

Giulio Vita und Giuseppe Bucher

Notiz zur Darstellung aliphatischer Diamine

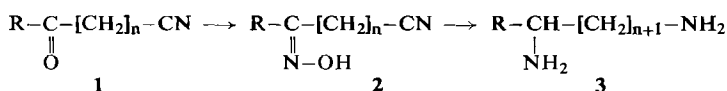
Aus dem Carlo Erba Institut für Therapeutische Forschung Mailand, Italien

(Eingegangen am 30. April 1966)

Die Schwierigkeiten, die bei der Synthese von aliphatischen Diaminen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen durch Ringschluß zwischen den beiden Aminogruppen und Eliminierung von Ammoniak auftreten, sind aus der Literatur wohl bekannt¹⁾. Auch Ketonitrile, Dioxime und Dinitrile, die für solche Synthesen angewandt werden, neigen zur Cyclisierung bei der Reduktion²⁾. Ähnlich kommt es während der Aminierung von Dihalogenderivaten sehr leicht zum Ringschluß³⁾. Man hat versucht, die erwähnten Schwierigkeiten durch Reduktion von Dioximen und aliphatischen Dinitrilen mit geeigneten Katalysatoren in Gegenwart von Ammoniak zu vermeiden⁴⁾.

Trotz dieser Bemühungen wurden Diamine einfacher Struktur — wie 1.5-Diamino-hexan, 1.4-Diamino-hexan, 1.4-Diamino-pentan — bisher offenbar noch nicht beschrieben. Unsere Versuche, diese drei Diamine nach bekannten Methoden zu synthetisieren, haben die angeführten Schwierigkeiten bestätigt, d. h. Ringschluß in der Zwischen- und Endstufe.

Wir konnten diese Schwierigkeiten umgehen, indem wir die Ketonitrile **1** mit Hydroxylamin in Oximinonitrile **2** überführten. Diese den Ringschluß ausschließende Zwischenstufe führt zu Verbindungen, die zwei leicht zu Aminen reduzierbare funktionelle Gruppen enthalten. Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther (6–8 Std.) gelangten wir zu guten Ausbeuten der Diamine **3**.



R = Alkyl; n = 1, 2, 3 oder 4

Hergestellte Diamine

	Sdp./Torr	n_D^{20}	% Ausb.	Pikrat-Schmp.
1.3-Diamino-butan ⁵⁾	143–144°/738	—	57	217–218°
1.4-Diamino-pentan	70–72°/18–20	1.4542	69	238–240°
1.4-Diamino-hexan	80–85°/17–18	1.4570	62	238–240°
1.5-Diamino-hexan	83–85°/20	1.4540	65	215–217°
1.6-Diamino-octan ⁶⁾	100°/0.08	—	70	158–160°

1) A. Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3100 (1885); **19**, 2586 (1886); **20**, 442 (1887).

2) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Vol. XI/I, S. 567, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

3) l. c. 2), S. 44.

4) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. F. Möller und R. Schröter), Dtsch. Bundes-Pat. 902616 v. 28. 12. 1943, ausg. 25. 1. 1954, C. **1954**, 5397.

5) P. S. Burns, J. prakt. Chem. **47** [2], 120 (1893), fand 251° als Schmelzpunkt des Pikrats.

6) S. L. Charlsh, W. H. Davies und J. D. Rose, J. chem. Soc. [London] **1948**, 227.

Die Tabelle gibt die physikalischen Eigenschaften für einige der so dargestellten Diamine an. Das Verfahren konnte auch auf andere bekannte, homologe Verbindungen angewandt werden.

Wir danken Herrn *V. Montecchiari* für technische Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

4-Nitro-capronitril: 46 g Natrium in absol. Methanol gab man tropfenweise zu einer Lösung von 178.2 g *1-Nitro-propan* in Methanol, versetzte mit 106 g *Acrylnitril* und ließ bei Raumtemp. unter Schütteln eine Nacht stehen. Nach Ansäuern mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Destillation erhielt man 143 g (50%) *4-Nitro-capronitril* mit $\text{Sdp}_{0.5}$ 100–103°.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 50.15 H 7.10 N 19.72 Gef. C 50.53 H 7.25 N 19.54

Die Darstellung von *4-Oxo-capronitril* folgte dem Verfahren von *Buckley* und Mitarbb.⁷⁾: 142.1 g (1 Mol) *4-Nitro-capronitril* in Methanol wurden mit 80.6 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt und mit 290 ccm Wasser verdünnt. Die entstandene Lösung ließ man in 700 ccm 30-proz. Schwefelsäure bei 5–10° eintropfen, rührte 1 Stde. und schüttelte mit Methylchlorid aus. Die vereinigten Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit und destilliert: 87.1 g (78%) *4-Oxo-capronitril* mit $\text{Sdp}_{0.5}$ 75–80°.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ (111.1) Ber. C 64.85 H 8.16 N 12.60 Gef. C 64.75 H 8.23 N 12.57

4-Oximino-capronitril: 54.4 g (783 mMol) *Hydroxylamin-hydrochlorid* in Wasser versetzte man mit 41.5 g Na_2CO_3 (391 mMol), ließ 87 g *4-Oxo-capronitril* zutropfen und rührte 4 Stdn. bei Raumtemp. Nach Ausschütteln mit Methylchlorid und Trocknen mit MgSO_4 wurden die Extrakte vom Lösungsmittel befreit; es hinterblieb ein undestillierbarer öliges Rückstand. Ausb. 69 g (70%) *4-Oximino-capronitril*.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (126.1) Ber. C 57.10 H 8.00 N 22.20 Gef. C 56.55 H 8.00 N 21.87

1.4-Diamino-hexan: Der Suspension von 73 g *Lithiumaluminiumhydrid* in 2900 ccm absol. Äther ließ man 80 g *4-Oximino-capronitril* (640 mMol) zutropfen und kochte 7 Stdn. unter Rückfluß. Das Amin wurde wie üblich isoliert: zuerst mit Wasser und Na_2CO_3 versetzt und dann mit CHCl_3 extrahiert. Nach Entfernen des Chloroforms und nachfolgender Destillation erhielt man 45.7 g (62%) *1.4-Diamino-hexan* mit Sdp_{17-18} 80–85°, n_D^{20} 1.4570.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ (116.2) Ber. C 62.00 H 13.88 N 24.10 Gef. C 61.85 H 13.93 N 23.77

Pikrat-Schmp. 238–240° (Nadeln aus Wasser).

5-Oximino-capronitril: Zu einer wäßr. Lösung von 34.8 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* gab man 26.5 g wasserfreies *Natriumcarbonat* und nach Aufhören der Kohlendioxid-Entwicklung 55.4 g *5-Oxo-capronitril*⁸⁾. Man erhitzte 2 Stdn. auf 50–60°, kühlte ab und schüttelte die Lösung mit Methylchlorid aus. Nach Trocknen über MgSO_4 und Entfernen des Methylchlorids hinterblieben 41.2 g (65%) *5-Oximino-capronitril* als undestillierbares Öl.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (126.1) Ber. C 57.10 H 8.00 N 22.20 Gef. C 57.42 H 8.25 N 22.18

⁷⁾ G. D. Buckley, T. J. Elliott, F. G. Hunt und A. Lowe, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1507.

⁸⁾ N. F. Albertson, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2597 (1950).

1.5-Diamino-hexan: Die Reduktion, vorgenommen wie beim 1.4-Diamino-hexan, ergab 47.9 g (65 %) vom Sdp.₂₀ 83–85°, n_D^{20} 1.4540.

$C_6H_{16}N_2$ (116.2) Ber. C 62.00 H 13.88 N 24.10 Gef. C 61.98 H 13.93 N 23.97

Pikrat-Schmp. 215–217° (Nadeln aus Wasser).

Die übrigen in der Tabelle angegebenen Diamine wurden, ausgehend von literaturbekannten Ketonen, nach dem gleichen Verfahren gewonnen.

[179/66]
