44° C		76%
7	Stearinsäure	C ₁₇ H ₃₅ —	46° C	128—130° C bei 13 mm	80%
8	Hauptlauffettsäure v. Rodleben	C ₁₅ H ₃₁ —	46° C	130—132° C bei 13 mm	81%
9	Nachlauffettsäure v. Rodleben	C ₁₆ H ₃₃ —	44,5° C	131—133° C bei 16 mm	72%
10	(CH ₂ —COOH) ₂	—C ₂ H ₄ COOH	40° C		75%
11	(CH ₂ —COOH) ₂	 CO—C ₂ H ₄ —	44° C		40%
12	CH ₃ —CH(OH)COOH	 OH	31° C	118—120° C bei 15 mm	78%
13	Leinölfettsäure ⁷⁾	C ₁₇ H ₃₃ (OH)—	?		70%
14	Gallensäure	—	—	keine Umsetzung!	

⁷⁾ berechnet als Linolensäure.

6. Benzothymon:

Summenformel: $C_{17}H_{19}O_2$
 berechnet C 80,00%; H 7,50%;
 gefunden C 79,97%; H 7,49%.

7. Stearinothymon:

Summenformel: $C_{28}H_{49}O_2$
 berechnet C 81,81%; H 11,04%;
 gefunden C 81,79%; H 11,01%.

8. und 9. Auf eine Elementaranalyse dieser Ketone wurde verzichtet, da nach Angaben des VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben eine Mischung verschiedener Fettsäuren vorliegt.

10. δ -Thymyl- γ -ketobuttersäure:

Summenformel: $C_{14}H_{18}O_3$
 berechnet C 71,77%; H 7,74%;
 gefunden C 71,75%; H 7,71%.

11. Succinodithymon:

Summeformel: $C_{24}H_{32}O_4$
 berechnet C 75,00%; H 8,39%;
 gefunden C 74,97%; H 8,35%.

12. β -oxy-propio-thymon:

Summenformel: $C_{13}H_{19}O_3$
 berechnet C 69,92%; H 8,58%;
 gefunden C 69,91%; H 8,56%.

13. Auf eine Elementaranalyse dieses Ketons wurde aus den oben angeführten Gründen verzichtet.

Leipzig, Forschungslabor des VEB Dentalchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1959.

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 18B;
 Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 224/59