

P-ISOPROPYLBENZYLHYDROPEROXID.

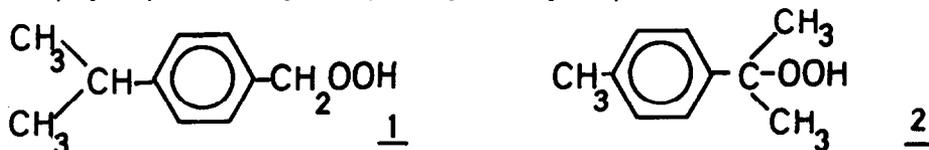
ZUR KENNTNIS DER AUTOXIDATION VON P-CYMOL.

H. Kropf und D. Wischer

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

(Received in Germany 17 March 1969; received in UK for publication 2 April 1969)

1939 beschrieben J.H. Helberger, A. Rebay und H. Fettback <sup>1)</sup> die Herstellung von p-Isopropylbenzylhydroperoxid 1 durch Autoxidation von p-Cymol (60°, Belichtung), Sonstige Autoren <sup>2)</sup> erhielten jedoch durchweg nur Folgeprodukte dieses Hydroperoxids - p-Cuminaldehyd, p-Cuminsäure, p-Isopropylbenzylalkohol - bzw. sie isolierten das isomere p-Methylcumylhydroperoxid 2 oder dessen Folgeprodukte - Dimethyl-p-tolylcarbinol, p-Methylacetophenon, p-Tolylsäure - .



Wir haben versucht, 1 auf unabhängigem und eindeutigem Wege zu erhalten; als solcher bot sich die inverse Tieftemperaturautoxidation von p-Isopropylbenzylmagnesiumchlorid an, analog der Herstellung von Benzylhydroperoxid aus Benzylmagnesiumchlorid <sup>3)</sup>.

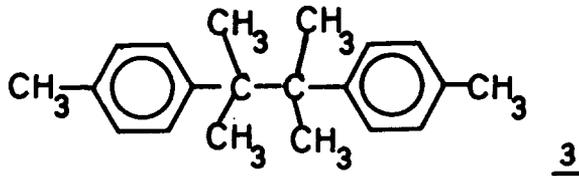
Die Reaktion wurde in rd. 0,1 molarer THF-Lösung <sup>4)</sup> bei -110°C durchgeführt. Nach Hydrolyse mit Zn-Salzsäure, Neutralisieren der überschüssigen Säure mit Magnesiumcarbonat und Trocknen mit Magnesiumsulfat (durchweg bei -50 bis -40°) wurde das Lösungsmittel i. V. abgezogen. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Methylenchlorid) des verbleibenden roten Öls (Hydroperoxidgehalt 12,5%) zeigte vier Flecken, von denen einer nach dem Sprühen mit KJ-Eisessig Jod ausschied und daher dem Isopropylbenzylhydroperoxid zuzuordnen war ( $R_f$  0,077). Für die

drei anderen Flecken ergab sich aufgrund der  $R_f$ -Werte der Vergleichssubstanzen: p-Cymol (durch Hydrolyse der Grignard-Verbindung), p-Cuminaldehyd (durch Zersetzung des Hydroperoxids) und p-Isopropylbenzylalkohol (durch Reduktion des Alkylperoximagnesiumchlorids mit Grignard-Verbindung). Die Isolierung des Hydroperoxids erfolgte chromatographisch: Zunächst wurde an einer Säule (Kieselgel) p-Cymol und p-Cuminaldehyd abgetrennt (Elution mit Methylenchlorid), sodann mit Methanol das Gemisch von Alkohol und Hydroperoxid eluiert und durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt (Kieselgel, Methylenchlorid). Man extrahierte mit Methanol und erhielt nach dessen Abziehen einen fast farblosen Feststoff (800 mg entspr. 10% bez. auf p-Isopropylbenzylchlorid) Zersetzungspunkt rd.  $50^{\circ} 5$ ). Die Charakterisierung als p-Isopropylbenzylhydroperoxid 1 erfolgte durch Elementaranalyse (Gef. C 75.59%, H 8.85%; ber. C 72.30%, H 8.41%), Bestimmung des aktiven Sauerstoffs (Gef. 8.75%, ber. 9.62%) und vor allem das NMR-Spektrum: Multipllett bei  $\tau=2.72$  ppm, (aromatische Protonen), Singulett bei  $\tau=5.35$  ppm (Methylenprotonen), Dublett bei  $\tau=8.78$  ppm (Methylprotonen); Intensitätsverhältnis 4 : 2 : 2 ; das Signal für das Methinproton war nicht eindeutig zu erkennen. Das IR-Spektrum (Nujol) war wenig charakteristisch.

Aufgrund der von uns beobachteten Unbeständigkeit des p-Isopropylbenzylhydroperoxids erschien es uns zweifelhaft, daß Helberger und Mitarb. <sup>1)</sup> diese Verbindung wirklich isoliert hatten. Wir haben daher unter den von diesen Autoren angegebenen Bedingungen p-Cymol autoxydiert. Dazu behandelten wir in einer heizbaren Schüttelente den Kohlenwasserstoff bei  $60^{\circ}$  unter zeitweiser Sonnenbelichtung mit Sauerstoff, wobei unter Wasserabscheidung eine Verfärbung über gelb nach orange auftrat. Nach 10 Tagen betrug der Peroxidgehalt rd. 10%. Zur Aufarbeitung versuchten wir, aus einem Teil des Rohautoxidats, entsprechend den Angaben von Helberger und Mitarb. <sup>1)</sup>, das vorliegende Hydroperoxid mit 30proz. Natronlauge direkt als Natriumsalz zu fällen. Wir konnten jedoch aus der erhaltenen wäßrigen Phase durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Extraktion mit Äther lediglich p-Cuminsäure (Schmp. und Mischschmp.  $120^{\circ}$ ) isolieren. Dagegen gelang die Fällung des Natriumsalzes des Hydroperoxids nach weitgehendem Abziehen des nicht umgesetzten p-Cymols und Aufnehmen des verbleibenden, stark peroxidisch reagierenden Rückstandes mit Petroläther. Aus dem Natriumsalz läßt sich das Hydroperoxid in üblicher Weise mittels  $\text{CO}_2$  regenerieren. Die Reinigung wurde destillativ durchgeführt. Es erwies sich aufgrund von

Siedepunkt (Sdp.  $0,05$   $55^{\circ}$ ) und Brechungsindex ( $n_D^{20}$  1,5194) sowie insbesondere des NMR-Spektrums (aromatische Protonen  $\tau = 2,8$  ppm (Quartett), p-Methylprotonen  $\tau = 7,7$  ppm (Singulett), Methylproton der Isopropylgruppe  $\tau = 8,49$  ppm (Singulett), Hydroperoxidproton  $\tau = 2,18$  ppm (Singulett); Intensitätsverhältnis 9,0:3,05:6,0  $\delta$ :0,95) als p-Methylcumylhydroperoxid 2.

Zur Charakterisierung der sonstigen Autoxidationsprodukte wurde das rohe Autoxidat dünn-schichtchromatographisch untersucht (Kieselgel, Laufmittel Methylenchlorid). Wir beobachteten insgesamt 7 Flecken, von denen jedoch nur einer beim Ansprühen mit KJ-Eisessig Jod ausschied; aufgrund des  $R_f$ -Wertes ( $R_f = 0,374$ , authentisches 2 0,382; authentisches 1 0,077) war dieser Fleck jedoch dem Hydroperoxid 2 zuzuordnen. Die weitere Zuordnung ergab p-Cymol, Cuminaldehyd <sup>6)</sup>, Cuminsäure und Dimethyl-p-tolyl-carbinol. Der ursprünglich nur dem p-Cymol zugeschriebene Fleck ließ sich beim zweimaligen Laufen mit Tetrachlorkohlenstoff auftrennen, wobei als weitere Verbindung Dicumyl 3 wahrscheinlich gemacht wurde.



Neben p-Methylcumylhydroperoxid und seinem Folgeprodukt Dimethyl-p-tolyl-carbinol konnten also lediglich p-Cuminsäure und p-Cuminaldehyd, nicht jedoch p-Isopropylbenzylhydroperoxid als methyloxydierte Verbindungen isoliert bzw. nachgewiesen werden. Das Vorliegen von p-Isopropylbenzylalkohol war wahrscheinlich.

#### Literatur :

- 1.) J.H. Helberger, A. Rebay u. H. Fettback, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1643 (1939),

- 2.) G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 38 (1912);  
H. N. Stephens, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2920 (1926);  
Hercules Powder Co. AP 2548 435 v. l. 8.1946; E. J. Lorand, AP 2484 871  
v. 18.10. 1949; J. P. Fortuin Diss. TH Delft 1952, S. 58;  
G. S. Serif, C. F. Hunt u. A. N. Bourns Canad. J. Chem. 31, 1229 (1953)  
H. Hock u. H. Kropf, J. prakt. Chem. (4) 9, 173 (1959),
- 3.) H. Hock u. F. Ernst, Chem. Ber. 92, 2716 (1959),
- 4.) Da sich nach L. Bert, C. r. (4) 37, 1578 (1925), 177, 195 (1925)  
beim Arbeiten in ätherischer Lösung die Grignard-Verbindung auf noch  
nicht umgesetztem Magnesium absetzt, wurde Tetrahydrofuran als Lösungs-  
mittel verwendet.
- 5.) In Vorversuchen, bei denen das Rohprodukt destillativ aufgearbeitet wurde,  
zersetzte sich das Hydroperoxid bereits bei einer Badtemperatur von  
rd. 35<sup>o</sup> sehr heftig.
- 6.) Cuminaldehyd wurde weiterhin durch das Semicarbazon identifiziert  
(Schmp. und Mischschmp. 239-240<sup>o</sup>).