

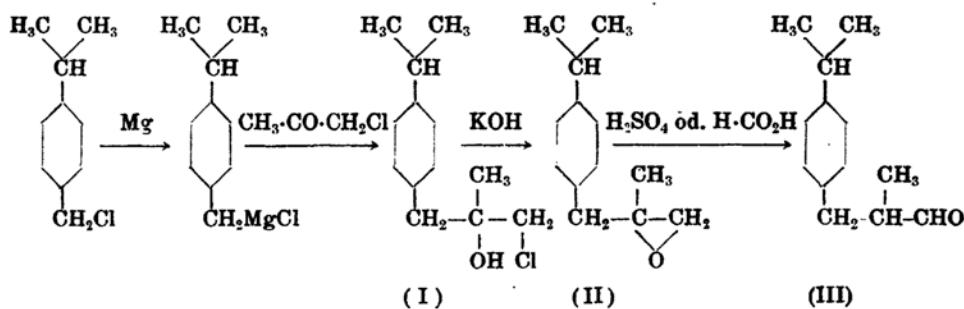
Synthese des *p*-Isopropyl- α -methylhydrozimtaldehyds.

Von Masataro YAMASHITA und Tokiyoshi MATSUMURA.

(Eingegangen am 17. Juni 1942.)

Vor kurzem⁽¹⁾ haben wir zwei verschiedenen Methoden zur Synthese des *p*-Isopropyl- α -methylhydrozimtaldehyds (sog. Cyclamenaldehyd), eines wichtigen synthetischen Riechstoffs, aus Cuminalchlorid veröffentlicht. Wie wir damals bemerkten, ist jedoch dieses Aldehyd schon früher von Knorr, Weissenborn⁽²⁾ und Société des Usines Chimiques⁽³⁾ synthetisiert worden.

Nuerdings haben uns auch die Synthese dieselben Aldehyds durch einen neuen Weg gelungen: Die durch Einwirkung von Mg auf Cuminalchlorid dargestellte Grignard-Verbindung wurde von Chloraceton in 2-Cuminal-2-oxy-1-chlorpropan (I), dann von alkoholischer Kalilauge in 2-Cuminal-2-methyläthylenoxyd (II) verwandelt. Schliesslich wurde das letzteres durch Schwefelsäure oder Ameisensäure zu dem Aldehyde (III) isomerisiert. Der oben erwähnte, von Verfassern aufgefundene Weg lässt sich folgendermassen veranschaulicht.



(1) M. Yamashita u. T. Matsumura, dies Bulletin, 16(1941), 413.

(2) A. P. 1844013 (1932).

(3) F. P. 833644 (1938).

Beschreibung der Versuche. *2-Cumaryl-2-oxy-1-chlorpropan (I).* In einen Kolben, der mit einem Kühler versehen ist und in der sich eine Mischung aus 12.5 g. Mg-späne, einige Körnchen Jod und 300 ccm. Äther befindet, wurde allmählich eine Lösung von 85 g. (0.5 Mol) Cumarylchlorid (dargestellt aus Isopropylbenzol, Paraformaldehyd, Zinkchlorid und Salzsäure) in 300 ccm. absol. Äther zugesetzt. Nachdem sich die Grignard-Verbindung gebildet hat, versetzte man, unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung auf -5° , tropfenweise mit einer Lösung von 46 g (0.5 Mol) Chloraceton in 50 ccm. Äther, was etwa 50 Min. beanspruchte. Zum Schluss liess man noch der Kolbeninhalt in Eis über Nacht stehen. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Eis und verd. Essigsäure zersetzt, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und man destillierte den Äther auf dem Wasserbad bei 50° ab. (I) bildet hellgelbes Öl. Ausbeute 94 g. Infolge Unbeständigkeit gegen Erhitzen wurde es, ohne gereinigt zu werden, weiter verarbeitet.

2-Cumaryl-2-methyläthyleneoxyd (II). 44 g. Öl (I) in 100 g. 95 proz. Alkohol versetzte man, auf -10° gekühlte, unter Röhren allmählich mit 25 proz. alkoholischer Kalilauge. Nach einstündigen Röhren neutralisierte man mit 10 proz. Essigsäure, filtrierte den Niederschlag ab und destillierte den Alkohol ab. Das zurückbleibende Öl wurde mit Äther verdünnt, getrocknet und fraktioniert. (1) $60\text{--}105^{\circ}$ (3 mm.) 12 g. (2) $105\text{--}135^{\circ}$ (3 mm.) 20 g. (3) der Rückstand 40 g.

Die (2) Fraktion, in welcher sich das gesuchte Oxyd befindet, wurde von neuem fraktioniert, wobei das Oxyd bei $111\text{--}113^{\circ}$ (3 mm.) überging. Ausbeute 16 g. Es bildet hellgelbes Öl n_D^{15} 1.5094, d_4^{15} 0.9735, $[R_L]_D$ 58.39 (Berechnet für $C_{13}H_{18}O\bar{3}$: 58.08).

Diacetat.—Mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Sdp. $153\text{--}156^{\circ}$ (4 mm.). 1 g. Acetat: 20.60 ccm. N/2 KOH (Berechnet für $C_{13}H_{18}O_2(COCH_3)_2$: 20.99 ccm).

p-Isopropyl-a-methylhydroximtaldehyd (Cyclamenaldehyd) (III). Nach dem man das Oxyd tropfenweise mit 60 g. 95 proz. Ameisensäure (od. mit 6N Schwefelsäure) versetzt hat, kochte man das Gemisch 2 Stunden im Ölbad. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und Äther geschüttelt, die Ätherschicht mit verd. Soda-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Die getrocknete Äther-Lösung wurde schliesslich fraktioniert. Cyclamenaldehyd ging bei $135\text{--}140^{\circ}$ (10 mm.) über. Ausbeute 8 g. Es bildet hellgelbes Öl mit charakteristischem Geruch. Semicarbazone: Farblose Blättchen aus verd. Alkohol. Schmp. $169\text{--}170^{\circ}$. Mit dem von Verfassern früher⁽¹⁾ dargestellte Semicarbazone gemischt zeigt es keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zum Schluss sind wir den Herrn S. Sawayama für seine Hilfe zu unseren besten Dank verpflichtet.