

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2) besteht bei  $32^\circ\text{C}$  aus einem einzelnen Signal bei  $\tau = 9.60$ , welches unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  in zwei Linien annähernd gleicher Intensität bei  $\tau = 9.58$  und  $9.72$  (bei  $-50^\circ\text{C}$ ) aufspaltet (gemessen in und gegen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\tau$ -Werte auf TMS als Standard umgerechnet). Dieses Verhalten deutet auf einen raschen Austausch der beiden Trimethylsilylgruppen oberhalb  $-20^\circ\text{C}$ .

(2) ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Beim Auftröpfen auf Papier oder mit Petroläther getränkter Watte bewirkt es Entzündung. Es reagiert heftig mit festem  $\text{NaCl}$  bzw. KJ unter Freisetzung von  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{J}_2$  und Bildung von Hexamethyldisiloxan (3) und Alkalimetallsulfat. Von  $\text{HCl}$ -Gas wird es in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Bildung von  $\text{Cl}_2$ , (3) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reduziert. Pyridin wird von (2) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  augenblicklich und quantitativ zu Pyridin-*N*-oxid oxidiert; Pyridin-*S*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches man bei Vorliegen des Addukts (2a) erwarten sollte, entsteht bei dieser Reaktion nicht. (1) reagiert unter den vorstehenden Bedingungen weder mit festem  $\text{NaCl}$  noch mit Pyridin, lediglich mit  $\text{HCl}$ -Gas setzt es sich langsam zu  $\text{Cl}_2$ , (3) und  $\text{H}_2\text{O}$  um.

Bei vorsichtiger Hydrolyse von (2) mit wenig Wasser erhält man neben (3) eine wäßrige Phase, die zu den spezifischen Reaktionen der Caroschen Säure befähigt ist (augenblickliche Oxidation von  $\text{J}^-$  zu  $\text{J}_2$ , Oxidation von Anilin zu Nitroso- und Nitrobenzol, von Aceton zu 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetroxan<sup>[4]</sup>). Von  $\text{NH}_3$ -Gas wird (2) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  sofort unter Wärmeentwicklung zu Hexamethyldisilazan und unbeständigem  $\text{NH}_4\text{HSO}_5$  ammonolysiert.

#### Arbeitsvorschrift:

Unter strengem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden zu 3.568 g (20.0 mmol) (1) in 30 ml sehr reinem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  1.601 g (20.0 mmol)  $\text{SO}_3$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter ständigem Rühren sehr langsam zugetropft. Danach wird bei

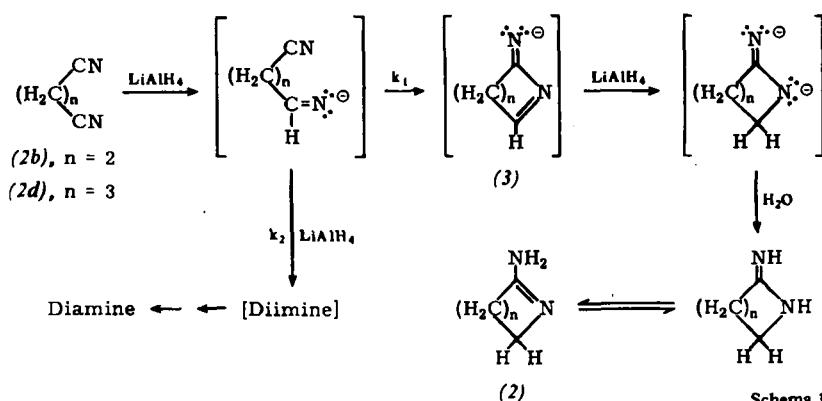
#### Cyclische Amidine durch Reduktion von Dinitrilen mit $\text{LiAlH}_4$

Von H. U. Sieveking und W. Lüttke<sup>[\*]</sup>

Beim Versuch, aus einem Gemisch von *cis*-(1a) und *trans*-Cyclobutandinitril (40:60) durch Reduktion mit überschüssigem  $\text{LiAlH}_4$  1,2-Bis(aminomethyl)cyclobutan darzustellen, erhielten wir nur 35 statt 65% (Angaben in<sup>[1]</sup>) des erwarteten Produktes. Stattdessen ließ sich das cyclische Amidin (2a) isolieren, das nur aus dem *cis*-Dinitril entstanden war, wie die Umsetzung des reinen Isomeren mit  $\text{LiAlH}_4$  erwies; die *trans*-Form bildete im wesentlichen das Diamin.

	Dinitril (1)	Amidin (2)	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	Pikrats (°C) Fp des
(a)	<i>cis</i> -		22	88/0.5	41–49	202–204
(b)	<i>trans</i> -		30	65/0.1	77–79 78–80 [2]	190–192
(c)			45	125/1.0	110–112	232–233
(d)			8	82/0.1	95–97	200–201 207 [3]

Um diese Ringschlußreaktion auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen, wurden die Dinitriole (1a)–(1d) mit  $\text{LiAlH}_4$  umgesetzt (s. Tabelle).



Schema 1

der gleichen Temperatur 30 min lang weitergeführt, anschließend das Lösungsmittel mit der Ölspülung vorsichtig abgezogen. (2) bleibt mit quantitativer Ausbeute zurück.

Eingegangen am 31. März 1969 [Z 983]

[\*] Dr. A. Blaschette [\*\*], Dipl.-Chem. B. Bressel und Prof. Dr. U. Wannagat  
Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[\*\*] Korrespondenzanschrift.

[1] 4. Mitteilung über Peroxoverbindungen. — 3. Mitteilung: A. Blaschette u. B. Bressel, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 175 (1968). (Zugleich 10. Mitteilung über Peroxoschwefelverbindungen. — 9. Mitteilung: A. Blaschette, J. Rademachers u. U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem., im Druck).

[2] Vgl. H. Schmidbaur, L. Sechser u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 15, 77 (1968).

[3] Die vergleichbare Umlagerung von  $(\text{CH}_3)_2\text{BOOCCH}_3$  in  $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$  beschreiben R. C. Petry u. F. H. Verhoeck, J. Amer. chem. Soc. 78, 6416 (1956). Vgl. auch A. G. Davies: Organic Peroxides. Butterworths, London 1961, S. 143ff.

[4] A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 858 (1900).

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen<sup>[5,6]</sup> halten wir den Reaktionsablauf nach Schema 1 für den wahrscheinlichsten.

Die im ersten Schritt gebildete Iminogruppe ist wegen ihrer negativen Ladung gegen einen weiteren nucleophilen Angriff des Tetrahydridoaluminats geschützt; wenn sie der zweiten Nitrilgruppe nahe genug steht, schirmt sie diese gegen die Reduktion ab und greift sie bei günstiger sterischer Orientierung selbst nucleophil unter Ringschluß an. Das intermediär entstehende Amidin-Anion (3) läßt sich als Schiff'sche Base leichter weiterreduzieren, so daß nur das stabile Amidin (2) isoliert werden kann.

Aus (1b) und (1c) mit  $n = 2$  kann sich bei der Reduktion ein spannungsfreier fünfgliedriger Ring bilden; es ist  $k_1 \gg k_2$ , so daß sich als einzige monomere Produkte die cyclischen Amidine (2b) und (2c) gewinnen lassen.

Bei größerem Abstand der Nitrilgruppen ( $n \geq 3$ ) wächst  $k_2$ , da die negativ geladene Iminogruppe die Nitrifunktion weniger gut vor der Reduktion schützt, während  $k_1$  wegen der ungünstigeren sterischen Lage der reagierenden Gruppen abnimmt; so ergibt die Reduktion von (1d) neben wenig Piperidin vergleichbare Mengen an Diamin und Amidin (2d) ( $k_1 \approx k_2$ ).

Daß sich in analoger Weise aus Mononitrilen (d. h.  $n = \infty$ ) offenkettige Amidine bilden können, zeigt die Umsetzung von Benzonitril mit unterschüssigem LiAlH<sub>4</sub>; neben den von Soffer<sup>[7]</sup> erhaltenen Produkten (Benzylamin, Benzylidenbenzylamin, Triphenyltriazin) konnten wir *N*<sup>1</sup>-Benzyl-benzamidin [ $K_p = 170^\circ\text{C}/0.8$  Torr;  $F_p = 77^\circ\text{C}$  ( $77-78^\circ\text{C}$  in<sup>[4]</sup>)] isolieren; da  $k_1 < k_2$  ist, beträgt die Ausbeute allerdings nur 2.5%.

Bei der Reaktion von Dinitrilen mit LiAlH<sub>4</sub> bilden sich offenkettige und cyclische Anionen, die mit nicht angegriffenen Nitrilgruppen intermolekular kondensieren können<sup>[5,8]</sup>. So

	$F_p$ (°C)	$K_p$ (°C/0.4 Torr)	IR (cm <sup>-1</sup> ) (N—H) (C≡N) (C=C)	NMR ( $\delta$ ) (H) (R)	J <sub>R—H</sub> (Hz)
<i>cis</i> -(2a)	8	67–68	3470, 3360 2180	1595	6.79 7.03
<i>trans</i> -(2a)					4.20
<i>cis</i> -(2b)	70–71	70	3470, 3350 2170	1600	6.79 6.95
<i>trans</i> -(2b)					1.66 1.73
					8.3 13.5

entstehen zu über 50% Oligo- und Polymere, deren Bildung man durch Verdünnung, LiAlH<sub>4</sub>-Überschuß und kurze Reaktionszeiten einschränken kann.

Die Amidine wurden durch ihre IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Analysen charakterisiert. – Im monomeren Zustand scheinen cyclische Amidine vom untersuchten Typ überwiegend in der tautomeren Form (2) mit endocyclischer Doppelbindung vorzuliegen, da bei allen C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Lösungsspektren mit steigender Verdünnung nur die Intensität der Banden bei 3500 und 3400 cm<sup>-1</sup> wächst, die sich nach Moritz<sup>[9]</sup> den Valenzschwingungen der NH<sub>2</sub>-Gruppe zuordnen lassen.

### 2-Amino-1-pyrrolin (2b)

Zu einer Suspension von 26 g (0.72 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 1.6 l Äther/THF (6:1) wird eine Lösung von 26 g (0.325 mol) (1b) in 250 ml Äther/THF (4:1) getropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch nacheinander mit 25 ml H<sub>2</sub>O, 25 ml NaOH (20%) und 75 ml H<sub>2</sub>O versetzt und die filtrierte Lösung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. 12 g rohes (2b) kristallisieren nach dem Einengen aus und lassen sich durch Vakuumdestillation reinigen; Ausbeute an Reinkristall: 8 g (30%).

Eingegangen am 1. April 1969 [Z 986a]

[\*] Dipl.-Chem. H. U. Sieveking und Prof. Dr. W. Lüttke  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

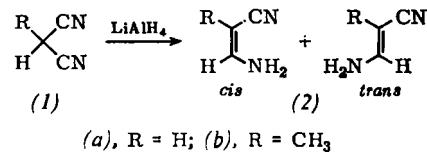
- [1] Ya. Slobodin u. A. P. Kjetrov, Ž. obšč. Chim. 33, 2819 (1963).
- [2] R. Kwock u. P. Pranc, J. org. Chemistry 32, 738 (1967).
- [3] T. B. Grave, J. Amer. chem. Soc. 46, 1460 (1924).
- [4] A. W. v. Hofmann u. S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1585 (1892).
- [5] P. A. Barrett, R. P. Linstead u. G. A. P. Tuey, J. chem. Soc. (London) 1939, 1809; L. H. Peebles u. J. Brandrup, Makromolekulare Chem. 98, 189 (1966).
- [6] G. Hesse u. R. Schrödel, Liebigs Ann. Chem. 607, 24 (1957).
- [7] L. M. Soffer u. M. Katz, J. Amer. chem. Soc. 78, 1705 (1956).
- [8] C. R. Hauser u. W. J. Humphlett, J. org. Chemistry 15, 359 (1950).
- [9] A. G. Moritz, Spectrochim. Acta 20, 1559 (1964).

### Enaminonitrile und Pyridine durch Reduktion geminaler Dinitrile mit LiAlH<sub>4</sub>

Von H. U. Sieveking und W. Lüttke<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu längerkettigen  $\alpha,\omega$ -Dinitrilen bilden Malonsäuredinitril (1a) und Methylmalonsäuredinitril (1b) bei der Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> kein cyclisches Amidin<sup>[1]</sup>. Statt dessen stabilisieren sich die primär gebildeten Iminonitrile durch Tautomerisierung, wobei in etwa 40-proz. Ausbeute als einzige monomere Produkte die bisher noch nicht beschriebenen Enaminonitrile (2a) bzw. (2b) entstehen.

Durch die Metallierung aller aciden Protonen von (2) entsteht ein Anion, das wegen seiner negativen Ladung gegen weiteren Hydridangriff relativ stabil ist<sup>[2]</sup>, vor allem, da ein schwerlöslicher Komplex gebildet wird.



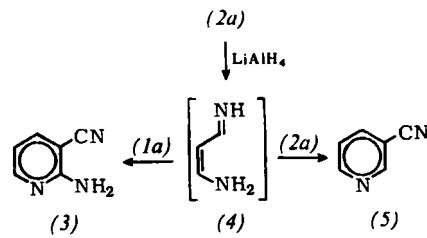
(a), R = H; (b), R = CH<sub>3</sub>

Primär entstand aus (1a) und (1b) ein *cis-trans*-Isomerengemisch, aus dem sich allerdings nur die stabileren *cis*-Enaminonitrile isolieren ließen, da sich bei der Destillation die *trans*- in die *cis*-Form umlagerte<sup>[3,4]</sup>.

Die Strukturen von (2a) und (2b) ließen sich besonders durch ihre NMR-Spektren aufklären, wobei die H—R-Kopplungs-constanten sowie die chemischen Verschiebungen eine Zuordnung der tautomeren Formen erlaubten; wie bei den 3-Aminoacrylsäureestern<sup>[4]</sup> trat Kopplungsaufspaltung durch die NH<sub>2</sub>-Gruppe auf (J<sub>H-NH<sub>2</sub></sub> = 10 Hz).

(2a) und (2b) – sehr nützliche Ausgangsverbindungen für die Synthese substituierter Heterocyclen – verhielten sich in vieler Hinsicht wie 3-Aminocrotonsäurenitril<sup>[5]</sup>. So ließ sich analog Polonowski<sup>[6]</sup> durch Umsatz mit Thioharnstoff Thiocytosin bzw. Methylthiocytosin darstellen; anders als 3-Aminocrotonsäurenitril reagierte (2a) sogar mit dem weniger nucleophilen Harnstoff unter Bildung von Cytosin, das nun in zwei Stufen zugänglich ist. Mit Phenylhydrazin erhielten wir aus (2a) analog Mohr<sup>[7]</sup> über das Phenylhydrazone 1-Phenyl-5-aminopyrazol.

Neben (2a) ließ sich bei der Reduktion von (1a) mit LiAlH<sub>4</sub> das sonst schwerer zugängliche 2-Aminonicotinsäurenitril (3) (F<sub>p</sub> = 132.5–134 °C) in 10-proz. Ausbeute isolieren<sup>[8]</sup>; bei langer Reaktionsdauer und LiAlH<sub>4</sub>-Überschuß entstanden auch 2% Nicotinsäurenitril (5), das durch sein typisches NMR-Spektrum und sein Molekülion im Massenspektrum erkannt werden konnte. Formal läßt sich die Bildung dieser Produkte durch die Kondensation von (1a) bzw. (2a) mit 3-Imino-1-propen-1-amin (4) beschreiben, das durch Weiterreduktion des Enamins (2a) intermediär entstanden sein könnte<sup>[2,5,9]</sup>.



Aus (1b) wurden keine Pyridinderivate erhalten, da hier das bewegliche, zur Aromatisierung nötige  $\alpha$ -H-Atom fehlt.

**$\beta$ -Aminoacrylnitril (2a) und 2-Aminonicotinsäurenitril (3)**  
Zu 10 g (0.26 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 1.2 l Äther/THF (4:1) wird eine Lösung von 20 g (0.30 mol) (1a) in 100 ml Äther/THF (1:2) gegeben und die Mischung wie bei<sup>[1]</sup> behandelt. Aus 13.2 g Rohprodukt kristallisiert 1.8 g (3) aus; Umkristallisation aus Äther/Aktivkohle ergibt 1.2 g (7%) reines (3). Die Muttermasse, die zu ca. 90% aus (2a) (*cis:trans* = 1:1) besteht, wird mit einer 10-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert, wobei 8 g (40%) *cis-trans*-(2a) (5:1) erhalten werden; nochmalige Destillation ergibt 5 g des reinen *cis*-Isomeren.

Eingegangen am 1. April 1969 [Z 986b]