

Über die Bildung von Alkalicyanaten bei der Oxydation von Alkalicyaniden mit Peroxiden

Von

E. Nachbaur

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 2. August 1969)

Die Oxydation von Natrium- und Kaliumcyanid zu den entsprechenden Alkalicyanaten mit aktiviertem Wasserstoffperoxid, Cumolhydroperoxid und 2-Propyliden-hydroxyhydroperoxid in redox-inerten Lösungsmitteln wird untersucht. Der Mechanismus dieser Oxydationsreaktionen wird diskutiert. Die Reaktion von Alkalicyaniden mit aktiviertem H_2O_2 , d. h. in Gegenwart von Acetonitril in niederen aliphatischen Alkoholen als Lösungsmittel, liefert die entsprechenden Cyanate in hoher Reinheit in über 90% Ausbeute und stellt somit eine einfach durchzuführende Laborsynthese für Alkalicyanate dar.

Formation of Alkali Cyanates by Oxidation of Alkali Cyanides with Peroxides

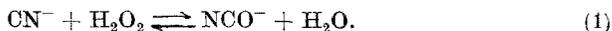
The formation of sodium and potassium cyanate by reaction of activated hydrogen peroxide, cumene hydroperoxide and 2-propylidene hydroxyhydroperoxide on sodium and potassium cyanide in redox-inert solvents has been investigated. The mechanism of these oxidation reactions is discussed. In the reaction of an alcoholic solution of sodium or potassium cyanide with activated H_2O_2 , i.e. in the presence of acetonitrile, high yields of pure crystalline alkali cyanates are obtained. This procedure is therefore a very convenient method in synthesizing pure alkali metal cyanates.

Einleitung

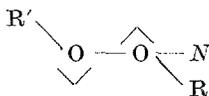
Bei Durchsicht der Literatur bezüglich Synthesemöglichkeiten von Alkalicyanaten muß man feststellen, daß die meisten Darstellungsver-

fahren¹ mehr oder weniger umständlich sind und größtenteils unreine Produkte liefern. Wir stellten uns daher die Aufgabe, nach einfacheren Darstellungsmöglichkeiten zu suchen, und wählten für unsere Cyanatsynthesen die entsprechenden Alkalicyanide NaCN und KCN als Ausgangssubstanzen. Als Oxydationsmittel wurden aktiviertes Wasserstoffperoxid, Cumolhydroperoxid und 2-Propyliden-hydroxy-hydroperoxid eingesetzt.

Das Redoxpotential des Redoxpaares CN^-/NCO^- zeigt in wäßriger Lösung bei pH 14 den Wert $E^\circ = +0,96 \text{ V}$, d. h., das Cyanidion ist in alkalischer Lösung ein etwa gleich gutes Reduktionsmittel wie das Sn^{2+} oder das Sulfit-Ion. Im Hinblick auf diesen Wert von $+0,96 \text{ V}$ bietet sich das Wasserstoffperoxid als ein im Labor leicht handzuhabendes Oxydationsmittel an. Die Oxydationswirkung des Wasserstoffperoxids in wäßriger Lösung sinkt mit steigendem pH, so daß Systeme, die bei pH = 0 Redoxpotentiale $E^\circ > -0,66 \text{ V}$, bzw. bei pH 14 $E^\circ > +0,08 \text{ V}$ aufweisen, nicht reduziert werden, d. h. daß sämtliche Systeme, deren Potentiale oberhalb der Linie $-0,66 \dots +0,08 \text{ V}$ liegen, einwandfrei von Wasserstoffperoxid oxydiert werden, was auch für das Cyanid-Ion gelten sollte:



Schon 1907 konnte *Masson*² feststellen, daß die Oxydation von Kaliumcyanid mit Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung keineswegs so glatt, d. h. entsprechend Gl. (1), vor sich geht. Die nicht allzu schnell verlaufende Reaktion liefert maximal nur etwa 40–45% Cyanat neben viel Carbonat und auch Formiat. Außerdem wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch überschüssiges Alkali sehr stark gebremst. Dieses Reaktionsverhalten läßt sich folgendermaßen deuten: Unter der Annahme, daß auch diese Reaktion so wie die meisten Oxydationsreaktionen mit Peroxiden nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus abläuft, kommt es nach *Edwards*³ zur Ausbildung aktiver Zwischenverbindungen der folgenden Art,



wobei der nukleophile Reaktant *N* (in unserem Falle das Cyanidion) in Richtung der Molekülachse angreift. Die im folgenden Reaktionsschritt

¹ *Gmelins* Hb. Anorgan. Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21, Natrium, Erg.-Bd. Liefg. 4, S. 1382 und Syst. Nr. 22, Kalium, S. 890.

² *O. Masson*, J. Chem. Soc. **91**, 1449 (1907).

³ *J. O. Edwards*, Peroxide Reaction Mechanismus, Interscience, 1962, S. 68 ff.

eintretende Aufspaltung der Sauerstoff—Sauerstoff-Bindung erfolgt dabei um so rascher und leichter, je geringer die Basizität des abgespaltenen Restes R'—O ist. Im System Cyanid—Wasserstoffperoxid fungiert somit folgerichtig das stark basische Hydroxylion als Rest R'—O, d. h. der Fall liegt äußerst ungünstig bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Oxydationsreaktion ist stark vermindert und Nebenreaktionen wird Vorschub geleistet. Daher werden Reaktionen von Peroxoverbindungen mit dem Cyanidion nur dann eindeutig und rasch unter Bildung von Cyanat verlaufen, wenn diese Peroxoverbindungen dabei in der Lage sind, einen Rest R'—O möglichst geringer Basizität zu bilden.

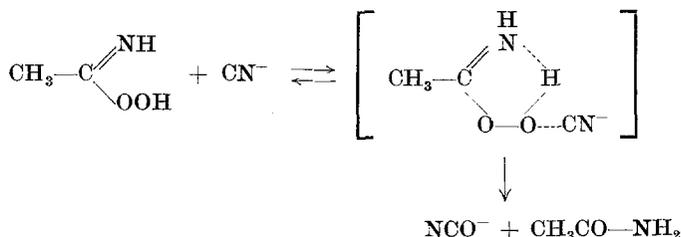
Ergebnisse und Diskussion

1. Die Reaktion mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Acetonitril

Aus den angeführten Gründen führten wir daher die Oxydation der Alkalicyanide mit aktiviertem Wasserstoffperoxid, d. h. in Gegenwart von äquivalenten Mengen Acetonitril, durch und erhielten bei Raumtemperatur in glatter Reaktion und hoher Ausbeute die entsprechenden Alkalicyanate. Nach *Paine* und Mitarb.⁴ reagiert das Wasserstoffperoxid im neutralen oder alkalischen Medium mit Acetonitril unter Bildung der Iminoperessigsäure,



welche in einem nächsten Reaktionsschritt, wahrscheinlich nach einem S_N2-Mechanismus, mit dem Cyanidion unter Bildung des Cyanations zu Acetamid abreagiert.



Als Erklärung für den raschen und einheitlichen Reaktionsverlauf muß in diesem Falle sowohl die geringe Basizität des abgespaltenen Restes R'—O (Acetamid), wie auch die Ausbildung eines cyclischen Übergangskomplexes, in dem Protontransfer und S_N2-Reaktion nebeneinander bei

⁴ *G. B. Payne, Ph. H. Deming und P. H. Williams, J. Org. Chem. 26, 651 (1961).*

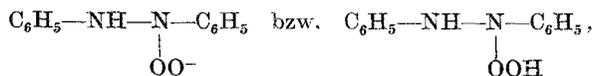
gleichzeitig minimaler Ladungstrennung ablaufen können, angenommen werden.

Die Verwendung von einfachen aliphatischen Alkoholen als Reaktionsmedium, an Stelle von Wasser, verringert die hydrolytische Bildung von Carbonat und erleichtert zudem die Gewinnung der Cyanate in fester Form. So scheidet sich das gegenüber Kaliumcyanat in Methanol viel schwerer lösliche Natriumcyanat schon während der Reaktion in hoher Ausbeute rein ($\geq 95\text{proz.}$) als kristalline Phase ab.

An Stelle einer direkten Verwendung von Wasserstoffperoxid haben wir auch autoxydable Substanzen, wie etwa Hydrazobenzol (auch Anthrahydrochinone sind verwendbar) eingesetzt, die dann beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff in die Reaktionsmischung das notwendige Wasserstoffperoxid liefern. Das gesamte Reaktionsgeschehen wird dadurch komplizierter, denn der eigentlichen Cyanidoxydation ist jetzt ein Autoxydationsprozeß unter Bildung von Wasserstoffperoxid und Azobenzol vorgelagert, trotzdem betragen aber die Ausbeuten an Natriumcyanat immer noch mehr als 80% . Die Autoxydation von Hydrazobenzol in basischen Lösungen entsprechend der folgenden Gleichung



verläuft nach neueren Untersuchungen^{5, 6} über eine Peroxoverbindung folgenden Typs als Zwischenverbindung



wobei nach *Zubyk*⁵ der Zerfall dieser aktiven Zwischenverbindung zu Azobenzol und Wasserstoffperoxid nur langsam, nach *Kaupf* und Mitarb.⁶ aber sehr rasch erfolgen sollte.

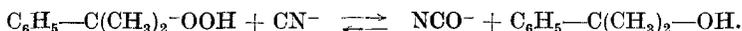
Bei unseren Versuchen mit Hydrazobenzol stellten wir lediglich in Gegenwart von Acetonitril eine einheitliche Oxydation von Cyanid zu Cyanat fest, bei Abwesenheit von Acetonitril war die Reaktion stark verlangsamt und verlief ganz ähnlich den *Massonschen* Versuchen, d. h., unter Bildung von wenig Cyanat neben vielen Hydrolyseprodukten. Dieser Befund zwingt zur Annahme, daß eine Reaktion nur mit dem abgespaltenen Wasserstoffperoxid stattfindet, nicht aber mit der oben angeführten Peroxo-Zwischenverbindung, und spricht so für die *Kaupfsche* Annahme eines raschen Zerfalls dieser Zwischenverbindung zu Azobenzol und Wasserstoffperoxid.

⁵ *W. J. Zubyk*, Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Publ. Nr. 24 966; Dissert. Abstr. **18**, 1268 (1958).

⁶ *G. Kaupf* und *G. A. Russell*, Chem. Ber. **101**, 1729 (1968).

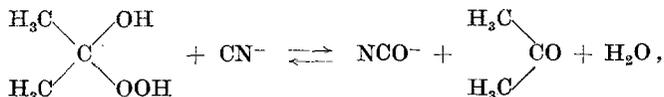
2. Die Reaktion mit Cumolhydroperoxid und 2-Propyliden-hydroxy-hydroperoxid

Natrium- und Kaliumcyanid reagieren mit Cumolhydroperoxid in siedendem Methanol zu den entsprechenden Cyanaten und Dimethylphenylcarbinol entsprechend folgender Gleichung:



Bei Raumtemperatur konnte keine Reaktion festgestellt werden, aber auch bei über 50° C verläuft die Oxydation immer noch sehr langsam, wobei nach mehrstündiger Reaktionsdauer Ausbeuten zwischen 60% und 80% erhalten wurden. Diese Beobachtungen stehen wieder im Einklang mit den oben angestellten theoretischen Betrachtungen, wonach für das Cumolhydroperoxid wegen der geringen Acidität des Dimethylphenylcarbinols ($\text{p}K_a > 16$), bzw. der hohen Basizität des entsprechenden Alkoholations $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^- = \text{R}'\text{—O}$ eine erschwerte Spaltung der Sauerstoff—Sauerstoff-Bindung im Übergangskomplex zu erwarten ist und damit eine Verlangsamung der Reaktion.

Bei Versuchen, Alkalicyanide mit dem bei der mit Benzophenon photosensibilisierten Autoxydation von Isopropylalkohol⁷ entstehenden 2-Propyliden-hydroxy-hydroperoxid zu Cyanaten zu oxydieren, entsprechend der Gleichung



erhielten wir lediglich stark carbonathältige Produkte in mäßiger Ausbeute, ein Befund, der sich auf Grund der sehr geringen Basizität von Aceton mit den oben erwähnten Betrachtungen zum allgemeinen Reaktionsgeschehen nur schlecht vereinbaren läßt.

Den Farbenfabriken Bayer, insbesondere Herrn Prof. Dr. *H. Holt-schmidt*, bin ich für die Förderung dieser Arbeit dankbar.

Experimenteller Teil

a) Allgemeines: Verwendete Reagentien: NaCN 95%, KCN p. a. (E. Merck, Darmstadt), Wasserstoffperoxid-Lösung 35%, p. a. (Loba-Chemie, Wien), Cumolhydroperoxid 70% in Cumol, pract. (Fluka, Buchs). Die alkohol. Lösungsmittel wurden über CaO, das Acetonitril über Phosphorpentoxid destilliert.

Bestimmung des Cyanat-Gehaltes⁸: Probenmengen von 100—150 mg wurden 1 Stde. mit 150 ml Wasser und 20 ml 4*n*-H₂SO₄ gekocht und an-

⁷ G. O. Schenck und H. D. Becker, *Angew. Chem.* **70**, 504 (1958).

⁸ C. Harzdorf, *Z. Anal. Chem.* **237**, 161 (1968).

schließlich eine gewöhnliche Ammoniakdestillation in vorgelegte 0,1*n*-HCl durchgeführt.

b) Die Reaktion von NaCN mit aktiviertem H₂O₂: Zu einer Lösung von 2,5 g NaCN und 0,1 g NaOH in 50 ml CH₃OH und 10 ml CH₃CN wird bei 20° C unter Rühren eine Mischung von 10 ml 35proz. H₂O₂ und 10 ml C₂H₅OH langsam zugetropft. Um ein Steigen der Temp. über 40° C zu vermeiden, muß gekühlt werden. Nach beendeter Zugabe des H₂O₂ wird ½ Stde. weitergerührt, hernach das ausgefallene, grobkristalline NaNCO abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet; Ausb. 2,88 g (90%, bez. auf eingesetztes NaCN). Gehalt an NaNCO: 95—98%.

c) Die Reaktion von KCN mit aktiviertem H₂O₂: Zu einer Lösung von 2 g KCN und 0,1 g KOH in 50 ml CH₃OH und 5 ml CH₃CN wird bei 20° C unter Rühren eine Mischung von 6 ml 35proz. H₂O₂ und 10 ml C₂H₅OH langsam zugetropft. Um ein Ansteigen der Reaktionstemperatur über 40° C zu vermeiden, muß die Mischung gekühlt werden. Nach beendeter Zugabe des H₂O₂ wird noch ½ Stde. weitergerührt, hernach das Lösungsmittel im Vak. bei Temp. unter 30° C abgezogen, der lösungsmittelfeuchte Rückstand mit 50 ml C₂H₅OH versetzt und einige Zeit bei 0° C stehengelassen. Diese Art der Aufarbeitung muß durchgeführt werden, da KNCO in Methanol beträchtlich löslicher ist als NaNCO. Das kristallin abgeschiedene KNCO wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausb.: 2,16 g (87%), Gehalt an KNCO: 95—98%.

d) Die Reaktion von NaCN mit Hydrazobenzol und Sauerstoff in Gegenwart von Acetonitril: In eine Lösung von 1 g NaCN, 0,5 g NaOH und 4 g Hydrazobenzol in einer Mischung von 50 ml CH₃OH und 10 ml CH₃CN wird für die Dauer von 3 Stdn. O₂ eingeleitet und dabei auf max. 40° C Innentemp. gekühlt. Das ausgeschiedene NaNCO wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausb. 1,1 g (83%), Gehalt an NaNCO: 95—98%.

e) Die Reaktion von NaCN mit Hydrazobenzol und Sauerstoff in Abwesenheit von Acetonitril wurde genauso durchgeführt, wie unter d) angegeben. Die Ausbeute an NaNCO nach 6stdg. Reaktion betrug 0,3 g (22,3%). Gehalt an NaNCO: 54,6%.

f) Die Reaktion von Natrium- bzw. Kaliumcyanid mit Cumolhydroperoxid: Die Lösung von 2 g NaCN (bzw. KCN) und 0,1 g NaOH (bzw. KOH) in 50 ml CH₃OH wird mit 12 ml Cumolhydroperoxid-Lösung versetzt und 4—5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter b) bzw. c). Die Identifizierung des entstandenen Dimethylphenylcarbinols erfolgte IR-spektroskopisch.

Ausbeuten an NaNCO: 1,62—2,19 g (64—86%), Gehalt an NaNCO: 80—90%.

Ausbeute an KNCO: 1,16—1,51 g (45—60%), Gehalt an KNCO: 65—75%.

g) Die Reaktion von NaCN mit 2-Propyliden-hydroxy-hydroperoxid: In eine Lösung von 2 g NaCN, 0,1 g NaOH und 0,4 g Benzophenon in 50 ml CH₂OH und 50 ml Isopropylalkohol wird unter Kühlung bei 15—20° C während einer Dauer von 6 Stdn. O₂ eingeleitet und mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau TQ 81) bestrahlt, wobei sowohl das Reaktionsgefäß aus Pyrexglas als auch die UV-Lampe sich in einem mit Wasser gefülltem Dewar-Gefäß befinden. Das ausgeschiedene NaNCO wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausb. 1,44 g (56%), Gehalt an NaNCO: 59%.