

Christo Ivanov, Peter Markov und Marin Arnaudov

Notiz über das Umsetzungsprodukt von Benzylcyanid mit Magnesium in flüssigem Ammoniak und seine Alkylierung

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für organische Chemie

(Eingegangen am 3. Juni 1966)

Vor einiger Zeit beschrieben wir¹⁾ die Umsetzung CH-acider Verbindungen mit Magnesium in flüssigem Ammoniak. Die eingehendere Untersuchung der Einwirkung von Benzylcyanid auf Magnesium ergab, daß in diesem Falle zwei Reaktionen ablaufen: Substitution von Wasserstoff in der CH₂-Gruppe durch Magnesium und reduktive Molekülsplaltung (Bildung von Toluol). Das entstandene Magnesiumbenzylcyanid (MBC) ist in absol. Äther nicht, in flüssigem Ammoniak nur wenig löslich. An der Luft ist es unbeständig; Wasser hydrolysiert es zu Benzylcyanid.

Durch Kohlendioxid in absol. Äther wird MBC, wie das Chlormagnesiumderivat des Benzylcyanids²⁾, zu Phenylcyanessigsäure carboxyliert. Mit Carbonylverbindungen verläuft

Umsetzung von Magnesiumbenzylcyanid mit Alkylhalogeniden in absolutem Äther

| Alkylhalogenide ^{a)} | Reaktionsprodukt | % Ausb. | Sdp./Torr (Schmp.) | Literatur-Sdp./Torr (Schmp.) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse N |
|---|--|---------|-------------------------------------|---|---|------------------------|
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br | α -Phenyl- <i>n</i> -valeronitril | 57 | 109–110°/5 | 120–123°/7 ³⁾ | C ₁₁ H ₁₃ N (159.2) | Ber. 8.79 Gef. 8.84 |
| (CH ₃) ₂ CHJ | α -Phenyl-isovaleronitril | 69 | 104–106°/6 | 106°/6 ⁴⁾ | C ₁₁ H ₁₃ N (159.2) | Ber. 8.79 Gef. 8.99 |
| CH ₂ =CHCH ₂ Br | α -Allyl-phenyl-acetonitril | 50 | 99°/5 | 134–136°/16 ⁵⁾ | C ₁₁ H ₁₁ N (157.2) | Ber. 8.90 Gef. 9.10 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ Cl | α,β -Diphenyl-propionitril | 54 | 140–141°/1.5 (56–57°) ^{b)} | 130–135°/0.01 ³⁾ (57°) ⁶⁾ | C ₁₅ H ₁₃ N (207.3) | Ber. 6.75 Gef. 6.80 |
| BrCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ | β -Phenyl- β -cyan-propionsäure-äthylester | 34 | 156°/7 | 176°/16 ⁷⁾ | C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ (203.2) | Ber. 6.89 Gef. 6.72 |
| CH ₃ CHBrCO ₂ C ₂ H ₅ | α -Methyl- β -phenyl- β -cyan-propionsäure-äthylester | 63 | 139–140°/5 | d) | C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ (217.2) | Ber. 6.45 Gef. 6.38 |
| α -C ₁₀ H ₇ CH ₂ Cl | α -Phenyl- β,β' -di-[α -naphthyl]-isobutyronitril | 42 | (158–160°) ^{c)} | d) | C ₃₀ H ₂₃ N (397.5) | Ber. 3.52 Gef. 3.63 |

a) Die Umsetzung mit Äthyljodid ist schon früher¹⁾ beschrieben worden.

b) Aus wäßrigem Äthanol.

c) Durch Umkristallisieren aus Äthanol des nach dem Abdestillieren der flüchtigen Substanzen gewonnenen Rückstandes. IR-Spektrum (CHCl₃): $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 2245/cm.

d) Bisher unbekannt.

1) P. Markov, C. Ivanov und M. Arnaudov, Chem. Ber. 97, 2987 (1964).

2) D. Ivanoff und I. Paounoff, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 197, 923 (1933).

3) L. H. Baldiger und J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 55, 2851 (1933).

4) C. Overberger und D. Tanner, J. Amer. chem. Soc. 77, 369 (1951).

5) G. Skinner und A. Griem, J. Amer. chem. Soc. 62, 2882 (1940).

6) H. Normant und Th. Cuvigni, Bull. Soc. chim. France 1965, 1881.

7) J. Bredt und J. Kalen, Liebigs Ann. Chem. 293, 343 (1896).

die Reaktion dagegen nicht glatt. Über die Umsetzungen mit Alkylhalogeniden gibt die Tabelle Aufschluß.

Wie ersichtlich, liefert nur α -Chlormethyl-naphthalin das entsprechende disubstituierte Benzylcyanid. Angesichts früherer Beobachtungen⁸⁾ überrascht hier die Entstehung des Derivats mit zwei raumbesprechenden Substituenten in α -Stellung.

Die bisherigen Versuchsbefunde gewähren noch keinen sicheren Einblick in die Zusammensetzung von MBC.

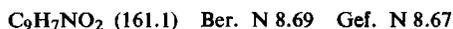
Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind unkorrigiert und auf dem Kofler-Mikroskop bestimmt.

Darstellung von MBC: Man bringt in einen mit Glasrohr und Scheidetrichter versehenen Kolben 250 ccm flüss. Ammoniak, 1.20 g (50 mg-Atom) *Mg-Pulver* und 23.40 g (200 mMol) *Benzylcyanid*. Der Zusatz von 0.2 ccm Acetessigester beschleunigt den Start der Reaktion. Das Magnesium löst sich in etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Grünfärbung des Reaktionsgemisches vollständig auf. Man fügt etwa 300 ccm absol. Äther zu, das MBC setzt sich als hellgrüner Niederschlag ab. Ammoniak wird durch Zugabe von 200 ccm absol. Äther vertrieben. Nach Entfernung des Ammoniaks digeriert man den Niederschlag 3mal mit je 150 ccm absol. Äther, filtriert die vereinten Auszüge und vertreibt den Äther. Der Rückstand besteht aus nicht umgesetztem Benzylcyanid und mitgebildetem Toluol.

Das in Äther ungelöst verbliebene MBC versetzt man mit 150 ccm Wasser. Nach Abschluß der Reaktion und Ansäuern wird mit Äther extrahiert. Bei der Aufarbeitung der Auszüge fallen 5.50 g Benzylcyanid an. (An der Luft geht das durch Filtrieren isolierte *MBC* in ein ziegelrotes Pulver über.)

Umsetzung von MBC mit Kohlendioxid: Trockenens *Kohlendioxid* wird 1 Stde. bei Raumtemp. unter Umrühren durch eine Suspension von *MBC* (gewonnen aus 2.40 g *Mg*) in 250 ccm absol. Äther geleitet und das gebildete Salz mit verd. Salzsäure zersetzt. Die vereinten äther. Auszüge werden mit Na_2CO_3 -Lösung behandelt. Nach Abdestillieren des Äthers verbleiben 6.90 g Benzylcyanid. Bei der üblichen Aufarbeitung der alkalischen Lösung erhält man 4.00 g (60%, bezogen auf umgesetztes Benzylcyanid) *Phenylcyanessigsäure*. Schmp. 90–91.5° (Äther/Petroläther, Lit.⁹⁾: 92°.



Umsetzung von MBC mit Alkylhalogeniden: Zu *MBC* (erhalten aus 1.20 g *Mg*) in 200 ccm absol. Äther tropft man 0.1 Mol mit Äther verdünntes (1:1) *Alkylhalogenid* hinzu. Durch 2stdg. Kochen wird die Reaktion zu Ende geführt. Nach Abfiltrieren des Reaktionsgemisches und Auswaschen des am Filter haftenden Salzes mit Äther werden Filtrat und Waschéther zusammen in üblicher Weise aufgearbeitet. Über die isolierten *Benzylcyanid*-Abkömmlinge informiert die Tabelle.

⁸⁾ C. R. Hauser und W. Brasen, J. Amer. chem. Soc. **78**, 494 (1956).

⁹⁾ J. Heilbron und H. M. Bunbury, Dictionary of org. Comp., Vol. III, London 1944.