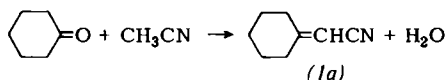


Reaktion von Acetonitril mit Cyclohexanon

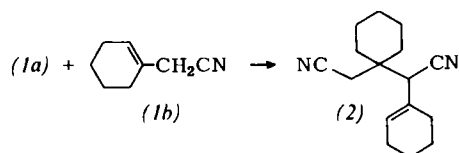
Von H. J. Arpe und I. Leupold^[*]

Acetonitril läßt sich mit Ketonen in flüssigem NH₃ und in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen Alkalimetallamid zu β -Hydroxynitrilen umsetzen^[1-3]. Wir untersuchten die katalytische Ausführung dieser Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Acetonitril mit Cyclohexanon.

Bei ca. 80°C läßt sich unter Azeotropdestillation von H₂O das Cyclohexylidenacetonitril (1a) in 70-proz. Ausbeute herstellen, wenn als Katalysator das Alkalialkoholat eines höhersiedenden Alkohols, z. B. n-Octanol, verwendet wird.



Mit Alkaliäthylat kommt die Reaktion nach 5- bis 10-proz. Umsatz zum Stillstand, da das bei der Alkoholat-Hydrolyse gebildete Äthanol abdestilliert. Die Basizität des verbleibenden Alkalihydroxids ist für die H⁺-Abstraktion vom Acetonitril unzureichend. Mit (1a) steht 1-Cyclohexenylacetonitril (1b) im Gleichgewicht^[4]. Unter den Reaktionsbedingungen reagiert es mit (1a) in 20-proz. Ausbeute zu 2-(1-Cyclohexenyl)-3,3-pentamethylenglutarsäuredinitril (2). Die für (2) angegebene Struktur stimmt mit der C-, H-, N-Analyse sowie mit den ¹H-NMR-, IR- und MS-Daten überein.



Arbeitsvorschrift für die Synthese von (1a):

Ein Gemisch aus 1.0 mol Acetonitril, 0.5 mol Cyclohexanon und 10 mmol Na-n-octylat in 100 ml Benzol wird in einem Rundkolben mit Wasserabscheider gekocht. Nach ca. 20 h wird die Wasserabscheidung so langsam, daß man die Umsetzung abbrechen kann. Es haben sich 80-85% des theoretisch möglichen Reaktionswassers abgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit verd. H₂SO₄ und anschließend mit Wasser gewaschen. Durch Rektifikation erhält man 42.2 g (70%) der Verbindung (1a), Kp=90°C/10 Torr. Durch Umkristallisieren des Destillationsrückstandes mit Methanol erhält man 12.1 g (20%) der Verbindung (2), Fp=107°C.

Eingegangen am 10. Mai 1972 [Z 664a]

[*] Dr. H. J. Arpe und Dr. I. Leupold
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

[1] C. Ivanov u. Y. Anghelova, Dokl. Bolg. Akad. Nauk 19, 739 (1966).

[2] A. Uchida, S. Saito u. S. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 2989 (1969).

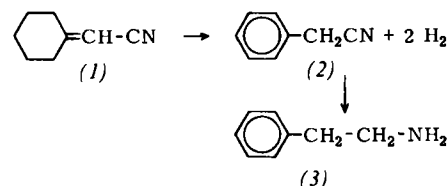
[3] T. P. Vishnyakova u. A. A. Koridze, Zh. Obshch. Khim. 39, 210 (1969).

[4] G. Descotes u. P. Laconche, Bull. Soc. Chim. France 1968, 2149.

Aromatisierung von Cyclohexylidenacetonitril

Von H. J. Arpe und I. Leupold^[*]

Cyclohexylidenacetonitril (1), das in guter Ausbeute aus Cyclohexanon und Acetonitril hergestellt werden kann^[1], läßt sich katalytisch zu Benzylcyanid (2) und dieses zu β -Phenyläthylamin (3) umsetzen.



Benzylcyanid bildet sich bevorzugt an ZnO-haltigen Katalysatoren, β -Phenyläthylamin an Co-Katalysatoren.

Man leitet (1) dampfförmig mit der 3-fachen molaren Menge Stickstoff verdünnt über einen Festbett-Katalysator, der in der ersten Stufe (450°C, Verweilzeit: 10 s) aus SiO₂ mit 1.3 Gew.-% ZnO, in der zweiten Stufe (150°C, Verweilzeit: 5 s) aus SiO₂ mit 39 Gew.-% Kobalt besteht. Beheizt man beide Stufen, so bildet sich (3) (Ausbeute: 50%); beheizt man nur die erste Stufe, so erhält man (2) in 80-proz. Ausbeute. Die Reaktionsprodukte werden bei -70°C kondensiert und anschließend destilliert. Nebenreaktion ist eine hydrogenolytische Spaltung von (1) zu Toluol.

Eingegangen am 10. Mai 1972 [Z 664b]

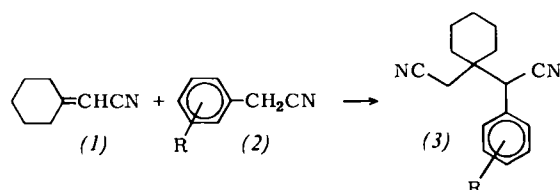
[*] Dr. H. J. Arpe und Dr. I. Leupold
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

[1] H. J. Arpe u. I. Leupold, Angew. Chem. 84, 767 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 8 (1972).

Einfache Synthese substituierter Glutarsäuredinitrile

Von I. Leupold und H. J. Arpe^[*]

Die bei der Darstellung von Cyclohexylidenacetonitril beobachtete Dimerisierung^[1] unter Bildung eines substituierten Glutarsäuredinitrils mit quartärem C-Atom ver-



(3)	R	Ausb. (%)	Fp (°C)
(a)	H	92	106
(b)	4-CH ₃	64	87
(c)	4-CH ₃ O	76	99
(d)	4-Cl	88	157
(e)	3-Br	82	88
(f)	4-Br	90	156

[*] Dr. I. Leupold und Dr. H. J. Arpe
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320