

Einige Cumolderivate als Modellsubstanzen für para-substituierte Polystyrole

Von G. DREFAHL, H.-H. HÖRHOOLD und K. D. HOFMANN

Inhaltsübersicht

Es wird über Darstellung und Eigenschaften von p-Nitrosocumol, p-Cumylborsäure, p-Cumylquecksilberacetat und einigen hiervon abgeleiteten Verbindungen berichtet, die als Modelle für substituierte Polystyrole dienen können.

In der makromolekularen Chemie werden niedermolekulare Modellsubstanzen für das Studium geplanter Reaktionen an Polymeren und zum analytischen Nachweis von polymeren Reaktionsprodukten, insbesondere zum Spektrenvergleich, herangezogen. So gilt Cumol als ein geeignetes niedermolekulares Modell für Polystyrol.

In Verbindung mit den von uns durchgeführten Umsetzungen am Polystyrol¹⁾ wurden einige neue Cumolderivate synthetisiert, deren Darstellung im folgenden beschrieben werden soll. Es handelt sich dabei um p-Nitrosocumol und von diesem abgeleitete Verbindungen, sowie um p-Cumylborsäure und einige p-Cumylquecksilbersalze.

p-Nitrosocumol und einige Derivate

p-Nitrosocumol wurde in Anlehnung an eine Vorschrift für p-Nitrosoluol²⁾ dargestellt. Ausgangsmaterial ist die p-Nitroverbindung, aus der man über das Hydroxylamin die entsprechende Nitroverbindung erhält. Zur Reduktion wurde p-Nitrocumol in wäßrig-alkoholischer Ammoniumchlorid-Lösung mit Zinkstaub versetzt und das als gelbes Öl erhaltene, unreine p-Cumylhydroxylamin wegen der leichten Zersetzlichkeit sofort weiter umgesetzt.

Die nachfolgende Oxydation des p-Cumylhydroxylamins zum p-Nitrosocumol wurde mit Eisen-(III)-chlorid durchgeführt. Die gebildete Nitroso-

¹⁾ G. DREFAHL, H.-H. HÖRHOOLD u. K. D. HOFMANN, J. prakt. Chem., VIII. Mitt. [4] 37, 91 (1957), IX. Mitt. (im Druck)

²⁾ E. BAMBERGER u. A. RISING, Liebigs Ann. Chem. 316, 277 (1901).

verbindung konnte durch Wasserdampfdestillation im Vakuum und durch Fraktionierung im Hochvakuum gereinigt werden. p-Nitrosocumol ist eine tiefgrüne, leicht bewegliche Flüssigkeit mit stechendem Geruch, die bei 0 °C lange Zeit unverändert haltbar ist. Die Konstitution konnte durch die Analyse und durch UV-Spektrenvergleich mit p-Nitrosotoluol gesichert werden [s. Abb. 1 in Mitteilung VIII¹⁾].

p-Nitrosocumol wurde nach einer modifizierten Vorschrift von H. WIELAND und F. KÖGL³⁾ mit Phenylmagnesiumbromid zu N-Phenyl-N-p-cumylhydroxylamin umgesetzt. N-Phenyl-N-p-cumylhydroxylamin ist eine farblose, kristalline Substanz, die sich bei 66–67 °C zersetzt. Während andere Diarylhydroxylamine ziemlich instabil sind, war das hier beschriebene Cumolanaloge nach zwei Monaten noch unverändert. Zur Identifizierung wurde auch hier neben der Analyse der UV-Spektrenvergleich herangezogen [s. Abb. 1 in Mitteilung IX¹⁾]. In der Absicht, zum N-Phenyl-N-p-cumylstickstoffoxid zu gelangen, dehydrierten wir dieses Hydroxylamin in ätherischer Lösung bei –5 °C mit Silberoxid. Dabei färbte sich die zuerst farblose Lösung bald prächtig granatrot, wodurch die Bildung des erwarteten Radikals angezeigt wurde. Es gelang jedoch bei keinem der Versuche, das Diarylstickstoffoxidradikal in Substanz zu isolieren.

p-Cumylquecksilberacetat und einige Derivate

In der Literatur ist ein Verfahren zur Darstellung definierter Arylquecksilbersalze beschrieben worden^{4) 5)}.

Danach geht man von einem entsprechenden Arylgrignard-Reagens aus und setzt dieses mit Borsäuretriestern zu Arylborsäurediestern um. Die bei der Verseifung der erhaltenen Diester gebildeten freien Arylborsäuren liefern in einer Austauschreaktion mit Quecksilbersalzen Arylquecksilbersalze.

Dementsprechend wurde p-Jodcumol in ätherischer Lösung mit Magnesium zum Cumyl-Grignard-Reagens umgesetzt. Der bei der nachfolgenden Umsetzung des p-Cumylmagnesiumjodids mit Borsäuretriisobutylester gebildete p-Cumylborsäurediisobutylester wurde nicht isoliert, sondern sofort zur p-Cumylborsäure verseift. Die freie Borsäure kristallisiert aus der wäßrigen Lösung in feinen, weißen Nadeln, die bei 143–145 °C schmelzen. Der Austausch der Borsäuregruppierung gegen den HgOAc-Rest verlief beinahe quantitativ. Beim Versetzen der heißen, wäßrigen Lösung der p-Cumylborsäure mit essigsaurer Quecksilber-(II)-acetatlösung schied sich p-Cumylquecksilberacetat in feinkristalliner Form ab.

³⁾ H. WIELAND u. F. KÖGL, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1798 (1922).

⁴⁾ E. KHOTINSKY u. M. MELAMED, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3090 (1909).

⁵⁾ W. KÖNIG u. W. SCHARRNBECK, J. prakt. Chem. **128**, 153 (1930).

In solchen Arylquecksilberacetaten läßt sich der Acetatrest relativ leicht gegen andere Anionen austauschen. Uns interessierten für Modellbetrachtungen die Umsetzungen von p-Cumylquecksilberacetat mit Kaliumcyanid bzw. Kaliumrhodanid zu p-Cumylquecksilbercyanid bzw. -rhodanid. Für die Darstellung dieser beiden Verbindungen erwies es sich als vorteilhaft, p-Cumylquecksilberacetat in Chloroformlösung mit Kaliumcyanid oder Kaliumrhodanid umzusetzen. Die Reaktionsprodukte sind weiß und kristallin; ihre Analysen entsprechen den erwarteten Zusammensetzungen.

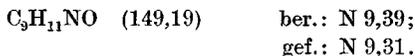
Beschreibung der Versuche

p-Cumylhydroxylamin

Die warme Lösung von 60 g p-Nitrocumol in 100 ml Äthanol wird mit 50 ml zweiprozentiger, heißer, wäßriger Ammoniumchloridlösung vermischt. Zu der gebildeten Emulsion, die bei einer Temperatur von 60–70°C gehalten wird, fügt man im Verlaufe von 45–60 Minuten 80 g Zinkstaub in Portionen von 1–2 g. Durch ununterbrochenes, kräftiges Rühren sorgt man dafür, daß die Temperatur unverändert bleibt. Nach dem Eintragen des Metalls wird noch 15 Minuten bei 60–70°C gerührt, dann gut abgekühlt und sofort abgesaugt. Die Festsubstanz wird zweimal mit wenig Alkohol ausgewaschen und scharf abgepreßt. Die vereinigten Filtrate werden in Eiswasser gegossen, p-Cumylhydroxylamin scheidet sich in Form öligler Tropfen ab. Man extrahiert mit Chloroform, trocknet über Natriumsulfat, filtriert und entfernt das Chloroform im Vakuum bei höchstens 30°C. Das erhaltene Öl wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit der Hydroxylamine nicht gereinigt, sondern roh weiterverarbeitet.

p-Nitrosocumol

Eine Lösung von 50 g p-Cumylhydroxylamin in 80 ml Alkohol wird unter Rühren langsam in eine abgekühlte und mit Eisstückchen versetzte, stark verdünnte wäßrige Lösung von 125 g Eisen-(III)-chlorid eingegossen. Dabei scheidet sich p-Nitrosocumol in Form braungrüner Tropfen ab. Nach 20minütigem Stehen extrahiert man viermal mit Äther, filtriert die vereinigten Ätherauszüge und entfernt den Äther bei 30°C im Vakuum. Das zurückbleibende braune Öl wird einer Vakuum-Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die Vorlage muß in einem Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt werden. p-Nitrosocumol geht bei einem Druck von 20 Torr und bei einer Wasserbadtemperatur von 30°C in grünen Tropfen über (die Badtemperatur unter dem Dampfentwickler wird bei 35–40°C gehalten). Man äthert aus, trocknet über geglühtem Natriumsulfat, filtriert und entfernt den Äther im Vakuum. Nach Destillation im Hochvakuum (Kp.: 43–46°C/0,05 Torr) erhält man 10 bis 12 g (25–30%) p-Nitrosocumol als tiefgrüne, leicht bewegliche Flüssigkeit.



N-Phenyl-N-p-cumylhydroxylamin

Zu einer Grignard-Lösung, die aus 16,5 g Brombenzol und 2,5 g Magnesium bereitet wird, tropft man unter Kühlung auf –13°C eine Lösung von 8 g p-Nitrosocumol in 50 ml absolutem Äther langsam zu. Nach Zugabe des Nitrosocumols wird 10 Minuten weiter-

gerührt. Zur Zersetzung trägt man unter gleichzeitiger Außenkühlung so lange fein zerstoßenes Eis ein, bis die Doppelverbindung zersetzt ist. Das entstandene Magnesiumhydroxid soll als schwer beweglicher Schlamm am Boden bleiben. Die ätherische Lösung wird abgossen und 2–3 Stunden über Calciumchlorid getrocknet. Danach entfernt man den Äther unter vermindertem Druck bei höchstens 20 °C. Das zurückbleibende rotbraune Öl wird mit 17 ml Pentan verrieben und im Kältegemisch zur Kristallisation gebracht. Nach 30 Minuten wird der Kristallbrei scharf abgesaugt und bis zur völligen Farblosigkeit mit gekühltem Pentan gewaschen. Man erhält 4,4 g (37% d. Th.) N-Phenyl-N-p-cumylhydroxylamin, das nach Umkristallisieren durch Lösen in Benzol nach Zugabe von Pentan in glänzenden, farblosen Nadeln anfällt, die bei 66–67 °C unter Zersetzung schmelzen.

$C_{15}H_{17}NO$ (227,30) ber.: C 79,25; H 7,54; N 6,16;
gef.: C 79,15; H 7,54; N 6,26.

N-Phenyl-N-p-cumylstickstoffoxid

Zur Darstellung werden 3 g N-Phenyl-N-p-cumylhydroxylamin in 20 ml absolutem Äther gelöst und bei –5 °C mit 3 g Silberoxid geschüttelt. Das Silberoxid wird in 4 Teilen ziemlich rasch eingetragen, dann wird 1 g gegluhtes Natriumsulfat zugesetzt. Nach kurzer Zeit tritt die prächtig granatrote Farbe des Radikals auf. Es gelang jedoch nicht, das N-Phenyl-N-p-cumylstickstoffoxid zu isolieren, denn die Verbindung zersetzt sich schon nach wenigen Minuten.

p-Cumylborsäure

Eine Grignard-Lösung aus 7,4 g Magnesium und 78 g p-Jodcumol in 120 ml absolutem Äther wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Im Verlaufe von 90 Minuten tropft man unter kräftigem Rühren 70 g Borsäuretriisobutylester in 200 ml Äther hinzu. Dabei scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelblicher Niederschlag ab. Nach dem Eintragen des Borsäureesters erwärmt man das Reaktionsgemisch noch 15 Minuten zum Sieden, rührt einige Stunden weiter und zersetzt mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt wurden. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit Äther wiederholt extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und der Äther wird auf dem Wasserbad abdestilliert. Danach entfernt man im Vakuum auf dem siedenden Wasserbad alle flüchtigen Bestandteile. Der Rückstand (30 g), eine orangefarbige, ölige Flüssigkeit, enthält p-Cumylborsäurediisobutylester. Ohne Reinigung wird zur Verseifung längere Zeit mit verdünnter Essigsäure gekocht. p-Cumylborsäure kristallisiert beim Erkalten der Lösung in kleinen Nadeln aus. Nach Umkristallisation aus stark verdünnter Essigsäure schmilzt p-Cumylborsäure bei 143–145 °C. Die Ausbeute beträgt 10 g (20% bezogen auf p-Jodcumol).

$C_9H_{13}BO_2$ (164,01) ber.: C 65,90; H 7,98;
gef.: C 65,63; H 8,03.

p-Cumylquecksilberacetat

Zu einer heißen wäßrigen Lösung von 6 g p-Cumylborsäure gibt man unter ständigem Umschwenken eine ebenfalls heiße essigsäure Lösung von 20 g Quecksilber-(II)-acetat in 100 ml Wasser. p-Cumylquecksilberacetat scheidet sich sofort in feinkristalliner Form ab. Man erhitzt zum Sieden und setzt verdünnte, heiße Essigsäure zu, bis der Niederschlag wieder gelöst ist. Jetzt wird gekocht und filtriert. Beim Erkalten kristallisiert p-Cumylqueck-

silberacetat in feinen, weißen Nadeln aus der Lösung aus. Die Substanz ist bereits analysenrein, denn der Schmelzpunkt liegt auch nach erneuter Umkristallisation unverändert bei 127–128 °C. Ausbeute 12 g (87% d. Th.).

$C_{11}H_{14}HgO_2$ (378,83) ber.: C 34,87; H 3,72; Hg 52,95;
gef.: C 35,03; H 3,69; Hg 53,14.

p-Cumylquecksilbercyanid

Zu einer Lösung von 1 g p-Cumylquecksilberacetat in 10 ml Chloroform wird unter Rühren langsam eine Lösung von 1,5 g Kaliumcyanid in 10 ml Wasser zugetropft. Man rührt noch einige Stunden weiter und läßt über Nacht stehen. Danach wird die wäßrige Schicht abgetrennt und die Chloroform-Phase zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt ist eine weiße, kristalline Substanz. Zur Umkristallisation wird in 6 ml Benzol in der Wärme gelöst und so lange Benzin (Kp. 50–60°) zugesetzt, bis sich die Lösung trübt. Man erwärmt wieder zum Sieden, so daß eine klare Lösung entsteht und läßt langsam erkalten. p-Cumylquecksilbercyanid kristallisiert in einer Ausbeute von 0,75 g in feinen, weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 164–166 °C.

$C_{10}H_{11}HgN$ (345,81) ber.: C 34,73; H 3,20; N 4,05; Hg 58,01;
gef.: C 34,72; H 3,15; N 3,94; Hg 58,05.

p-Cumylquecksilberrhodanid

1 g p-Cumylquecksilberacetat wird in 10 ml Chloroform gelöst und dazu unter Rühren langsam eine Lösung von 2 g Kaliumrhodanid in 10 ml Wasser zugetropft. Schon nach wenigen Tropfen fällt eine weiße Substanz aus. Man rührt einige Stunden weiter und läßt über Nacht stehen. Nun wird abgesaugt und getrocknet. Es werden 0,83 g p-Cumylquecksilberrhodanid erhalten, die nach Umkristallisation aus heißem Benzol in Kristallen vom Schmelzpunkt 195–197 °C anfallen.

$C_{10}H_{11}HgNS$ (377,87) ber.: C 31,78; H 2,93; N 3,71; Hg 53,09;
gef.: C 32,13; H 3,02; N 3,86; Hg 52,83.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1967.