

Eine neue Synthese von Aziridinen durch Reduktion von α -Chlornitrilen mit Lithiumaluminiumhydrid

Kunihiro ICHIMURA und Masaki OHTA

Laboratorium für organische Chemie, Tokyo Institut für Technologie, Tokyo, Meguro-ku, Ookayama

(Eingegangen am 8. Dezember, 1966)

Unter einigen Darstellungsmethoden der Aziridine¹⁾ sind die bis jetzt benutzbarsten Gabrielschen und Wenkerschen Methoden, wegen ihrer stark basischen und/oder saueren Reaktionsbedingungen, in manchen Fällen im Nachteil.

In dieser Kurzmitteilung beschreiben wir einen neuen allgemeinen Weg zur Gewinnung von 2-monosubstituierten Aziridinen unter milderen Bedingungen, d. h., durch die Reduktion von α -Chlornitrilen mit Lithiumaluminiumhydrid.

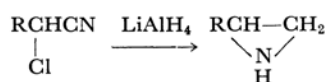
Theunis hatte bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf α -Chlornitrilen die Entstehung von 2, 2, 3-trialkylsubstituierten Aziridinen aufgefunden.^{2a)} Das deutete uns darauf hin, dass 2-monosubstituierte Aziridine bei der Umsetzung von α -Halonitrilen mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten werden könnten, wenn man die den Grignard-Reagenzien ähnlichen chemischen Verhalten des Metallhydrid beachtet.³⁾

Wenn man unter gutem Rühren bei -5 — 0°C die ätherische Lösung von α -Chlorvaleronitril mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther tropfen-

weise umgesetzt, so fängt die Reaktion exothermisch an. Dabei riecht es schon stark nach dem charakteristischen Aziridin, was offenbar die Möglichkeit ausschliesst, dass das α -Chlornitril zunächst unter Bildung von β -Chloramin reduziert und bei der anschliessenden Behandlung mit Alkali zum Ringschluss gebracht würde. Nach Stehenlassen über Nacht zersetzt man das überschüssige Hydrid mit Natronlauge. Bei der üblichen Behandlung erhält man, wie erwartet, in 82%-iger Ausbeute 2-(*n*-Propyl)aziridin vom Sdp. 114 — 118°C . Die anderen α -Chlornitrilen liefern gleicherweise die entsprechenden Aziridine in befriedigenden Ausbeuten. In jedem Fall ist es nur Aziridin, das isoliert worden ist, während bei der Einwirkung von Grignard-Reagenzien die Nebenbildung des dimerisierten Piperazins beobachtet worden ist.^{2a)} Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Untersuchungen über die besten Reaktionsbedingungen und den Mechanismus und zu weiteren Anwendungen dieses Verfahrens sind im Gange.

TABELLE 1.



R des Aziridins	Molverhältnis Hydrid/Nitril	Ausb.	Sdp.	Analysenwert N, Gef. (Ber.)%
<i>n</i> -C ₃ H ₇	1.3	82%	114—118°C	16.18 (16.45)
<i>i</i> -C ₃ H ₇	1.0	72	104—106°C	16.54 (16.45)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1.0	62	100°C/40 mmHg	11.02 (11.01)
C ₆ H ₅ CH ₂	1.0	58	117.5—118.0°C/22 mmHg ^{a)}	
C ₆ H ₅	1.0	46	97—99°C/13 mmHg ^{b)}	

a) Ber. Sdp. $78^\circ\text{C}/3$ mmHg.⁴⁾ 1-*p*-Nitrobenzoyl-Derivat: Schmp. 86 — 90°C (Ber. Schmp. 85.5 — 86.5°C).⁴⁾

b) Ber. Sdp. 88 — $90^\circ\text{C}/9$ mmHg.⁵⁾ β -Chlor- β -phenyläthylamin-Pikrat: Schmp. 147 — 148.8°C (Ber. Schmp. 147.5 — 148.5°C).⁶⁾

1) P. E. Fanta, "Heterocyclic Compounds with three- and four-membered Rings," Teil I, Interscience Publishers, New York-London-Sydney (1964), S. 524.

2) a) M. Theunis, *Bull. sci. acad. roy. Belg.* [5], **12**, 785 (1926); *Chem. Zentr.*, **1927**, I, 889; b) O. deBooseré, *Bull. Soc. chim. Belg.*, **32**, 26; *Chem. Zentr.*, **1923**, III, 1161.

3) W. G. Brown, "Organic Reactions," Bd. 6, John

Wiley and Sons, Inc., New York-London (1957), S. 469.

4) D. V. Kashelkar und P. E. Fanta, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4930 (1960).

5) S. Eguchi und Y. Ishii, *Dieses Bulletin*, **36**, 1434 (1963).

6) F. Wolfheim, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **47**, 1440 (1914).