

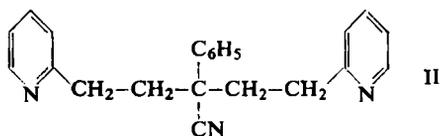


vorteilhaft. Die durch Verwendung von Triton-B-Lösung bedingte Anwesenheit von geringen Mengen Wasser führt zu einer der Wassermenge entsprechenden Verseifung der eingesetzten Nitrile, so daß im Falle des Benzylcyanids Phenylacetamid und beim Acetonitril Acetamid als Nebenprodukte erhalten werden. Die Anlagerung der Nitrile an Vinylpyridin scheint eine Gleichgewichtsreaktion zu sein, denn bei Anwendung von überschüssigem Nitril bzw. Vinylpyridin lassen sich die Ausbeuten erhöhen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Anlagerung von Nitrilen an 2-Vinyl-pyridin

Eingesetzte Mengen (Mol) 2-Vinyl- pyridin	Nitril	Ausbeuten an Anlagerungs- produkten (%)
0.1	0.1 Acetonitril	35.6
0.1	0.2 Acetonitril	44.6
0.1	0.1 Benzylcyanid	58.6
0.2	0.15 Benzylcyanid	63.1
0.2	0.4 Benzylcyanid	87.9

Während die Anlagerung von Benzylcyanid in der Hauptsache  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyronitril ergibt und nur geringe Mengen  $\alpha,\alpha$ -Bis- $[\beta$ -(pyridyl-(2))-äthyl]-phenylacetnitril (II)



durch Umsetzung von 2 Moll. 2-Vinyl-pyridin mit einem Mol. Nitril gebildet werden, erhält man bei Reaktion mit Acetonitril mindestens 3 Produkte in ungefähr gleichen Mengen. Da außerdem noch Acetamid nebenher gebildet wird, ist die Reindarstellung der drei mutmaßlichen Produkte,  $\gamma$ -[Pyridyl-(2)]-butyronitril, Bis- $[\beta$ -(pyridyl-(2))-äthyl]-acetonitril und Tris- $[\beta$ -(pyridyl-(2))-äthyl]-acetonitril, schwierig, so daß wir bisher keine analysenreinen Produkte erhalten konnten. Trotzdem ist die Wahrscheinlichkeit, daß es sich bei der ersten Fraktion um  $\gamma$ -[Pyridyl-(2)]-butyronitril handelt, sehr groß, denn es konnten hieraus in guten Ausbeuten das entsprechende Amid und das Thioamid erhalten werden.

Die Anlagerung von  $\alpha,\alpha$ -Diphenylacetnitril und die von *p*-Nitrobenzylcyanid geht nach Vorversuchen offensichtlich vorstatten. Dagegen gelang die Anlagerung von Benzylsenföf und auch von Methallylcyanid an 2-Vinyl-pyridin nicht. Beim Versuch, Allylcyanid mit Vinylpyridin umzusetzen, wurden nur destillierbare niedrigmolekulare, daneben auch höhermolekulare Polymere des Allylcyanids erhalten.

Durch alkalische bzw. saure Verseifung des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyronitrils wurden  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyramid bzw. das Natriumsalz der  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-buttersäure gewonnen. Die Umsetzung des Nitrils mit Schwefelwasserstoff erbrachte das entsprechende Thioamid. Beim Versuch, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Nitrils den Ester zu erhalten, entstand zunächst immer nur in erheblichen Mengen  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyramid. Der

Ester konnte nur bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in guten Ausbeuten erhalten werden.

Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyronitril mit Lithiumaluminiumhydrid entstand der Analyse nach  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butylamin. Die Identität dieser Verbindung muß indessen durch weitere Umsetzungen gesichert werden, da bei Reaktion mit salpêtriger Säure kein primärer Alkohol zu isolieren war.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyronitril (I):* 21 g 2-Vinyl-pyridin, 47 g Benzylcyanid und 60 ccm Methanol wurden mit 100 Tropfen einer 58-proz. wäßrigen Lösung von Triton B versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Methanol wurde abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Dabei gingen 22 g (93.3%) des überschüssigen Benzylcyanids (Sdp.<sub>0.8</sub> 72°) und anschließend 39 g (87.9%)  *$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyronitril*, Sdp.<sub>0.6</sub> 161°, über. Der zuerst destillierende Anteil enthält Phenylacetamid, das bisweilen im Kühler erstarrt.

$C_{15}H_{14}N_2$  (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60  $N_{\text{titr.}}$  6.3 \*

Gef. C 81.00 H 6.42 N 12.68  $N_{\text{titr.}}$  6.3

\* Basischer Stickstoff, bestimmt durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig.

Bei wiederholter Feindestillation wurden weiterhin geringe Mengen an  *$\alpha,\alpha$ -Bis- $[\beta$ -[pyridyl-(2)]-äthyl]-phenylacetamid (II)* gewonnen. Gelbes Öl, Sdp.<sub>0.5</sub> 194°.

$C_{22}H_{21}N_3$  (327.4) Ber. C 80.70 H 6.47 N 12.84  $N_{\text{titr.}}$  8.56

Gef. C 80.65 H 6.53 N 12.45  $N_{\text{titr.}}$  7.90

Ein weiterer höher siedender, noch destillierbarer Anteil besteht aus sirupartigen Polymerisationsprodukten.

*$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyramid:* 4.6 g  *$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyronitril* wurden in 80 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxyd in 4 ccm Wasser und mit 45 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Es wurde 1 Stde. auf 50° erwärmt. Flüchtige Bestandteile wurden i. Vak. abdestilliert; der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 4.3 g (86.6%) farblose Nadeln, Schmp. 123°; nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 129°.

$C_{15}H_{16}N_2O$  (240.3) Ber. N 11.66 Gef. N 11.69

*$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-thiobuttersäureamid:* In eine Lösung von 4.6 g  *$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyronitril* in einem Gemisch von 5 g Pyridin und 2 g Triäthylamin wurde bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet und die gelbe Lösung einige Stunden sich selbst überlassen. Es wurde mit wenig Benzol versetzt und das Thioamid durch Zugabe von Petroläther ausgefällt. Ausb. 2.6 g (49%). Farblose Blättchen, Schmp. 147°; nach wiederholtem Umkristallisieren aus Toluol Schmp. 159°.

$C_{15}H_{16}N_2S$  (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93 Gef. C 70.71 H 6.30 N 10.91

*Natriumsalz der  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-buttersäure:* 4.6 g  *$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[pyridyl-(2)]-butyronitril* wurden in 12 ccm 18-proz. Salzsäure gelöst und 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde i. Vak. zur Trockene gedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht. Die ölige Schicht wurde abgetrennt und i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der trockene weiße Rückstand wog 5.2 g (98.9%), Schmp. 191°. Nach Umfällen aus n-Propanol/Aceton mit Petroläther Schmp. 207°.

$NaC_{15}H_{14}NO_2$  (263.6) Ber. N 5.31 Gef. N 5.21

*α-Phenyl-γ-[pyridyl-(2)]-buttersäure-methylester*: In eine siedende Lösung von 10 g *α-Phenyl-γ-[pyridyl-(2)]-butyronitril* in 50 ccm absol. Methanol wurde bis zur Sättigung ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs geleitet. Nach Abkühlung wurde erneut mit Chlorwasserstoff behandelt und das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen. Methanol wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Es fielen 3.0 g (28.0%) *α-Phenyl-γ-[pyridyl-(2)]-butyramid* aus. Nach Abtrennen der Ätherschicht und Entfernung des Äthers verblieben 7.3 g (63.8%) eines hellgelben Öles, Sdp.<sub>2</sub> 178°. — Bei Arbeiten unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit entsteht kein Amid, sondern bis zu 98% Ester werden erhalten.

$C_{16}H_{17}NO_2$  (255.3) Ber. N 5.49 OCH<sub>3</sub> 12.15 Gef. N 5.53 OCH<sub>3</sub> 11.80

*Reduktion des α-Phenyl-γ-[pyridyl-(2)]-butyronitrils mit Lithiumaluminiumhydrid*: Zu einer nicht filtrierten Lösung von 1.5 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren eine Lösung von 13.8 g *α-Phenyl-γ-[pyridyl-(2)]-butyronitril* in 150 ccm absol. Äther zutropfen und erwärmte danach noch 1 Stde. gelinde. Nach Abkühlen wurde durch vorsichtige Zugabe von 15-proz. Natronlauge alkalisiert, worauf die basischen Bestandteile ausgeäthert wurden. Aus dem mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrockneten Ätherextrakt wurden 8.0 g (57%) vom Sdp.<sub>0.6</sub> 154° und 1.6 g (11.4%) vom Sdp.<sub>0.6</sub> 188° als gelbliche Öle gewonnen. Analyse der Hauptfraktion (*α-Phenyl-γ-[pyridyl-(2)]-butylamin*):

$C_{15}H_{18}N_2$  (226.3) Ber. C 79.60 H 8.02 N 12.38 Gef. C 79.59 H 7.98 N 12.73

Bei der Umsetzung mit salpetriger Säure entsteht, gegen die Erwartung, kein primärer Alkohol.

*Umsetzung von 2-Vinylpyridin mit Acetonitril*: Das Gemisch von 42 g Vinylpyridin, 32.8 g Acetonitril und 80 Tropfen einer 58-proz. wäßrigen Lösung von Triton B wurde 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung nicht umgesetzter Ausgangsstoffe hinterblieb ein Rückstand von 26 g (44.6%, ber. als *γ-[Pyridyl-(2)]-butyronitril* und bezogen auf Vinylpyridin).

Bei der Fraktionierung wurden hieraus, neben etwas Acetamid im Vorlauf, folgende Fraktionen erhalten:

1. 8.0 g, Sdp.<sub>1.5</sub> 111°,  $C_9H_{10}N_2$  (146.2) Ber.  $N_{\text{titr.}}$  9.58, gef. 9.01
2. 5.9 g, Sdp.<sub>1.5</sub> 152°,  $C_{16}H_{17}N_3$  (251.3) Ber.  $N_{\text{titr.}}$  11.14, gef. 9.70
3. 8.2 g, Sdp.<sub>1.5</sub> 198°,  $C_{23}H_{24}N_4$  (356.5) Ber.  $N_{\text{titr.}}$  11.80, gef. 10.0

Die Fraktionen sind, trotz der einheitlichen Siedepunkte, noch Gemische.

*γ-[Pyridyl-(2)]-butyramid*: Die Lösung von 1.5 g *γ-[Pyridyl-(2)]-butyronitril* (Fraktion 1 des vorstehenden Versuches) in 40 ccm Methanol wurde mit 40 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd und 3 ccm 23-proz. Kalilauge unter Kühlung versetzt, vorsichtig auf 50° erwärmt und 1 Stde. hierbei gehalten. Der größte Teil der Kalilauge wurde sodann durch Zugabe von verd. Salzsäure neutralisiert, Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt und der trockene Rückstand aus Benzol oder Toluol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (77.2%); farblose Nadeln, Schmp. 102°.

$C_9H_{12}N_2O$  (164.2) Ber. N 17.06 Gef. N 16.92

*γ-[Pyridyl-(2)]-thiobuttersäureamid*: Die Lösung von 3 g *γ-[Pyridyl-(2)]-butyronitril* in 3 ccm Pyridin und 2 ccm Triäthylamin wurde mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehengelassen. Der nach Entfernung von Pyridin und Triäthylamin verbleibende Rückstand wurde mit Toluol versetzt und das ausfallende Thioamid aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (54.1%); farblose Kristalle, Schmp. 86°.

$C_9H_{12}N_2S$  (180.2) Ber. C 59.98 H 6.71 Gef. C 60.01 H 6.98