

ZUM MECHANISMUS DER AUTOXYDATION VON  
NITRILEN IN GEGENWART VON BASEN

H. G. Aurich

Chemisches Institut der Universität Marburg

(Received 2 February 1964)

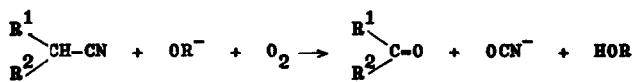
Die Autoxydation von primären und sekundären Nitrilen in Gegenwart von Basen ist bereits mehrfach untersucht worden. G. A. Bussell und Mitarbeiter (1) haben über die verschiedenen große Tendenz zur Sauerstoffaufnahme berichtet. M.S. Kharasch und G. Sosnovsky (2) konnten nachweisen, daß bei der Autoxydation von Phenylacetonitril Benzoesäure entsteht und daß die Autoxydation von sekundären Nitrilen zu Ketonen führt. Die entstehenden anorganischen Produkte wurden nicht isoliert in der Annahme, es würde in allen Fällen Cyanid abgespaltet.

Wie ich fand, wird aber nur bei der Autoxydation von primären Nitrilen Cyanid gebildet, während sekundäre Nitrile bei dieser Reaktion überraschenderweise kein Cyanid sondern Cyanat liefern.

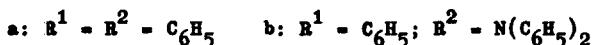
So wird z.B. Phenylacetonitril in tert.-Butanol in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat (oder in Methanol mit Natriummethylat (2)) durch Sauerstoff in Benzoat und Cyanid umgewandelt.



Aus Diphenylacetonitril (Ia) dagegen entsteht unter den gleichen Bedingungen Benzophenon (IIa) und Cyanat. Ebenso liefert Diphenylaminophenylacetonitril (Ib), das leicht durch Umsetzung von Diphenylamin, Benzaldehyd und Kaliumcyanid in Eisessig gewonnen werden kann, bei der Autoxydation neben N,N-Diphenylbenzamid (IIb) nur Cyanat.

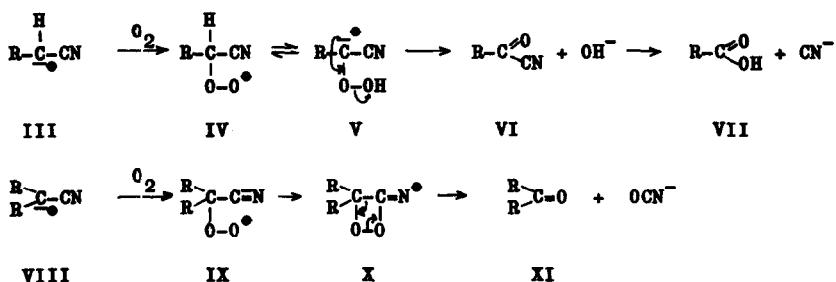


I II



Dieses unterschiedliche Verhalten von primären und sekundären Nitrilen zeigt, daß die Zahl der Wasserstoffatome am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflußt.

In beiden Fällen beginnt die Reaktion mit der Anlagerung von  $\text{O}_2$  an das Carbanion III bzw. VIII (3).



Das Peroxy-Anion IV hat nun die Möglichkeit, nach einer Protonenübertragung zu V unter Abspaltung eines OH-Ions in das Acylcyanid VI überzugehen. Im letzten Schritt kann dann die Hydrolyse zur Carbonsäure VII und Cyanid erfolgen.

Dagegen kann sich das Peroxy-Anion VIII nur über einen intramolekularen Angriff des äußeren O-Atoms an der Nitrilgruppe, wahrscheinlich über X, zu XI und Cyanat umsetzen.

#### Literaturhinweise:

- (1) G.A.Russell, A.J.Moye u. K.Nagpal, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4154 (1962)
- (2) M.S.Kharasch u. G.Seanovsky, Tetrahedron 3, 97 (1958)
- (3) Kürzlich ist es sogar gelungen, bei der analogen Autoxydation von Estern und Ketonen die entsprechenden  $\alpha$ -Hydroperoxyde zu isolieren: H.B.Gersmann, H.J.W.Nieuwenhuis u. A.F.Bickel, Proc.Chem.Soc. 1962, 279 M.Avramoff u. Y.Sprinzak, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1655 (1963)