

Über p-Cymol und seine Derivate. XV¹⁾

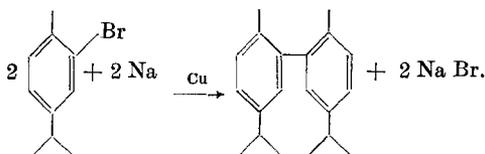
Über 2-Amino-p-cymol, 3-Amino-p-cymol und Bicymyl

VON W. STRUBELL UND H. BAUMGÄRTEL

Inhaltsübersicht

Es wird über eine Synthese von 2-Amino-p-cymol, 3-Amino-p-cymol aus 2-Brom-p-cymol und Natriumamid berichtet, wobei gefunden wurde, daß kupferorganische Verbindungen, in geringen Mengen zugesetzt, die Ausbeute an Aminen erhöhen. Größere Mengen Kupferchelate lassen die Reaktion nach ULLMANN unter Bildung von Bicymyl ablaufen.

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde über eine Synthese von 2-Amino-p-cymol und 3-Amino-p-cymol aus 2-Brom-p-cymol³⁾ und Natriumamid berichtet. Es konnte dabei festgestellt werden, daß der für Chlorbenzol aufgestellte ROBERTSSCHE Chemismus⁴⁾ auch für 2-Brom-p-cymol Gültigkeit hat. Ferner wurde schon damals vermutet, daß bei der Synthese mit Cu²⁺-Katalyse Reaktionen vom ULLMANN-Typ stattfinden könnten. Dies hat sich in der Folge vollauf bestätigt. Es war uns eine Fraktion aufgefallen, die einen hohen, über dem des p-Cymols liegenden Siedepunkt zunächst noch verwaschen zeigte. Wir vermuteten darin das unseres Wissens noch nicht beschriebene Bicymyl. Zur Klärung stellten wir Bicymyl aus 2-Brom-p-cymol mit metallischem Natrium unter Zusatz von Kupferpulver her. Wir erhielten es in 30proz. Ausbeute neben einem nicht näher untersuchten weichen Harz; es siedete unter 8 Torr bei 228—230 °C.



Nach Kenntnis des Siedepunktes vom Bicymyl gelang es uns, das Fünfstoffgemisch der Aminocymol-Synthese: p-Cymol, 2-Brom-p-cymol, Bicymyl, 2-Amino-p-cymol und 3-Amino-p-cymol, destillativ zu trennen, so daß wir nunmehr reines 2-Amino-p-cymol und 3-Amino-p-cymol in den Händen haben.

¹⁾ 14. Mitteil.: W. STRUBELL u. H. BAUMGÄRTEL, J. prakt. Chem., im Druck.

²⁾ W. STRUBELL u. H. BAUMGÄRTEL, Chem. Ber. **90**, 649 (1957).

³⁾ W. STRUBELL, Chem. Techn. **9**, 597 (1957).

⁴⁾ J. ROBERTS u. E. JENNY, Helv. chim. Acta **38**, 1248 (1955).

Bei den verschiedenen, mit und ohne Kupferkatalysator durchgeführten Aminocymol-Synthesen ergaben sich die in der Tabelle dargestellten Werte.

Damit ist der Verlauf der Synthese von 2- und 3-Amino-p-cymol aus 2-Brom-p-cymol und Natriumamid geklärt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten an aromatischen Aminen vom Verteilungsgrad des Natriumamids abhängen.

Aminocymol-Synthesen

Katalysator	Aminausbeute %	Bicymylausbeute %
ohne	40	33
0,1 g Cu-Propionylaceton	44	34
0,2 g Cu-Propionylaceton	50	35
0,25 g Cu-Propionylaceton	53	37
0,3 g Cu-Propionylaceton	58	38
0,35 g Cu-Propionylaceton	55	40
0,4 g Cu-Propionylaceton	48	45
0,45 g Cu-Propionylaceton	40	52
0,5 g Cu-Propionylaceton	33	61
0,55 g Cu-Propionylaceton	28	67
0,6 g Cu-Propionylaceton	24	74
0,7 g Cu-Propionylaceton	17	76

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung von Bicymyl: 106,5 g 2-Brom-p-cymol, 40 cm³ Benzol und 23 g Natriumdraht werden unter Zusatz von Kupferpulver in einem 250-cm³-Rundkolben eine Stunde stehengelassen und danach in Wasserbad am Rückfluß-

kühler so lange erhitzt, bis heftige Reaktion einsetzt. Wasserbadtemperatur 80–90°. Die Reaktion geht dann ohne Wärmezufuhr vor sich. Nach Erkalten im Eisschrank wird das Produkt mit Äther erschöpfend extrahiert, die ätherische Lösung filtriert und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wird durch Vakuumdestillation Bicymyl als wasserklare Flüssigkeit erhalten; Sdp.₈ 228–230 °C.

Summenformel C₂₀H₂₆

ber.: C 90,16%; H 9,84%;

gef.: C 90,15%; H 9,84%.

Molekulargewicht 267 (Mikrobestimmung nach PREGEL).

n_D 1,5782 Bicymyl,

n_D 1,4913 p-Cymol (zum Vergleich).

2. Die Reinigung des Rohaminocymols geschieht durch Vakuumvordestillation, fraktionierte Vakuumdestillation und Rektifikation im Vakuum.

Sdp.₁₇ 117–119°: 3-Amino-p-cymol (Lit.⁵): Sdp.₁₂ 112–116°).

Sdp.₁₇ 120–121°: 2-Amino-p-cymol (Lit.⁶): Sdp.₁₃ 118–121°).

⁵) F. RICHTER u. W. WOLFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1720 (1930).

⁶) A. KLAGES u. W. STORP, J. prakt. Chem. [2] **65**, 564 (1902).

Leipzig, Forschungslabor des VEB Dentalchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1959.