

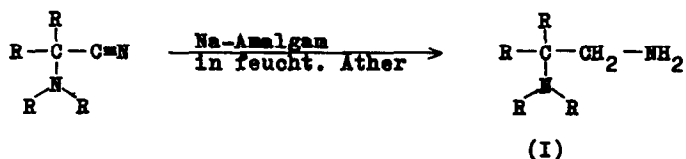
REDUKTION VON α -AMINONITRILEN
MIT METALLISCHEM NATRIUM IN TOLUOL

H. Thies, H. Schönenberger
und P. K. Qasba

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Universität München

(Received 20 November 1964)

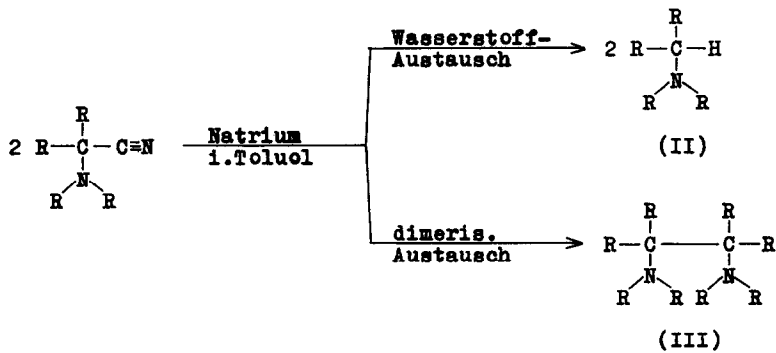
Nach Wm. McMeeking und Th. S. Stevens (1) werden α -Di-alkylaminonitrile beim Behandeln mit amalgamiertem Natrium in wasserhaltigem Äther durch Hydrierung der $C\equiv N$ -Gruppe in α -Amino- β -dialkylaminoalkane (I) umgewandelt, während sie bei Umsetzungen mit metallischem Natrium in Äther, der mit



Kaliumhydrogencarbonatlösung unterschichtet war, einen Austausch der $C\equiv N$ -Gruppe gegen Wasserstoff (Wasserstoff-Austausch) unter Bildung von Monocaminen (II) beobachteten.

Führt man solche Umsetzungen unter Ausschluss von Wasser (z.B. in wasserfreiem Toluol bei Siedehitze) durch, so tritt neben dem Wasserstoff-Austausch eine neuartige Reaktionsweise in Erscheinung, bei der die $C\equiv N$ -Gruppe

einer Aminonitrilmolekel durch den C=N-freien Rest einer zweiten gleichartigen Molekel unter Bildung von Äthylen-diaminderivaten (III) ersetzt wird (dimerisierender Austausch).



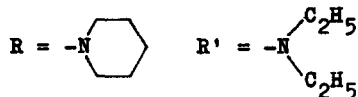
Wie Tabelle 1 anhand einiger Beispiele aus der α -Piperidino- und α -Diäthylaminonitrilreihe zeigt, steht der Verlauf der Umsetzungen in engem Zusammenhang mit den Substituenten am α -C-Atom des α -Aminonitrils. Am stärksten ist die Dimerenbildung bei arylsubstituierten α -Aminonitrilen ausgeprägt. Hier überwiegt sie deutlich die Bildung von Wasserstoff-Austauschprodukten (Ausbeuteverhältnis: 45% zu 39%). Bei alkyhaltigen Verbindungen liegen die Ausbeuten an Dimerprodukten erheblich ungünstiger. Sie betragen bei monoalkylsubstituierten α -Piperidinonitrilen, die am α -C-Atom noch ein aktives H-Atom enthalten, etwa 22% und bei dialkylsubstituierten Nitrilen sogar nur 7%.

Bemerkenswert ist, dass die Dimerprodukte von Aryl-

TABELLE I:

Umsetzung von α -Aminonitrilen mit Natrium in siedendem ToluolVersuchsansatz: 0,75 g-Atom Natrium, dispergiert in 250 ml heissem Toluol, werden langsam mit 0,75 mol α -Aminonitril in 250 ml Toluol versetzt

Aminonitrile	Reaktionsprodukte			Ausbeute Val-%
	Wasserstoff- Austausch- produkte	Aus- beute Val-%	Dimer- Austauschprodukte	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>α-Piperidino- isobutyronitril Fp 43-45°</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>N-Isopropyl- piperidin Kp₁₅ 42°</p>	42	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ <p>2,3-Dipiperidino- 2,3-dimethylbutan Kp_{0,4} 110-113°</p>	8
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>α-Piperidino- propionitril Kp₁₅ 92-95°</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>N-Äthyl- piperidin Kp₂₀ 40°</p>	43	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ <p>2,3-Dipiperidino- butan Kp₁₅ 148-149°</p>	22
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{R}' \end{array}$ <p>α-Diäthylamino- phenylaceto- nitril Kp₁₃ 134-135°</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R}' \end{array}$ <p>Diäthyl- benzylamin Kp₁₆ 85-87°</p>	39	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R}' \end{array}$ <p>N,N'-Tetraäthyl- α,α'-diphenyl- äthylendiamin* Kp_{0,4} 140°</p>	45



* Verunreinigt durch Zersetzungsprodukte

derivaten leicht zersetzlich sind^{*)}. Sie konnten daher noch nicht rein gewonnen werden. Besser gelingt die Isolierung von Dimerprodukten bei α -Piperidinoacetonitrilen, die am α -C-Atom einen oder zwei Alkylreste tragen. Aber auch diese Produkte zersetzen sich unter Aminabspaltung, wenn man versucht, sie in die Hydrochloride überzuführen. Unsubstituiertes α -Piperidinoacetonitril verhält sich völlig anders. Es liefert mit metallischem Natrium in Toluol harzige, nicht kristallisierbare Schmierer.

2,3-Dipiperidino-2,3-dimethylbutan.

Gelbliches Öl, $Kp_{0,4}$ Torr = 110-113°

$C_{16}H_{32}N_2$: Gef. 75,87% C 12,65% H 11,22% N

Ber. 76,12% C 12,78% H 11,10% N

2,3-Dipiperidinobutan.

Gelbliches Öl, Kp_{15} Torr = 148-149° (A. Bruylants (2)).

$C_{14}H_{28}N_2$ (Mol. Gew. 224,38): Äquivalentgewicht 114,4

(Titration mit n/100 p-Toluolsulfonsäure in $CHCl_3$)

N,N'-Tetraäthyl- α,α' -diphenyläthylendiamin. Rötlich-gelbes, sich allmählich braun färbendes Öl, $Kp_{0,4}$ Torr = 140°

$C_{22}H_{32}N_2$: Gef. 81,0-82,2 % C 8,35-8,56% H 6,6-7,5 % N^{**})

Ber. 81,41% C 9,94% H 8,63% N

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen zu besonderem Dank verpflichtet.

(1) Wm. McMeeking und Th.S. Stevens: J. Chem. Soc. 1933, 347

(2) A. Bruylants: Bull. Soc. Chim. Belg. 33, 467 (1924)

* Über die Zersetzung, die durch Abspaltung von Aminresten zustande kommt, wird a.a.O. berichtet.
 ** Vgl. Fussnote zu Tabelle 1.