

Über p-Cymol und seine Derivate XXX¹⁾

**Grignardierungen mit
2-Brom-p-cymol und Umsetzung des
p-Cymaldehyd-2 mit Aluminiumisopropylat
und Chloraluminiumisopropylat**

VON W. STRUBELL UND H. BAUMGÄRTEL

Inhaltsübersicht

Es werden einige neue durch Grignardierung erhaltene p-Cymylkarbinole sowie der unseres Wissens noch nicht bekannte p-Cym-2-aldehyd beschrieben und letzterer durch Umsetzung mit Aluminiumisopropylat und Chloraluminiumisopropylat in p-Cymyl-2-carbinol übergeführt. Der Reaktionsmechanismus wird gedeutet.

Das Produkt der GRIGNARD-Reaktion mit einer Carbonylverbindung ist bekanntlich ein tertiärer Alkohol, wobei sich ein Molekel der solvatisierten GRIGNARD-Verbindung unter gleichzeitiger Verdrängung eines Solvatmoleküls an die Carbonylgruppe anlagert. Die dabei wirkende Polarisierung wird noch verstärkt durch Addition eines zweiten Moleküls, wodurch sich ein cyclischer Komplex bildet.

Wir grignardierten 2-Brom-p-cymol mit Pentanon-2, 3-Methylpentanon-2, Heptanon-2 und 3-Methylheptanon-2 und erhielten die entsprechenden tertiären Alkohole (siehe Tab. 1). Durch Einwirkung von

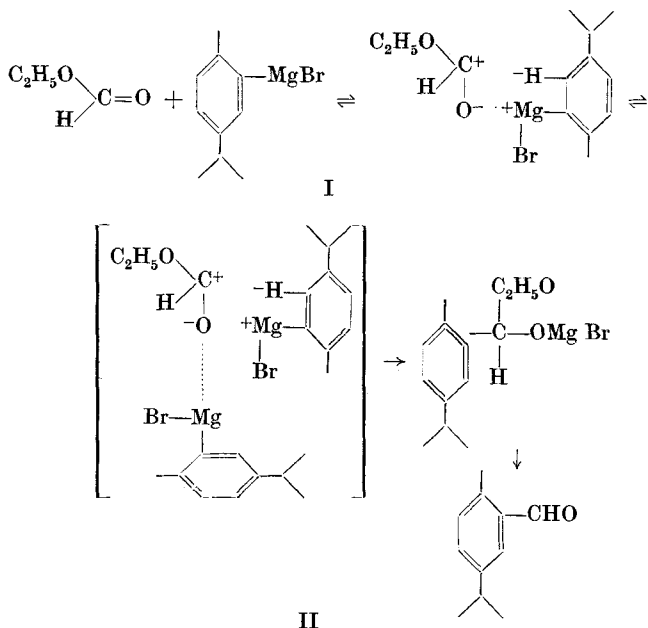
Tabelle 1

Keton	Kp. ²⁾	Tertiärer Alkohol	Kp.
Pentanon-2	103—104 °C	1-Methyl-1-p-cymyl-butanol	141—143 ° bei 16 mm
3-Methylpentanon-2-	116—117 °C	1-Methyl-1-p-cymyl-2-methyl- butanol	136—138 °C bei 17 mm
Heptanon-2	145—147 °C	1-Methyl-1-p-cymyl-hexanol	174—175 °C bei 17 mm
3-Methylheptanon-2-	158—166 °C	1-Methyl-1-p-cymyl-2-methyl- hexanol	168—169 °C bei 16 mm

¹⁾ W. STRUBELL u. M. KLUGE, 29. Mitt. J. prakt. Chem. [4] im Druck.

²⁾ Die physikalischen Daten sind dem Merkblatt „Neues aus Hüls“ 18. Folge entnommen.

2-Brom-p-cymol auf Ameisensäureäthylester in Gegenwart von GRIGNARD-Reagenz³⁾ erhielten wir p-Cymaldehyd in 95proz. Ausbeute, wenn auf zwei Mol p-Cymylmagnesiumbromid ein Mol Ameisensäureäthylester zur Umsetzung gelangte. Dabei läuft die Reaktion nach folgendem Schema ab:



Ein Überschuß von Ameisensäureäthylester fördert dagegen die Bildung von Bicymylen⁴⁾.

Der p-Cymaldehyd-2 stellt eine aromatisch riechende, bei 170 bis 172 °C und 17 mm Druck siedende Flüssigkeit dar.

Dieser p-Cymaldehyd-2 wurde nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY mit Aluminiumisopropylat zum p-Cymylalkohol reduziert. Bereits MEERWEIN⁵⁾ vermutete, daß die Redoxreaktion über einen Koordinationskomplex verläuft, was von WOODWARD und Mitarbeitern⁶⁾ experimentell bestätigt werden konnte:

Es bildet sich also aus 1 Mol Aluminiumalkoxyd und 1 Mol Aldehyd ein Aluminiumchelate. Innerhalb eines cyclichen Übergangszustandes wandert dann der zum Hydridion gewordene Wasserstoff vom Carbinol-C-Atom des Alkoxydanions zum positiv polarisierten Carbonyl-C-Atom.

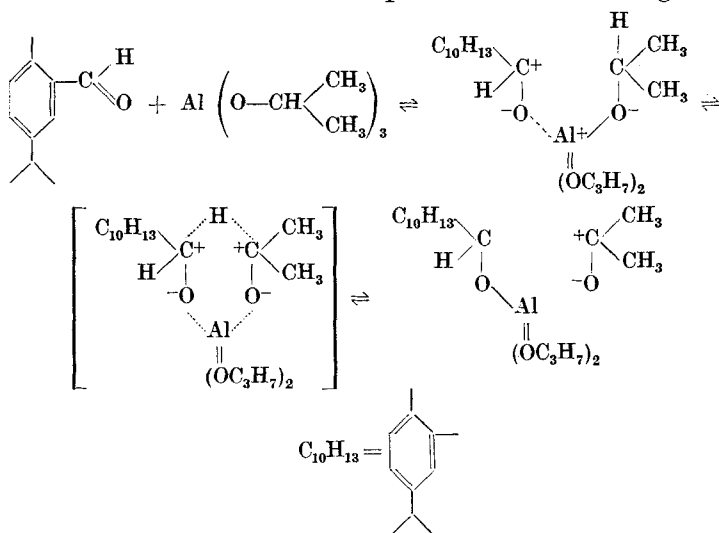
³⁾ DRP 157573 vom 10. 12. 1903.

⁴⁾ W. STRUBELL u. H. BAUMGÄRTEL: J. prakt. Chem. [4] 11, 20 (1960).

⁵⁾ H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. [2] 147, 211 (1937).

⁶⁾ R. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. 67, 1425 (1945).

Diese Anlagerung des Hydridions wird besonders durch das Aluminiumkation erleichtert, weil dadurch die positive Ladung am Carbonyl-C-Atom verstärkt wird. Je stärker die polarisierende Wirkung des Metall-



kations ist, desto leichter kann die Carbonylgruppe als Akzeptor für das Hydridion wirken. Die polarisierende Wirkung des Kations nimmt mit der Größe seiner Ladung zu. Jede Veränderung im Hydridionendonator, die die positive Ladung am Kation erhöht, begünstigt die Reaktion. Damit wird aber auch das Karbinol-Karbonyl-Gleichgewicht schneller eingestellt. Sorgt man dann für die entsprechend schnelle Entfernung des gebildeten Ketons, so wird das Gleichgewicht ganz zugunsten der Alkoholausbeute verschoben. Daraus geht hervor, daß das Aluminiumalkoholat bei dieser Redoxreaktion nicht nur die Rolle eines Katalysators übernimmt, sondern vor allem ein Wasserstoffdonator ist. Weiter geht daraus hervor, daß sich auch andere Metallalkoxyde für die MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion eignen. So gelang es besonders FÖLDESI⁷⁾, auch mit Alkoholaten des Bor, Eisen, Nickel und Kobalt Reduktionen durchzuführen. Bereits das Chloraluminiumisopropylat zeigt eine bessere katalytische Wirksamkeit als das Aluminiumisopropylat, wie dies schon FÖLDESI⁷⁾ und GAL, FÖLDESI und KRASZNAI⁸⁾ sowie TOKAR und SIMONYI⁹⁾ feststellen konnten, weil die polarisierende Wirkung des Kations erhöht wird. Dies ist darauf zurück-

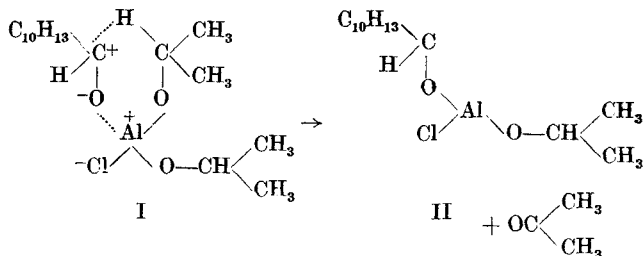
⁷⁾ J. FÖLDESI, Mitteilungsblatt d. Chem. Ges. i. d. DDR; Bericht von der Hauptjahrestagung 1958, Seite 176.

⁸⁾ G. GAL, J. FÖLDESI u. E. KRASZNAI, Acta Chim. Hung. **16**, 279 (1958).

⁹⁾ G. TOKAR u. J. SIMONYI, Acta Chim. Hung. **19**, 83 (1959).

zuführen, daß das Aluminiumchloridalkoholat viel stärker heteropolar gebaut ist, wodurch die Polarisierung der Carbonylgruppe sehr erleichtert wird.

Das Gleichgewicht



ist von Beginn der Reaktion an mehr nach II verschoben. Das bedeutet aber⁹⁾, daß in Gegenwart von Chloraluminiumisopropylat die Bildung des Komplexes I viel schneller vonstatten geht, als wenn nur reines Aluminiumisopropylat zur Reduktion verwendet wird.

Während bei Verwendung von Aluminiumisopropylat die Umsetzung des Aldehyds zum p-Cymylalkohol bei 60–70 °C mit guten Ausbeuten abläuft, muß man mit Chloraluminiumisopropylat als Katalysator eine Reaktionstemperatur von 0 °C einhalten, um zu verhindern, daß sich Reaktionsprodukte zwischen dem eingesetzten Aldehyd und dem frei werdenden Aceton bilden. Das Arbeiten bei so niedrigen Temperaturen erschwert aber die Entfernung der einen Komponente, Aceton, aus dem Gleichgewicht, wodurch die Reaktion bald zum Stillstand kommen müßte.

Aus diesem Grunde war es auch erklärlich, daß wir mit Aluminiumisopropylat als Katalysator aus p-Cymaldehyd in 80proz. Ausbeute p-Cymylalkohol bei einer Reaktionstemperatur von 65 bis 70 °C innerhalb 12 Stunden erhielten, während die Ausbeute an Alkohol bei Verwendung von Chloraluminiumisopropylat und einer Reaktionstemperatur von 0 °C nur 70% betragen. Allerdings verkürzte sich die Reaktionszeit um die Hälfte der Zeit. Entgegen unseren Erwartungen hemmt das gebildete Aceton die Bildung des p-Cymylalkohols nur wenig, was sicher auf den stärker heteropolaren Bau des Chloraluminiumisopropylats zurückzuführen ist.

Versuche, p-Cymaldehyd bei 60–70 °C in Gegenwart von Chloraluminiumisopropylat zum p-Cymylalkohol zu reduzieren, führten zu keinem Erfolg.

¹⁰⁾ E. PROFFT u. G. BUCHMANN, Chem. Techn. 7, 138 (1955).

Experimentelles

1. Darstellung der tertiären Alkohole

a) 1-Methyl-1-p-cymyl-butanol

Zu 3,2 g Magnesiumspänen in wenig trockenem Äther werden langsam 27,1 g 2-Brom-p-cymol in 50 cm³ Äther zugegeben unter geringer Erwärmung. Nachdem sich das Magnesium völlig umgesetzt hat, werden 5,6 g Pentanon-2 langsam zu dieser Reaktionsmischung getropft, anschließend zum Sieden erhitzt und dann auf die übliche Art das Reaktionsprodukt mit Eiswasser-Salzsäure zersetzt.

Das 1-Methyl-1-p-cymyl-butanol besitzt einen Siedepunkt von 141–143 °C bei 16 mm Druck.

Elementaranalyse:

ber.: C 81,76; H 10,98;
gef.: C 81,90; H 10,91.

b) 1-Methyl-1-p-cymyl-2-methyl-butanol

Umsetzung wie unter 1a) beschrieben, nur werden an Stelle des Pentanon-2 6,7 g 3-Methylpentanon-2 eingesetzt. Es resultiert 1-Methyl-1-p-cymyl-2-methylbutanol mit einem Siedepunkt von 135 °C bei 17 mm Druck.

Elementaranalyse:

ber.: C 81,99; H 11,18;
gef.: C 82,11; H 11,22.

c) 1-Methyl-1-p-cymyl-hexanol

Umsetzung wie bei 1a) beschrieben, nur werden an Stelle des Pentanon-2 7,6 g Heptanon-2 eingesetzt.

Kp.₁₇ 174–175 °C

Elementaranalyse:

ber.: C 81,20; H 11,36;
gef.: C 80,19; H 11,40.

d) 1-Methyl-1-p-cymyl-2-methyl-hexanol

Umsetzung wie bei 1a) beschrieben, an Stelle des Pentanon-2 werden 9 g 3-Methylheptanon-2 eingesetzt.

Kp.₁₆ 168–169 °C.

Elementaranalyse:

ber.: C 82,38; H 11,52;
gef.: C 82,41; H 11,55.

2. Darstellung des p-Cymaldehyd-2

21,3 g 2-Brom-p-cymol in 50 cm³ Äther werden mit 2,4 g Magnesiumspänen, wie unter 1. beschrieben, umgesetzt und nach beendeter Reaktion unter starker Eiskühlung langsam 22,2 g Ameisensäureäthylester in 80 cm³ Äther langsam zu dieser Reaktionsmischung gegeben. Nach den üblichen Aufarbeitungen des Reaktionsproduktes resultiert p-Cymaldehyd-2 in 95proz. Ausbeute.

Kp.₁₇ 170–172 °C.

Elementaranalyse:

ber.: C 81,44; H 8,70;
gef.: C 81,49; H 8,75.

3. Darstellung des p-Cymylalkohol

a) mit Aluminiumisopropylat:

In einen 250-cm³-Zweihalskolben mit Rückflußkühler bringt man 15,2 g p-Cymaldehyd-2, 50 cm³ Benzol und 20,4 g Aluminiumisopropylat. Dabei wurde das Kühlwasser im Rückflußkühler so reguliert, daß sich beim Kochen des Kolbeninhalts unter Stickstoff eine Temperatur von 55 °C einstellte, so daß das sich bildende Aceton entweichen kann. Dieses wurde aufgefangen durch einen absteigenden Kühler, der auf dem Rückflußkühler aufgesetzt war und gab so ein Maß für den Ablauf der Reaktion. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 3 Stunden weiter zum Sieden erhitzt, anschließend das Isopropanol abdestilliert, das Aluminiumchelat mit 4 n-Schwefelsäure zerlegt, mit Wasserdampf destilliert und ausgeäthert. Die anschließende Vakuumdestillation ergab in 85proz. Ausbeute p-Cymyl-2-carbinol.

Kp._s 116—119 °C. Literatur¹⁶⁾ Kp._s 114—120 °C.

b) mit Chloraluminiumisopropylat:

15,2 g p-Cymaldehyd-2 und 20 g Chloraluminiumisopropylat werden in 50 cm³ wasserfreiem Isopropanol unter Eiskühlung bei 0 °C umgesetzt, wie unter 3a) beschrieben. Die farblose Lösung wird nach 30 Minuten trübe. Sie wurde nun mit Wasser zersetzt und das erhaltene Rohöl in Äther aufgenommen. Die anschließende Vakuumdestillation ergab wieder p-Cymyl-2-carbinol in 70proz. Ausbeute.

Kp._s 118—120 °C.

Für die überlassenen Ketone sind wir den Chemischen Werken Hüls, für die Aluminiumalkoholate der Rheinpreussen G.m.b.H. zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Forschungslabor des ehem. VEB Dentalchemie.

Neue Anschrift: VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben, Post Roßlau/Elbe.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1961.