

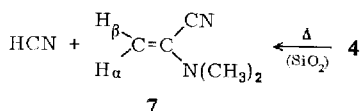
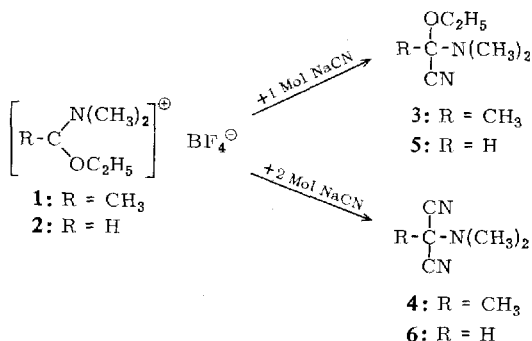
Hans Plieninger, Ramadan El-Berins und Heduck Mah

## Notiz zur einfachen Darstellungsweise für 2-Dimethylamino-2-äthoxy-propionitril, 2-Dimethylamino-2-cyan-propionitril sowie 2-Dimethylamino-acrylnitril

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 2. August 1971)

Wir haben gefunden, daß man 2-Dimethylamino-2-äthoxy-propionitril (3) unter Vermeidung freier Blausäure und Abkürzung der Verfahren von *Bredereck* und Mitarbb.<sup>1)</sup> in 63proz. Ausbeute aus dem Fluoroborat **1** mit Natriumcyanid in Acetonitril gewinnen kann. Läßt man **1** mit einem Überschuß an Natriumcyanid längere Zeit reagieren, so erhält man das bisher nur auf umständlichem Weg<sup>2)</sup> zugängliche Dinitril **4** in 56proz. Ausbeute. In entsprechender Weise kann man aus *N,N*-Dimethyl-formamid die Nitrile **5** und (in schlechter Ausbeute) **6**<sup>3)</sup> gewinnen.



Destilliert man **4** i. Vak. über Kieselgel, so kann man in 42proz. Ausbeute 2-Dimethylamino-acrylnitril (**7**) erhalten, das auch über  $\beta$ -Chlor-acetaldehyd zugänglich ist<sup>4)</sup>.

Das Raman-Spektrum<sup>5)</sup> des 2-Dimethylamino-2-cyan-propionitrils (**4**) weist bei 2230 und 2255/cm zwei polarisierte Nitrilbanden auf (Polarisationsgrad  $\rho_1 = 0.22$  und  $\rho_2 = 0.21$ ).

1) *H. Bredereck, G. Simchen und P. Horn, Angew. Chem.* **77**, 508 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 523 (1965); *Chem. Ber.* **103**, 210 (1970); *H. Bredereck, G. Simchen und W. Kantlehner, Chem. Ber.* **104**, 924 (1971).

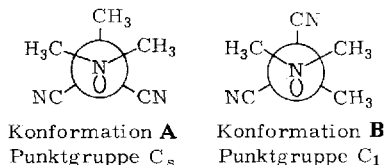
2) *T. Yamaguchi, K. Inomata und T. Mukayima, Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 673 (1968).

3) *H. Gold und O. Bayer, Chem. Ber.* **94**, 2594 (1961).

4) *Brit. Pat.* 511430 vom 18. Aug. 1939, *I. G. Farbenindustrie A.-G., C. A.* **34**, 5860<sup>3</sup> (1940).

5) Für die Anfertigung und Interpretation des Raman-Spektrums danken wir Herrn Professor Dr. *H. Siebert* recht herzlich.

Danach liegt in **4** entweder die Konformation **B** mit der Symmetrie  $C_1$  oder ein Gemisch beider Konformerer **A** und **B** vor. Letzteres ist wegen des  $N(CH_3)_2$ -Singulets im NMR-Spektrum — Rotation um die C—N-Bindung — wahrscheinlicher.



Im IR-Spektrum wurden keine Absorptionen im Bereich der Cyanidvalenzschwingungen beobachtet.

Herr El-Berins dankt der *Friedrich-Ebert-Stiftung* für ein Stipendium.

### Beschreibung der Versuche

Das Raman-Spektrum wurde mit einem Coderg-Raman-Spektrometer PH 1 registriert, angeregt durch einen He-Ne-Gaslaser. Zur Reindarstellung der Flüssigkeiten wurde eine Drehbandkolonne der Firma Normag (Hofheim) verwendet.

*2-Dimethylamino-2-äthoxy-propionitril (3)*: Man löst das aus 76 g (0.4 Mol) *Triäthylxonium-fluoroborat* und 34.8 g (0.4 Mol) *N,N-Dimethyl-acetamid* nach Meerwein<sup>6)</sup> hergestellte und mit absol. Äther gut gewaschene *Dimethylamino-äthoxy-methyl-carbonium-fluoroborat (1)* in 30 ccm absol. Dichlormethan und versetzt unter Rühren und Kühlen auf 20° mit einer Suspension von 19.6 g (0.4 Mol) *Natriumcyanid* in 150 ccm absol. Acetonitril. Nach 7 Stdn. wird abgesaugt, mit Acetonitril gründlich nachgewaschen und das Acetonitril i. Vak. bei 25° abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in Essigester auf und schüttelt dreimal mit je 50 ccm Wasser aus. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Essigesters verbleiben 42 g eines Öles, das zuerst über eine Füllkörperkolonne, dann über eine Drehbandkolonne destilliert wird. Ausb. 36 g (63%), Sdp.<sub>15</sub> 56°,  $n_D^{25}$  1.4200 (Lit.<sup>1)</sup>:  $n_D^{25}$  1.4200; Sdp.<sub>11</sub> 56–63°).

$C_7H_{14}N_2O$  (142.2) Ber. C 59.13 H 9.92 N 19.71 Gef. C 58.85 H 9.90 N 19.71

NMR ( $CCl_4$ ):  $CH_3-CH_2$  tr  $\delta$  1.19 ( $J = 7.5$  Hz);  $CH_3$  s, 1.5;  $(CH_3)_2N$  s, 2.29;  $CH_3-CH_2$  q 3.55 ( $J = 7.5$  Hz).

*2-Dimethylamino-2-cyan-propionitril (4)*: Bei Umsetzung der gleichen Menge **1** mit 39.2 g (0.8 Mol) *Natriumcyanid* in 250 ccm Acetonitril während 50–60 Stdn. erhält man analog der voranstehenden Vorschrift 27.5 g (55.8%) **4** vom Sdp.<sub>15</sub> 73°,  $n_D^{25}$  1.4228.

$C_6H_9N_3$  (123.2) Ber. C 58.52 H 7.37 N 34.12 Gef. C 58.37 H 7.63 N 34.23

NMR ( $CDCl_3$ ):  $CH_3$  s,  $\delta$  1.9;  $(CH_3)_2N$  s, 2.43.

*Dimethylamino-äthoxy-acetonitril (5)*: Man gibt unter Rühren und Kühlen auf 20° das aus 57 g (0.3 Mol) *Triäthylxonium-fluoroborat* und 21.9 g (0.3 Mol) *N,N-Dimethyl-formamid* hergestellte *Dimethylamino-äthoxy-carbonium-fluoroborat (2)* zu einer Suspension von 13.3 g (0.3 Mol) *Natriumcyanid* in 150 ccm absol. Acetonitril. Nach 7 Stdn. arbeitet man, wie im letzten Versuch beschrieben, auf. Man erhält 21.8 g (56.4%) reines **5** vom Sdp.<sub>15</sub> 60°,  $n_D^{20}$  1.4141.

$C_6H_{12}N_2O$  (128.2) Ber. C 56.23 H 9.44 N 21.86 Gef. C 56.08 H 9.68 N 21.17

NMR ( $CCl_4$ ):  $CH_3-CH_2$  tr  $\delta$  1.19 ( $J = 7.5$  Hz);  $(CH_3)_2N$  s, 2.2;  $CH_3-CH_2$  q 3.55 ( $J = 7.5$  Hz); H s, 4.95.

<sup>6)</sup> H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 28 (1961).

*Dimethylamino-malodinitril (6)*: Führt man den vorstehend beschriebenen Versuch mit 26.6 g (0.6 Mol) *Natriumcyanid* aus, so erhält man neben 19.5 g (50.7%) **5** 0.9 g (2.7%) **6** vom Sdp.<sub>15</sub> 86°.

*2-Dimethylamino-acrylnitril (7)*: Bei langsamer Destillation von 15 g **4** über eine 10 cm lange, mit Blaugel gefüllte Kolonne bei 14 Torr erhält man 6.5 g eines Destillats, das nochmals über eine Drehbandkolonne destilliert wird. Ausb. 4.8 g (42%), Sdp.<sub>15</sub> 48°,  $n_D^{20}$  1.4563.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (96.1) Ber. C 62.47 H 8.39 N 29.14 Gef. C 62.40 H 8.54 N 28.94

NMR (CCl<sub>4</sub>): (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N s δ 2.75;  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_\alpha \end{matrix}$  4.32 ( $J = 1.5$  Hz);  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$  4.55 ( $J = 1.5$  Hz).

[309/71]