

EINE NEUE ISONITRILREAKTION

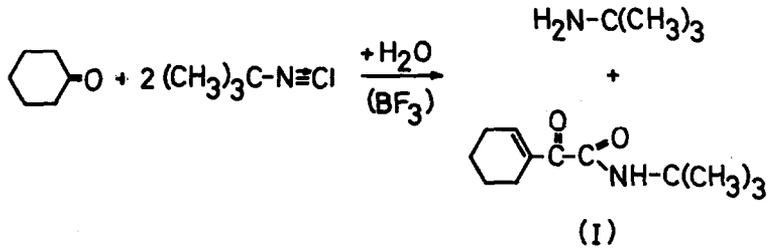
Eugen Müller und Bernd W. Zeeh

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 8 September 1965)

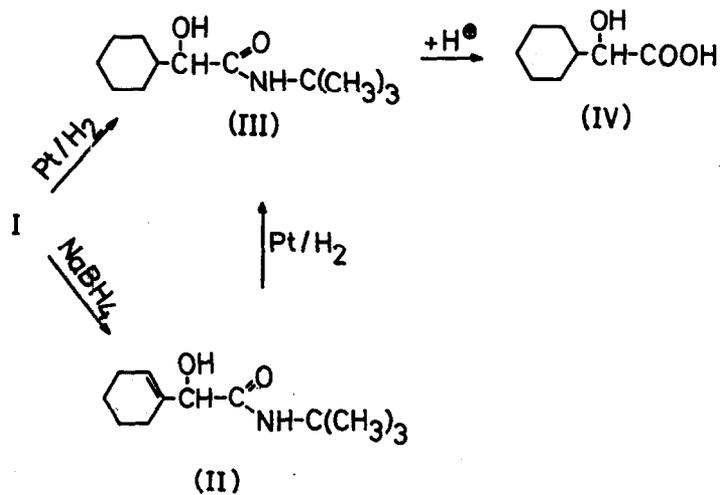
Bei der Einwirkung von Lewissäuren wie Bortrifluorid (1) oder Aluminiumchlorid auf Isonitrile beobachtet man eine schnelle Polymerisation der letzteren unter Dunkelfärbung. In Anwesenheit eines Ketons dagegen läßt sich ein farbloses, definiertes Reaktionsprodukt isolieren.

Aus Cyclohexanon und tert.-Butyl-isonitril erhält man z. B. in Anwesenheit von Bortrifluorid-Ätherat und nachfolgender Hydrolyse ein Carbonsäure-tert.-butylamid (I) in 40-proz. Ausbeute. Dieses ist nicht identisch mit dem durch Passerini-Reaktion aus Cyclohexanon, tert.-Butyl-isonitril und Mineralsäuren entstehenden 1-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-tert.-butylamid (2) (Fp. 113-114⁰), sondern enthält nach Analyse und Massenspektrum ein Kohlenstoffatom mehr sowie zwei Wasserstoffatome weniger als das Passerini-Produkt. Das IR-Spektrum von I zeigt neben den beiden Carbonamid-Banden (1640 und 1546 cm⁻¹) eine Ketogruppe bei 1669 cm⁻¹, die ihrer Lage nach in Konjugation zu einer olefinischen Doppelbindung stehen muß, wofür auch das UV-Spektrum spricht ($\lambda_{\max} = 241 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.0$ in CH₃OH). Das Kernresonanzspektrum sowie die oben angeführten analytischen Befunde stehen ebenfalls mit der im Nachstehenden angegebenen Struktur I im Einklang. Aus diesen Tatsachen schließen wir auf folgende Reaktion:



Es bildet sich das Cyclohexenyl-(1)-glyoxylsäure-tert.-butylamid (I, Fp. 81-82°) neben tert.-Butylamin, das sich leicht nachweisen läßt.

Aus I entsteht bei der katalytischen Hydrierung mit Pt/H₂ Cyclohexenyl-glykolsäure-tert.-butylamid (III, Fp. 121-122°), dessen saure Verseifung die bekannte Cyclohexenyl-glykolsäure (3) (IV) liefert.



Bei der Behandlung von I mit Natriumborhydrid wird nur die Keto-
gruppe reduziert. Das gebildete Cyclohexenyl-(1)-glykolsäure-tert.-
butylamid (II, Fp. 88-89°) kann wiederum katalytisch zu III hydriert
werden. Damit ist auch auf chemischem Wege der Strukturbeweis
für I geliefert.

Die neue Reaktion läßt sich auf weitere cyclische Ketone anwenden.
Aus Cycloheptanon und Cyclooctanon wurden analog Cycloheptenyl-(1)-
bzw. Cyclooctenyl-(1)-glyoxylsäure-tert.-butylamid (Fp. 85-86° bzw.
73-74°) erhalten.

Alle genannten Carbonsäure-amide zeigen befriedigende Analysenwerte
und sind dünn-schicht-chromatographisch rein.

Aliphatische Ketone vom Typ des Acetons, aromatische Ketone wie
Benzophenon reagieren ebenfalls zu Carbonsäureamiden. Über diese
Reaktionen berichten wir in Kürze.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen
Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie
sowie der Direktion der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen.

- (1) F. Klages und K. Mönkemeyer, Chem. Ber. 85, 126 (1952).
- (2) Dargestellt nach der Methode von I. Hagedorn und U. Eholzer,
Chem. Ber. 98, 936 (1965).
- (3) Die Substanz ist identisch mit einer nach K. Freudenberg,
F. Brauns und H. Siegel, Chem. Ber. 56, 197 (1923) dargestellten
Hexahydromandelsäure.