

Über p-Cymol und seine Derivate, XXXVI¹⁾

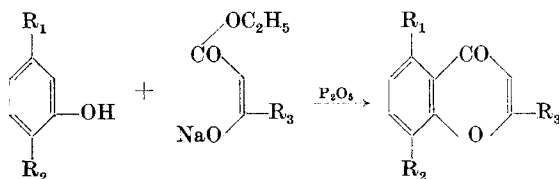
Über die Synthese von substituierten Chromonen

Von WOLFGANG STRUBELL

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe von substituierten Phenolen und p-Cymol werden neue substituierte Chromone beschrieben.

Nach R. WILLSTÄTTER²⁾ sind die Blütenfarbstoffe, Antocyane, Glucoside mit Pyrankern. Diese Verbindungen stehen in strukturemischer Hinsicht den Chromonen und Flavonen sehr nahe, deren Alkalisalze mit Oxoniumbasen bzw. deren Salze mit Säuren von blauer bzw. roter Farbe sind. Diese substituierten Chromone lassen sich nach SIMONIS und REMMERT³⁾ aus einem Phenol und dem entsprechenden Oxychalkon leicht darstellen.



Auf diese Weise wurden von uns 2-Phenyl-5-methyl-8-isopropylchromon (I), 2-p-Cymyl-5-methyl-8-isopropylchromon (II), 2-p-Cymylchromon (III) und 2-p-Cymyl-5-methylchromon (IV) dargestellt (siehe Tab.).

Tabelle 1

	R ₁	R ₂	R ₃	Schmp. °C	Ausbeute %
I	CH ₃	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-$	C ₆ H ₅	105	70
II	CH ₃	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-$	C ₁₀ H ₁₃	115	60
III	H	H	C ₁₀ H ₁₃	109	65
IV	CH ₃	H	C ₁₀ H ₁₃	107	73

C₁₀H₁₃ = p-Cymyl.

¹⁾ W. STRUBELL u. H. BAUMGÄRTEL, 35. Mitt., J. prakt. Chem., [4] **17**, 326 (1962).

²⁾ R. WILLSTÄTTER u. A. E. EVEREST, Liebigs Ann. Chem. **401**, 189 (1913).

³⁾ H. SIMONIS u. P. REMMERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2229 (1914).

Experimentelles

1. Synthese des Natriumbenzoylessigers

Nach CLAISEN⁴⁾ werden gleiche Mole alkoholfreies Natriumäthylat und Benzoesäure-äthylester auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt, mit 2 Mol Essigester gut durchgemischt und weitere 15 Stunden die Mischung im Sieden gehalten. Die dabei abdestillierten Mengen Äthylalkohol und Essigsäureäthylester sind ein Maß für die Umsetzung. Dieser rohe Natriumbenzoylessiger wird für die weitere Umsetzung verwendet.

2. Synthese des p-Cymylcarbonsäure-2-äthylesters und des Natrium-p-cymoyl-2-essigesters

p-Cymonitril-2⁵⁾ wurde auf bekannte Weise zur Carbonsäure verseift und mit Äthylalkohol verestert. Der Äthylester hatte einen Siedepunkt von 140–142°C bei 15 mm Hg (Literatur⁶⁾): Kp.₁₅ 141–142°C). Dieser Ester wurde nun, wie unter 1. beschrieben, zum Natrium-p-cymoyl-2-essigester umgesetzt.

3. Synthese des 2-Phenyl-5-methyl-8-isopropyl-chromon

In einen 1-l-Rundkolben gibt man zu 200 cm³ Xylol zunächst 75 g Thymol und gießt dann nach und nach wechselseitig 100 g Phosphorpenoxyd und Natriumbenzoylessiger in je 50 g Xylol unter kräftigem Rühren zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch etwa 2 Stunden am Rückflußkühler auf 160°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit Wasser zersetzt und das nicht umgesetzte Thymol mit 0,5proz. Natronlauge entfernt, getrocknet, Äther und Xylol abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Zwischen 120°C und 190°C bei 25 mm Hg ging die Chromonkomponente über, die durch Zugabe von Petroläther in weißen, verfilzten Nadeln ausfiel. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 105°C, Ausbeute 70%.

Elementaranalyse:

Summenformel C₁₉H₁₉O₂ ber.: C 81,69%; H 6,86%;
gef.: C 81,61%; H 6,82%.

4. Synthese des 2-p-Cymyl-5-methyl-8-isopropylchromon

Wie unter 3. beschrieben, werden 75 g Thymol mit 120 g Natrium-p-cymoylessiger bei 170°C umgesetzt. Die aus Petroläther umkristallisierte Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 115°C, Ausbeute 60%.

Elementaranalyse:

Summenformel C₂₃H₂₇O₂ ber.: C 82,35%; H 8,11%;
gef.: C 82,28%; H 8,08%.

5. Synthese des 2-p-Cymyl-chromon

50 g Phenol wurden mit 125 g Natrium-p-cymoylessiger bei 160°C, wie unter 3. beschrieben, umgesetzt. Die aus Petroläther in weißen Nadeln ausgefallen und mehrmals umkristallisierte Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 109°C, Ausbeute 65%.

⁴⁾ L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 653 (1887).

⁵⁾ W. STRUBELL, J. prakt. Chem. [4] **16**, 284 (1962).

⁶⁾ M. F. BOGERT u. J. C. TUTTLE, J. Amer. chem. Soc. **38**, 1357 (1916).

Elementaranalyse:

Summenformel $C_{19}H_{18}O_2$ ber.: C 81,98%; H 6,52%;
gef.: C 82,04%; H 6,50%.

6. Synthese des 2-p-Cymyl-5-methyl-chromon

65 g m-Kresol wurden, wie unter 3. beschrieben, mit 125 g Natrium-p-cymoylester bei 160°C umgesetzt. Das in weißen Nadeln erhaltene Chromon hatte einen Schmelzpunkt von 107°C, Ausbeute 73%.

Elementaranalyse:

Summenformel $C_{20}H_{20}O_2$ ber.: C 82,16%; H 6,90%;
gef.: C 82,13%; H 6,85%.

Leipzig, Forschungslabor des ehemaligen VEB Dentalchemie*).

*) Neue Anschrift: Leipzig O 5, Hermann-Liebmann-Str. 19.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1962.