

EUGEN MÜLLER und HANS HUBER

Photochemische Cyanierung, I

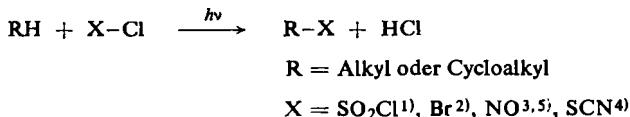
Gesättigte Kohlenwasserstoffe*)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 3. September 1962)

Einwirkung von Chlorcyan auf gesättigte aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von UV-Licht der Wellenlänge 250—500 m μ liefert in einer Radikalkettenreaktion die entsprechenden Nitrile. Zusatz geringer Mengen carbonylgruppenhaltiger Verbindungen bewirkt eine erhebliche Steigerung des Umsatzes. Im Gebiet der kleineren und mittleren Ringe zeigt das Cyclohexan eine charakteristische Sonderstellung. Der Reaktionsmechanismus und sein Zusammenhang mit dem räumlichen Bau der Cycloaliphaten werden erörtert.

Ein Reaktionstyp, der neuerdings besonderes wissenschaftliches und technisches Interesse gefunden hat, ist die Umsetzung offenkettiger oder cyclischer Kohlenwasserstoffe mit Verbindungen der Art X—Cl (X ≠ Cl) unter gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge gemäß der Bruttogleichung:



Photochemische Umsetzungen dieser Art können sowohl als Radikalkettenabbruchreaktionen (NO⁵⁾) wie auch als Radikalkettenreaktionen (SO₂Cl¹⁾, Br²⁾ oder SCN⁴⁾) verlaufen.

*) Vorliegende Arbeit wurde zum Gegenstand von Patentanmeldungen gemacht. DAS 1129157 [1962], Anmeldetag 1. 9. 1960, Erf.: EUGEN MÜLLER und HANS HUBER; DAS 1133369 [1962], Anmeldetag 15. 3. 1961, Erf.: EUGEN MÜLLER und HANS HUBER.

1) C. L. HORN, übertr. v. C. F. REED, Amer. Pat. 2046090 [1936], C. 1937 I, 720; M. S. KHARASCH und H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 61, 2142 [1939]; M. S. KHARASCH und A. T. READ, J. Amer. chem. Soc. 61, 3089 [1939].

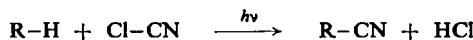
2) J. L. SPEIER, J. Amer. chem. Soc. 73, 826 [1952].

3) E. V. LYNN, J. Amer. chem. Soc. 41, 368 [1919].

4) R. G. R. BACON und R. G. GUY, J. chem. Soc. [London] 1961, 2428, 2436.

5) I. Mitteil.: EUGEN MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 87, 1282 [1954]; XII. Mitteil.: EUGEN MÜLLER und GERD SCHMID, Chem. Ber. 94, 1364 [1961]. Zusammenfassende Übersicht Angew. Chem. 71, 229 [1959]. Siehe ferner Melland Textilberichte 1963, im Druck.

Wir berichten in dieser Arbeit⁶⁾ über eine neue photochemische Radikalkettenreaktion, die unter Verwendung von Chlorcyan zu den Nitrilen gesättigter offenkettiger und cyclischer Alkansäuren führt,

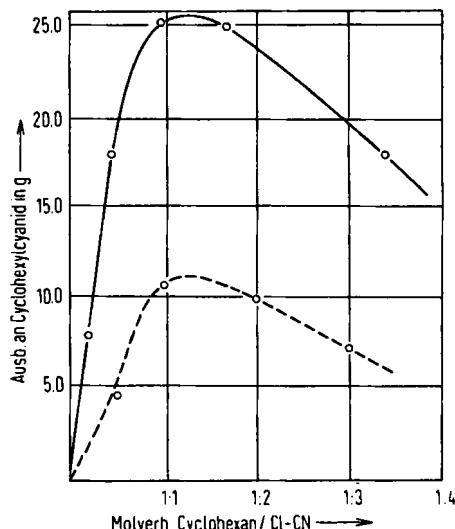


wobei Zusätze wie Aceton oder Acetylchlorid die Ausbeute an Nitrilen stark erhöhen.

A. PHOTOCYANIERUNG GESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE OHNE ZUSÄTZE

1. Photocyanierung von Cyclohexan

Belichtet man ein flüssiges Gemisch von 1 Mol reinem Cyclohexan⁷⁾ und 1 Mol Chlorcyan zwischen 10 und 20° mit UV-Licht einer Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81 der Quarzlampengesellschaft mbH., Hanau, in einer geeigneten Apparatur (vgl. Versuchsteil), so verfärbt sich das Reaktionsgemisch allmählich von Farblos nach Gelb, begleitet von gleichzeitiger Bildung von Trübungsprodukten unbekannter Zusammensetzung und von starker Chlorwasserstoffentwicklung. Nach einstündiger Belichtung kommt die Reaktion nahezu zum Stillstand infolge zunehmender Absorption des photochemisch wirksamen Lichtes durch den bräunlichen



Abbild. 1
Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis der Reaktionspartner ohne (---) und mit Zusatz (—) von 0.05 Mol Acetylchlorid

Lampenbelag und das Reaktionsprodukt⁸⁾. Nach destillativer Aufarbeitung erhält man 9.4 % d. Th. Cyclohexylcyanid vom Sdp.₁₂ 67°, bez. auf das eingesetzte Chlorcyan. Bez. auf das umgesetzte Chlorcyan beträgt die Ausbeute 96 % d. Th. Variiert man das Molverhältnis der eingesetzten Reaktionskomponenten Cyclohexan und Chlorcyan in dem in Abbild. 1 angegebenen Bereich unter Konstanthaltung der

6) In einer demnächst folgenden Arbeit wird die photochemische Cyanierung gesättigter offenkettiger und cyclischer Äther beschrieben werden.

7) Schon 1 % Cyclohexen vermindert die Ausbeute an Nitrit um 32 % d. Th.

8) UV-Absorption des Cyclohexylcyanids in Cyclohexan bei $c = 3.3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l: langwellige Grenze bei 250 mμ und Maximum bei 208 mμ.

übrigen Versuchsparameter, so kann man aus dem Kurvenverlauf das zur Erzielung optimaler Ausbeuten an Cyclohexylcyanid zu wählende Verhältnis von Cyclohexan : Chlorcyan wie 1:1 bis 1:2 ersehen.

2. Photocyanierung von *n*-Heptan

Belichtet man wie bei 1. ein flüssiges Gemisch von 0.40 Mol *n*-Heptan und 0.66 Mol Chlorcyan, so tritt auch hier eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein, und man erhält ein Gemisch isomerer *n*-Heptyl-cyanide in einer Menge von 3.4 g = 4.1 % d. Th., bez. auf das eingesetzte Chlorcyan. Aus der Bestimmung des nicht umgesetzten Chlorcyans errechnet sich eine Ausbeute von isomeren *n*-Heptyl-cyaniden in Höhe von 92 % d. Th., bez. auf das umgesetzte Chlorcyan.

B. PHOTOCYANIERUNG GESETÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT ZUSÄTZEN

Als Zusätze zur Erhöhung der Ausbeute an Nitrilen (bez. auf die Menge an eingesetztem ClCN) haben sich besonders Acetylchlorid, aber auch Aceton, Ameisensäure und Essigsäure bewährt, die ihre Wirkung schon in geringen Mengen (maximal 0.05 Mol auf 1 Mol Chlorcyan) entfalten. Carbonsäuren bewirken zwar eine geringere Ausbeutesteigerung, gestatten aber andererseits eine Weiterführung der Reaktion über die in diskontinuierlichem Maßstab normalerweise begrenzte Versuchsdauer von 1 Stde. auf mindestens 2 Stdn. Infolge teilweiser hydrolytischer Zersetzung des Chlorcyans unter Bildung von Ammoniumchlorid liegen die Ausbeuten, bez. auf das umgesetzte Chlorcyan, hierbei etwas ungünstiger als bei Acetylchlorid und Aceton.

1. Photocyanierung von Cyclohexan unter Zusatz von Acetylchlorid

Führt man die Umsetzungen wie in A. beschrieben, jedoch unter Zusatz von 0.05 Mol Acetylchlorid pro 1 Mol ClCN durch, so erkennt man bereits an der sehr heftigen HCl-Entwicklung den stürmischen Verlauf der Reaktion. Abbild. 1 zeigt, daß die Ausbeute an Nitril (bez. auf eingesetztes ClCN) auf mehr als das Doppelte ansteigt, (nach 60 Min. von 9.4 auf 22.8%). Bezogen auf das umgesetzte ClCN beträgt die Ausbeute 93 %. Eine Verschiebung der zur Erzielung optimaler Ausbeuten erforderlichen Molverhältnisse der Reaktionspartner tritt nicht ein.

Die Ermittlung der Zeit-Ausbeute-Kurve (Bruttoreaktionsgeschwindigkeit) (vgl. Abbild. 2) läßt neben der Ausbeutesteigerung erkennen, daß die Reaktion erst nach längerer Versuchsdauer (60 statt 45 Min.) zum Stillstand kommt.

2. Photocyanierung weiterer Cycloaliphaten unter Zusatz von Acetylchlorid

Die Photocyanierung von Cyclopantan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclonanon und Cyclododecan wird zur Gewinnung vergleichbarer Werte mit jeweils 84 g (84 g entsprechen 6 Mol CH₂) des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs mit 1 Mol Chlorcyan durchgeführt. An Acetylchlorid setzt man auch hier nur 0.05 Mol zu.

Während die Cyanierung der erstgenannten Cycloaliphaten analog den Versuchen am Cyclohexan ausgeführt werden kann, ergeben sich beim Cyclododecan beträchtliche Schwierigkeiten. Da es noch nicht gelang, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, wird hier eine Konkurrenzreaktion mit Cyclohexan (als Lösungsmittel) durchgeführt und zur Ermittlung des Ausbeutewertes an Cyclododecylcyanid graphisch auf die Konzentration Cyclohexan = 0 extrapoliert (vgl. Versuchsteil).

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Werte lassen eine sehr unterschiedliche Cyanierungstendenz der Cycloaliphäten erkennen.

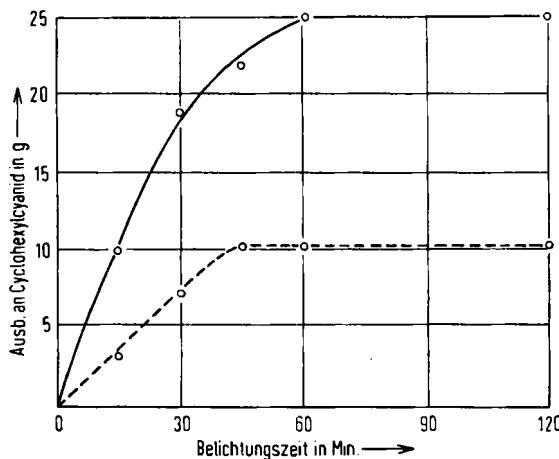


Abbildung. 2. Zeit-Ausbeute-Kurven der Photocyanierung von Cyclohexan ohne (----) und mit Zusatz (—) von 0.05 Mol Acetylchlorid pro Mol CICN

Tab. 1. Abhängigkeit der Nitrilausbeute von der Ringgröße bei der photochemischen Cyanierung

Cycloalkan	Ausb. an Nitril (in %), bez. auf eingesetztes Chlorcyan
Cyclopentan	9.3
Cyclohexan	22.8
Cycloheptan	2.4
Cyclooctan	5.0
Cyclonanonan	2.2
Cyclododecan	5.0 *)

*) Extrapolierter Wert.

Das Cyclohexan zeigt hiernach bei der Photocyanierung eine charakteristische Sonderstellung.

3. Photocyanierung von n-Heptan unter Zusatz von Acetylchlorid

Man belichtet nach A. ein flüssiges Gemisch aus 0.75 Mol n-Heptan und 1 Mol Chlorcyan unter Zugabe von 0.05 Mol Acetylchlorid. Destillative Aufarbeitung ergibt 6.5 g (5.2% d. Th.) an isomeren x-Cyan-n-heptanen vom Siedebereich 67–71°/11 Torr bzw. 91%, bez. auf das umgesetzte Chlorcyan. Die gaschromatographische Untersuchung der erhaltenen n-Heptylcyanide lässt das Vorhandensein aller vier theoretisch möglichen Isomeren in einem offenbar statistischen Verhältnis erkennen.

C. ZUR FRAGE DER PHOTOCHEMISCHEN WIRKSAMKEIT VERSCHIEDENER SPEKTRALBEREICHE

Zur Feststellung des photochemisch wirksamen Spektralbereiches lässt man in einer Reihe vergleichbarer Versuche auf ein flüssiges Gemisch von Cyclohexan und Chlorcyan bei 10 bis 20° das Licht verschiedener Quecksilberdampflampen ohne und

mit Zwischenschaltung von Fenstermaterialien (Glas bzw. Quarz) einwirken. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man die in Tab. 2 angegebenen Ausbeuten an Cyclohexylcyanid.

Tab. 2. Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan bei Einstrahlung verschiedener Spektralbereiche

Vers.-Nr.	UV-Lampe	Fenster-material	Schichtdicke (mm)	eingestrahlter Spektralbereich ($\text{m}\mu$) ^{a)}	Ausb. an Cyclohexylcyanid (g)
1	S 81 ^{b)}	Jenaer Glas	2.0	320—579	Spuren
2	S 81	Quarz	2.0	250—579	10.3
3	NK 6/20 ^{c)}	—	—	254	4.7
4	NK 6/20 (innen) + S 700 (außen)	—	—	254 + 320—579	7.0
		Jenaer Glas	2.5		

^{a)} Gültig für 20% Durchlässigkeit.

^{b)} Nach Angaben der Lieferfirma emittiert die Tauchlampe vom Typ S 81 von 579 $\text{m}\mu$ bis zu 250 $\text{m}\mu$. Wahrscheinlich geht die Emission aber bis herab zu 220 $\text{m}\mu$.

^{c)} Quecksilberniederdrucklampe.

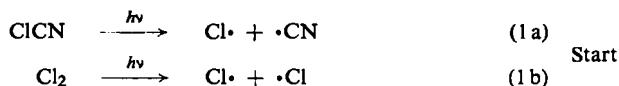
Nach Tab. 2 ist Licht der Wellenlänge <320 $\text{m}\mu$ Voraussetzung für das Zustandekommen der Reaktion (vgl. Nr. 1 und 2). Offensichtlich handelt es sich um Licht der Wellenlänge um 250 $\text{m}\mu$ (Versuch Nr. 3), das vom Chlorcyan unter Spaltung in Cl-Atome und CN-Radikale absorbiert wird (Konvergenzstelle der Absorption des ClCN bei 227 $\text{m}\mu$ ⁹⁾). Zur Erhöhung der Ausbeute trägt Licht der Wellenlänge von 300—500 $\text{m}\mu$ entscheidend bei (vgl. Vers. Nr. 4). Wir vermuten, daß hier die Absorption der Chlormoleküle unter Dissoziation in Chloratome in Erscheinung tritt.

Für eine präparative Durchführung der Reaktion ist daher Licht des Wellenbereiches von etwa 250—500 $\text{m}\mu$ erforderlich.

D. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die eigenen Ergebnisse der photochemischen Cyanierung weisen auf das Vorliegen einer Radikalkettenreaktion hin. Ferner sprechen dafür Versuche von R. GRAF¹⁰⁾, der festgestellt hat, daß Cyclohexan und n-Heptan mit Chlorcyan durch Initiierung mit Peroxyden zu Nitrilen in einer Radikalreaktion umgesetzt werden können, wobei das molare Verhältnis von angewandtem Peroxyd zu erhaltenem Nitril entsprechend kleiner als 1 ist.

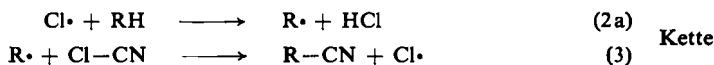
Der Start unserer Reaktion (1a und 1b) kann entweder durch photochemischen Zerfall eines Chlorcyanmoleküls oder auch durch Spaltung des im technischen Chlorcyan stets in geringer Menge enthaltenen Chlors oder des im Laufe der Reaktion durch Rekombination nach (4) entstehenden Chlors stattfinden.



⁹⁾ R. M. BADGER und SHO-CHOW WOO, J. Amer. chem. Soc. 53, 2572 [1931]; die Autoren schließen aus ihren spektroskopischen Daten auf eine Photoradikaldissoziation des Chlorcyans in ein normales Chloratom und ein angeregtes Cyanradikal.

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 578, 61, 82 [1952].

Die gebildeten Chloratome entziehen dem zugesetzten Kohlenwasserstoff ein Wasserstoffatom unter Freisetzung von Alkyl- bzw. Cycloalkylradikalen ($R\cdot$) (2a), die sich in einer Kettenreaktion mit dem Chlorcyan umsetzen; dabei entstehen einerseits das Nitril und andererseits wiederum ein Chloratom (3). Das gebildete Chloratom greift erneut in das Reaktionsgeschehen unter Aufrechterhaltung der Kette ein (2a)



Daneben ist noch folgende Reaktion möglich:

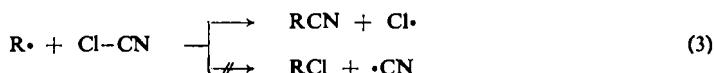


Der Abbruch der Reaktion kann in verschiedener Weise erfolgen, z. B.



Die Reaktionen (7), (8) und vermutlich auch (9) spielen auf Grund der experimentellen Ergebnisse praktisch keine Rolle.

Von besonderer Bedeutung ist die bei dieser Lichtreaktion stattfindende Radikalotropie nach (3), die im wesentlichen unter Bildung eines Chloratoms und nicht in der an sich noch denkbaren Weise unter Bildung von chlorierten Kohlenwasserstoffen und Cyanradikalen verläuft:



Da freie Radikale wegen ihrer Elektrophilie bevorzugt die Stellen höherer Elektronendichte (*Anti-Markownikoff-Regel*¹¹⁾) angreifen, muß somit der Cyanrest im Chlorcyan bei dieser Reaktion als Molekülteil mit höherer Elektronendichte (δe) fungieren. Dies spricht ebenfalls sehr für den radikalischen Ablauf der Photocyanierung, da beim Vorliegen eines ionischen Mechanismus das Umgekehrte eintritt (Cyanrest δe), wie die Ergebnisse der J. v. BRAUNschen Reaktion eindeutig zeigen (letztere entspricht der MARKOWNIKOFF-Regel).

Auch energetische Gründe lassen sich für diesen radikalischen Ablauf unserer Cyanierungsreaktion heranziehen. Die Bindung des Radikals $R\cdot$ an das Kohlenstoffatom des Cyanrestes ($R-CN$) liefert einen höheren Energiebetrag als die Bindungsenergie bei der Entstehung einer Kohlenstoff-Chlor-Bindung. Schließlich kann man die Richtung des Reaktionsablaufes (Bildung von HCl und nicht von HCN) ebenso wie bei der thermischen Cyanierung von Methan¹²⁾ thermodynamisch begründen.

¹¹⁾ EUGEN MÜLLER, Neuere Anschauungen der organ. Chemie, 2. Aufl., S. 166–167, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.

¹²⁾ W. FUCHS, K. H. ANDRES, J. PLENZ und O. VEISER, Chemie-Ing.-Techn. 29, 768 [1957].

Eine orientierende, vorläufige Bestimmung der Quantenausbeute ergibt einen Wert von $\varphi \gg 1$, der sicher auf das Vorliegen einer Kettenreaktion schließen läßt.

Über den Umfang der Kettenreaktion läßt sich aus den uns vorliegenden Ergebnissen sagen, daß die Quantenausbeute zwar nicht in der Größenordnung etwa der Sulfochlorierung liegt, aber doch bereits sehr merkliche Beträge erreicht.

Ein weiteres Kriterium, das sich für das Vorliegen eines radikalischen Kettenmechanismus heranziehen läßt, ist die Wirksamkeit der Zusätze. So dürfte das Aceton nach allen bisherigen Erfahrungen photochemisch unter Radikalbildung zerfallen¹³⁾ und in ähnlicher Weise wohl das Acetylchlorid seine Wirksamkeit entfalten¹⁴⁾.

Sichere Schlüsse über die Art der Wirkung dieses Zusatzes müssen eingehenderen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Hier kam es uns zunächst nur darauf an, ein im präparativen Maßstab brauchbares Cyanierungsverfahren zu entwickeln.

Die sehr unterschiedliche Reaktionsfähigkeit in der Reihe der homologen Cycloaliphaten bei der Photocyanierung läßt sich mit unseren Kenntnissen über den Bau der Ringsysteme¹⁵⁾ unter Heranziehung der wichtigsten Reaktionsschritte (2) und (3) in Einklang bringen.

Aus Kompetitivversuchen ist bekannt, daß der Entzug von Wasserstoff durch Chloratome bei den kleineren und mittleren Ringen mit annähernd gleicher Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion verläuft¹⁶⁾, soweit es sich dabei um Reaktionen handelt, die den Übergang eines sp^3 -C-Ringhybrides in ein sp^2 -C-Ringhybrid betreffen. Anders dagegen bei Reaktionen, bei denen ein in einem sp^2 -Zustand vorhandenes Ring-C-Atom in ein sp^3 -C-Atom übergehen soll. Bei dieser Art von Reaktionen, z. B. bei der Cyanhydrinbildung¹⁷⁾ von Ringketonen oder der Reduktion der Ringketone mit Natriumborhydrid¹⁸⁾ ergibt sich eine sehr auffällige Sonderstellung des Cyclohexans (vgl. Abbild. 3), die sich bei der photochemischen Cyanierung wiederfindet. Das Cyclopentan liegt bei allen Reaktionen in seiner Reaktivität zwischen dem Cyclohexan und Cycloheptan, während das Cyclododecan mehr in Richtung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe tendiert.

Der Grund für diese Ausnahmestellung des Cyclohexans bei der Photocyanierung wird daher ebenso wie bei den genannten Reaktionen mittlerer Ringe in der Kon-

¹³⁾ R. W. G. NORRISH und C. H. BAMPFORD, Nature [London] **138**, 1016 [1936]; ebenda **140**, 195 [1937]; Trans. Faraday Soc. **32**, 1522 [1937]; J. chem. Soc. [London] **1938**, 1531, 1544.

¹⁴⁾ Ein Lösungseffekt kommt nicht in Betracht, da bei den Versuchszeiten kein Lampenbelag auftritt.

¹⁵⁾ J. E. KILPATRIC, K. S. PITZER und R. SPITZER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2483 [1947]; K. S. PITZER und W. E. DONATH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3213 [1959]; H. C. BROWN, R. S. FLETCHER und R. B. JHANNESSEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 212 [1951]. Übersicht: H. H. LAU, Angew. Chem. **72**, 896 [1960]; N. L. ALLINGER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5727 [1959]; H. CH. MEZ, unveröffentlicht in J. D. DUNITZ und V. PRELOG, Angew. Chem. **72**, 896 [1960]; R. F. BRYAN und J. D. DUNITZ, Helv. chim. Acta **43**, 1 [1960]; J. D. DUNITZ und H. M. SHEARER, ebenda **43**, 18 [1960].

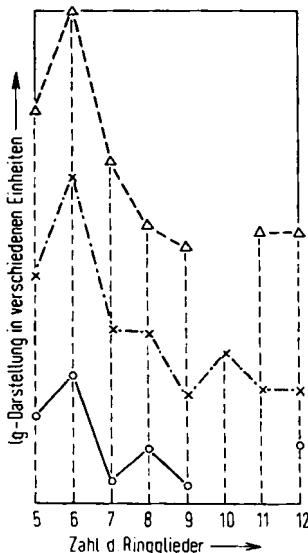
¹⁶⁾ G. A. RUSSEL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4997 [1958]; K. WITTE, Dissertat. Univ. Tübingen 1961; E. MÜLLER und G. SCHMID, E. MÜLLER, H.-G. PADEKEN und M. SALAMON, unveröffentlicht.

¹⁷⁾ V. PRELOG und M. KOBELT, Helv. chim. Acta **32**, 1187 [1949].

¹⁸⁾ H. C. BROWN und O. H. WHEELER, unveröffentlicht in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 238, John Wiley & Sons Inc., London/New York 1956.

figuration und konstellativen Gegebenheit der verschiedenen Cycloalkane zu suchen sein. Hervorzuheben ist, daß diese Eigentümlichkeit nicht nur bei ionischen, sondern auch bei radikalischen Reaktionen wie hier der Photocyanierung gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe zu Tage tritt.

Abbildung 3¹⁹⁾
Eigenschaften cycloaliphatischer Verbindungen in Abhängigkeit von der Zahl der Ringglieder:
 △ reziproke Diss.-Konstante der Cyanhydrine
 × rel. Redukt.-Geschwindigkeit d. Ketone
 ○ rel. Cyanierungsgeschwindigkeit



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Apparatives

Die Untersuchung der Einwirkung von Chlorcyan auf gesättigte Kohlenwasserstoffe läßt sich mit der von E. MÜLLER und Mitarbb.^{19a)} beschriebenen Begasungsapparatur aus Jenaer Glas durchführen. Zur Belichtung des Reaktionsgemisches dient eine Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81²⁰⁾ mit wassergespeistem doppelwandigem Quarzküller, die mittels eines dichten Gummistopfens in das zylindrische Reaktionsgefäß eingesetzt wird. Der seitliche Gasauslaß erhält einen ca. 30 cm langen, mit Kühlsole von -30° gespeisten Intensivrückflußküller mit aufgesetztem Calciumchloridrohr. Am unteren Ende der Begasungsapparatur (Fassungsvermögen 150 ccm) befindet sich ein gut eingeschliffener Hahn zum Ablassen der Proben, dicht darüber eine eingeschliffene Glasfritte G 1 und ein Thermometerfinger. Alle Schlußteile sind mit Silikonfett (Wacker AG., Burghausen) gedichtet.

¹⁹⁾ Aus der Dissertation. HANS HUBER, Univ. Tübingen 1962, S. 53.

^{19a)} EUGEN MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER, Chem. Ber. 90, 1197 [1957].

²⁰⁾ Relative spektrale Energieverteilung von UV-Lampen siehe Firmenschrift der Quarzlampengesellschaft mbH., Hanau/Main.

Das für die Reaktion benötigte Chlorcyan²¹⁾ wird über ein Nadelventil und ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr einer Stahlflasche entnommen und durch gut sitzende trockene PVC-Schläuche fortgeleitet.

B. Methodisches

In die gegen Strahlung nach außen geschützte, mit einer entsprechenden Menge des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs gefüllte Begasungsapparatur wird die vorgesehene Menge Chlorcyan aus einem kalibrierten Schlenk-Gefäß eingegeben. Durch Zurückwägen ist dabei eine genaue Dosierung möglich. Danach spült man das flüssige Reaktionsgut, durch kräftige Kühlung auf 10–20° gehalten, mit einem Stickstoffstrom und schaltet nach etwa 30 Min. die Tauchlampe ein. Nach einstdg. Belichtungszeit wird das Reaktionsgemisch in einen Zweihalskolben abgelassen. Das nicht umgesetzte Chlorcyan wird in eine auf –70° gekühlte Falle destilliert, die letzten Reste werden mit einem Stickstoffstrom bei Siedehitze ausgetrieben. Dann wird der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff abdestilliert und schließlich das Nitril i. Vak.

Zur Berechnung der Ausb. an Nitril, bez. auf das umgesetzte Chlorcyan, ermittelt man den Chlorcyan-Gehalt der Reaktionslösung nach erfolgter Belichtung. Dazu kann man entweder das abdestillierte, nicht umgesetzte Chlorcyan wägen oder eine quantitative Bestimmung nach C. H. MAUGUIN und L. J. SIMON²²⁾ vornehmen. Der letzteren Methode ist wegen der größeren Genauigkeit der Vorzug zu geben:

Etwa 1 g der Reaktionslösung wähgt man in eine vorgelegte ausreichende Menge 1 n NaOH in einem Schliff-Erlenmeyer ein und schüttelt gut durch. Dann wird gegen Phenolphthalein als Indikator bis zu dessen Entfärbung mit 1 n H₂SO₄ titriert. Das aus dem Chlorcyan entstandene Natriumcyanat wird mit überschüss. Schwefelsäure 30 Min. unter Rückfluß gekocht und die nicht verbrauchte Schwefelsäure nach dem Abkühlen mit 1 n NaOH gegen Methylorange zurücktitriert. Aus der verbrauchten Menge an 1 n H₂SO₄ lässt sich der Chlorcyan-Gehalt der Reaktionslösung berechnen.

Das während der Belichtung mitgerissene und im Rückflußkühler festgefrorene Chlorcyan wird mit 1 n NaOH quantitativ ausgespült und analog titriert.

C. Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan

Das zur Umsetzung verwendete Cyclohexan wird über Natrium destilliert, n_D^{20} 1.4263. Tab. 3 zeigt die durch Belichtung von *Chlorcyan/Cyclohexan*-Gemischen in den angegebenen

Tab. 3. Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis Cyclohexan/Chlorcyan

Chlorcyan g (Mol)	Cyclohexan g (Mol)	Cyclohexylcyanid g	Destillations- rückstand g
36.6 (0.6)	109 (1.2)	4.3	0.5
61 (1.0)	84 (1.0)	10.3	0.5
85.4 (1.4)	58.8 (0.7)	9.6	0.5
122 (1.83)	52.0 (0.61)	7.1	0.7

Molverhältnissen bei 15–20° mit einer Lampe vom Typ S 81 erhaltenen Ausbeuten an *Cyclohexylcyanid*. Während der einstdg. Belichtungszeit beobachtet man am Gasauslaß eine

²¹⁾ Für die freundliche Überlassung von Bomben-Chlorcyan danken wir der DEGUSSA, Frankfurt/Main. Reinheit: 99–100-proz., mögliche Verunreinigungen: Chlor, Blausäure, Wassergehalt, letzterer unter 0.1%, Sdp. 13°.

²²⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 169, 383 [1919].

starke Chlorwasserstoffentwicklung, die nach etwa 45 Min. erheblich nachläßt. In der Reaktionslösung bildet sich schon sehr bald ein gelbbraunes Trübungsprodukt nicht ermittelter Zusammensetzung, dessen Menge jedoch sehr gering ist. Nach erfolgter Belichtung zeigt die dem Brennzentrum gegenüberliegende Wand des Quarzkühlers einen braunen Belag.

Man erhält *Cyclohexylcyanid*²³⁾ als wasserklare Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 67°; n_D^{20} 1.4512.

$C_7H_{11}N$ (109.0) Ber. C 77.15 H 10.09 N 12.84 Gef. C 76.84 H 9.99 N 12.61

Bei Einsatz molarer Mengen der Reaktionskomponenten beträgt die Ausb. 96% d. Th., bez. auf umgesetztes Chloryan nach der titrimetrischen Methode.

D. Einwirkung von Chloryan auf Cyclohexan unter Zusatz von Radikalbildnern

a) *Acetylchlorid*: Analog zu C. erhält man unter Zusatz von 3.9 g (0.05 Mol) *Acetylchlorid* bei einstdg. Belichtung die in Tab. 4 angegebenen Ausbeuten an *Cyclohexylcyanid*. Jeder Reaktionsansatz ist so gewählt, daß das Gesamtvolum. der Reaktionspartner etwa 150 ccm

Tab. 4. Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis der Reaktionspartner bei Zusatz von 0.05 Mol Acetylchlorid

Chloryan g (Mol)	Cyclohexan g (Mol)	Cyclohexylcyanid g	Destillations- rückstand g
105.5 (1.71)	42.0 (0.50)	19.2	1.8
78.5 (1.27)	63.0 (0.75)	24.7	0.6
61.4 (1.00)	84.0 (1.00)	24.9	0.5
36.6 (0.596)	109.0 (1.299)	17.4	0.5
14.1 (0.299)	112.5 (1.340)	7.6	0.5

beträgt. Während der Belichtung beobachtet man am Gasauslaß eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung bei gleichzeitiger leichter Gelbfärbung des Reaktionsgemisches und nur schwacher Trübung. An der Tauchlampe bildet sich ein im Vergleich zu Versuchen ohne Zusatz nur geringfügiger Belag. Einsatz molarer Mengen der Reaktionspartner erbringt 92% d. Th. Ausb., bez. auf das umgesetzte Chloryan (titrimetrisch).

Vom eingesetzten Acetylchlorid gewinnt man etwa 3.5 g durch fraktionierte Destillation zurück.

Ein Vergleich der Ausbeuten an Cyclohexylcyanid mit und ohne Zusatz von Acetylchlorid in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer ergibt folgendes (vgl. Tab. 5):

Tab. 5. Ausbeute an Cyclohexylcyanid bei Bestrahlung molarer Mengen Chloryan und Cyclohexan ohne oder mit Zusatz von 0.05 Mol Acetylchlorid in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer

Belichtungsdauer Min.	Cyclohexylcyanid g		Destillationsrückstand g	
	ohne Zusatz	mit Zusatz	ohne Zusatz	mit Zusatz
15	3.0	9.8	—	—
30	7.0	18.7	—	0.7
45	10.3	21.7	—	0.9
60	10.2	24.9	0.5	1.2
120	10.3	24.7	0.7	4.1

²³⁾ Physikalische Eigenschaften von Cyclohexylcyanid: R. GRAF, Liebigs Ann. Chem. 578, 82 [1952] (Sdp.₁₀ 65°); S. M. McELVAIN und R. E. STARN JR., J. Amer. chem. Soc. 77, 4571 [1955] (Sdp.₁₂ 69–70°, n_D^{25} 1.4493); R. PAUL und TCHELITCHEFF, Bull. Soc. chim. France 16, 470 [1949] (n_D^{20} 1.4515).

Je länger dabei die Belichtungszeiten sind, umso mehr kann man einen sichtbaren Lampenbelag und eine Verfärbung des Reaktionsgemisches nach Gelbbraun feststellen. Der erste sichtbare Lampenbelag tritt aber erst nach etwa 30 Min. auf.

b) *Zusatz von Aceton:* Man belichtet 1 Mol (84 g) Cyclohexan und 1 Mol (61 g) Chlorcyan unter Zusatz von 5.8 g (0.05 Mol) Aceton analog C. 1 Stde. Dabei färbt sich die Lösung leicht gelblich. Der Lampenkühler zeigt einen kaum sichtbaren Belag. Durch vorsichtiges Fraktionieren werden etwa 5 g Aceton zurückgewonnen. Die Ausb. an Cyclohexylcyanid beträgt 21.0 g (19.3 % d. Th., bez. auf das eingesetzte Chlorcyan).

c) *Zusatz von Carbonsäuren:* Man verfährt analog b), jedoch unter Zusatz von 4.6 g (0.1 Mol) wasserfreier Ameisensäure oder Essigsäure. Bereits 10 Min. nach dem Einschalten der Lampe beobachtet man die Bildung von Ammoniumchlorid (2.5 g). Das Reaktionsgemisch verfärbt sich mit steigender Belichtungszeit nach Gelb. Nach dem Ausschalten der UV-Lampe findet weiterhin starkes Gasen des Reaktionsansatzes statt. Durch fraktionierte Destillation erhält man etwa 4 g Ameisensäure zurück, die Ausb. an Cyclohexylcyanid beträgt, bez. auf umgesetztes Chlorcyan (durch Zurückwägung des nicht verbrauchten Chlorcyans bestimmt), 76 % d. Th., bez. auf eingesetztes Chlorcyan, 18.7 % d. Th. (bei 2stdg. Belichtung).

E. Einwirkung von Chlorcyan auf n-Heptan ohne und mit Zusatz von Acetylchlorid

Man belichtet analog C. 40.0 g (0.40 Mol) n-Heptan (n_D^{20} 1.3880) und 40.5 g (0.66 Mol) Chlorcyan bei 15° 60 Min. lang. Destillative Aufarbeitung ergibt 3.4 g (0.027 Mol) = 4.1 % d. Th. (bez. auf eingesetztes Chlorcyan) eines Gemisches isomerer *x*-Cyan-n-heptane vom Sdp.₁₂ 66–74°.

$C_8H_{15}N$ (125.0) Ber. C 76.80 H 12.00 N 11.20 Gef. C 76.42 H 11.73 N 11.11
Mol.-Gew. 124.0 (nach BECKMANN in Benzol)

Belichtet man ebenso ein Gemisch von 75 g (0.75 Mol) n-Heptan und 61 g (1 Mol) Chlorcyan unter Zugabe von 3.9 g (0.05 Mol) Acetylchlorid, so erhält man durch Vakuumdestillation 6.5 g (5.2 % d. Th.) an isomeren *x*-Cyan-n-heptanen vom Sdp.₁₁ 67–71°, entspr. 91 % d. Th., bez. auf umgesetztes Chlorcyan (titrimetrisch bestimmt).

Das Isomerengemisch lässt im Gaschromatogramm zumindest qualitativ das Vorliegen von 4 Komponenten erkennen (Beckman-Gaschromatograph GC 2 mit 7-m-Kolonne aus 2,4-Bis-[α -methyl-benzyl]-anisol auf Celite), Temperatur 130°, Druck 15 μ , Trägergas Wasserstoff.

F. Spezielle Lichtbedingungen

Durch Belichtung eines flüssigen Gemisches aus 1 Mol Cyclohexan und 1 Mol Chlorcyan in der vorstehend (s. Abschnitt A.) beschriebenen apparativen Anordnung erhält man bei 10–20° die in Tab. 2 (s. S. 674) genannten Ausbeuten an Nitril. Beim Versuch 1 wurde bei 1 stdg. Belichtung anstelle einer Tauchlampe S 81 mit Quarzkühler (Versuch 2) eine solche mit Jenaer Glaskühler²⁴⁾ in das Reaktionsgefäß eingesetzt. Beim Versuch 3 mit 2stdg. Belichtung wurde der praktisch monochromatisch bei 254 $\mu\mu$ emittierende Quecksilberniederdruckbrenner NK 6/20²⁵⁾ verwendet. Bei zusätzlicher Belichtung des Reaktionsgefäßes von außen mit einem parallel angeordneten Hg-Hochdruckbrenner von 700 Watt (S 700)²⁵⁾ im Abstand von 1 cm erhält man die in Versuch 4 angegebene Ausb. an Cyclohexylcyanid.

G. Photocyanierung homologer Cycloaliphaten unter Zusatz von Acetylchlorid

Zur Reinigung wurden die Kohlenwasserstoffe über Natrium destilliert und passierten dann eine Säule mit basischem Aluminiumoxyd und Kieselgel.

²⁴⁾ Zur Lichtdurchlässigkeit s. Firmenschrift der Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Mainz.

²⁵⁾ Nähere Angaben s. Firmenschrift der Quarzlampengesellschaft mbH., Hanau.

*Cyclopentylcyanid*²⁶⁾: Man belichtet ein Gemisch von 84 g *Cyclopantan* (n_D^{20} 1.4066) und 61 g *Chlorcyan* unter Zusatz von 3.9 g (0.05 Mol) *Acetylchlorid* 1 Stde.

Destillation liefert 8.9 g (9.3 % d. Th., bez. auf eingesetztes Chlorcyan) *Cyclopentylcyanid* vom Sdp.₁₀ 51° (n_D^{20} 1.4434), Lit.²⁶⁾: Sdp.₁₀ 54.2°; bez. auf umgesetztes Chlorcyan (titrimetrisch) beträgt die Ausb. 91 % d. Th. Destillationsrückstand unter 0.5 g.

C_6H_9N (95.0) Ber. C 75.78 H 9.48 N 14.73 Gef. C 75.26 H 9.32 N 14.24
Mol.-Gew. 94.0 (nach BECKMANN in Benzol)

Im IR-Spektrum zeigt sich eine C≡N-Bande bei 2220/cm.

Cycloheptylcyanid: 84 g *Cycloheptan* (n_D^{20} 1.4460) werden zusammen mit 61 g *Chlorcyan* unter Zusatz von 3.9 g (0.05 Mol) *Acetylchlorid* 1 Stde. belichtet. Man erhält durch Destillation 3.0 g (2.4 % d. Th.) Nitril als wasserklare, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 85–86° und n_D^{20} 1.4655. Im IR-Spektrum zeigt es die charakteristische Nitrilbande bei 2220/cm.

$C_8H_{13}N$ (123.0) Ber. C 78.10 H 10.58 N 11.38 Gef. C 78.08 H 10.62 N 11.36
Mol.-Gew. 123 (nach BECKMANN in Benzol)

Cyclooctylcyanid: Nach 1stdg. Belichtung von 84 g *Cyclooctan* (n_D^{20} 1.4585), 61 g *Chlorcyan* und 3.9 g (0.05 Mol) *Acetylchlorid* erhält man durch Vakuumdestillation 6.9 g (5 % d. Th., bez. auf eingesetztes Chlorcyan) *Cyclooctylcyanid* vom Sdp.₁₀ 105° und n_D^{20} 1.4739. Cyclooctylcyanid besitzt kohlenwasserstoffähnlichen Geruch und zeigt die charakteristische Nitrilbande bei 2220/cm.

$C_9H_{15}N$ (137.0) Ber. C 78.83 H 10.95 N 10.22 Gef. C 78.40 H 10.79 N 9.61
Mol.-Gew. 136 (nach BECKMANN in Benzol)

Cyclononylcyanid: 84 g *Cyclononan* (n_D^{20} 1.4668)²⁷⁾, 61 g *Chlorcyan* und 3.9 g (0.05 Mol) *Acetylchlorid* werden bei 13° 1 Stde. lang belichtet. Bei destillativer Aufarbeitung erhält man 3.4 g (2.2 % d. Th., bez. auf eingesetztes Chlorcyan) *Cyclononylcyanid* vom Sdp.₁₂ 118 bis 119° und n_D^{20} 1.4793.

$C_{10}H_{17}N$ (151.0) Ber. C 79.47 H 11.25 N 9.27 Gef. C 79.04 H 10.72 N 8.91
Mol.-Gew. 150 (nach BECKMANN in Benzol)

Cyclododecylcyanid: Man belichtet ein Gemisch von 63 g *Cyclododecan* (Schmp. 59–60°) und 21 g *Cyclohexan* (Gemisch 1) bzw. je 42 g der Kohlenwasserstoffe (Gemisch 2) zusammen mit je 61 g *Chlorcyan* unter Zusatz von 3.9 g (0.05 Mol) *Acetylchlorid*. Nach 1stdg. Versuchsduer wird destillativ aufgearbeitet:

Das Cyclododecylcyanid destilliert man i. Ölumpenvak., es stellt eine farblose, viskose und geruchlose Flüssigkeit vom Sdp._{0.4} 94° und n_D^{20} 1.4842 dar und zeigt die typische Nitrilabsorption bei 2220/cm. Erhalten werden folgende Ausbeuten: Gemisch 1: 7.6 g Cyclododecylcyanid (3.9 % d. Th., bez. auf eingesetztes Chlorcyan). Gemisch 2: 5.7 g (2.9 % d. Th.).

$C_{13}H_{23}N$ (193.0) Ber. C 80.83 H 11.92 N 7.26 Gef. C 81.29 H 11.44 N 7.17

*Überführung der Cycloalkylcyanide in die entsprechenden Carbonsäureamide*²⁸⁾: Man versetzt das Nitril mit einem Überschuß an Wasserstoffperoxyd, gibt eine zur vollständigen Lösung ausreichende Menge Äthanol zu, macht mit 6 n NaOH alkalisch und erwärmt mehrere Std. auf dem Wasserbad. Man läßt erkalten, neutralisiert mit verd. Schwefelsäure, dampft

²⁶⁾ A. W. REITZ und R. SKRABAL, Mh. Chem. 70, 404 [1937]; S. M. McELVAIN und R. E. STARN JR., J. Amer. chem. Soc. 77, 4571 [1955] (Sdp.₇ 43–44°, n_D^{25} 1.4409).

²⁷⁾ Für die Überlassung des Cyclononans möchte ich Herrn Dr. K. WITTE meinen Dank aussprechen.

²⁸⁾ s. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. 8, S. 663, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1952.

dann i. Vak. weitgehend ein, filtriert das Rohprodukt ab und kristallisiert aus einem geeigneten Lösungsmittel. Die erhaltenen Cycloalkancarbonsäureamide zeigen folgende Eigenschaften:

*Cyclopentancarbonsäureamid*²⁹⁾: Schmp. 176–177° (aus Wasser).

$C_6H_{11}NO$ (113.1) Ber. C 63.71 H 9.74 N 12.39 Gef. C 63.53 H 9.78 N 12.27

*Cyclohexancarbonsäureamid*³⁰⁾: Schmp. 184° (aus Wasser). Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe ergibt keine Depression.

Cycloheptancarbonsäureamid: Farblose Kristalle vom Schmp. 192–193° (aus Äthanol/Wasser).

$C_8H_{15}NO$ (141.2) Ber. C 68.08 H 10.63 N 9.93 Gef. C 68.09 H 10.57 N 10.34

Cyclooctancarbonsäureamid: Farblose Kristalle vom Schmp. 193–194° (aus Äthanol). Lit.³¹⁾: Schmp. 191–191.5°.

$C_9H_{17}NO$ (155.2) Ber. C 69.67 H 10.97 N 9.03 Gef. C 69.64 H 10.77 N 9.30

Cyclononancarbonsäureamid: Schmp. 173° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{10}H_{19}NO$ (169.2) Ber. C 71.00 H 11.24 N 8.28 Gef. C 70.95 H 11.24 N 8.28

Cyclododecancarbonsäureamid: Farblose Kristalle vom Schmp. 198° (aus Äthanol mit Petroläther gefällt).

$C_{13}H_{25}NO$ (211.0) Ber. C 73.93 H 11.84 N 6.63 Gef. C 73.30 H 11.39 N 6.67

²⁹⁾ N. ZELINSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2628 [1908].

³⁰⁾ O. ASCHAN, Liebigs Ann. Chem. **271**, 264 [1892].

³¹⁾ L. RUZICKA und W. BRUGGER, Helv. chim. Acta **9**, 399 [1926].