

Über p-Cymol und seine Derivate. XXXIV<sup>1)</sup>

## Über Ortho-Metallierungen mit 2-Brom-p-cymol

VON WOLFGANG STRUBELL

### Inhaltsübersicht

Es werden Ortho-Metallierungen von 2-Brom-p-cymol mit  $\text{NaPH}_2$  und  $\text{LiPH}_2$  beschrieben, die zu p-Cymylphosphin-2 und -3 führten. Da diese Verbindungen noch nicht synthetisiert wurden, wird das p-Cymylphosphin-2 zunächst über das Cymylphosphordichlorid-2 dargestellt. Außerdem gelingt die Ortho-Metallierung des 2-Brom-p-cymol mit Kaliumhydrogensulfid, wobei Thiocarvaerol und Thiothymol entstehen.

---

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurde die Umsetzung von 2-Brom-p-cymol mit Natriumamid beschrieben, wobei infolge Ortho-Metallierung sowohl 2-Amino- als auch 3-Amino-p-cymol erhalten wurde. Die Ausbeuten waren gut, obgleich der kovalente Anteil der Na-N-Bindung im Natriumamid verhältnismäßig gering ist, um eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung gemäß  $\text{NH}_2^\ominus + \text{BrC}_{10}\text{H}_{13}$  aufzubauen. Dieser kovalente Anteil ist bei der Kohlenstoff-Phosphor-Bindung größer. Aus diesem Grunde versuchten wir, 2-Brom-p-cymol mit  $\text{NaPH}_2$  in statu nascendi umzusetzen<sup>3)</sup>. Um aber das zu erwartende Isomergemisch trennen zu können, war es nötig, p-Cymyl-phosphin-2 darzustellen, da diese Verbindung unseres Wissens noch nicht beschrieben wurde.

Wir setzten p-Cymol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach BÜCHNER und LOCKHART<sup>4)</sup> um und erhielten in 50proz. Ausbeute p-Cymylphosphordichlorid-2, eine an der Luft stark rauchende ölige Flüssigkeit, die bei 10 Torr bei 140—141 °C siedet. Dieses bereits von A. MICHAELIS<sup>5)</sup> hergestellte Dichlorid wurde nach

---

<sup>1)</sup> W. STRUBELL, XXXIII. Mitteilung, J. prakt. Chem. [4] **17**, 66 (1962). Durch ein bedauerliches Versehen wurde die XXXV. Mitteilung vor dieser in J. prakt. Chem. **17**, 326 (1962) veröffentlicht.

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

<sup>3)</sup> W. STRUBELL, Liebigs Ann. Chem. **631**, 100 (1960).

<sup>4)</sup> B. BÜCHNER u. L. B. LOCKHART, J. Amer. chem. Soc. **73**, 755 (1951).

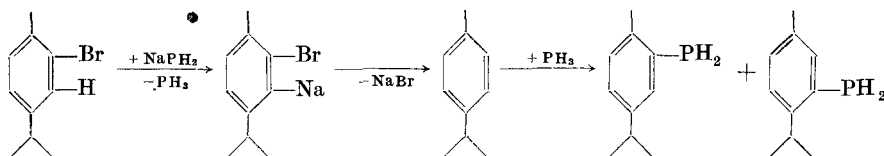
<sup>5)</sup> A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **293**, 193 (1896); **294**, 54 (1897).

KUCHEN und BUCHWALD<sup>6)</sup> mit Lithiumaluminiumhydrid zum p-Cymylphosphin-2, einem wasserklaren Öl, das bei 68—70 °C/10 Torr siedet, hydriert.

Nach Kenntnis des Siedepunktes vom p-Cymylphosphin-2 konnte versucht werden, ob bei der Umsetzung von 2-Brom-p-cymol mit  $\text{NaPH}_2$  o-Metallierung eintritt.  $\text{NaPH}_2$  müßte sich als Zwischenstufe aus Phosphorwasserstoff und Phenylnatrium bilden, so wie aus Phenyllithium und Ammoniak Lithiumamid entsteht<sup>3)</sup>.



Die Reaktion verläuft dann über die Stufe des Arins:



Tatsächlich gelang es, die beiden isomeren Phosphine zu isolieren. Bessere Ausbeuten erhält man aber, wenn man von Monolithiumphosphid ausgeht.

Fernerhin setzten wir 2-Brom-p-cymol mit Kaliumhydrogensulfid um und erhielten sowohl Thiocarvacrol als auch Thiothymol in guten Ausbeuten. Erwartungsgemäß verläuft auch diese Reaktion über die Stufe des Arins.

## Experimentelles

### 1. Darstellung des p-Cymylphosphindichlorid-2

Zu einer Mischung von 0,3 Mol p-Cymol und 0,4 Mol Aluminiumchlorid wurden nach BÜCHNER und LOCKHART<sup>4)</sup> unter Stickstoffatmosphäre langsam 1,2 Mol Phosphortrichlorid derart zugegeben, daß die Reaktionstemperatur unter 15 °C blieb. Nach 5 Stunden war die Reaktion beendet. Durch Vakuumdestillation zwischen 136—142 °C bei 10 Torr wurde das p-Cymylphosphindichlorid-2 rein erhalten. Für die Elementaranalyse wurde eine Fraktion verwendet, die zwischen 140 und 141 °C bei 10 Torr überdestillierte.

Elementaranalyse:

ber.: P 13,19%; Cl 30,16%;  
gef.: P 13,24%; Cl 30,19%.

<sup>6)</sup> W. KUCHEN u. H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2296 (1958).

## 2. Darstellung des p-Cymylphosphin-2

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer wurde nach KUCHEN und BUCHWALD<sup>6)</sup> eine Lösung von 3,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 cm<sup>3</sup> absoluten Äther tropfenweise unter starker Kühlung und kräftigem Rühren mit 32,5 g p-Cymylphosphindichlorid in 100 cm<sup>3</sup> Äther versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung setzte lebhaftere Reaktion ein. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Stunde unter Rückfluß erwärmt, anschließend die weiße ölige Suspension tropfenweise mit Wasser zersetzt und sodann nochmals 2 Stunden erwärmt. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückgebliebene Öl im Vakuum fraktioniert. Das p-Cymylphosphin-2 ging als farbloses, wasserklares Öl bei 69–70 °C und 10 Torr über.

Alle Reaktinen wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt.

Elementaranalyse:

ber.: C 72,26%; H 9,10%; P 18,64%;  
gef.: C 72,30%; H 9,13%; P 18,70%.

## 3. Darstellung der isomeren p-Cymylphosphine

a) über NaPH<sub>2</sub>

In eine Lösung von Phenylnatrium in absolutem Äther wurde durch eine Begeungsfritte nach A. J. LEFFLER und E. G. TEACH<sup>7)</sup> Phosphorwasserstoff, aus Aluminiumphosphid und Schwefelsäure gewonnen und durch Ätzkali und Phosphorpentoxyd von Diphosphin befreit, in einen Dreihalskolben eingeleitet. Unter Wärmeentwicklung bildete sich Mononatriumphosphid. Nach beendeter Reaktion wurden 21,3 g 2-Brom-p-cymol in 100 cm<sup>3</sup> Äther innerhalb von 3 Stunden zugetropft und anschließend das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden im leichten Sieden gehalten. Anschließend wird mehrfach im Vakuum fraktioniert.

p-Cymylphosphin-2 Kp.<sub>10</sub> = 68–70 °C Ausbeute 23%  
p-Cymylphosphin-3 Kp.<sub>10</sub> = 55–58 °C Ausbeute 20%.

Elementaranalyse:

für p-Cymylphosphin-2	für p-Cymylphosphin-3
ber.: P 18,64%	ber.: P 18,64%
gef.: P 18,69%	gef.: P 18,71%.

Die Elementaranalyse beweist die gleiche Summenformel beider Verbindungen.

b) über LiPH<sub>2</sub>

Die Umsetzung erfolgt so, wie unter 3a) beschrieben. Das Lithiumdihydrogenphosphid wurde nach KRENTZKAMP<sup>8)</sup> dargestellt, aber nicht isoliert. Die Ausbeuten an beiden Isomeren betragen aber 40% für das p-Cymylphosphin-2 und 35% für das p-Cymylphosphin-3. Alle Reaktionen fanden unter trockenem Stickstoff statt.

<sup>7)</sup> A. J. LEFFLER u. E. G. TEACH, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2710 (1960).

<sup>8)</sup> N. KRENTZKAMP, Chem. Ber. **87**, 919 (1954).

#### 4. Darstellung des Thiocarvacrols und Thiothymols

21,3 g 2-Brom-p-cymol wurden mit 72,2 g Kaliumhydrogensulfid in ätherischer Lösung 5 Stunden im Sieden gehalten. Nach Vertreiben des Äthers und anschließender fraktionierter Destillation konnten die beiden isomeren Merkaptane rein erhalten werden.

Thiocarvacrol Kp.<sub>760</sub> 234—237 °C; Literatur<sup>9)</sup> Kp.<sub>760</sub> 235—237 °C

Thiothymol Kp.<sub>760</sub> 230—233 °C Literatur<sup>10)11)</sup> Kp.<sub>760</sub> 230—231 °C.

<sup>9)</sup> E. PROFFT u. G. BUCHMANN, Chem. Techn. **7**, 138 (1955).

<sup>10)</sup> R. FITTICA, Liebigs Ann. Chem. **172**, 305, 325 (1874).

<sup>11)</sup> A. SILLER, J. prakt. Chem. [4] **1**, 209 (1955).

Leipzig, Forschungslabor des ehemaligen VEB Dentalchemie.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1961.

---

#### Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;  
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.  
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;  
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

△ Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 148/62