

Über p-Cymol und seine Derivate. XIII¹⁾

Darstellung von α -(p-Tolyl-)propionaldehyd

Von W. STRUBELL

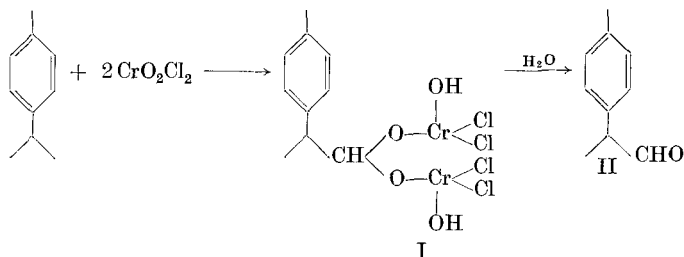
Inhaltsübersicht

Es wird über Umsetzungen von p-Cymol mit Chromylchlorid berichtet, die im Gegensatz zu ETARD nicht zum Cuminaldehyd, sondern zum α -(p-Tolyl-)propionaldehyd führten.

Bereits A. ETARD²⁾ zeigte, daß unter geeigneten Bedingungen aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Chromylchlorid zu charakteristischen Komplexverbindungen zusammenlagern, die sich durch Wasser spalten lassen und Aldehyd ergeben. Das Charakteristische der Reaktion ist, daß sie nur an Alkylgruppen, die an Aromaten substituiert sind, von-statten geht. Unsubstituierte Aromaten, kerngebundenes Nitril, Halogen, Amin oder Nitrogruppen werden daher nicht angegriffen³⁾.

BORMANN⁴⁾ erhielt auf diese Weise aus Toluol Benzaldehyd und ETARD⁵⁾ angeblich aus p-Cymol den Cuminaldehyd.

Die Umsetzung von p-Cymol mit Chromylchlorid ergibt zunächst die Komplexverbindung (I),



die durch Wasser in α -(p-Tolyl-)propionaldehyd II, Chromsäure und Chrom(III)-chlorid gespalten wird und nicht in Cuminaldehyd, wie

¹⁾ 12. Mitteilung: W. STRUBELL u. H. BAUMGÄRTEL, J. prakt. Chem. im Druck.

²⁾ A. ETARD, Ann. chim. et phys. [5] **22**, 218 (1881).

³⁾ A. ETARD, Comp. rend. hebdom. **87**, 989 (1878).

⁴⁾ E. BORMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 1462 (1884).

⁵⁾ A. ETARD, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 929 (1880).

bereits PATERNO und SCICHLONE⁶⁾ feststellten. Sie erhielten vielmehr p-Tolyläthylketon, neben einem nicht näher beschriebenen öligen Produkt. α -(p-Tolyl-)propionaldehyd wurde auch von v. MILLER und ROHDE⁷⁾ neben p-Tolyläthylketon bei der Umsetzung von p-Cymol mit Chromylchlorid in Schwefelkohlenstoff in der Kälte vermutet.

Wir setzten p-Cymol mit Chromylchlorid in ätherischer Lösung um und erhielten nach Zersetzen der Chromkomplexverbindung mit Wasser den Aldehyd II in 85proz. Ausbeute.

Arbeitet man in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff, dann sinken die Ausbeuten von II auf 30–35% ab, und es bildet sich vor allem p-Tolylsäure; p-Tolyläthylketon konnte nicht nachgewiesen werden⁸⁾.

Experimenteller Teil

In die ätherische Lösung von 1 Mol p-Cymol werden langsam unter Rühren 2 Mo Chromylchlorid in Äther unter Eiskühlung innerhalb 3 Stunden zugetropft.

Zum Ausschluß von Feuchtigkeit war der Rückflußkühler mit einem Chlorecalciumröhrechen versehen. Danach wurde das Reaktionsprodukt noch 30 Minuten im Wasserbad bis 35 °C erwärmt. Die Komplexverbindung (I), ein dunkelbrauner Niederschlag, wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und mit Eiswasser zersetzt. Dann wird noch so viel Natronlauge zugegeben, bis die entstandene Chromsäure neutralisiert ist.

Der nochmals ausgeätherte α -(p-Tolyl-)propionaldehyd (II) siedet bei 110–111 °C bei 15 Torr.

Der Aldehyd zeigt die typischen Aldehydreaktionen, wie Bildung eines Silberspiegels aus ammoniakalischer Silberlösung und eines rotbraunen Niederschlages mit NESSLERS Reagenz.

Elementaranalyse

Summenformel C₁₀H₁₂O

ber. C 81,04% H 8,16%
gef. C 80,99% H 8,18%.

⁶⁾ E. PATERNO u. S. SCICHLONE, Gazz. chim. Ital. **11**, 53 (1881).

⁷⁾ W. v. MILLER u. G. ROHDE, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 1070 (1890).

⁸⁾ V. RICHTER u. G. SCHÜCHNER, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1930 (1884).

Leipzig, Forschungslabor des VEB Dentalchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. 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