

Über p-Cymol und seine Derivate. XIV¹⁾

Über die Synthese des Bicymylens

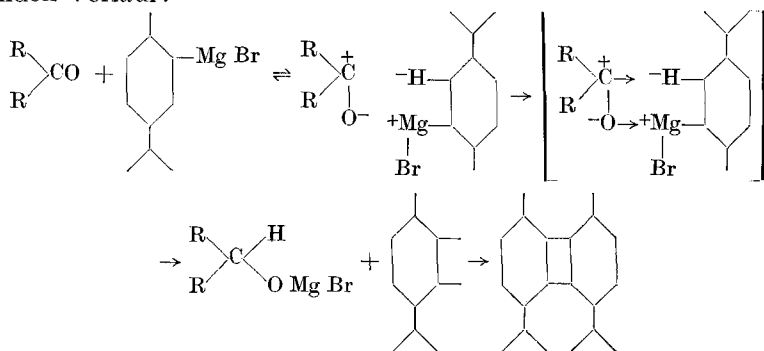
Von W. STRUBELL und H. BAUMGÄRTEL

Inhaltsübersicht

Es wird über eine Grignardierung des 2-Brom-p-cymols berichtet, die zum Bicymylen führt.

Bekanntlich ist das Produkt der GRIGNARD-Reaktion mit einer Karbonylverbindung ein tertiärer Alkohol. Zunächst lagert sich ein Molekül der solvatisierten GRIGNARD-Verbindung unter gleichzeitiger Verdrängung eines Solvatmoleküls an die Carbonylgruppe an. Dies geschieht um so leichter, je weniger fest das Lösungsmittel von der GRIGNARD-Verbindung gebunden wird.

Die eigentliche Reaktion vollzieht sich aber erst nach SWAIN und BOYLES²⁾ nach Anlagerung eines zweiten Moleküls der GRIGNARD-Verbindung zu einem zyklischen Komplex. Dadurch tritt eine verstärkte Polarisierung der Carbonylgruppe ein. Ein Molekül GRIGNARD-Verbindung katalysiert also die Addition des zweiten Moleküls, wie besonders P. PFEIFFER und H. BLANK³⁾ feststellen konnten, so daß im Endprodukt dann ein tertiärer Alkohol entsteht. Arbeitet man aber mit einem Überschuß von Keton, so wird dieses zum sekundären Alkohol reduziert, wobei gleichzeitig aus der GRIGNARD-Verbindung ein Olefin entsteht. Für die Umsetzung mit Cymylmagnesiumbromid nimmt die Reaktion folgenden Verlauf:



¹⁻³⁾ s. S. 21.

Wir setzten 2-Brom-p-cymol nach GRIGNARD mit Acetophenon um und erhielten Bicymylen in 40proz. Ausbeute neben Methylphenylcarbinol.

Experimenteller Teil

Zu 3,2 g Magnesiumspänen in wenig trockenem Äther werden langsam 27,1 g 2-Brom-p-cymol in 50 cm³ absolutem Äther zugegeben. Diese Umsetzung zum p-Cymyl-2-magnesiumbromid dauert etwa 6 Stunden. Nun werden 16 g Acetophenon zugetropft, anschließend eine Stunde lang das Reaktionsgemisch im leichten Sieden gehalten und dann mit Eiswasser und Salzsäure die Magnesiumverbindung zersetzt. Das ausgeätherte Reaktionsprodukt wurde anschließend der Vakuumdestillation unterworfen, wobei zwischen 201–203 °C bei 12 Torr reines Bicymylen als hellgelbes Öl überging.

Elementaranalyse

Summenformel C₂₀H₂₄

ber. C 90,85%; H 9,15%

gef. C 90,84%; H 9,15%.

¹⁾ W. STRUBELL, J. prakt. Chem. im Druck, 13. Mitteilung dieser Reihe.

²⁾ C. SWAIN u. B. BOYLES, J. Amer. chem. Soc. **73**, 870 (1951).

³⁾ P. PFEIFFER u. H. BLANK, J. prakt. Chem. [2] **153**, 242 (1939).

Leipzig, Forschungslabor des VEB Dentalchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1959.