

Über p-Cymol und seine Derivate. XXXII¹⁾

Über die Darstellung von p-Cymonitril-2 und einige Umsetzungen damit

VON W. STRUBELL

Inhaltsübersicht

Es wird über eine Synthese des p-Cymonitril-2 aus p-Cymol und Bromcyan berichtet und das erhaltene Nitril zum Amin hydriert, wobei sowohl p-Cymenylamin-2 als auch Di-p-cymenylamin erhalten wurde.

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde bei der Untersuchung von o-Metallierungen 2-Brom-p-cymol mit Kaliumcyanid umgesetzt und dabei ein Isomerengemisch des p-Cymonitril-2 und -3 erhalten, das nicht getrennt werden konnte, weil unseres Wissens das p-Cymonitril-2 in der Literatur noch nicht beschrieben war.

Die ersten Studien über Umsetzungen von Aromaten mit Bromcyan im Bombenrohr stammen von MERZ und WERTH³⁾, wobei sie Brombenzol erhielten. SCHOLL und NÖRR⁴⁾ erhalten dagegen erstmals die aromatischen Nitrile, allerdings nur in Spuren. Erst KARRER und ZELLER⁵⁾ gelang es, aus frisch destilliertem Bromcyan und Benzol sowie p-Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid die entsprechenden Nitrile in guten Ausbeuten darzustellen. Wir setzten nun p-Cymol mit frisch destilliertem Bromcyan in Gegenwart von Aluminiumchlorid um und gelangten in 60proz. Ausbeute zum p-Cymonitril-2. Dadurch war es uns möglich, das früher erhaltene Isomerengemisch von p-Cymonitril-2 und -3 zu trennen. (Näheres siehe experimentellen Teil.) Dieses p-Cymonitril-2 wurde mit Nickel-Skelettkatalysatoren im Autoklaven zum Amin hydriert. Dabei erhielten wir sowohl p-Cymenylamin-2 als auch Di-p-cymenylamin-2.

¹⁾ W. STRUBELL u. H. BAUMGÄRTEL, 31. Mitt. J. prakt. Chem. [4] **16**, 277 (1962).

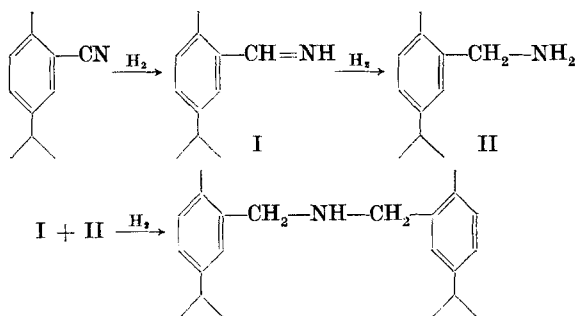
²⁾ W. STRUBELL, J. prakt. Chem. [4] **14**, 60 (1961).

³⁾ V. MERZ u. W. WERTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 756 (1877).

⁴⁾ R. SCHOLL u. W. NÖRR, Ann. Chimic [6] **1**, 528 (1884).

⁵⁾ P. KARRER u. E. ZELLER, Helv. Chim. Acta **2**, 482 (1919).

Die Bildung sekundärer Amine neben den primären ist darauf zurückzuführen, daß sich bereits gebildete primäre Amine mit dem als Zwischenprodukt entstehenden Iminen zu den Sekundärprodukten umsetzen:



Experimentelles

1. Darstellung des p-Cymonitril-2

25 g wasserfreies, gepulvertes Aluminiumchlorid wurden in 25 g p-Cymol aufgeschlämmt, dazu 20 g frisch vorbereitetes Bromcyan hinzugefügt und das Gemisch so lange unter Rückfluß erhitzt, bis keine Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffdämpfe mehr entweichen. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Eiswasser zersetzt und das ausgefallene p-Cymonitril-2 aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 43 °C.

Elementaranalyse

ber.: N 8,80%; gef.: N 8,81%.

2. Trennung des früher²⁾ erhaltenen Isomerengemisches von p-Cymonitril-2 und -3

Die durch Umsetzung von 2-Brom-p-cymol und Kaliumcyanid erhaltenen isomeren Nitrile wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol getrennt.

Das p-Cymonitril-3 zeigte einen Schmelzpunkt von 38–39 °C.

3. Hydrierung des p-Cymonitril-2

4 g des auf bekannte Weise⁶⁾ hergestellten und aktivierten Nickel-Skelettkatalysators wurden unter Tetralin zerkleinert und zu 24 g p-Cymonitril-2 in einen Autoklaven gegeben, 5 atü Wasserstoff kalt aufgedrückt und auf 80 °C erwärmt. Insgesamt wurden 12 atü Wasserstoff innerhalb von 2 Stunden aufgenommen. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch ausgeäthert und im Vakuum das p-Cymenylamin-2 mit einem Siedepunkt bei 13 mm von 125 °C vom Di-p-cymenylamin-2 abgetrennt und die Vakuumdestillation abgebrochen. Das Di-p-cymenylamin-2 wurde dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; Schmp. 48 °C.

⁶⁾ B. M. BOGOSŁOWSKI u. S. S. KASAKOWA, Skelettkatalysatoren in der organischen Chemie, Berlin 1960, S. 125.

Elementaranalyse des p-Cymenylamin-2

ber.: N 8,58%; gef.: N 8,62%.

Elementaranalyse des Di-p-cymenylamin-2

ber.: N 4,53%; gef.: N 4,58%.

Leipzig, Forschungslabor des ehemaligen VEB Dentalchemie.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1961.