

Hellmut Bredereck, Gerhard Simchen und Willi Kantlehner<sup>1)</sup>

Orthoamide, XVII<sup>2)</sup>

## Reaktionen von Dimethylamino-alkoxy-acetonitrilen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 30. November 1970)

Dimethylamino-alkoxy-acetonitrile (**1**) reagieren mit Alkoholen unter Umacetalisierung, mit primären Aminen unter Alkohol- und HCN-Abspaltung zu Formamidinen (**2**) und mit sekundären Aminen zu Aminalen des Glyoxylsäurenitrils (**6**, **7**). Mit reaktiven Aldehyden entstehen in einer Mehrstufenreaktion die entsprechenden  $\alpha$ -Dimethylamino-nitrile **8** oder die entsprechenden Acyloine **9**.

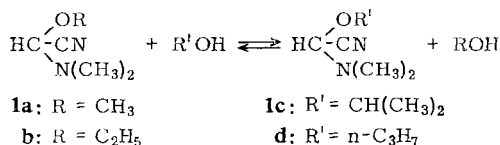
Orthoamides, XVII<sup>2)</sup>

### Reactions of (Dimethylamino)alkoxyacetoneitriles

(Dimethylamino)alkoxyacetoneitriles (**1**) react with alcohols to form transacetalisation products. Reaction of **1** with primary amines results in elimination of alcohol and HCN and formation of formamidines (**2**); reaction of **1** with secondary amines affords aminals of glyoxylonitriles (**6**, **7**). **1** reacts with reactive aldehydes in a multiple-step process to yield the corresponding  $\alpha$ -(dimethylamino)nitriles **8** or the corresponding acyloins **9**.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>2)</sup> haben wir die Synthese des Dimethylamino-methoxy-acetonitrils (**1a**) aus Dimethylformimidiumsäure-methylester-methylsulfat und Natriumcyanid bzw. aus Dimethylformamid-dimethylacetal und Acetylcyanid beschrieben.

**1a** reagiert — ebenso wie Dimethylamino-äthoxy-acetonitril (**1b**)<sup>3)</sup> — mit nucleophilen Verbindungen analog den Dimethylformamid-dialkylacetalen<sup>4,5)</sup>. So erfolgt bei der Umsetzung mit Alkoholen Umacetalisierung.



<sup>1)</sup> W. Kantlehner, Dissertation, Univ. Stuttgart 1968.

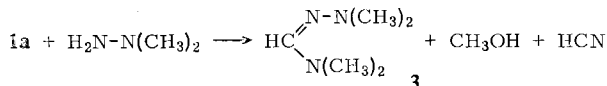
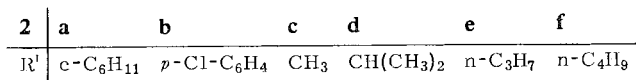
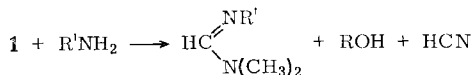
<sup>2)</sup> XVI. Mittel.: H. Bredereck, G. Simchen und W. Kantlehner, Chem. Ber. 104, 924 (1971), vorstehend.

<sup>3)</sup> H. Bredereck, G. Simchen und P. Horn, Angew. Chem. 77, 508 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 523 (1965).

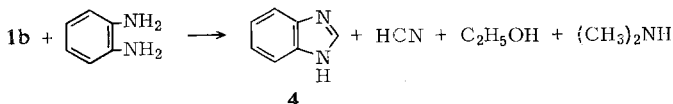
<sup>4)</sup> H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

<sup>5)</sup> H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdats, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. 101, 41 (1968).

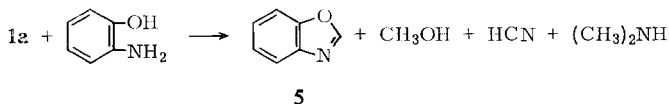
Mit primären Aminen entstehen unter Alkohol- und HCN-Abspaltung Formamide (2) und mit *N,N*-Dimethyl-hydrazin das Tetramethyl-formamidrazon (3).



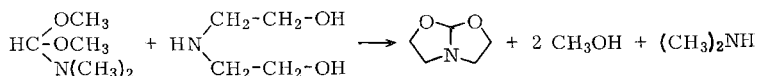
Mit *o*-Phenylendiamin erfolgt neben der Substitution der Alkoxy-Gruppe und HCN-Eliminierung auch eine Substitution der Dimethylamino-Gruppe unter Bildung von Benzimidazol (4)<sup>6)</sup>.



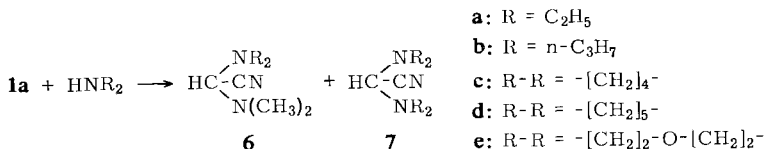
Bei der analogen Umsetzung mit *o*-Amino-phenol entsteht das Benzoxazol (5).



*Arnold und Kornilov*<sup>7)</sup> hatten bei der Umsetzung von Dimethylformamid-dimethylacetal mit Diäthanolamin ebenfalls eine Substitution der Methoxy- und Dimethylamino-Gruppe unter Bildung von 4.6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octan beobachtet.



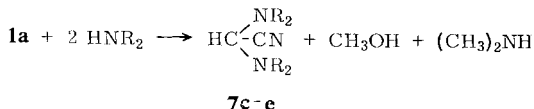
Dagegen führten die Umsetzungen von 1a mit sekundären Aminen unter Substitution der Methoxy-Gruppe zu gemischt substituierten Aminalen 6 des Glyoxylsäurenitrils. Als Nebenprodukte entstanden die gleichartig substituierten Aminale des Glyoxylsäurenitrils (7).



Bei den Umsetzungen mit Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin wurden die gleichartig substituierten Aminale des Glyoxylsäurenitrils 7c–e als Hauptprodukte erhalten, wenn die Umsetzungen mit 1a im Molverhältnis 1 : 2 durchgeführt wurden.

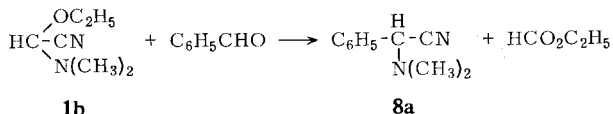
<sup>6)</sup> P. Horn, Dissertation, Univ. Stuttgart 1967.

<sup>7)</sup> Z. Arnold und M. Kornilov, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 29, 645 (1964).



Nachdem sich ein den Amidacetalen ähnliches Reaktionsverhalten der Dimethylamino-alkoxy-acetonitrile **1** gegenüber nucleophilen Verbindungen gezeigt hatte, interessierte ihr Reaktionsverhalten gegenüber elektrophilen Partnern wie Aldehyden, Ketonen und Estern.

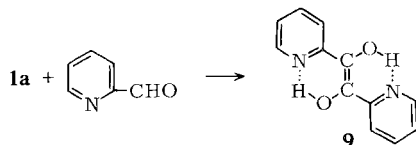
Bei der Umsetzung von **1b** mit Benzaldehyd hatte *Horn*<sup>6)</sup> nach 2-tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. und 4 Stdn. bei 80° 37%  $\alpha$ -Dimethylamino-benzylcyanid (**8a**) isoliert.



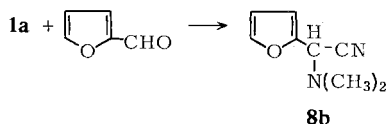
Wir untersuchten jetzt die Reaktionsfähigkeit von **1a** gegenüber Aldehyden wechselnder Carbonylaktivität.

Mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Anisaldehyd erfolgte selbst nach 4stdg. Erhitzen keine Umsetzung, offenbar weil die Carbonylaktivität infolge der mesomeren Effekte der Dimethylamino- bzw. Methoxy-Gruppe zu gering ist.

Mit Pyridinaldehyd-(2) dagegen, der infolge des induktiven Effekts des Ringstickstoffs eine höhere Carbonylaktivität besitzt, trat bereits beim Mischen mit **1a** in absol. Methanol eine stark exotherme Reaktion ein. Bei der erhaltenen Verbindung **9**, die aus Cyclohexan in gelben Nadeln mit Schmp. 156° kristallisiert, handelt es sich aufgrund von Analyse und NMR-Spektrum um das Acyloin des Pyridinaldehyds-(2). Die Verbindung liegt nach dem IR-Spektrum als Endiol vor<sup>7a)</sup>.



Mit Furfurol erhielten wir in 46proz. Ausb. das Dimethylamino-[furyl-(2)]-acetonitril (**8b**) und mit *p*-Chlor-benzaldehyd entsprechend das Dimethylamino-[*p*-chlor-

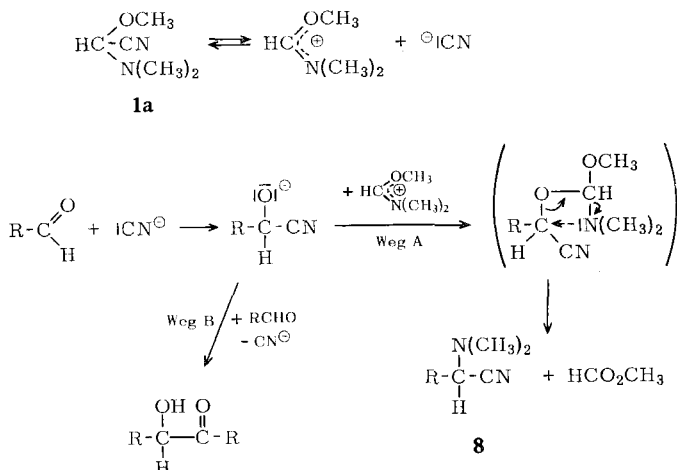


<sup>7a)</sup> W. Lüttke und H. Marsen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 680 (1953).

phenyl]-acetonitril (**8c**); daneben isolierten wir 4,4'-Dichlor-benzil (**10**), das durch Luftoxydation des analog der Umsetzung von Pyridinaldehyd-(2) primär gebildeten 4,4'-Dichlor-benzoins entstanden sein dürfte.

Versuche, andere Carbonylverbindungen mit **1a** zur Reaktion zu bringen, führten nicht zum Ziel. Sowohl mit 4,4'-Dinitro-benzophenon als Vertreter der Ketone als auch mit Kohlensäure-diäthylester als Vertreter der Ester erfolgte auch unter kräftigeren Reaktionsbedingungen keine Umsetzung.

Für den Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Aldehyden mit Dimethylaminoalkoxy-acetonitrilen (**1**) nehmen wir eine Dissoziation der Acetonitrile **1** an. Anschließend reagiert das Cyanid-Ion mit dem Aldehyd zu einem Cyanhydrin-Anion, letzteres reagiert entweder (Weg A) mit dem Kation zum Methan-Derivat **8** oder geht mit dem Aldehyd eine Benzoinkondensation ein (Weg B).



## Beschreibung der Versuche

1) Umsetzungen mit aliphatischen Alkoholen (vgl. Tab.): 22.9 g (0.2 Mol) Dimethylamino-methoxy-acetonitril (**1a**) werden mit 0.4 Mol des entsprechenden Alkohols ca. 3 Stdn. auf 110–120° (Bad) erhitzt, gleichzeitig wird über eine 30-cm-Spiegelkolonne mit Kolonnenkopf das Methanol/Alkohol-Gemisch abdestilliert. Anschließend wird der überschüss. Alkohol unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

2) Umsetzungen mit primären Aminen (vgl. Tab.)

*N,N*-Dimethyl-*N'*-cyclohexyl- (**2a**) und *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-chlor-phenyl]-formamidin (**2b**): 6.4 g (0.05 Mol) Dimethylamino-äthoxy-acetonitril (**1b**) läßt man mit 0.05 Mol Cyclohexylamin bzw. *p*-Chlor-anilin in einem mit einem KOH-Rohr verschlossenen Kölbchen 1–2 Tage bei Raumtemp. stehen und destilliert das Reaktionsgemisch i. Vak. ab.

Trimethyl-formamidin (**2c**): Zu 57.4 g (0.5 Mol) **1a** läßt man bei 0° unter Rühren ca. 20 g (ca. 0.6 Mol) Methylamin in 60 ccm absol. Methanol tropfen. Anschließend rührt man bei Raumtemp. 30 Min., erhitzt unter Rückfluß — zur Abspaltung von HCN —, destilliert i. Wasserstrahlvak. unter Eiskühlung der Vorlage die gesamte Flüssigkeitsmenge ab und fraktioniert diese über eine 40-cm-Einstichkolonne. Bei Sdp.<sub>760</sub> 106–108° erhält man 21.8 g **2c**.

Perchlorat Schmp. 110–111° (aus Eisessig auf Zugabe von Äther).

## Umsetzungen von Dimethylamino-alkoxy-acetonitrilen mit nucleophilen Reaktionspartnern

Ausgangskomponenten	Reaktionsprodukte	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C	H	N
Dimethylamino-methoxy-acetonitril ( <b>1a</b> ) + Äthanol	Dimethylamino-äthoxy-acetonitril ( <b>1b</b> )	61	54—55°/10	1.4142				
<b>1a</b> + Isopropylalkohol	Dimethylamino-isopropoxy-acetonitril ( <b>1c</b> )	65	53—54°/10 <sup>8)</sup> 63—65°/12	1.4143 <sup>8)</sup> 1.4140	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (142.2)	Ber. 59.12 Gef. 59.52	9.92 9.97	19.70 20.04
<b>1a</b> + n-Propanol	Dimethylamino-n-propyloxy-acetonitril ( <b>1d</b> )	65	65°/10	1.4165	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (142.2)	Ber. 59.12 Gef. 59.27	9.92 9.91	19.70 19.42
<b>1b</b> + Cyclohexylamin	N,N-Dimethyl-N'-cyclohexylformamidin <sup>6)</sup> ( <b>2a</b> )	52	35—37°/0.05 (43°) (41—43°) <sup>9)</sup>					
<b>1b</b> + p-Chlor-anilin	N,N-Dimethyl-N'-[p-chlorphenyl]-formamidin <sup>6)</sup> ( <b>2b</b> )	77	90°/0.001 136—137°/0.89 <sup>9)</sup>					
<b>1a</b> + Methylamin	Trimethyl-formamidin ( <b>2c</b> )	51	106—108°/760 108°/760 <sup>10)</sup>	1.4472 1.4490 <sup>10)</sup>				
<b>1a</b> + Isopropylamin	N,N-Dimethyl-N'-isopropylformamidin ( <b>2d</b> )	57	55—56°/55 (160°)	1.4400	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (214.7)	Ber. 33.57 Gef. 33.62	7.04 7.01	13.05 12.94
<b>1a</b> + n-Propylamin	N,N-Dimethyl-N'-n-propylformamidin ( <b>2e</b> )	53	70—72°/60 (151°)	1.4459	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (214.7)	Ber. 33.57 Gef. 33.07	7.04 7.28	13.05 12.95
<b>1a</b> + n-Butylamin	N,N-Dimethyl-N'-n-butylformamidin ( <b>2f</b> )	61	56—57°/16	1.4478	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (128.2)	Ber. 65.58 Gef. 64.73	12.58 12.20	21.84 23.03
<b>1a</b> + N,N-Dimethylhydrazin	Tetramethylformamidrazon ( <b>3</b> )	82	53—55°/30 (109°)	1.4555				
<b>1b</b> + o-Phenylendiamin	Benzimidazo <sup>16)</sup> ( <b>4</b> )	85	(175—176°) (170—172°) <sup>11)</sup>		C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> (215.6)	Ber. 27.85 Gef. 28.21	6.54 6.51	19.50 19.04
<b>1a</b> + o-Amino-phenol	Benzoxazol ( <b>5</b> )	71	(29—30°) (30.5°) <sup>12)</sup>					

<b>1a</b> + Diäthylamin (Molverh. 1:1)	Dimethylamino-diäthylamino- acetonitril ( <b>6a</b> ) +	41	66 – 68°/10	1.4345	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> (155.2)	Ber. 61.89 11.04 27.07 Gef. 61.02 10.69 26.26
	Bis-diäthylamino- acetonitril ( <b>7a</b> )	7	88°/15	1.4400	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> (183.3)	Ber. 65.52 11.55 22.93 Gef. 65.29 11.62 23.45
(Molverh. 1:2)	<b>6a</b> +	25	75 – 78°/13	1.4398		
	<b>7a</b>	14	90 – 92°/20	1.4395	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> (183.3)	Ber. 65.52 11.55 22.93 Gef. 65.52 11.05 22.28
<b>1a</b> + Di-n-propylamin (Molverh. 1:1)	Dimethylamino-[di-n-propyl- amino]-acetonitril ( <b>6b</b> ) +	44	90 – 92°/10	1.4465	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> (239.4)	Ber. 70.23 12.21 17.55 Gef. 70.39 11.95 17.78
	Bis-[di-n-propyl-amino]- acetonitril ( <b>7b</b> )	12	129 – 131°/13	1.4390		
(Molverh. 1:2)	<b>6b</b> +	28	90 – 92°/10	1.4660		
	<b>7b</b>	25	128 – 130°/10	1.4612	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> (153.2)	Ber. 62.71 9.87 27.43 Gef. 62.27 9.76 27.39
<b>1a</b> + Pyrrolidin (Molverh. 1:1)	Dimethylamino-pyrrolidino- acetonitril ( <b>6c</b> ) +	45	85 – 86°/12	1.4830		
	Di-pyrrolidino- acetonitril ( <b>7c</b> )	28	120 – 123°/12 123 – 124°/8 <sup>9)</sup> 120 – 123°/12	1.4830		
(Molverh. 1:2)	<b>7c</b>	86	97 – 100°/13	1.4629	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> (167.2)	Ber. 64.64 10.25 25.13 Gef. 65.54 10.24 24.77
<b>1a</b> + Piperidin (Molverh. 1:1)	Dimethylamino-piperidino- acetonitril ( <b>6d</b> ) +	51	152 – 156°/16 (54 – 56°)			
	Di-piperidino- acetonitril ( <b>7d</b> )	20	(50 – 52°) <sup>9)</sup> 149 – 152°/14 (56°)			
(Molverh. 1:2)	<b>7d</b>	89	107 – 110°/10 (51 – 52°)	1.4627	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O (169.2)	Ber. 56.78 8.94 24.83 Gef. 56.68 8.62 24.66
<b>1a</b> + Morpholin (Molverh. 1:1)	Dimethylamino-morpholino- acetonitril ( <b>6e</b> ) +	47	166°/11 (126 – 128°)			
	Di-morpholino- acetonitril ( <b>7e</b> )	20	(123.5 – 124.5°) <sup>13)</sup> 166°/11 (128°)			
(Molverh. 1:2)	<b>7e</b>	89				

8) H. Bredereck, G. Simchen und P. Horn, Chem. Ber. **103**, 210 (1970).9) M. Seefelder, Chem. Ber. **99**, 2678 (1966).10) H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Chem. Ber. **98**, 1078 (1965).

11) Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 65 (1943).

12) A. Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1124 (1877).13) J. G. Erickson, J. org. Chemistry **20**, 1569 (1955).

*N,N*-Dimethyl-*N'*-isopropyl- (**2d**), *N,N*-Dimethyl-*N'*-*n*-propyl- (**2e**) und *N,N*-Dimethyl-*N'*-*n*-butyl-formamidin (**2f**) sowie Tetramethyl-formamidrazon (**3**): Man gibt langsam das frisch über KOH destillierte Isopropyl-, *n*-Propyl- oder *n*-Butylamin bzw. *N,N*-Dimethyl-hydrazin zu **1a** (molare Mengen, 0.15–0.25 Mol), erhitzt anschließend den gelben Ansatz 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei HCN entweicht und Schwarzfärbung erfolgt. Nach Abdestillieren des gebildeten Methanols über eine 15-cm-Einstichkolonne wird der Rückstand bei ca. 50 Torr abdestilliert und nochmals über eine 15-cm-Spiegelkolonne destilliert.

Die Formamidine **2d–f** und das Formamidrazon **3** sind sehr flüchtige Verbindungen, ihre Analysenwerte lagen daher nicht immer innerhalb der Fehlergrenze. Zur Charakterisierung wurden in Eisessig die Perchlorate dargestellt und mit Äther ausgefällt. Das Perchlorat von **2f** fiel als farbloses Öl aus, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

*Benzimidazol* (**4**): 5.4 g (0.05 Mol) *o*-Phenylendiamin und 6.4 g (0.05 Mol) **1b** werden 90 Min. auf 120–130° erhitzt. Nach Abkühlen wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, aus 60 ccm Wasser umkristallisiert und bei 130–140°/0.001 Torr sublimiert.

*Benzoxazol* (**5**): 17.5 g (0.16 Mol) *o*-Amino-phenol und 18.4 g (0.16 Mol) **1a** werden 2 Stdn. auf 80° erhitzt, das gebildete Methanol wird abdestilliert. Anschließend werden aus dem schwarz gefärbten Rückstand die flüchtigen Anteile i. Vak. abdestilliert (bis 180° Badtemp.) und nochmals über eine 15-cm-Spiegelkolonne destilliert. Das Destillat kristallisiert nach mehrtägigem Stehenlassen.

### 3) Umsetzungen mit sekundären Aminen (vgl. Tab.)

a) *Molverhältnis 1:1*: 0.1 molare Mengen von **1a** und frisch über KOH dest. sekundärem Amin läßt man einige Stdn. stehen, wobei Selbsterwärmung eintritt, destilliert anschließend das gebildete Methanol über eine 25-cm-Spiegelkolonne ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. ebenfalls über eine 15-cm-Spiegelkolonne.

*Mit Diäthylamin*: Nach Abdestillieren des Methanols erhält man bei Sdp.<sub>15</sub> 74–75° 13.2 g, die nochmals destilliert werden. Ausb. 9.5 g **6a**. Bei Sdp.<sub>15</sub> 88° gehen 2.0 g **7a** über.

*Mit Di-*n*-propyl-amin*: Nach Abdestillieren des Methanols erhält man bei Sdp.<sub>13</sub> 95–97° 8.9 g, die nochmals destilliert werden, Ausb. 8.1 g **6b**. Bei Sdp.<sub>13</sub> 129–131° gehen 2.9 g **7b** über.

*Mit Pyrrolidin*: Nach Abdestillieren des Methanols erhält man bei Sdp.<sub>12</sub> 75–95° 9.1 g, die nochmals destilliert werden. Ausb. 6.9 g **6c**. Bei Sdp.<sub>12</sub> 120–123° gehen 5.0 g **7c** über.

*Mit Piperidin*: Nach Abdestillieren des Methanols gehen bei Sdp.<sub>13</sub> 49–52° 2.1 g Bis-dimethylamino-acetonitril über,  $n_D^{20}$  1.4270 (Lit.<sup>8</sup>): Sdp.<sub>18</sub> 58°,  $n_D^{20}$  1.4282). Bei Sdp.<sub>13</sub> 97 bis 100° erhält man 7.8 g **6d**. Als Rückstand bleiben 4.95 g gelbes zähes Öl, das nach Stehenlassen fest wird. Nach Destillieren (Luftkühler) erhält man bei Sdp.<sub>16</sub> 152–156° 4.2 g **7d**.

*Mit Morpholin*: Nach Abdestillieren des Methanols scheiden sich beim Abkühlen des Kolbeninhalts farblose Kristalle ab. Bei der Destillation über eine 40-cm-Spiegelkolonne erhält man bei Sdp.<sub>16</sub> 52–58° 2.2 g Bis-dimethylamino-acetonitril,  $n_D^{20}$  1.4275. Bei Sdp.<sub>10</sub> 107–110° gehen 7.9 g **6e** über. Aus der unterkühlten Schmelze erhält man Kristalle vom Schmp. 48°, nach Umkristallisieren aus absol. tiefsiedendem Petroläther Schmp. 51–52°. Als Rückstand bleiben 4.95 g einer farblosen bis schwach gelb gefärbten zähen Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt. Nach Destillieren (Luftkühler) erhält man bei Sdp.<sub>11</sub> 166° 4.3 g **7e**, Schmp. 123–124°, nach Umkristallisieren aus absol. Cyclohexan Schmp. 126–128°.

### b) *Molverhältnis 1:2*

*Mit Diäthylamin*: 34.5 g (0.3 Mol) **1a** und 21.9 g (0.3 Mol) frisch über KOH dest. absol. Diäthylamin läßt man 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen, destilliert das gebildete Methanol über

eine 25-cm-Spiegelkolonne ab, versetzt den Rückstand mit weiteren 21.9 g (0.3 Mol) absol. Diäthylamin und erhitzt 48 Stdn. unter Rückfluß auf 100° (Ölbadtemp.). Nach Abdestillieren des überschüss. Diäthylamins wird der Rückstand über eine 55-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert. Die bei Sdp.<sub>13</sub> 60–75° übergehende Fraktion (15.0 g) wird erneut über eine 15-cm-Spiegelkolonne destilliert. Ausb. 11.8 g **6a**. Bei Sdp.<sub>20</sub> 90–92° gehen 8.2 g **7a** über.

*Mit Di-n-propyl-amin:* 11.45 g (0.1 Mol) **1a** und 10.1 g (0.1 Mol) frisch über KOH dest. absol. *Di-n-propyl-amin* läßt man 1 Stde. bei Raumtemp. stehen, destilliert das gebildete Methanol über eine 25-cm-Spiegelkolonne ab, versetzt den Rückstand mit weiteren 10.1 g (0.1 Mol) absol. *Di-n-propyl-amin* und erhitzt 24 Stdn. unter Rückfluß auf 140° (Ölbad). Beim Fraktionieren über eine 40-cm-Einstichkolonne gehen bei Sdp.<sub>15</sub> 96–99° 6.2 g über, die erneut über eine 15 cm hohe Spiegelkolonne destilliert werden. Ausb. 5.2 g **6b**. Bei Sdp.<sub>10</sub> 128–130° gehen 6.1 g **7b** über.

*Mit Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin:* 0.1 Mol **1a** und 0.2 Mol frisch über KOH dest. *sekundäres Amin* werden zusammengegeben, wobei teilweise so starke Erwärmung eintritt, daß das gebildete Methanol zum Sieden kommt. Es wird 14 Stdn. unter Rückfluß auf 140° (Ölbad) erhitzt, wobei Dimethylamin entweicht, und anschließend fraktioniert (bei Piperidin und Morpholin unter Verwendung eines Luftkühlers, da die Reaktionsprodukte fest sind).

*Mit Pyrrolidin:* Ausb. 15.5 g **7c**.

*Mit Piperidin:* Ausb. 18.5 g **7d**. Zur weiteren Reinigung werden die Kristalle bei maximal 40° in absol. Methanol gelöst und die Lösung langsam in einer Mischung aus Methanol/Trockeneis gekühlt: farblose Nadeln, Schmp. 56°.

*Mit Morpholin:* Ausb. 18.9 g **7e**, nach Umkristallisieren aus absol. Cyclohexan erhält man 17.9 g **7e**, Schmp. 128°.

#### 4) Umsetzungen mit Aldehyden

a) *Mit Benzaldehyd*<sup>6)</sup>: 12.8 g (0.1 Mol) **1b** und 10.6 g (0.1 Mol) frisch dest. *Benzaldehyd* läßt man 2 Tage bei Raumtemp. stehen, erwärmt anschließend 4 Stdn. auf 80° und destilliert die schwarze Reaktionslösung. Nach Abdestillieren von 5.0 g Ameisensäure-äthylester bei Sdp.<sub>760</sub> 60–64° erhält man bei Sdp.<sub>0.01</sub> 52° 6.0 g (37%) *α-Dimethylamino-benzylcyanid* (**8a**), *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4870.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (160.2) Ber. C 74.96 H 7.56 N 17.49 Gef. C 75.50 H 7.83 N 17.28

IR \*): CN-Bande bei 2230/cm; NMR \*): δ 4.84, Protonen der Dimethylamino-Gruppe.

b) *Mit Pyridinaldehyd-(2):* Zu 11.4 g (0.1 Mol) **1a** in 10.0 g absol. Methanol gibt man 10.7 g (0.1 Mol) *Pyridinaldehyd-(2)*, wobei Erwärmung eintritt und nach kurzer Zeit Kristalle ausfallen, die abgesaugt werden. Zum Filtrat fügt man erneut 10.7 g (0.1 Mol) *Pyridinaldehyd-(2)* und saugt die wiederum ausgefallenen Kristalle ab. Gesamtausb. 16.5 g, Schmp. 153°; aus Cyclohexan umkristallisiert 14.1 g (66%) *Acyloin des Pyridinaldehyds-(2)* (→ *α-Pyridoin* (**9**)), Schmp. 156° (Lit.<sup>14)</sup>: 156°).

c) *Mit Furfurol:* 17.8 g (0.15 Mol) **1a** und 14.4 g (0.15 Mol) *Furfurol* werden 4 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Abdestillieren von Vorlauf bis Sdp.<sub>12</sub> 30° destilliert bei Sdp.<sub>0.1</sub> 20–65° aus dem schwarzen Gemisch das Reaktionsprodukt, das über eine 15-cm-Spiegelkolonne redestilliert wird. Ausb. 11.8 g (46%) *Dimethylamino-[furyl-(2)]-acetonitril* (**8b**), schwach gelb, Sdp.<sub>17</sub> 105–108°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4745.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (150.2) Ber. C 63.98 H 6.71 N 18.65 Gef. C 64.60 H 6.88 N 18.43

\*) Die IR-Spektren wurden flüssig kapillar gemessen mit einem Registrierphotometer Modell 221 der Fa. Perkin Elmer & Co., die NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> und Trimethylsilan als innerem Standard mit einem Varian A-60-Modell.

<sup>14)</sup> F. Cramer und W. Krum, Chem. Ber. **95**, 491 (1953).



d) Mit *p*-Chlor-benzaldehyd: 21.0 g (0.15 Mol) *p*-Chlor-benzaldehyd und 17.8 g (0.15 Mol) **1a** werden 3 Stdn. auf 80° erhitzt unter gleichzeitigem Abdestillieren von Ameisensäure-methylester über eine 20-cm-Einstichkolonne. Anschließend erhält man bei Sdp.<sub>0.05</sub> 80–100° 11.5 g eines schwach gelben Öles, das erneut über eine 15-cm-Spiegelkolonne destilliert wird. Ausb. 9.7 g (33%) Dimethylamino-[*p*-chlor-phenyl]-acetonitril (**8c**), Sdp.<sub>0.05</sub> 85–88°. Nach mehrtägigem Stehenlassen schwach gelbe Kristalle, aus wenig tiefsiedendem Petroläther Schmp. 46–48°.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub> (194.7) Ber. C 61.69 H 5.70 N 14.39 Gef. C 61.38 H 5.53 N 14.45

Das nach der Destillation bei Sdp.<sub>0.05</sub> 80–100° im Reaktionskolben zurückbleibende rote Öl wird durch Übergießen mit absol. Äthanol zur Kristallisation gebracht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol erhält man 9.5 g (28%) 4,4'-Dichlor-benzil (**10**), Schmp. 196–198° (Lit.<sup>15)</sup>: 195–196°).

<sup>15)</sup> M. Gomberg und F. J. v. Natta, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2238, bes. 2241 (1929).