

243. Die Konfiguration der optisch aktiven Propylendiamine, 2-Methyl-4,5-diaminopentane und α -Pyrrolidyl-methylamine

von S. Schnell und P. Karrer.

(31. X. 55.)

Während die Konfiguration vieler einfacher aliphatischer Monoamine bekannt ist (häufig auf Grund ihrer Darstellung aus optisch aktiven Aminocarbonsäuren), trifft dies für die Konfiguration aliphatischer Diamine weniger zu. Aus diesem Grunde haben wir einige solche durch Reduktion von optisch aktiven α -Aminocarbonsäureamiden mittels LiAlH_4 dargestellt, und zwar L-Propylendiamin aus L-Alaninamid, L-2-Methyl-4,5-diaminopentan aus L-Leucin und L- α -Pyrrolidyl-methylamin aus L-Prolinamid.

An den Dihydrochloriden dieser 3 Verbindungen wurden folgende optische Drehungen gemessen:

L-Propylendiamin	$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -3,6^\circ$ (in H_2O)
L-2-Methyl-4,5-diaminopentan	$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -10,9^\circ$ (in H_2O)
L- α -Pyrrolidyl-methylamin	$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -1,2^\circ$ (in H_2O)

L- und D-Propylendiamin sind zur Darstellung von Komplexsalzen viel verwendet worden, insbesondere von A. Werner und seiner Schule. Die als Dihydrochlorid linksdrehende Form dieser Verbindung besitzt, wie nun hier gezeigt wurde, die L-Konfiguration.

Experimenteller Teil.

L(-)-Propylendiamin. 2 g L-Alaninamid¹⁾ wurden mit 50 ml Tetrahydro-furan 1 Std. unter Rückflusskühlung gekocht, wobei teilweise Lösung eintrat. Hierauf liess man 50 ml einer 6-proz. Lösung von LiAlH_4 in Tetrahydro-furan zufließen und kochte die Mischung 36 Std. unter Rückflusskühlung. Man fügte sodann unter Kühlung 5,5 ml Wasser hinzu, filtrierte den gebildeten Niederschlag ab, kochte ihn dreimal mit je 50 ml Chloroform aus und verdampfte schliesslich aus den vereinigten Tetrahydro-furan- und Chloroformextrakten die Lösungsmittel. Der Rückstand wurde sorgfältig fraktioniert, wobei bei 120° das entstandene Propylendiamin überdestillierte.

Zur Reinigung haben wir die Substanz ins Hydrochlorid verwandelt und letzteres durch Lösen in wenig Wasser und Zutropfen von heissem Alkohol kristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren Smp. $237-238^\circ$ (korr.) (Literaturangabe 240°). $[\alpha]_{\text{D}} = -0,15 \cdot 2/1 \cdot 1 \cdot 0,0832 = -3,6^\circ$ (in Wasser).

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$	Ber. C 24,49	H 8,16	N 19,04%
(147,01)	Gef. „ 24,57	„ 8,27	„ 18,66%

Für das durch Spaltung des Racemates dargestellte L-Propylendiamin ist die spez. Drehung $[\alpha] = -4,0^\circ$ gefunden worden²⁾.

¹⁾ P. S. Yang & M. M. Rising, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3183 (1931).

²⁾ L. Tschugaeff & W. Sokoloff, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 3464 (1907).

L(-)-2-Methyl-4,5-diaminopentan. 3,9 g in der Trockenpistole über Phosphorpentoxyd getrocknetes L-Leucinamid¹⁾ wurden in 50 ml Tetrahydro-furan gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 2,5 g LiAlH₄ in Tetrahydro-furan vereinigt. Nach mehrstündigem Kochen hat man den Überschuss von LiAlH₄ durch Zugabe von wenig Wasser zersetzt, den gebildeten Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Tetrahydro-furan ausgekocht und die vereinigten Filtrate eingedampft. Der Rückstand wurde einer Destillation im Kugelrohr unterworfen. Unter 12 mm Druck destillierte das Diamin zwischen 70–80° Luftbadtemperatur über. Ausbeute 2,4 g. Wasserklare, stark basische Flüssigkeit. $[\alpha]_D = +0,31 \cdot 8,074 / 1 \cdot 0,8 \cdot 0,504 = +6,1^\circ (\pm 0,6^\circ)$.

C ₆ H ₁₆ N ₂	Ber. C 62,01	H 13,86	N 24,11%
(116,1)	Gef. „ 61,22	„ 13,44	„ 23,94%

Das Dihydrochlorid des L-2-Methyl-4,5-diaminopentans schmolz getrocknet bei 170° (korr.). $[\alpha]_D = -1,07 \cdot 2,320 / 1 \cdot 1 \cdot 0,227 = -10,9^\circ$ (in Wasser).

C ₆ H ₁₆ N ₂ ·2HCl	Ber. C 38,08	H 9,57	N 14,80%
(189,1)	Gef. „ 37,92	„ 9,66	„ 14,55%

Das Pikrat des L-2-Methyl-4,5-diaminopentans, in alkoholischer Lösung hergestellt und fünfmal aus absolutem Alkohol umkristallisiert, schmolz bei 221–222° (korr.).

C ₆ H ₁₆ N ₂ ·2C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	Ber. C 37,62	H 3,85	N 19,50%
(574,15)	Gef. „ 37,83	„ 4,03	„ 19,28%

L-α-Pyrrolidyl-methylamin. L-Prolinamid²⁾ stellten wir durch 6stündiges Erhitzen von L-Prolinmethylester (3,0 g) mit gesättigtem methanolischem Ammoniak (40 ml) auf 65° im Bombenrohr her. Der Smp. der kristallisierten Substanz lag bei 97° (Literaturangabe 93°). Ausbeute 84% der Theorie (1,8 g).

Zu 50 ml einer 6,5-proz. LiAlH₄-Lösung in Tetrahydro-furan gab man die Lösung von 1,8 g des Amids in 50 ml Tetrahydro-furan und kochte die Mischung 48 Std. am Rückflusskühler. Hierauf wurde sie mit 6 ml Wasser zersetzt, der ausgeschiedene Niederschlag zweimal mit je 40 ml Tetrahydro-furan ausgekocht, die vereinigten Tetrahydro-furanextrakte mit K₂CO₃ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, das L-α-Pyrrolidyl-methylamin, destillierte bei 65°/11 mm. Ausbeute ca. 55%³⁾.

Das Hydrochlorid des Diamins schmolz nach wiederholter Kristallisation aus absolutem Äthanol bei 124–125°. $[\alpha]_D = -0,18 \cdot 2 / 1 \cdot 1 \cdot 0,299 = -1,2^\circ (\pm 0,12^\circ)$ (in Wasser).

C ₅ H ₁₂ N ₂ ·2HCl	Ber. C 34,66	H 8,14	N 16,18%
(173,1)	Gef. „ 34,71	„ 8,09	„ 16,60%

Zusammenfassung.

Durch Reduktion der Amide von L-Alanin, L-Leucin und L-Prolin mit LiAlH₄ wurden L-Propylendiamin, L-2-Methyl-4,5-diaminopentan und L-α-Pyrrolidyl-methylamin dargestellt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ P. S. Yang & M. M. Rising, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3183 (1931).

²⁾ N. Putochin, Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 1987/1998 (1926).

³⁾ Optisch inaktives Pyrrolidyl-α-methylamin wurde durch Reduktion von α-Pyrrolaldehyd von Putochin dargestellt. Chem. Zbl. **1931** II, 442; Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 1987/1998 (1926).