

## Über p-Cymol und seine Derivate, XXXIII<sup>1)</sup>

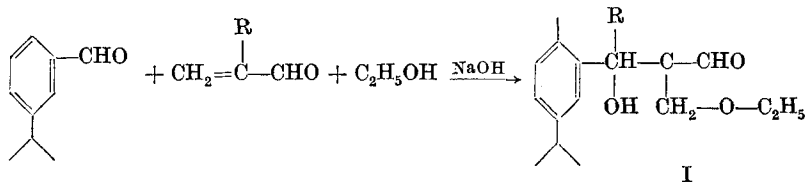
### Umsetzungen mit p-Cymaldehyd-2

VON WOLFGANG STRUBELL

#### Inhaltsübersicht

Es wird die Darstellung von 1-Methyl-4-isopropyl-zimtaldehyd durch Aldolkondensation beschrieben. Mit Acrolein in Gegenwart von absolutem Alkohol und Ätzkali läßt sich p-Cymaldehyd-2 zum  $\beta$ -p-Cymyl- $\alpha$ -methoxyäthylacrolein umsetzen, während man mit Methacrolein den  $\beta$ -Hydroxy-propionaldehyd erhält. Weiterhin ließ sich nach PERKIN 1-Methyl-4-isopropyl-zimtsäure sowie durch Umsetzung der Bisulfitverbindung des p-Cymaldehyd-2 mit Kaliumcyanid das 1-Methyl-4-isopropyl-mandelsäurenitril-2 sowie die Säure selbst in guter Ausbeute gewinnen.

p-Cymaldehyd-2 ist in guter Ausbeute durch Grignardierung von 2-Brom-p-cymol mit Ameisensäureäthylester erhältlich<sup>2)</sup>. Dieser Aldehyd wurde zusammen mit Acetaldehyd in alkalischem Medium in 60proz. Ausbeute zu 1-Methyl-4-isopropyl-zimtaldehyd umgesetzt. Mit Acrolein in Gegenwart von Ätzkali und absolutem Alkohol erhielten wir  $\beta$ -p-Cymyl- $\alpha$ -methoxyäthyl-acrolein II. Die Zwischenverbindung I konnte dabei nicht isoliert werden, da bereits bei der Isolierung des Produktes vom nicht umgesetzten p-Cymaldehyd-2 im Vakuum Wasserabspaltung eintrat. Bekanntlich zerfallen ja die durch Aldolkondensation intermediär gebildeten Oxyaldehyde während der Umsetzung leicht in ungesättigte Aldehyde.

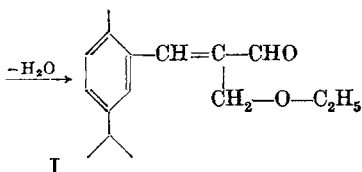


Bei Umsetzungen mit Acrolein R = H

<sup>1)</sup> W. STRUBELL, 32. Mitt. J. prakt. Chem. [4] **16**, 284 (1961).

<sup>2)</sup> W. STRUBELL, J. prakt. Chem. [4] **16**, 166 (1962).

Bei Umsetzungen mit Methacrolein  $R = CH_3$



Bei Umsetzungen mit Methacrolein erhielten wir dagegen  $\beta$ -p-Cymyl- $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ -methoxyäthyl- $\alpha$ -methyl-propionaldehyd I. Damit konnte bewiesen werden, daß die Umsetzung des p-Cymaldehyd-2 tatsächlich über den entsprechenden Hydroxyaldehyd verläuft.

Weiterhin setzten wir p-Cymaldehyd-2 nach PERKIN<sup>3)</sup> zur 1-Methyl-4-isopropyl-zimtsäure-2 um und erhielten sie in einer Ausbeute von 75%. Ebenso gelingt es leicht, nach einer Patentschrift<sup>4)</sup> das Nitril der 1-Methyl-4-isopropyl-mandelsäure-2 sowie die Säure selbst, die bereits von A. CLAUS<sup>5)</sup> durch Behandeln von p-Cymyl-glyoxylsäure-2 mit Natriumamalgam erhalten wurde, darzustellen.

## Experimentelles

### 1. Darstellung des 1-Methyl-4-isopropyl-zimtaldehyd

Je 0,5 Mol p-Cymaldehyd-2 und Acetaldehyd werden mit 50 cm<sup>3</sup> verdünnter Natronlauge versetzt, das Gemisch bei 30 °C unter häufigem Umschütteln etwa 14 Tage stehen gelassen und danach mit Äther extrahiert, fraktioniert und destilliert. Bei 30 Torr und 185 °C wird reiner 1-Methyl-4-isopropylzimtaldehyd erhalten, der in der Vorlage erstarrt. Schmp. 58 °C.

Elementaranalyse:

ber.: C 82,93%; H 8,57%;  
gef.: C 89,99%; H 8,62%.

### 2. Darstellung des $\beta$ -p-Cymyl- $\alpha$ -methoxyäthylacrolein II

Je 1 Mol p-Cymaldehyd-2 und Acrolein läßt man langsam in einer Lösung von 5 g Ätznatron in 200 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol einlaufen, so daß die Temperatur +5 °C nicht übersteigt. Danach wird die gebildete Gallerte mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und 3 bis 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgeschiedene Öl wird abgelassen und destilliert. Die Verbindung ist ein hellgelbes Öl mit einem Siedepunkt von 163–165 °C bei 15 Torr.

Elementaranalyse:

ber.: C 78,02%; H 9,00%;  
gef.: C 78,05%; H 9,02%.

<sup>3)</sup> PERKIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 68 (1885); **16**, 1436 (1891).

<sup>4)</sup> DRP 85230 der Chem. Fabrik vorm. Hofmann und Schoetensack, Gerresheim Rhl.

<sup>5)</sup> A. CLAUS, J. prakt. Chem. [2] **42**, 513 (1890); **43**, 531 (1891); **46**, 474 (1892).

### 3. Darstellung des $\beta$ -p-Cymyl- $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ -methoxyäthyl- $\alpha$ -methyl-propionaldehyd

Die Umsetzung erfolgte wie unter 2. beschrieben. Es resultierte ein gelbes Öl mit einem Siedepunkt von 170—176 °C bei 14 Torr, das nach einiger Zeit Kristalle ausscheidet und zu einer festen kristallinen Masse erstarrt. Schmp. 110 °C.

Elementaranalyse:

ber.: C 73,35%; H 9,41%;

gef.: C 73,40%; H 9,44%.

### 4. Darstellung der 1-Methyl-4-isopropylzimtsäure-2

32,4 g p-Cymaldehyd-2, 34 g Essigsäureanhydrid, beide frisch destilliert, und 10 g wasserfreies Natriumacetat werden 16 Stunden am Rückflußkühler, der mit einem Chlorkalziumrohr verschlossen ist, im Ölbad bei 180 °C gekocht. Dann wird in Wasser gegossen, p-Cymaldehyd-2 und Essigsäure durch Wasserdampfdestillation entfernt, der Rückstand mit Soda neutralisiert, heiß filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Beim Abkühlen scheidet sich die 1-Methyl-4-isopropyl-zimtsäure-2 ab. Aus Benzol umkristallisiert, besitzt die Verbindung einen Schmelzpunkt von 203 °C unter Zersetzung.

Elementaranalyse:

ber.: C 76,45%; H 7,89%;

gef.: C 76,50%; H 7,93%.

### 5. Darstellung des 1-Methyl-4-isopropyl-mandelsäurenitril-2

23 g p-Cymaldehyd-2 werden mit 50 cm<sup>3</sup> einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit versetzt und zu dieser erkalteten Lösung 12 g Kaliumcyanid in 25 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben. Unter Rühren scheidet sich das Nitril aus der heißen Lösung als Öl ab und wird im Scheidetrichter abgetrennt. Die Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 29 °C.

Elementaranalyse:

ber.: N 7,44%; gef.: N 7,50%.

### 6. Darstellung der 1-Methyl-4-isopropyl-mandelsäure-2

Das erhaltene Nitril wurde auf bekannte Weise zur Säure verseift. Mehrfach aus Wasser umkristallisiert, besitzt die 1-Methyl-4-isopropyl-mandelsäure-2 einen Schmelzpunkt von 124—125 °C, der mit der von CLAUS<sup>5)</sup> erhaltenen Säure (124 °C) übereinstimmt.

Leipzig, Forschungslabor des ehemaligen VEB Dentalchemie.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1961.