

## Langkettige aliphatische 1,2-Diamine

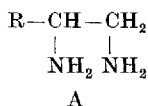
VON GERHARD KEMPTER<sup>1)</sup> und GERHARD MOSER

*Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag  
in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Über die  $\alpha$ -Brom-fettsäureamide und deren Aminolyse zu  $\alpha$ -Amino-fettsäureamiden wird durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion die homologe Reihe der geradzahligen aliphatischen 1,2-Diamine ( $\text{C}_6$ – $\text{C}_{18}$ ) hergestellt, die mit  $\text{CS}_2$  zu 4-n-Alkyl-2-thioxo-imidazolidinen umgesetzt werden.

In der Reihe der geradzahligen aliphatischen Diamine des Typs A



sind bisher nur die Vertreter für  $\text{R} = \text{H}$  (Äthylendiamin) sowie  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ <sup>2-10)</sup> bekannt.

C. R. PORTER und B. WOOD<sup>11)</sup> erwähnten die Verbindung mit  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$  als Nebenprodukt bei der katalytischen Hydrierung des 1,2-Dinitro-octadecans.

<sup>1)</sup> Neue Adresse: Prof. Dr. G. KEMPTER, Institut für Organische Chemie, Pädagogische Hochschule Potsdam, Potsdam-Sanssouci.

<sup>2)</sup> C. BARBIERI, U.S.P. 2078582, C. 1937 II, 857; C. BARBIERI u. J. R. HEARD, U.S.P. 2113640, C. 1938 II, 413.

<sup>3)</sup> E. STRACK u. H. SCHWANEBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 712 (1932); *ibid.* **66**, 1330 (1933).

<sup>4)</sup> H. REIHLEN, G. v. HESSLING, W. HÜHN u. E. WEINBRENNER, Liebigs Ann. Chem. **493**, 20 (1932).

<sup>5)</sup> N. LEVY u. CH. W. SCAIFE, J. chem. Soc. (London) **1946**, 1103.

<sup>6)</sup> N. LEVY, CH. W. SCAIFE u. A. E. WILDER-SMITH, J. chem. Soc. (London) **1948**, 60.

<sup>7)</sup> J. HEATH u. J. D. ROSE, J. chem. Soc. (London) **1947**, 1488.

<sup>8)</sup> TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. **125**, 85 (1930).

<sup>9)</sup> K. ZIEGLER, Brit. P. 803178; C. A. **53**, 6985 c (1959).

<sup>10)</sup> M. FREIFELDER u. R. B. HASBROUCK, J. Amer. chem. Soc. **82**, 696 (1960).

<sup>11)</sup> C. R. PORTER u. B. WOOD, J. Inst. Petroleum **38**, 877 (1952); C. A. **47**, 10457 (1953).

Sowohl die Hydrierung von 1,2-Dinitro-n-alkanen<sup>12)</sup> als auch von  $\alpha$ -Amino-n-fettsäurenitrilen<sup>3)4)10)13-16)</sup> ist nicht als allgemeine Methode zur Darstellung von Diaminen des Typs A geeignet, da hydrierende C-C-Spaltungen parallel verlaufen.

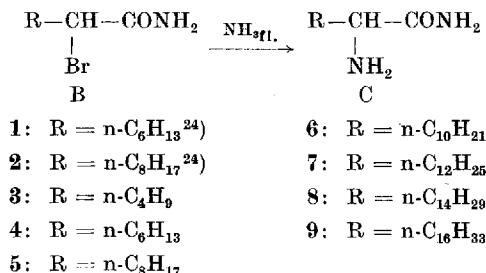
Die Spaltung von Aziridinen<sup>17)</sup> bzw. Epoxiden<sup>18)</sup> mit flüssigem Ammoniak konnte nur zur Gewinnung kurzkettiger, mehrfach alkylierter Äthylendiamine verwendet werden.

Wir setzten die  $\alpha$ -Brom-n-fettsäureamide (Typ B) mit flüssigem Ammoniak zu  $\alpha$ -Amino-n-fettsäureamiden (Typ C) um, die bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion 1,2-Diamino-n-alkane (Typ D) ergaben.

### $\alpha$ -Amino-n-fettsäureamide 3—9

Die gaschromatographisch reinen, geradzahigen n-Fettsäuren ( $\text{C}_6$ — $\text{C}_{18}$ ) werden nach HELL-VOLHARD-ZELINSKY<sup>19)</sup> in die  $\alpha$ -bromierten<sup>20)</sup> Säuren übergeführt, die mit Thionylchlorid und wässrigem Ammoniak<sup>21-23)</sup> die  $\alpha$ -Brom-n-fettsäureamide ( $\text{C}_6$ — $\text{C}_{18}$ , Typ B) ergeben.

Durch Aminolyse in flüssigem Ammoniak (Molverhältnis 1:40—80) entstehen im Autoklaven bei 50—60°C bei einer Reaktionszeit von etwa 20 Stunden aus den Verbindungen des Typs B mit Ausbeuten von 32—84% die geradzahigen  $\alpha$ -Amino-n-fettsäureamide 3—9 (Typ C).



<sup>12)</sup> C. R. PORTER u. B. WOOD, J. Inst. Petroleum **37**, 388 (1951); C. A. **47**, 2122d (1953).

<sup>13)</sup> CH. F. WINANS u. H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4172 (1933).

<sup>14)</sup> W. L. HAWKINS u. B. S. BRIGGS, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2530 (1949); U.S.P. 2587043; C. **1956**, 6524.

<sup>15)</sup> McMEEKING u. TH. S. STEVENS, J. chem. Soc. (London) **1933**, 347.

<sup>16)</sup> V. PRELOG, E. RAJNER u. P. STERN, Helv. chim. Acta **26**, 1177 (1943).

<sup>17)</sup> L. B. CLAPP, J. Amer. chem. Soc. **70**, 185 (1948).

<sup>18)</sup> C. L. STEVENS, M. E. MUNK, C. H. CHANG, K. G. TAYLOR u. A. L. SCHY, J. org. Chemistry **29**, 3146 (1964).

<sup>19)</sup> C. HELL, J. VOLHARD u. N. ZELINSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 891 (1881); Liebigs Ann. Chem. **242**, 141 (1887); Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2026 (1887).

<sup>20)</sup> C. HELL u. CH. JORDANOFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 987 (1891).

<sup>21)</sup> A. POMERANTZ u. R. CONNOR, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3386 (1939).

<sup>22)</sup> T. N. MEHTA u. D. M. TRIVEDI, J. Soc. Dyers Colourists **56**, 343 (1940); C. A. **34**, 7113 (1940).

<sup>23)</sup> J. K. WEIL, L. P. WITNAUER u. A. J. STIRTON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2526 (1953).

<sup>24)</sup> 1 und 2 werden in 90—95proz. Ausbeute nach dem unter l. c.<sup>21-23)</sup> angegebenen Verfahren dargestellt.

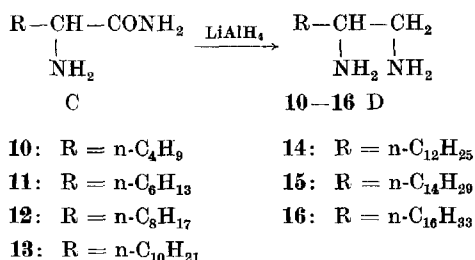
Die Verbindungen 6—9 sind in kaltem Wasser sehr wenig löslich und können deshalb von dem bei der Aminolyse entstehenden Ammoniumbromid sehr leicht abgetrennt werden. Sie werden aus Äthanol bzw. Benzol umkristallisiert.

Die Verbindungen 5—3 sind zunehmend wasserlöslich. Sie werden aus dem Salzgemisch mit Benzol extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels resultiert ein Gel, das scharf getrocknet wird<sup>25)</sup>.

### 1,2-Diamino-n-alkane 10—16

Unsubstituierte Säureamide wurden von A. UFFER und E. SCHLITTLER<sup>26)</sup> sowie F. WESSELY und W. SWOBODA<sup>27)</sup> bei niedrigen Temperaturen mit  $\text{LiAlH}_4$  in primäre Amine umgewandelt. Hingegen konnten  $\alpha$ -substituierte Säureamide nicht einheitlich reduziert werden<sup>28)</sup>.

Die  $\alpha$ -Amino-n-fettsäureamide 3—9 werden in siedendem, absolutem Tetrahydrofuran mit  $\text{LiAlH}_4$  in 30—75proz. Ausbeute zu den 1,2-Diamino-n-alkanen 10—16 (Typ D) reduziert.



Für ein Mol Säureamid wird mindestens ein Mol  $\text{LiAlH}_4$  benötigt. Während der Reaktion entwickelt sich Wasserstoff. Die Reduktion verläuft offenbar nach dem gleichen Mechanismus, den S. NEWMAN und T. FUKUNAGA<sup>29)</sup> für unsubstituierte Säureamide formulierten.

Die 1,2-Diamino-n-alkane 10—16 lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und können im Vakuum unzersetzt destilliert werden. Sie sind nicht wasserdampflich. Es lassen sich Dihydrochloride sowie Dibenzoylderivate herstellen. Die flüssigen Verbindungen 10—12 riechen stark aminartig und ziehen begierig Feuchtigkeit sowie Kohlensäure an. Die po-

<sup>25)</sup> Für die weiteren Umsetzungen wurden die Verbindungen 3—5 als Rohprodukte eingesetzt. Diese erhält man, indem aus dem Salzgemisch das Ammoniumbromid durch kurzes Aufschlännen mit Eiswasser weitgehend entfernt wird.

<sup>26)</sup> A. UFFER u. E. SCHLITTLER, *Helv. chim. Acta* **31**, 1397 (1948).

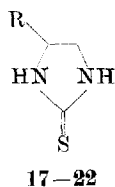
<sup>27)</sup> F. WESSELY u. W. SWOBODA, *Mh. Chem.* **82**, 621 (1951).

<sup>28)</sup> R. U. LEMIEUX u. J. GIUERE, *Can. J. Chem.* **29**, 678 (1951); N. G. GAYLORD, *Reduction With Complex Metal Hydrides* 544 (1956); Interscience Publishers, Inc., New York.

<sup>29)</sup> M. S. NEWMAN u. R. FUKUNAGA, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 693 (1960).

tentiometrische Titration der Diamine 10–16 in absolutem Äthanol mit wasserfreier alkoholischer Salzsäure ergibt zwei deutliche Potentialsprünge, die eine unterschiedliche Basizität der beiden primären Aminogruppen anzeigen.

Durch die Umsetzung der Diamine 11–16 mit  $\text{CS}_2$  in siedendem Äthanol unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung zu den gut kristallisierenden 4-n-Alkyl-2-thioxoimidazolidinen 17–22 wird die Nachbarständigkeit der beiden primären Aminogruppen bewiesen.

17: R = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>18: R = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>19: R = n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>20: R = n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>21: R = n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>22: R = n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>

Die IR-Spektren der Verbindungen 3–22 liegen im Original vor und stehen mit den formulierten Strukturen im Einklang.

### Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch „Boëtius“ bestimmt.

#### $\alpha$ -Brom-n-caprylsäureamid (1)

111,5 g (0,5 Mol)  $\alpha$ -Brom-n-caprylsäure werden mit 180 g (1,5 Mol)  $\text{SOCl}_2$  in das 2-Brom-n-caprylsäurechlorid und analog l. c.<sup>21–23</sup> in **1** überführt.

Weißer Kristalle. Ausbeute 100 g (90%). Schmp. 53 °C (Äthanol).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BrNO}$  (222,13) ber.: C 43,26; H 7,26; Br 35,97; N 6,31;  
gef.: C 43,70; H 7,48; Br 35,95; N 6,56.

#### $\alpha$ -Brom-n-caprinsäureamid (2)

**2** wird aus 125,5 g (0,5 Mol)  $\alpha$ -Brom-n-caprinsäure analog **1** dargestellt.

Weißer Kristalle. Ausbeute 119 g (95%). Schmp. 57 °C (Äthanol).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BrNO}$  (250,18) ber.: C 48,01; H 8,06; Br 31,95; N 5,60;  
gef.: C 48,07; H 8,04; Br 32,08; N 5,70.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $\alpha$ -Amino-n-fettsäureamide 3–9

$\alpha$ -Brom-n-fettsäureamid wird in den Glaseinsatz eines stehenden, rostfreien Stahlautoklavens (330 ml Inhalt) eingefüllt. In den durch Eiswasser gekühlten und evakuierten Autoklaven wird direkt aus der  $\text{NH}_3$ -Druckflasche über eine V4A-Kapillare flüssiges Ammoniak geleitet. Der Autoklav wird 20 Stunden im Wasserbad auf 60 °C erwärmt (Innen-Druck etwa 25 at). Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird das überschüssige Ammoniak sehr langsam über das Entspannungsventil abgeblasen.  $\text{NH}_3$ -Reste werden durch langsames Erwärmen des Autoklavens auf etwa 30 °C entfernt.

Tabelle 1  
 $\alpha$ -Amino-n-fettsäureamide 3—9

Nr.	Mol $\alpha$ -Brom- fettsäure- amid	Mol- Verh. zu $\text{NH}_3$	Aus- beute %	Schmp.	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		Schmp.	Hydrochlorid Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse Cl
						C	H			
3	0,2	1:40	32	103—105 °C (Benzol)	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (130,19)	30)		235 °C (n-Prop.)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}$ (166,65)	ber.: 21,28 gef.: 20,70
4	0,2	1:40	38	122—124 °C (Benzol)	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (158,24)	30)		218—220 °C (n-Prop.)	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}$ (194,70)	ber.: 18,21 gef.: 18,25
5	0,15	1:55	46	148—150 °C (Äthanol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (186,29)	30)		225—228 °C (Äthanol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}$ (222,75)	ber.: 15,92 gef.: 16,05
6	0,1	1:80	70	94 °C (Äthanol)	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (214,34)	30)	13,07 13,10	230—232 °C (Äthanol)	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}$ (250,80)	ber.: 14,14 gef.: 14,20
7	0,1	1:80	76	96 °C (Äthanol)	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ (242,40)	ber.: 69,37 gef.: 69,39	12,47 12,00	228—232 °C (Äthanol)	$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}$ (278,86)	ber.: 12,71 gef.: 12,75
8	0,1	1:80	71	96—97 °C (Äthanol)	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$ (270,45)	ber.: 71,05 gef.: 70,64	12,67 12,62	222—224 °C (Äthanol)	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}$ (306,91)	ber.: 11,55 gef.: 11,20
9	0,1	1:80	84	98,5 °C (Äthanol)	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$ (298,45)	ber.: 72,48 gef.: 72,04	12,84 12,71	205—210 °C (Äthanol)	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}$ (334,91)	ber.: 10,58 gef.: 10,30

30) Von den Verbindungen 3—5 wurden nur die stabilen Hydrochloride analysiert.

Tabelle 2  
 1,2-Diamino-n-alkane 10—16

Nr.	Aus- beute (%)	Sdp. (Torr) Schmp.	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse			Schmp.	Dihydrochloride			Dibenzoyl- derivate Schmp.		
				C	H	N		Summen- formel (Mol.-Gew.)	C	H		Cl	N
10	30	79—80°C (9)	$C_6H_{16}N_2$ (116,20)	ber.: 62,01 gef.: 62,43	13,88 13,95	24,11 23,25	162°C (Äthanol/ Äther)	$C_6H_{18}Cl_2N_2$ (189,13)	ber.: 38,10 gef.: 38,70	9,59 9,10	37,49 37,40	14,81 15,09	183°C (Äthanol)
11	35	101—103°C (9)	$C_8H_{20}N_2$ (144,26)	ber.: 66,60 gef.: 66,20	13,98 13,53	19,42 18,76	153—155°C (Äthanol/ Äther)	$C_8H_{30}Cl_2N_2$ (217,19)	ber.: 44,24 gef.: 44,21	10,21 9,90	32,65 32,50	12,90 13,17	—
12	45	128—130°C (9) 20°	$C_{10}H_{24}N_2$ (172,31)	ber.: 69,70 gef.: 69,62	14,04 14,18	16,26 16,10	176—178°C (n-Prop.)	$C_{10}H_{26}Cl_2N_2$ (245,24)	ber.: gef.:			28,92 29,40	160—161°C (Äthanol)
13	55	106—108°C (0,2) 31°	$C_{12}H_{28}N_2$ (200,36)	ber.: 71,93 gef.: 71,47	14,09 13,82	13,98 14,00	155—158°C (Äthanol)	$C_{12}H_{30}Cl_2N_2$ (273,29)	ber.: gef.:			25,95 26,10	150—152°C (Äthanol)
14	55	128—130°C (0,2) 44°	$C_{14}H_{32}N_2$ (228,41)	ber.: 73,61 gef.: 72,96	14,12 14,14	12,27 12,24	150—152°C (Äthanol)	$C_{14}H_{34}Cl_2N_2$ (301,34)	ber.: gef.:			23,53 23,60	136°C (Äthanol)
15	65	152—154°C (0,2) 56°	$C_{16}H_{36}N_2$ (256,46)	ber.: 74,93 gef.: 74,23	14,15 14,39	10,92 10,64	139—142°C (Äthanol)	$C_{16}H_{38}Cl_2N_2$ (329,39)	ber.: gef.:			21,53 21,80	138,5°C (Äthanol)
16	75	173—174°C (0,2) 62°	$C_{18}H_{40}N_2$ (284,47)	ber.: 76,00 gef.: 75,70	14,17 14,13	9,85 9,70	124—126°C (Äthanol)	$C_{18}H_{42}Cl_2N_2$ (357,40)	ber.: gef.:			19,84 19,90	142°C (Äthanol)

Das Salzgemisch der Verbindungen **3–5** ist mit Benzol zu extrahieren; Benzol wird abdestilliert, der Rückstand scharf getrocknet<sup>25)</sup>.

Die Verbindungen **6–9** bleiben zurück, wenn das anfallende Salzgemisch mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen wird. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,2-Diamino-n-alkane **10–16**

Zu einer Suspension von 15,2 g (0,4 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 400 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) werden unter Rühren und ständiger Spülung der Apparatur mit Stickstoff 0,2 Mol **3–9**, suspendiert in 100–200 ml THF in etwa 1 Stunde bei 35–40 °C gegeben. Dann wird 5–6 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht.

Danach wird THF im Vakuum (40–60 °C, 100 Torr) abgezogen. Der gelartige Rückstand wird tropfenweise unter Rühren mit 20 ml Wasser und dann mit 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Anschließend wird nochmals THF/Wasser im Vakuum abdestilliert.

Die Hydrosulfate von **13–16** fallen beim Abkühlen aus, werden abgetrennt und gesondert aufgearbeitet.

Die saure Lösung wird mit 10 n NaOH neutralisiert; zusätzlich gibt man 10% der verbrauchten NaOH hinzu und extrahiert die Verbindungen **10–16** mehrmals mit Petroläther (Sdp. etwa 60 °C). Die Extrakte werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, der Petroläther abdestilliert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 4-n-Alkyl-2-thioxo-imidazolidine **17–22**

0,01 Mol der Verbindungen **11–16** wird in 35 ml Äthanol am Rückfluß erhitzt und portionsweise mit 10 ml  $\text{CS}_2$  versetzt ( $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung). Der nach kurzer Zeit ausfallende Niederschlag wird bis zur völligen Auflösung gekocht (6–10 Stunden). Die Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft; beim Abkühlen kristallisieren die Verbindungen **17–22** mit 70–95proz. Ausbeute. Zur Analyse wird aus Äthanol umkristallisiert (weiße Nadeln).

Tabelle 3  
4-n-Alkyl-2-thioxo-imidazolidine **17–22**

Nr.	Schmp.	Summenformel (Mol-Gew.)	Analyse	
			N	S
17	73 °C	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (186,31)	ber.: 15,04	17,21
			gef.: 15,19	16,90
18	79,5 °C	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$ (214,36)	ber.: 13,07	14,96
			gef.: 13,01	15,05
19	85 °C	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$ (242,41)	ber.: 11,56	13,17
			gef.: 11,45	13,20
20	93 °C	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}$ (270,46)	ber.: 10,36	11,86
			gef.: 10,32	12,00
21	98,5 °C	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}$ (298,52)	ber.: 9,39	10,74
			gef.: 9,63	10,70
22	103 °C	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}$ (326,50)	ber.: 8,58	9,82
			gef.: 8,47	9,80

Für die Anfertigung der IR-Spektren danken wir den Herren Dr. R. BORS-DORF und Dr. M. SCHOLZ, für die Durchführung der Mikroanalysen den Herren R. MARTIN und P. KUMPAN.

Dem VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt gilt unser Dank für die Unterstützung bei der Durchführung eines Teiles der experimentellen Arbeiten.

Herrn Prof. Dr. M. MÜHLSTÄDT sind wir für sein förderndes Interesse an diesen Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1966.