

Über p-Cymol und seine Derivate. 39¹⁾

Über eine neue Synthese von 2-Amino-p-Cymol und 2-Dimethylamino-p-cymol

VON WOLFGANG STRUBELL

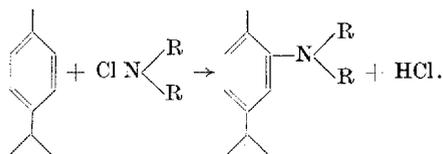
Inhaltsübersicht

Es wird über eine neue Synthese von 2-Amino-p-cymol und 2-Dimethylamino-p-cymol aus p-Cymol in Chloramin bzw. Dimethylchloramin berichtet.

Zur Polymerisation von Methakrylaten bei niederen Temperaturen hat sich besonders zusammen mit Benzoylperoxyd 2-Dimethylamino-p-cymol bewährt²⁾. Es wurde deshalb eine möglichst einfache Synthese zur Gewinnung dieser Verbindung gesucht.

Die Darstellung aus 2-Brom-p-cymol mit Natriumamid³⁾ bzw. Lithiumamid⁴⁾ und anschließender Dimethylierung im Bombenrohr ist sehr aufwendig, da neben dem gewünschten 2-Amino-p-cymol durch Orthometallierung auch 3-Amino-p-cymol entsteht, das sich destillativ nur schwer trennen läßt.

Wir fanden nun, daß sich Chlordimethylamin mit p-Cymol verhältnismäßig leicht und mit 60–65proz. Ausbeute in 2-Dimethylamino-p-cymol umsetzt⁵⁾, die entsprechende 3-Verbindung entsteht nicht.



1) W. STRUBELL, 38. Mitteilung, J. prakt. Chem. [4] **26**, 319 (1964).

2) W. STRUBELL, Acta Chimica Acad. Scient. Hung. **18**, 467 (1959).

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

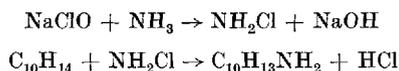
4) W. STRUBELL, Liebigs Ann. Chem. **631**, 100 (1960).

5) Diese Arbeiten wurden bereits 1961 abgeschlossen, aber wegen Auflösung der Forschungsstelle und anderweitiger Verpflichtungen des Verfassers nicht veröffentlicht. Eine Mitteilung von H. BOCK und K. L. KOMPA [Angew. Chem. **77**, 807 (1965)] gibt aber Veranlassung, über diese Arbeiten zu berichten.

Die Umsetzungen werden am besten in konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumsulfat durchgeführt.

Diese verhältnismäßig einfache Synthese des 2-Dimethylamino-p-cymols veranlaßte uns, zu untersuchen, ob sich Monochloramin mit p-Cymol auf die gleiche Weise zu 2-Amino-p-cymol umsetzen läßt, was tatsächlich gelang.

Da Monochloramin bereits bei Zimmertemperatur unter teilweise Bindung von NCl_3 zerfällt, versuchten wir die Umsetzung von p-Cymol mit Ammoniak in Gegenwart von Natriumhypochlorit, weil wir vermuteten, daß sich Monochloramin als Zwischenstufe bilden werde.



Salzsäure und Ätznatron setzen sich dabei zu Natriumchlorid um, welches gleichzeitig die Hauptreaktion katalysiert.

Die Ausbeuten liegen wegen der leichten Zersetzlichkeit des Monochloramins bei nur 30%.

Experimentelles

1. Darstellung des 2-Dimethylamino-p-cymol

0,1 Mol p-Cymol werden mit 0,15 Mol Chlordimethylamin in konzentrierter Schwefelsäure bei 175°C unter Zusatz von Spuren von Natrium- oder Kaliumsulfat 8 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schwefelsäure vom Reaktionsprodukt abgetrennt und letzteres bei Normaldruck destilliert. Die bräunliche Flüssigkeit besitzt einen Siedepunkt von 222°C bei 750 Torr [Lit.⁶⁾: K_{p-745} 221,5°C].

Elementaranalyse

ber.: C 81,3%; H 10,8%; N 7,9%;
gef.: C 81,0%; H 10,69%; N 8,1%.

2. Darstellung des 2-Amino-p-cymol

In ein Gemisch von 0,1 Mol p-Cymol und 0,2 Mol Natriumhypochlorit wird 10 Minuten lang über CaCl_2 getrockneter Ammoniak aus einer Bombe so eingeleitet, daß die Temperatur 90°C nicht übersteigt. Danach wird die Ammoniakzufuhr abgestellt und das Reaktionsgemisch 6 Stunden lang im leichten Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gewaschen, die nichtwäßrige Schicht über Äther getrocknet und anschließend im Vakuum destilliert. Zwischen 113 und 115°C bei 10 Torr ging 2-Amino-p-cymol über, dessen Mikroschmelzpunkt als Acetylderivat bei 71,5°C bestimmt wurde³⁾ [Lit. 72⁷⁾]. Ausbeute 28–31%.

⁶⁾ P. KIRJAKKA, Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A 57, 68 (1941).

⁷⁾ O. WALLACH u. H. SCHRADER, Liebigs Ann. Chem. 279, 375 (1894).

705 Leipzig, Hermann-Liebmann-Str. 19.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1965.