

halten. Auf die entsprechend einer Säurespaltung entstehenden Produkte, Aceton und Methanol, hin wurde nicht aufgearbeitet.

In diesem Zusammenhang interessierte endlich noch die Möglichkeit der Darstellung des entsprechenden Aroxyls, bzw. dessen Dimerisierungsproduktes, Dipikrylperoxyd. Bei Versuchen unter Verwendung von Kalium-hexacyanoferrat(III) oder Bleidioxyd als Dehydrierungsmittel wurde jedoch keine Umsetzung beobachtet, bei letzterem unabhängig davon, ob käufliches oder sogenanntes aktives, durch Hydrolyse von Bleitetraacetat hergestelltes Bleidioxyd⁶⁾ eingesetzt wurde.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Bereitstellung einer Beihilfe.

⁶⁾ R. KUHN und I. HAMMER, Chem. Ber. 83, 413 [1950].

IVAR UGI und FERDINAND BODESHEIM

Notiz zur Reduktion von Isonitrilen mit Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak¹⁾

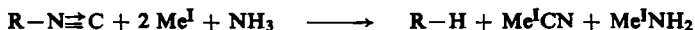
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. Dezember 1960)

Isonitrile werden von Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak bei Sauerstoff-Ausschluß reduktiv in Kohlenwasserstoff und Cyanid²⁾ gespalten.

Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak reagieren mit organischen Verbindungen entweder unter Reduktion von Mehrfachbindungen oder unter reduktiver Spaltung von Einfachbindungen³⁾. Hydrogenolyse von C—N-Einfachbindungen wurde vor allem bei Derivaten des Benzylamins und quartären Ammoniumsalzen beobachtet⁴⁾.

Isonitrile reagieren mit Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak bei Sauerstoff-Ausschluß rasch und stöchiometrisch; man kann geradezu auf Entfärbung titrieren. 1 Mol Isonitril verbraucht 2 g-Äquivv. Lithium, Natrium, Kalium oder Calcium. Dabei wird die Isonitrilgruppe durch Wasserstoff ersetzt und die entsprechende Menge Alkali- resp. Erdalkalicyanid gebildet (vgl. Tab).



In Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Reaktion nicht stöchiometrisch; außer wenig Natriumcyanid wird kein definiertes Produkt erhalten.

¹⁾ Isonitrile, IV; III. Mitteil.: I. UGI und U. FETZER, Chem. Ber. 94, 1116 [1961].

²⁾ I. UGI, Angew. Chem. 72, 639 [1960].

³⁾ Sammelref.: A. J. BIRCH, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 4, 69 [1950].

⁴⁾ u. a. E. STÖLZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 982 [1941]; D. B. CLAYSON, J. chem. Soc. [London] 1949, 2016; W. L. JOLLY, J. Amer. chem. Soc. 77, 4958 [1955]; D. A. MAZLEHURST, A. K. HOLLIDAY und G. PASS, J. chem. Soc. [London] 1956, 4653.

Reduktive Spaltung von Isonitrilen durch Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak

Isonitril R =	Reduktionsmittel Metall	g-Äquiv.	Cyanid (% d. Th.)	Kohlenwasserstoff (RH, % d. Th.)
tert.-C ₄ H ₉ -	Na	1.97	99	93
C ₆ H ₁₁ -	Li	1.98	100	96
C ₆ H ₁₁ -	Na	2.03	98	93
C ₆ H ₁₁ -	Ca	1.96	96	95
n-C ₁₂ H ₂₅ -	Na	2.05	90	88
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	Na	1.93	85	58
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Na	1.98	84	57
2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ -	Na	2.01	90	79

Wir nehmen an, daß Isonitrile zunächst unter Aufnahme von zwei Elektronen (ob in einem ein- oder mehrstufigen Prozeß, sei dahingestellt) in Cyanid und Kohlenwasserstoff-Anion übergehen; letzteres entzieht dem Ammoniak in rascher Säure-Basen-Reaktion ein Proton unter Bildung von Kohlenwasserstoff und Amid-Anion.

Die ungewöhnlich leichte Spaltung der C—N-Einfachbindung ist wohl auf die positive Partialladung des Stickstoffs und auf das niedrige Energieniveau des austretenden Cyanid-Anions zurückzuführen. Es sei daran erinnert, daß die katalytische Hydrierung der Isonitrile⁵⁾ zu sek. Aminen führt.

Arbeitsweise: Unter strömendem Stickstoff werden 100 mMol Alkali- bzw. Erdalkalimetall in 100 ccm flüssigem Ammoniak gelöst und unter Rühren bei -40 bis -35° mit 50 mMol Isonitril⁶⁾ versetzt. Gegen Ende der Zugabe schlägt die Farbe des Reaktionsgemisches von Dunkelblau nach Hellgelb um. Nun dampft man im Stickstoffstrom das Ammoniak ab und fängt es in einer Waschflasche mit $4\ n\ H_2SO_4$ auf. Eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle ist nachgeschaltet.

Das im Kolbenrückstand enthaltene Cyanid läßt sich nach J. McDOWELL⁷⁾ titrieren. Der bei der Reduktion gebildete Kohlenwasserstoff befindet sich je nach Flüchtigkeit im Reaktionskolben, in der Waschflasche oder in der Kühlfalle. Der Kohlenwasserstoff wird an Hand des IR-Spektrums identifiziert und quantitativ bestimmt durch Auswiegen oder quantitative IR-Analyse nach Aufnehmen in insgesamt 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Die IR-Analysen wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrographen, Modell 21, durchgeführt.

⁵⁾ H. RUPE und K. KLENZ, *Helv. chim. Acta* **5**, 937 [1922].

⁶⁾ tert.-Butyl-, Cyclohexyl-, n-Dodecyl-, Benzyl-, p-Tolyl- und 2.6-Dimethyl-phenyl-isoncyanid wurden dargestellt nach I. UGI und R. MEYER, *Chem. Ber.* **93**, 239 [1960].

⁷⁾ *Chem. News* **89**, 229 [1904].