

## 244. Über die Hydrierung $\alpha$ -cyanoäthylierter Aldimine

von Helmut Zondler

Forschung Kunststoffe und Additive der Ciba-Geigy AG, Basel,

und Wolfgang Pfeleiderer

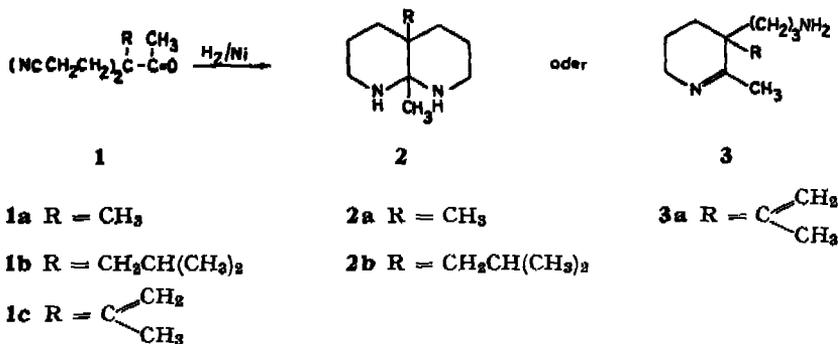
Universität Konstanz, Fachbereich Chemie

(27. VIII. 75)

**The catalytic hydrogenation of  $\alpha$ -mono- and bis-cyanoethylated aldimines. Summary.** The catalytic hydrogenation of  $\alpha$ -mono- and -bis-cyanoethylated aldimines using nickel catalysts was studied. Piperidine derivatives are formed in intramolecular cyclization reactions. The hydrogenation products of  $\alpha$ -bis-cyanoethylated ketones, the decahydro-1,8-naphthyridines, are observed here only as by-products.

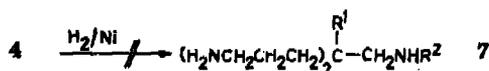
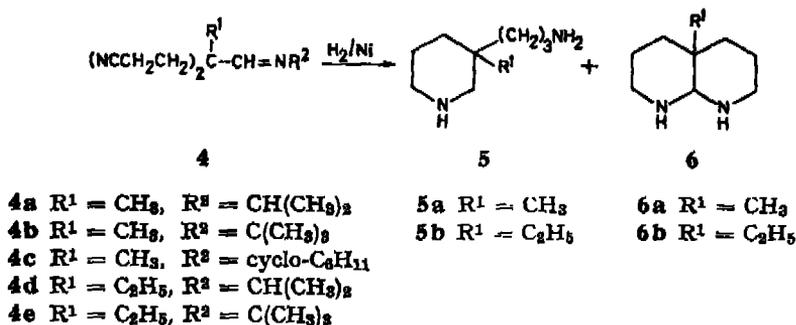
Nach neueren Untersuchungen [1] entstehen bei der Hydrierung  $\alpha$ -cyanäthylierter Ketone (1) mit Raney-Nickel Decahydro-1,8-naphthyridine (2) oder 3,4,5,6-Tetrahydro-pyridine (3), wobei die Raumerfüllung der Substituenten R die mono- oder bicyclische Struktur des Endprodukts bestimmt.

Schema 1



Interessant erschien in diesem Zusammenhang die Hydrierung der den  $\alpha$ -cyanäthylierten Ketonen strukturell ähnlichen  $\alpha$ -bis-cyanäthylierten Aldimine 4. Entgegen den Erwartungen fanden wir, dass dabei die Verwendung von Kobalt- oder Nickel-Katalysatoren keine Triamine der Struktur 7, sondern hauptsächlich 3-Alkyl-3-( $\gamma$ -aminopropyl)-piperidine (5) gebildet werden. Daneben entstehen in geringen Mengen 4a-Alkyl-decahydro-1,8-naphthyridine (6), die sich sowohl gas-chromatographisch als auch NMR.-spektroskopisch durch ihre Absorption im Bereich von 2,8 bis 3,2 ppm, in dem 3-Alkyl-3-( $\gamma$ -aminopropyl)-piperidine keine Signale zeigen [6], nachweisen lassen.

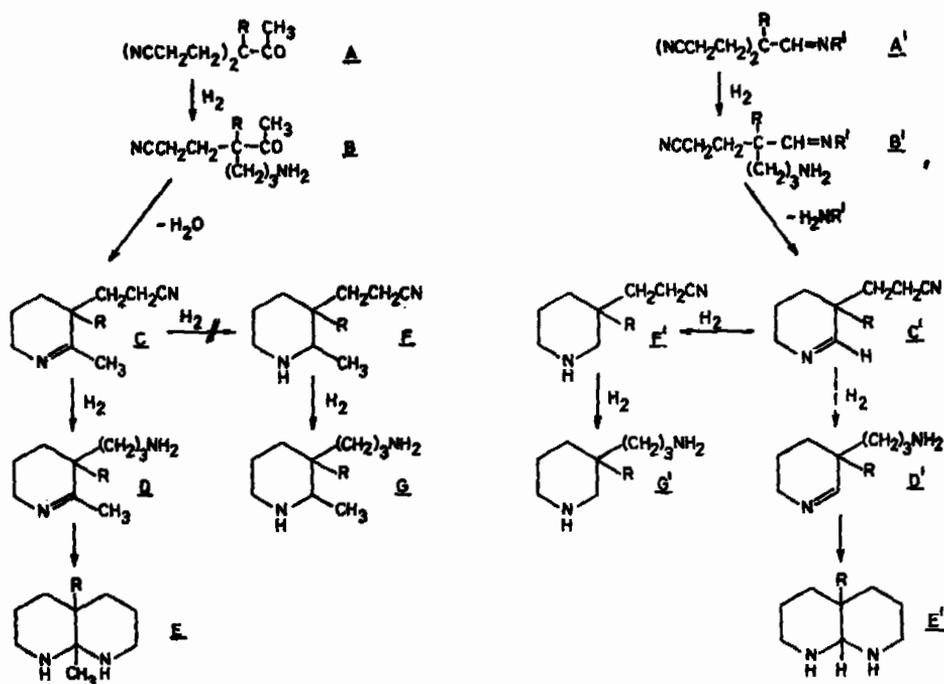
Schema 2



Für den Verlauf der Hydrierung  $\alpha$ -bis-cyanäthylierter Aldimine muss folgendes postuliert werden: Wegen der sterischen Abschirmung der C=N-Bindung durch sperrige Alkylreste  $\text{R}^2$  am N-Atom der Aldimine **4** verläuft die Hydrierung der Iminogruppe wesentlich langsamer als die der Cyanogruppen, so dass die Hydrierung der C $\equiv$ N-Bindung zum primären Amin den ersten Reaktionsschritt darstellt. Die nachfolgenden möglichen Zwischenstufen sind im *Schema 3* den bei der Hydrierung  $\alpha$ -bis-cyanäthylierter Ketone zu erwartenden Zwischenstufen vergleichend gegenüberstellt. Die Hydrierung der Ausgangsprodukte **A** und **A'** führt über die Monoamine **B** und **B'** unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{NR}'$  zu den cyclischen Iminen **C** und **C'**. Diese unterscheiden sich lediglich durch den Substituenten in 2-Stellung, der jedoch für den weiteren Verlauf der Hydrierung offenbar von Bedeutung ist. Da das 3-( $\gamma$ -Aminopropyl)-3-isopropenyl-2-methyl-3,4,5,6-tetrahydropyridin (**3a**) mit Raney-Nickel als Katalysator an der cyclischen Ketiminogruppe nicht weiterhydriert wird [1] [2], ist dies auch für die Ketimin-Zwischenstufe **C** infolge des Abschirmeffekts durch die 2-Methylgruppe nicht zu erwarten. Man muss daher für **C**, im nächsten Schritt, die Hydrierung der zweiten Cyanogruppe zum Amin **D** annehmen, das dann je nach Sperrigkeit des Restes **R** nicht weiter umgewandelt (**3a**) oder aber zum Decahydro-1,8-naphthyridin-System **E** cyclisiert wird.

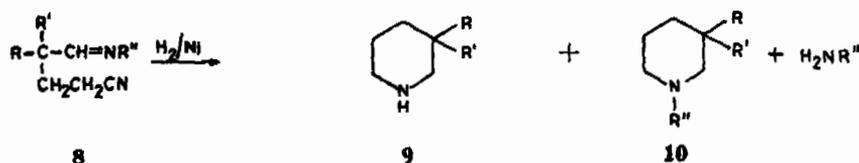
Ein anderes Reaktionsverhalten zeigt das cyclische Aldimin **C'**, dessen C=N-Bindung im Gegensatz zum Ketimin **C** nicht durch einen Substituenten in 2-Stellung abgeschirmt und daher im Vergleich zu der in derselben Molekel vorhandenen Cyanogruppe rascher zum Piperidin **F'** hydriert wird. Durch weitere Reduktion entsteht dann aus **F'** das 3-( $\gamma$ -Aminopropyl)-piperidin (**G'**). Einen Hydriermechanismus, der über die Stufen **C'** und **D'** zu **G'** führt, halten wir für unwahrscheinlich, da die Cyclisierungstendenz der 3-( $\gamma$ -Aminopropyl)-tetrahydropyridine **D** und **D'** zu den Decahydro-1,8-naphthyridinen **E** und **E'** ausserordentlich gross ist und die Weiterhydrierung von **D'** zu **G'** mit Ni- oder Kobaltkatalysatoren unter den angewandten Bedingungen nicht eintritt [6]. Die als Nebenprodukte identifizierten Decahydro-1,8-naphthyridine **6a** und **6b** entstehen daher sehr wahrscheinlich über die Zwischenstufe **D'**.

Schema 3



Die Hydrierung  $\alpha$ -monocyanäthylierter Aldimine **8** wurde im Gegensatz zur Hydrierung  $\alpha$ -monocyanäthylierter Aldehyde [3] [4] und Ketone [3] [5] bisher nicht genau untersucht. In unserer früheren Arbeit [1] stellten wir 3,3-Dimethylpiperidin **9c** durch Hydrierung von N-Methyl-2-( $\beta$ -cyanäthyl)-isobutyraldehyd her. In analogen Reaktionen konnten wir nun ausgehend von den Aldiminen **8a** bis **8d** die 3-substituierten Piperidinderivate **9a** bis **9c** in mässigen Ausbeuten herstellen. Die Hydrierung der  $\alpha$ -monocyanäthylerten Aldimine verläuft im Prinzip gleich wie die der  $\alpha$ -bis-cyanäthylerten Aldimine, wobei wiederum wegen der sterischen Abschirmung der Iminogruppen die Hydrierung bevorzugt an der Nitrilgruppe einsetzt, und es anschliessend zu einer innermolekularen Uminierung mit nachfolgender Weiterhydrierung des Tetrahydropyridinrings zum Piperidinring kommt.

Schema 4



**8a** R = CH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**8b** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H, R'' = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**8c** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H, R'' = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>  
**8d** R = R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

**9a** R = H, R' = CH<sub>3</sub>  
**9b** R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**9c** R = R' = CH<sub>3</sub>

**10a** R = H, R' = CH<sub>3</sub>,  
 R'' = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**10b** R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 R'' = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

Als Nebenprodukte konnten bei der Hydrierung von **8a** und **8d** in geringen Mengen N-Isopropyl-3-methyl-piperidin **10a** und N-Cyclohexyl-3-äthyl-piperidin **10b** isoliert werden. Zu deren Entstehung muss man annehmen, dass Zwischenstufen durchlaufen werden, in denen die sterisch abgeschirmten Iminogruppen der Aldimine **8** zum sekundären Amin hydriert worden sind.

Bei der Nacharbeitung der Hydrierung des 2-( $\beta$ -Cyanäthyl)-isobutyraldehyds zum 3,3-Dimethyl-piperidin **9c** [3] [4] gelang uns die Isolierung kleiner Mengen eines Produkts, das aufgrund des NMR.- und Massenspektrums aus 2-Imino-5,5-dimethyl-tetrahydropyran (**11**) besteht. Es bildet sich wohl als Nebenprodukt durch primäre Hydrierung der Aldehyd- zur Alkoholgruppe und nachfolgende Cyclisierung.

Einige der in dieser Arbeit beschriebenen Amine eignen sich als Härter für Epoxidharze. Ihre Verwendung für diesen Zweck ist Gegenstand eines Patents [12].

### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR.-Spektren wurden mit einem 60 MHz-Gerät von Varian aufgenommen (chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz, Bezugssignal Tetramethylsilan), IR.-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer und Massenspektren mit dem Gerät MAT/CH7 von Varian (Intensitätsangaben bei IR.- und Massenspektren: s.st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittel, schw. = schwach, s. schw. = sehr schwach). Analytische gas-chromatographische Trennungen führten wir mit dem Gerät 1720 von Varian durch, wobei als Trennphase 3% XE-60 auf Chromosorb W, A. W.-DMCS (Pierce Chem. Comp.) diente. Als Katalysatoren für die Hydrierungen wurden Raney-Nickel (Fluka AG), Raney-Nickel belegt mit 2% Palladium (Degussa), Nickelkatalysator RCH 55/5 und Kobaltkatalysator RCH 45/20 (Ruhrcemie AG) sowie der Nickelkatalysator G 49-B (Girdler Südchemie Katalysator GmbH) verwendet.

Die Darstellung der  $\alpha$ -bis-cyanäthylierten Aldimine **4a**, **4d** und **4e** erfolgte nach bekannten Vorschriften [1]; neu hergestellt wurden analog die Verbindungen **4b** und **4c**.

*N-t-Butyl-2,2-bis( $\beta$ -cyanäthyl)-propionaldimin (4b)*. Zu 73 g *t*-Butylamin in 100 ml Toluol werden in Gegenwart von 25 g wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 20–25° 58 g Propionaldehyd unter Rühren getropft. Man trennt die wässrige Phase nach 30 Min. ab und rührt mit weiterem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> noch einige Stunden. Die filtrierte Lösung wird sodann mit 159 g Acrylnitril versetzt und zwei Tage unter Rückfluss gekocht. Die Destillation des Gemisches ergibt 125,1 g **4b** (57,2%), Sdp. 192–201°/11 Torr. Für die Analyse wurde eine Probe vom Sdp. 201°/11 Torr entnommen.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (219,32) Ber. C 71,19 H 9,65 N 19,16% Gef. C 70,98 H 9,71 N 18,97%

NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,45 (–CH=N); 2,1–2,5 (2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN); 1,6–2,1 (2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN); 1,18 (N–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,10 (CCH<sub>3</sub>).

*N-Cyclohexyl-2,2-bis( $\beta$ -cyanäthyl)-propionaldimin (4c)*. Zu 990 g Cyclohexylamin in 300 ml Toluol werden unter Kühlung 580 g Propionaldehyd bei 10° innerhalb 1½ Std. getropft. Es scheiden sich 154 ml H<sub>2</sub>O ab, die man im Scheidetrichter abtrennt. Nach Zugabe von 8 g wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhält man nach 2stdg. Rühren weitere 16 ml H<sub>2</sub>O (nach Abzug des K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), die man ebenfalls abtrennt. Nach Zugabe von 5 g Hydrochinon zur organischen Phase tropft man diese innerhalb 3 Std. in 1060 g siedendes Acrylnitril ein und lässt über Nacht bei 75° Innentemperatur rühren. Danach fügt man weitere 106 g Acrylnitril zu und erhitzt noch 20 Std. unter Rückfluss, wobei die Innentemperatur allmählich von 80° auf 105° ansteigt. Nach dem Entfernen tiefsiedender Anteile i. RV. wird das Gemisch i. HV. über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute 2024 g **4c** (82,5%); die Hauptmenge destilliert bei 176°/0,08 Torr. Das Produkt ist gas-chromatographisch zu 95% rein.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> (245,36) Ber. C 73,42 H 9,45 N 17,13% Gef. C 73,36 H 9,51 N 17,38%

NMR. (DCCl<sub>2</sub>): 7,40 (–CH=N); 3,05 (N–CH); 1,10 (C–CH<sub>2</sub>).

*3-( $\gamma$ -Aminopropyl)-3-methyl-piperidin (5a) und 4a-Methyl-decahydro-1,8-naphthyridin (6a)*. a) 154 g N-Isopropyl-2,2-bis( $\beta$ -cyanäthyl)-propionaldimin (**4a**) [1] werden in 400 ml Äthanol in Gegenwart von 20 g Girdler-Nickelkatalysator G 49-B bei 125° im Autoklav bei 100 atü Anfangs-

druck bis zur Druckkonstanz hydriert. Nach der Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels ergibt die fraktionierte Destillation über eine 60 cm hohe Füllkörperkolonne 60,9 g Amin, Sdp. 116–121°/11 Torr. Dieses lässt sich gas-chromatographisch auf einer mit XE-60 belegten Säule in eine Hauptkomponente (90%) und zwei Nebenkomponenten (8% und 2%) mit kleineren Retentionszeiten auftrennen.

Zur Identifizierung der drei Komponenten wurde ein Teil desamins über eine 1 m hohe Drehbandkolonne fraktioniert. Dabei destillierte 3-( $\gamma$ -Aminopropyl)-3-methyl-piperidin (**5a**) als Hauptfraktion bei 106–107°/7 Torr. Das Amin ist gas-chromatographisch sowie im NMR.- und Massenspektrum vollkommen identisch mit einer auf anderem Weg [6] synthetisierten Probe. Die beiden Nebenprodukte waren im Vorlauf angereichert und wurden für ein Massenspektrum auf dem analytischen Gas-Chromatographen 1720 von Varian auf XE-60 in ausreichender Menge abgetrennt. Beide Verbindungen haben ein Molekulargewicht von 154 (Molekelion bei  $m/e$  154). Der gas-chromatographische Vergleich mit dem auf anderem Weg [1] synthetisierten Isomergemisch von *cis*- und *trans*-4a-Methyl-decahydro-1,8-naphthyridin (**6a**) ergibt völlige Übereinstimmung.

b) Die Hydrierung von 187 g **4a** wie zuvor beschrieben, jedoch bei 120° und unter Verwendung von 13 g Raney-Nickel, ergibt nach der Destillation über eine 30 cm hohe Füllkörperkolonne 78,8 g Amin vom Sdp. 49–52°/0,05 Torr. Es unterscheidet sich gas-chromatographisch in der Zusammensetzung nicht von dem unter a) beschriebenen Destillat.

c) Die Hydrierung von 200 g **4a** wie zuvor, jedoch bei 110° und unter Verwendung von 20 g RCH 55/5-Nickelkatalysator, ergibt nach der Destillation über eine 60 cm hohe Füllkörperkolonne 57,0 g Amin vom Sdp. 102–110°/8 Torr und 42,6 g vom Sdp. 110–116°/8 Torr. Gesamtausbeute 99,2 g **5a** (65,5%). Die zweite Fraktion enthält aufgrund des Gas-Chromatogramms nur Spuren von **6a**, während in der ersten Fraktion die beiden Isomeren von **6a** stärker angereichert sind.

d) 200 g **4a** werden wie zuvor in 400 ml Äthanol in Gegenwart von 20 g RCH 45/20-Kobaltkatalysator hydriert. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme erfolgt dabei erst bei 140° genügend rasch. Die fraktionierte Destillation über eine 60 cm hohe Füllkörperkolonne ergibt 92,6 g **5a** (61,9%) vom Sdp. 107–113°/8 Torr, in dem sich gas-chromatographisch praktisch kein 4a-Methyl-decahydro-1,8-naphthyridin (**6a**) nachweisen lässt.

e) 438 g *N*-*t*-Butyl-2,2-bis( $\beta$ -cyanäthyl)-propionaldimin (**4b**) werden wie zuvor in 600 ml 2-Propanol in Gegenwart von 30 g Raney-Nickel bei 110° hydriert. Die fraktionierte Destillation über eine 60 cm hohe Füllkörperkolonne ergibt 194,1 g **5a** (62,2%) vom Sdp. 107–123°/11 Torr.

f) 212 g *N*-Cyclohexyl-2,2-bis( $\beta$ -cyanäthyl)-propionaldimin (**4c**) werden wie zuvor in 400 ml Äthanol in Gegenwart von 15 g Raney-Nickel (belegt mit 2% Palladium) bei 115° hydriert. Nach dem Absaugen des Katalysators wird i. RV. bei 50° Badtemperatur und einem Druck von 10 Torr eingedampft. Im Rückstand lassen sich gas-chromatographisch Cyclohexylamin, **5a** und als Nebenprodukt **6a** nachweisen. Die fraktionierte Destillation über eine 60 cm hohe Füllkörperkolonne ergibt 56,5 g **5a** vom Sdp. 107–116°/12 Torr.

3-Äthyl-3-( $\gamma$ -aminopropyl)-piperidin (**5b**) und 4a-Äthyl-decahydro-1,8-naphthyridin (**6b**). a) 155 g *N*-*t*-Butyl-2,2-bis( $\beta$ -cyanäthyl)-butyraldimin (**4e**) werden in 200 ml Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel (belegt mit 2% Pd) im Autoklav bei 180° und einem Anfangsdruck von 100 atü hydriert. Die fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne ergibt 8,9 g Vorlauf vom Sdp. 80–121°/8 Torr und 53,0 g **5b** vom Sdp. 120–124°/8 Torr. Für die Analyse wurde nochmals fraktioniert und eine Mittelfraktion entnommen. Diese lässt sich gas-chromatographisch auf XE-60 in eine Hauptkomponente (85%) und zwei Nebenkomponenten (1% und 14%) mit kleineren Retentionszeiten trennen.

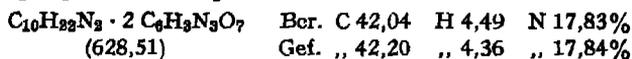
C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (170,30) Ber. C 70,53 H 13,02 N 16,45% Gef. C 70,84 H 12,63 N 16,37%

NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,5–2,8 (2H—C(6) und CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>); 2,4 (2H—C(2)); 0,93 (NH und NH<sub>2</sub>); 0,6–0,9 (CH<sub>2</sub>). — IR. (Film): 3360 m.,  $\nu$ (NH<sub>2</sub>); 3290 st.,  $\nu$ (NH<sub>2</sub>) +  $\nu$ (NH); 1610 st.  $\nu$ (NH<sub>2</sub>) mit Oberschwingung 3220 schw. als Schulter.

MS. ( $m/e$ ): Man erkennt für **5b** die dem 3-( $\gamma$ -Aminopropyl)-3-methylpiperidin analogen Fragmente [6]; 171 schw., ( $M^+$  + H); 170 schw. ( $M^+$ ); 112 s.st. ( $M^+$  - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) sowie das Molekelion des Nebenprodukts **6b** bei  $m/e$  168.

4a-Äthyl-decahydro-1,8-naphthyridin (**6b**) wurde aus einer angereicherten Fraktion des Vorlaufs in geringer Menge gas-chromatographisch für ein Massenspektrum abgetrennt:  $m/e = 168$  schw. ( $M^+$ ); 96 s. st., 72 st.; 30 m.

*Dipikrat von 5b*: Zu einer Lösung von 1,65 g Pikrinsäure in 20 ml Äthanol gibt man eine Lösung von 850 mg **5b** (enthält 15% **6b**) in 10 ml Äthanol. Nach mehrstündigem Köhlen wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2,00 g Rohpikrat. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser ergibt 1,40 g Dipikrat **5b**, Smp. 212–213°.



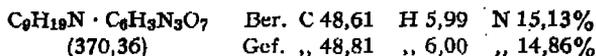
Das NMR-Spektrum in deuteriertem Dimethylsulfoxid beweist aufgrund des Intensitätsverhältnisses der Signale desamins zum Signal der aromatischen Protonen der Pikrinsäure das Vorliegen des Dipikrats.

b) 199 g N-Isopropyl-2,2-bis( $\beta$ -cyanoäthyl)-butyraldimin (**4d**) werden wie zuvor in 250 ml Äthanol mit Raney-Nickel (belegt mit 2% Pd) bei 120° und 70 atü Anfangsdruck hydriert. Die fraktionierte Destillation des Produkts ergibt 79,8 g **5b** (51,8%), Sdp. 119–126°/9 Torr.

*3-Methylpiperidin (9a) und N-Isopropyl-3-methyl-piperidin (10a)*. 154 g N-Isopropyl-2-( $\beta$ -cyanoäthyl)-propionaldimin [1] werden in 200 ml Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel (belegt mit 2% Pd) im Autoklav hydriert. Die fraktionierte Destillation ergibt 41,0 g **9a** (39,8%) vom Sdp. 112–123° (Hauptmenge Sdp. 123°) sowie 7,0 g **10a** vom Sdp. 39–57°/7 Torr. Für die Darstellung des Pikrats wurde eine Mittelfraktion beim Sdp. 39–40°/7 Torr entnommen.

*Hydrochlorid von 9a*: Aus 5,7 g **9a** erhält man nach Neutralisation mit verd. Salzsäure, Eindampfen und Umkristallisation aus Äthanol/Benzol 3,6 g **9a**·HCl vom Smp. 173–175° (Lit. [7] Smp. 171–172°).

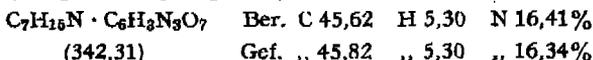
**10a** bildet ein Pikrat, das nach Umkristallisation aus Benzol bei 147–148° schmilzt.



MS. ( $m/e$ ): Neben den Fragmenten der Pikrinsäure treten folgende Bruchstücke auf: 141 schw. ( $M^+$ ); 126 s. st. ( $M^+ - CH_3$ ); 112 schw.; 98 schw. - NMR. ( $CCl_4$ ): 8,9 (2 arom. H); 3,2–3,8 ( $>N-CH$ ); 1,33 d (2  $CH_3$ ); 1,00 d (1  $CH_3$ ).

*3-Äthyl-piperidin (9b) und N-Cyclohexyl-3-äthyl-piperidin (10b)*. a) 168,3 g N-Isopropyl-2-( $\beta$ -cyanoäthyl)-butyraldimin [1] werden in 200 ml Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel (belegt mit 2% Pd) im Autoklav bei 110° und 100 atü Anfangsdruck hydriert. Die fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne ergibt 65,8 g **9b** (57%) vom Sdp. 81–88°/86 Torr. Das Produkt ist gas-chromatographisch zu über 98% rein. - MS. ( $m/e$ ): 144 schw. ( $M^+ + H$ ); 113 st. ( $M^+$ ); 112 m. ( $M^+ - H$ ); 98 schw. ( $M^+ - CH_3$ ); 84 st. ( $M^+ - C_2H_5$ ).

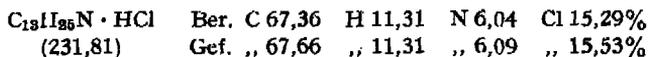
Das Pikrat von **9b** kristallisiert aus Benzol unter Zusatz von wenig Äthanol und und schmilzt bei 100–101° (Lit. [7] Smp. 63°; [8] Smp. 62–63°; [9] Smp. 103°).



**9b** bildet ein Hydrochlorid, das nach Umkristallisation aus Benzol unter Zusatz von wenig Äthanol bei 146–147° schmilzt (Lit. Smp. 141–142° [7], Smp. 145–146° [10]).

b) 281 g N-Cyclohexyl-2-( $\beta$ -cyanoäthyl)-butyraldimin [11] werden in 250 ml Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel (belegt mit 2% Pd) im Autoklav bei 100° und 100 atü Anfangsdruck hydriert. Die Destillation des Hydriergemischs über eine Füllkörperkolonne gibt 185 g Destillat vom Sdp. 69–85°/87 Torr, das aus einem Gemisch von **9b** und Cyclohexylamin besteht. Die Endfraktion vom Sdp. 85°/87 Torr ist praktisch reines **9b**. Die weitere Destillation ergibt 20,6 g **10b** (7,7%) vom Sdp. 113–120°/7 Torr, von dem für weitere Untersuchungen eine Probe beim Sdp. 116°/7 Torr entnommen wurde.

*Hydrochlorid von 10b*: 3,0 g **10b** werden mit Salzsäure neutralisiert. Nach dem Einengen und 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol/Äther erhält man 1,7 g **10b**·HCl vom Smp. 207–208°.



Das Massenspektrum zeigt den  $M^+$ -Pik bei  $m/e$  195.

3,3-Dimethylpiperidin (**9c**) und 2-Imino-5,5-dimethyl-tetrahydropyran (**11**). 106 g 2-( $\beta$ -Cyano- $\alpha$ -ethyl)-isobutyraldehyd [1] werden in 300 ml Methanol in Gegenwart von Raney-Nickel bei 120° und einem Druck von 100 atü im Autoklav hydriert. Die fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne ergibt 40 g Vorlauf vom Sdp. 70–130°, 33,2 g **9c** vom Sdp. 130–136°, sowie 3,0 g einer Fraktion vom Sdp. 119–144°/10 Torr, die zum Teil fest wird. Durch Umkristallisation aus Petroläther erhält man reines **11** vom Smp. 123–125°.

$C_7H_{13}NO$	Ber. C 66,10	H 10,30	N 11,01%
(127,19)	Gef. „ 66,16	„ 10,50	„ 10,97%

MS. (*m/e*): 127 s.st. ( $M^+$ ); 112 st. ( $M^+ - CH_3$ ); 99 m. ( $M^+ - C_2H_4$ ); 84 st., 70 st.; 56 s.st. – NMR. ( $CCl_4$ ): ca. 7–8 (br., 1 NH); 3,02 *d* (2 H); 2,36 *t* (2 H); 1,60 *t* (2 H); 1,03 *s* (2  $CH_3$ ).

Das Pikrat von **9c** kristallisiert aus Äthanol, Smp. 179–181°.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Zondler & W. Pfeleiderer, Liebigs Ann. Chem. 759, 84 (1972).
- [2] R. P. Welcher & L. C. Mead, J. heterocycl. Chemistry 5, 567 (1968).
- [3] O. Bayer, Angew. Chem. 61, 229 (1949).
- [4] R. C. Schreyer, J. Amer. chem. Soc. 74, 3194 (1952).
- [5] A. D. Campbell, C. L. Carter & S. M. Slater, J. chem. Soc. 1948, 1741.
- [6] H. Zondler & W. Pfeleiderer, Helv. 58, 2247 (1975).
- [7] C. Stoehr, J. prakt. Chem. [2], 45, 20 (1892).
- [8] A. Günther, Chem. Ber. 31, 2134 (1898).
- [9] H. Cottin, Bull. Soc. chim. France 1966, 2729.
- [10] W. Koenigs, Chem. Ber. 40, 3199 (1907).
- [11] H. Krimm, Deutsches Patent 951568.
- [12] Ciba-Geigy AG (Erfinder H. Zondler & W. Pfeleiderer), Schweizer. Patentschrift 536335.

## 245. Physico-Chemical Properties of Deuteriated Compounds

1st Communication

### The Molar Volume of *n*-Heptane

by Hami Öz and Tino Gäumann

Department of Physical Chemistry of the EPF, CH–1007 Lausanne, Switzerland

(17. VII. 75)

**Summary.** The molar volumes of mixtures of perdeuteriated and protiated heptane have been measured between  $-10^\circ$  and  $40^\circ$  and expressed as a second order polynomial of the weight fraction. The difference in molar volumes of about 0.4 ml/mol decreases with temperature. The possibility of using the density measurement to determine the degree of deuteration of mixtures of partially deuteriated heptanes was examined. The percent deuteration calculated by this method deviates systematically from the true values.

**1. Introduction.** – The measurement of vapour-pressure is the favorite object of study in the field of physico-chemical properties of perdeuteriated compounds [1] [2]. This might stem from the fact that its theory has achieved a high degree of sophistication. Other properties have received much less attention [3]. The probable explanation might be the difficulty in obtaining sufficient amounts of very pure deuteriated compounds at a reasonable price and the lack of theoretical background. Within this series we intend to contribute some results, mainly on deuteriated hydrocarbons, that we collected while producing deuteriated substances for a kinetic