

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 15. Mitteilung: *Helv.* 49, 214 (1966).
 [2] E. JUCKER & R. SÜESS, *Arch. Pharmaz.* 294/66, 210 (1961).
 [3] A. C. COPE & S. M. McELVAIN, *J. Amer. chem. Soc.* 54, 4319 (1932). – Vgl. auch: H. KUGITA & T. OINE, *Chem. pharmaceut. Bull. (Japan)* 11, 253 (1963); TH. H. GOSSH & S. DUTTA, *J. indian chem. Soc.* 31, 316 (1954); W. DIECKMANN & A. WITTMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 55, 3344 (1922).
 [4] M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, J. Wiley Sons, Inc., New York 1956.
 [5] S. M. McELVAIN & R. E. MAHON, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 901 (1949).
 [6] S. M. McELVAIN & R. E. LYLE, JR., *J. Amer. chem. Soc.* 72, 384 (1950); R. M. ANKER & A. H. COOK, *J. chem. Soc.* 1948, 806.
 [7] D. R. HOWTON, *J. org. Chemistry* 10, 277 (1945).
 [8] J. N. NAZAROV & V. A. RUDENKO, *Jzv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* 1948, 610; *Chem. Abstr.* 43, 2958 (1949).

128. Die Reaktion von Isonitrilen und Nitrilen mit Alkali- und Erdalkalimetallen

von W. Büchner¹⁾ und R. Dufaux

(16. II. 66)

Kohlenmonoxid als Substanz mit «zweiwertigem» Kohlenstoff wird von den blauen Lösungen solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak je nach der Art des Kations zu verschiedenen Produkten reduziert. So bilden sich mit Alkalimetallen Substanzgemische, welche im wesentlichen aus den jeweiligen Metallacetyleniolaten, $\text{MOC}\equiv\text{COM}$ (I) und metallorganischen Verbindungen unbekannter Struktur bestehen [1] ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Im Gegensatz dazu entsteht das Acetyleniolat-Dianion nur in untergeordnetem Masse, wenn Kohlenmonoxid mit Erdalkalimetall-Lösungen umgesetzt wird [2]. Es erschien daher von Interesse, das Verhalten anderer Substanzen mit «zweiwertigem» Kohlenstoff gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallen zu untersuchen.

Als geeignete Verbindungen wurden die Isonitrile $\text{R}-\bar{\text{N}}=\text{C}$ gewählt. Diese sind in ihrem Reaktionsverhalten dem Kohlenmonoxid nahe verwandt, wie sich beispielsweise in den sehr ähnlichen komplexchemischen Eigenschaften von Kohlenmonoxid und der Isonitrile zeigt [3]. Es war daher anzunehmen, dass auch Isonitrile mit den blauen Alkali- bzw. Erdalkalimetall-Lösungen in Ammoniak reagieren. Entsprechende Untersuchungen mit Cyclohexylisonitril und *o*-Tolylisonitril bestätigten dies.

Die Reaktionen verlaufen derart, dass ein Isonitril annähernd zwei (1,9) Elektronen verbraucht, wie titrimetrisch durch Zutropfen der Isonitrile zu den Metall-Lösungen ermittelt wurde. Als Reaktionsprodukte entstehen dabei Metallcyanide, Metallamide und die den Substituenten R der Isonitrile RNC zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe, also Cyclohexan und Toluol. Daneben lassen sich nach der Hydrolyse in geringer Ausbeute (2–5%)²⁾ N-Cyclohexyl- bzw. N-*o*-Tolyl-glycin zusammen mit Cyclohexylamin und *o*-Toluidin nachweisen.

¹⁾ Neue Anschrift: AUER-Gesellschaft GmbH, 1 Berlin 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

²⁾ Bezogen auf eingesetztes Isonitril.

Das Auftreten letzterer Produkte lässt sich nur dahingehend erklären, dass sie bei der Hydrolyse von Dianionen N,N'-disubstituierter Acetylendiamine $[\text{RNC}\equiv\text{CNR}]^{2-}$ entstanden sind. Eingehendere Bemühungen, diese Substanzen näher zu charakterisieren, misslangen.

Cyanid wurde mit Hilfe der Berliner-Blau-Reaktion nachgewiesen und argentometrisch bestimmt. Der Nachweis der Metall-Amide erfolgte durch Hydrolyse zu Ammoniak und durch Methylierung zu Methylamin. Die Kohlenwasserstoffe sowie Cyclohexylamin und *o*-Toluidin wurden gas-chromatographisch bestimmt. Die N-substituierten Glycine identifizierte man papier-chromatographisch.

Ein entsprechender Reaktionsverlauf wird auch bei der Einwirkung der Isonitrile in Tetrahydrofuranlösung auf metallisches Kalium gefunden.

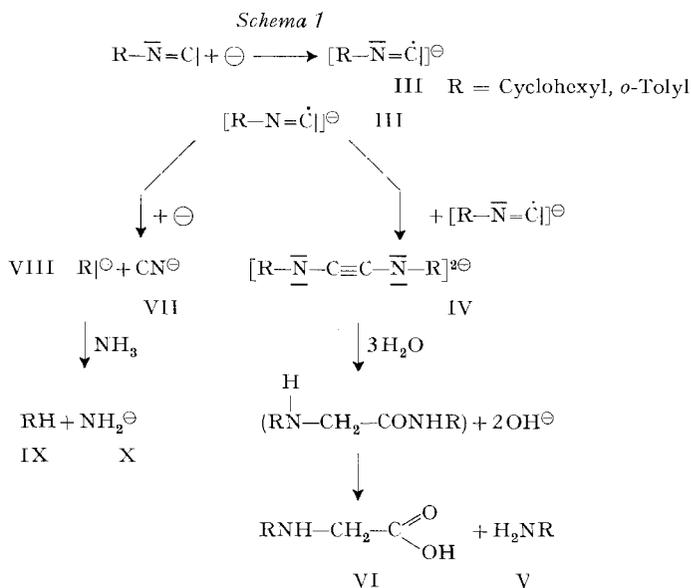
Die Cyanidausbeuten der verschiedenen Umsetzungen (Tab. 1) zeigen, dass die bei der Reduktion des Kohlenmonoxids mit Alkalimetallen vorherrschende Dimeri-

Tabelle 1
Cyanidausbeuten²⁾ der Reaktionen zwischen Isonitrilen und Alkali- bzw. Erdalkalimetallen

Isonitril RNC	Metall	K		Na	Ca	Ba
		in THF (%)	in NH ₃ (%)	in NH ₃ (%)	in NH ₃ (%)	in NH ₃ (%)
R = Cyclohexyl		97	92	90	68	48
R = <i>o</i> -Tolyl		85	70	69	75	79

sierung der primär gebildeten Radikalanionen im Falle der entsprechenden Reaktionen von Isonitrilen nur in untergeordnetem Masse auftritt. Vielmehr wird bevorzugterweise die Bindung zwischen dem Substituenten R der Isonitrile und dem Stickstoffatom reaktiv gespalten. Alkali- und Erdalkalimetalle verhalten sich dabei gleich.

Eine derartige Reaktionsweise der Isonitrile ist unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Der Reaktionsverlauf kann wie folgt schematisiert werden:



Unter Aufnahme eines Elektrons gehen die Isonitrile in die Isocyanid-Radikalanionen III über. Diese dimerisieren sich in untergeordneter Masse zu den Dianionen IV des N,N'-disubstituierten Acetylendiamines. Mit Wasser reagiert IV zu den N,N'-Glycinamiden VI, welche zu Amin V und N-substituiertem Glycin VI, den gefundenen Reaktionsprodukten, verseift werden. Die Isonitril-Radikalanionen III reagieren aber offensichtlich bevorzugt weiter mit Elektronen, wobei sich unter Spaltung der Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Substituenten R in II Cyanid-Anionen VII und die sich von den Substituenten ableitenden Anionen VIII bilden. Letztere leiten sich von sehr schwachen Säuren ab und erleiden daher im Ammoniumsystem Ammonolyse, wobei die den Anionen VIII zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe IX und Amid-Ionen X entstehen.

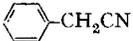
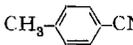
Obige Ergebnisse liessen eine gleichartige reduktive Spaltung auch bei der Einwirkung von Alkalimetalle auf die mit den Isonitrilen isomeren organischen Nitrile erwarten, nochzumal sich Isonitrile und Nitrile bei Elektronenbeschuss im Massenspektrometer gleich verhalten [4].

Eine reduktive Abspaltung von Cyanid-Ionen aus Nitrilen ist bisher nur bei der Umsetzung von Laurinsäurenitril mit Natrium in einem hochsiedenden Alkohol bei hoher Temperatur beschrieben worden [5]. Bei entsprechenden Reaktionen mit Natrium in tiefsiedenden Alkoholen [6] oder in Äthern [7] wurde dagegen keine Metallcyanidbildung beobachtet. Auch bei der Einwirkung von Nitrilen auf Lösungen von Lithium in Äthylamin [8] oder von Natrium in flüssigem Ammoniak [9] wurde keine Spaltung in Cyanid-Ionen nachgewiesen.

Unsere Untersuchungen ergaben, dass alle Nitrile rasch die blauen Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak entfärben, wobei Benzylcyanid und Phtalodinitril mit zwei Natrium/Nitril, die restlichen Nitrile dagegen mit einem Natrium reagieren. Erwartungsgemäss wird bei den meisten Reaktionen Natriumcyanid gefunden (Tab. 2).

Tabelle 2

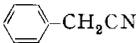
Natriumcyanidausbeuten bei der Reaktion von Nitrilen und Natrium in flüssigem Ammoniak

Nitril	NaCN $\left[\frac{\text{Mol NaCN}}{\text{Mol Nitril}} \right]$	Nitril	NaCN $\left[\frac{\text{Mol NaCN}}{\text{Mol Nitril}} \right]$	Nitril	NaCN $\left[\frac{\text{Mol NaCN}}{\text{Mol Nitril}} \right]$
CH ₃ CN	0,0278		0,955		0,683
CH ₃ CH ₂ CN	0,0524		0		
CH ₂ =CH-CN	0,191		0		

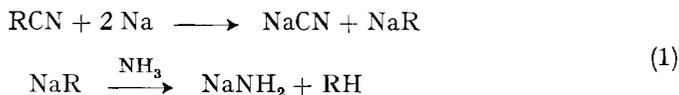
Die Bildung von Natriumcyanid und dessen Ausbeute hängt von den Substituenten R der Nitrile RCN ab. Aromatische Mononitrile werden überhaupt nicht gespalten, reine aliphatische Nitrile nur in geringem Masse. Benzylcyanid und aromatische Dinitrile, wie Phtalodinitril, werden praktisch quantitativ gespalten. Unklar ist, ob Acrylnitril als Vertreter der ungesättigten Nitrile vor der durch Natrium in Ammoniak eingeleiteten Polymerisation [10] oder als Polymeres gespalten wird.

Neben Natriumcyanid entsteht bei den beschriebenen Umsetzungen Natriumamid sowie die den Substituenten R der Nitrile zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe bzw. Derivate davon (Tab. 3).

Tabelle 3. Kohlenwasserstoffe bzw. -derivate aus der Reaktion zwischen Nitrilen und Natrium in flüssigem Ammoniak

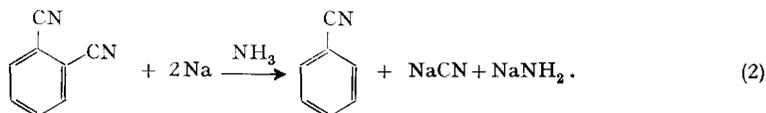
Nitril	Kohlenwasserstoff	Nitril	Kohlenwasserstoff bzw. -derivate
CH ₃ CN	Methan		Toluol und Benzol im Verhältnis 4:1
CH ₃ CH ₂ CN	Äthan kein Methan		kein Acetonitril kein Methan
CH ₂ =CHCN	kein Äthylen		Benzonitril Benzol Cyclohexan

Die Ausbeuten an Methan (aus Acetonitril) und Äthan (aus Propionitril) stimmen mit den jeweiligen Natriumcyanidausbeuten überein. Damit ist gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe aus den nach Gl. 1 primär entstehenden Carbanionen durch deren Protolyse gebildet werden.



Die Ergebnisse der Tab. 2 und 3 stehen in Einklang mit polarographischen bzw. Elektronenspin-Resonanz-Untersuchungen an Nitrilen. So werden aromatische Mononitrile elektrolytisch unter Aufnahme nur eines Elektrons in Nitril-Radikalanionen übergeführt, welche gegenüber weiterer Reduktion stabil sind [11]. Im Ammoniaksystem werden die entsprechenden primären Amine als Endprodukte gebildet [9].

Im Gegensatz zu Mononitril-Radikalanionen neigen die elektrolytisch erzeugten Nitril-Radikalanionen von aromatischen Dinitrilen, wie Phthalodinitril oder Terephthalodinitril, dazu, weitere Elektronen aufzunehmen, wobei Benzonitril entsteht und die Bildung von Cyanid-Ionen angenommen wurde [11]. Unsere Ergebnisse mit Phthalodinitril bestätigen diese Annahme; das Auffinden von Benzol und Cyclohexan zeigt aber, dass die Reaktion nicht ausschliesslich nach Gleichung 2 verläuft:



Auch der Spaltung von Benzylcyanid scheint ein komplexer Reaktionsmechanismus zu Grunde zu liegen. Die Bildung von Benzol neben Toluol deutet an, dass der aromatische Ring abgespalten wird, ohne dass jedoch gleichzeitig Acetonitril, Methan oder Biphenyl gebildet wird.

Experimenteller Teil

Ammoniak trocknete man durch Vorkondensation auf Natrium.

Ausgangsmaterialien: Natrium und Kalium wurden durch Vakuumdestillation gereinigt, Ca³⁾ und Ba⁴⁾ wurden ohne Destillation zur Reaktion gebracht. Cyclohexylisonitril⁵⁾ wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. *o*-Tolylisonitril stellte man nach UGI *et al.* [12] dar. Die zur Umsetzung gebrachten Nitrile wurden getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Im folgenden werden die Reaktionen mit Natrium beschrieben, diejenigen mit Kalium, Calcium und Barium erfolgen in analoger Weise.

Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Natrium. – In einem 500-ml-Dreihalskolben, welcher einen mit Quecksilber abgedichteten Rührer, ein Gaseinleitungsrohr sowie einen CLAUSEN-Aufsatz mit Abgang zu einem Überdruckventil und einer 10-ml-Bürette trug, wurden auf 0,877 g (0,0381 g-Atom) Natrium ungefähr 300 ml Ammoniak kondensiert. Unter lebhaftem Rühren tropfte man bei –40° langsam Cyclohexylisonitril bis zur Entfärbung der blauen Natriumlösung zu. Der Cyclohexylisonitril-Verbrauch betrug 1,76 ml (= 0,0181 Mol). Anschliessend liess man das Ammoniak abdestillieren. Der Rückstand wurde mit Äther gewaschen, um Spuren überschüssigen Cyclohexylisonitrils und Cyclohexans zu lösen. Im Ätherextrakt wurde gas-chromatographisch (Gerät der Fa. PERKIN-ELMER, Nr. 216, K-Säule, gefüllt mit Polyäthylenglykol, 60,5, 1,5 atm He-Druck) Cyclohexan nachgewiesen. Auf eine quantitative Bestimmung wurde wegen der grossen Verluste während des Abdestillierens von Ammoniak und wegen anderer Fehlerquellen verzichtet.

Nach Suspendieren des Reaktionsrückstandes in Petroläther wurde die Suspension mit Wasser versetzt. In der abgetrennten wässrigen Phase wurde Natriumcyanid argentometrisch nach VOLHARD bestimmt.

Analyse des Silberniederschlags⁶⁾:

AgCN (133,90) Ber. C 8,97 N 10,45 Ag 80,57% Gef. C 8,89 N 10,60 Ag 81,00%

Mehrmaliges Ausäthern der alkalischen wässrigen Lösung des festen Reaktionsproduktes, Abtrennen der Ätherphase und Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels 0,2 g schmierigen Rückstand. Dieser wurde ohne weitere Reinigung in 20 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach einer Stunde wurde die Lösung mit 20 ml Wasser verdünnt und für zwei Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt, worauf zur Trockne eingeengt wurde. Nach Lösen des Rückstandes in Äthanol versetzte man die Lösung mit Äther, wobei Cyclohexylammoniumchlorid ausfällt.

Das nach Lösen des Niederschlags in 10-proz. Natronlauge und Ausäthern dieser Lösung erhaltene Cyclohexylamin wurde papierchromatographisch nach REED [13] mit 1-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:1) als Laufgemisch (Rf Cyclohexylamin 0,69) sowie gas-chromatographisch mit der K-Säule (gefüllt mit Polyäthylenglykol) bei 130° nachgewiesen. Das Filtrat des Cyclohexylammoniumchlorids wurde eingeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, zur Entfernung der Chlorid-Ionen mit frischgefälltem Bleihydroxid versetzt, kurz erhitzt und heiss filtriert. Nach Fällen des überschüssigen Bleihydroxids mit Schwefelwasserstoff und Abfiltrieren des Niederschlags engte man zur Trockne ein. Das zurückbleibende Produkt (1,28 g, entspr. 4,5% des eingesetzten Cyclohexylisonitrils) erwies sich papierchromatographisch (Laufgemisch wie oben) mit reinem N-Cyclohexylglycin, welches nach ZELINSKY & ARZYBACHEFF [14] dargestellt wurde, identisch (Rf = 0,29). Nach Umkristallisieren aus Äthanol schmolz das Produkt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 226–227° unter Zersetzung, Misch-Smp. mit reinem N-Cyclohexylglycin ohne Depression.

Umsetzung von o-Tolylisonitril mit Natrium. In der gleichen Apparatur wie oben gelangten 0,8495 g Natrium (0,0369g-Atom) zur Umsetzung. Diese benötigten 2,097 g (0,0179 Mol) *o*-Tolylisonitril. Nach Abdestillieren des Ammoniaks wurde der Reaktionsrückstand mit Äther mehrmals extrahiert und Toluol gas-chromatographisch mit der K-Säule bei 93° nachgewiesen.

Aufarbeiten des Reaktionsproduktes wie oben gab wenig einer Substanz, welche in 1-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:1) einen Rf-Wert von 0,76 besitzt. Dieser stimmt mit demjenigen von N-*o*-

³⁾ Calcium 99,9% «FLUKA».

⁴⁾ Barium 99,5% «FLUKA».

⁵⁾ FLUKA «*purum*».

⁶⁾ Die Mikroanalyse wurde von Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Université de Genève, ausgeführt.

Tolyglycin, welches aus Chloressigsäure und *o*-Toluidin dargestellt wurde [15], überein. Das als Hydrochlorid ausgefällte *o*-Toluidin wurde gas-chromatographisch nach Überführen in *o*-Toluidin nachgewiesen.

Umsetzung von Nitrilen mit Natrium in flüssigem Ammoniak. In der oben beschriebenen Apparatur tropfte man unter Rühren die Nitrile zu einer Natrium-Lösung bekannten Gehaltes in flüssigem Ammoniak, bis Entfärbung der Lösung eintrat. Anschliessend liess man das Ammoniak abdestillieren und extrahierte das Reaktionsprodukt mit Äther. Im Ätherextrakt wurden überschüssiges Nitril sowie die entstandenen Kohlenwasserstoffe gas-chromatographisch durch Vergleich mit Lösungen der reinen Substanz mit bekannter Konzentration bestimmt. Ergebnisse:

1,4673 g (0,0637 g -Atom)	Natrium verbrauchen	2,56 g (0,0623 Mol)	Acetonitril
2,1550 g (0,0937 g -Atom)	Natrium verbrauchen	5,05 g (0,0916 Mol)	Propionitril
1,1243 g (0,0488 g -Atom)	Natrium verbrauchen	3,0 g (0,0256 Mol)	Benzylcyanid
0,9511 g (0,0413 g -Atom)	Natrium verbrauchen	4,26 g (0,0413 Mol)	Benzonitril
1,8731 g (0,0814 g -Atom)	Natrium verbrauchen	9,5 g (0,0811 Mol)	<i>p</i> -Tolunitril
1,6879 g (0,0733 g -Atom)	Natrium verbrauchen	4,8 g (0,0374 Mol)	Phtalodinitril
1,9486 g (0,0884 g -Atom)	Natrium verbrauchen	4,5 g (0,0848 Mol)	Acrylnitril

Gas-chromatographische Bestimmungen mit Gerät der Fa. PERKIN-ELMER Nr. 216. Heliumdruck 1,5 atm. – Methan: Molekularsieb, 25°; Äthan: Silicagel, 25°; Toluol: Polyäthylenglykol, 90°; Benzol: Polyäthylenglykol, 90°; Benzonitril: Polyäthylenglykol, 220°.

Der extrahierte, feste Reaktionsrückstand wurde durch Evakuieren von den letzten Spuren Ammoniak befreit, in Äther suspendiert und mit Wasser versetzt. Das freigesetzte Ammoniak deutet auf die Anwesenheit von Natriumamid. In den wässrigen Lösungen wurde Natriumcyanid nach VOLHARD bestimmt.

SUMMARY

Isocyanides RNC and the isomeric nitriles, RCN, reacting with alkali or alkaline earth metals in liquid ammonia undergo reductive fission to metal cyanides and carbanions R⁻. The latter are ammonolized to the corresponding hydrocarbons.

To a small extent isocyanides also form the salts of the N,N'-disubstituted acetylene-diamines. The extent to which nitriles are split to give cyanide ions depends on the nature of the substituent R. Aromatic mononitriles are not cleaved, aliphatic nitriles only partly so, benzylicyanide and aromatic dinitriles completely.

Cyanamid European Research Institute, Cologne/Genf

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. BÜCHNER, *Helv.* 46, 2111 (1963).
- [2] W. BÜCHNER, *Helv.* im Druck.
- [3] L. MALATESTA, *Progr. Inorg. Chemistry* 7, 283 (1959).
- [4] R. G. GILLIS & J. L. OCCOLOWITZ, *J. org. Chemistry* 28, 2924 (1963).
- [5] V. L. HANSLEY, *Ind. Eng. Chemistry* 43, 1759 (1951).
- [6] C. M. SUTTER & E. W. MOFFET, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 487 (1934); M. OKTAWIEC, *Proc. Inst. Hutniczych* 10, 277 (1958); *Chem. Abstr.* 53, 14920d (1959).
- [7] G. A. REYNOLDS, W. J. HUMTHLETT, F. W. SWAMER & C. R. HAUSER, *J. org. Chemistry* 16, 165 (1951).
- [8] R. A. BENKESER, C. ARNOLD, R. F. LAMBERT & O. H. THOMAS, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 6042 (1955).
- [9] M. TOMITA & T. SATO, *Yakugaku Zasshi* 77, 1024 (1957).
- [10] R. G. BEAMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 3115 (1948).
- [11] P. H. RIEGER, J. BERNEL, W. H. REINMUTH & G. K. FRAENKEL, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 683 (1963).
- [12] I. UGI & R. MEYR, *Chem. Ber.* 93, 239 (1960).
- [13] L. J. REED, *J. biol. Chemistry* 183, 451 (1950).
- [14] N. ZELINSKY & B. ARZIBACHEFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40, 3054 (1907).
- [15] A. EHRLICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 204 (1883).