

Elektrochemische Synthesen, IX¹Elektrochemisch initiierte Oligomerisierung
von *tert*-ButylnitrilElectrochemical Syntheses, IX¹Electrochemically Initiated Oligomerisation of
tert-Butylisocyanide

G. BOCKMAIR, H. P. FRITZ und F. H. KÖHLER

Institut für anorganische Chemie
der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. 31b, 1003–1004 [1976]; eingegangen am 17. März 1976)

Electrochemically Initiated Oligomerisation,
tert-Butylisocyanide

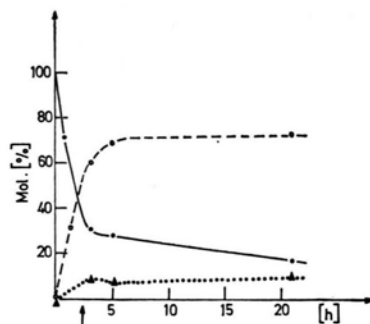
The electrochemical (catalytical) oxidation of *tert*-butylisocyanide yields the dimer, trimer and higher oligomers.

Die Dimerisierung von *tert*-Butylnitril (1) mit Hilfe des Lewisäure-Katalysators BF₃ wurde bereits beschrieben². SAEGUSA *et al.*³ untersuchten die kationische Isomerisierung und Oligomerisierung einer größeren Anzahl von Isonitrilen unter Einsatz verschiedener Lewisäure-Katalysatorsysteme. Wir berichten hier über die anodisch initiierte Oligomerisierung von *tert*-Butylnitril.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergaben, daß 1 an Pt-Anoden bereits ab +2,3 V gg. SCE irreversibel oxidiert wird (Stabilitätsgrenze des Basiselektrolyten aus 25 ml CH₃CN und 300 mg [(*n*-C₄H₉)₄N][PF₆] = +3,0 V), während kathodisch (ab -2,8 V) Zersetzung des Basiselektrolyten erfolgt.

Die Elektrolyse von 1 ohne Zusatz eines Lösungsmittels führte nach dem Durchgang einer Ladungsmenge von 2,6 · 10⁻³ F · mol⁻¹ im Anolyten der geteilten Zelle zu der in Abb. 1 wiedergegebenen, gaschromatographisch ermittelten Produktverteilung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. FRITZ, Anorg.-chem. Institut der Technischen Universität, Arcisstraße 21, D-8000 München 2.



Ende der Elektrolyse

Abb. 1. Zeitliche Veränderung der Produktverteilung im Anolyten:

- *tert*-Butylnitril (1),
- 2-*tert*-Butylimino-3,3-dimethyl-butynitril (2),
- ▲ 2,3-Di-*tert*-butylimino-4,4-dimethyl-*n*-valeronitril (3).

lung. Bei längerer Elektrolysedauer fielen stets höhere Oligomere mit an.

Wegen der Bildung von Nitrilen statt Isonitrilen als Oligomere nehmen wir an, daß zunächst *tert*-Butylnitril-Radikalkationen erzeugt werden. Diese dürften unter Abgabe der CN-Gruppe in *tert*-Butylkationen übergehen, die die Oligomerisierungsreaktion einleiten. Wir sehen darin eine Analogie zu SAEGUSA *et al.*³, die die intermediäre Bildung derartiger Kationen bei Verwendung von BF₃ · OEt₂ als Katalysator postulieren.

Die Absicherung der Strukturen erfolgte mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie; die Daten sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt; 1 wurde zu Vergleichszwecken aufgenommen. Die Numerierung der C-Atome ist in Abb. 2 angegeben.

Die Zuordnung der Signale für 1 und 2 ließ sich zwanglos aus ihren Verschiebungen, Multiplizitäten, den Integralen bzw. den relativen Kernspinrelaxationszeiten ableiten. Die Zuordnung für 3 gelang im Vergleich mit 2. Insbesondere ließ sich der Befund, wonach aus dem Isonitril 1 Nitrile (2, 3) entstehen, mittels der charakteristisch verschiedenen δ(¹³C) klären. Es ist bemerkenswert, daß δ(¹³C-3) für 1 erheblich von den Angaben von MORISHIMA

Tabelle. ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen^a.

Verbindung	Kern	Position ^b								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	¹ H ^c			1,0						
	¹³ C ^d	154,7 ^e	53,9 ^f	30,3						
2	¹ H ^c			1,27		1,04				
	¹³ C ^d	147,7	57,9	29,6	40,9	27,4	112,3			
3	¹ H ^c			1,27 ^g		1,22 ^g				1,25 ^g
	¹³ C ^d	139,0	57,1	31,0	40,9	28,4	112,6	164,4	60,0	28,4

^a In ppm rel. TMS, ^b vgl. Strukturmodelle, Abb. 2; ^c in Benzol-d₆; ^d in Aceton-d₆ mit Cr(acac)₃; ^e ¹J(¹⁴N-¹³C) = 3,7 ± 1,5 Hz; ^f ¹J(¹⁴N-¹³C) = 4,4 ± 1,5 Hz; ^g Zuordnung versuchsweise.

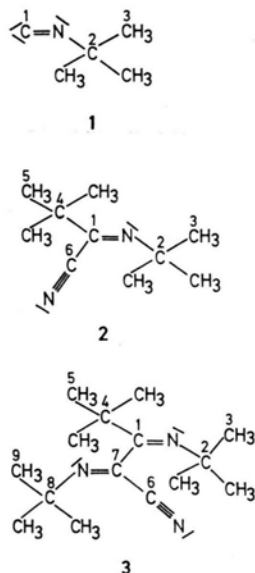


Abb. 2. Numerierung der C-Atome.

et al.⁴ abweicht, während $\delta(^{13}\text{C}-1/2)$ sowie die $^1\text{J}(^{14}\text{N}-^{13}\text{C})$ innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden können.

Experimentelles

Der Elektrolyt bestand aus 338 ml (2,14 Mol) gaschromatographisch reinem *tert*-Butylisocyanid und 5,0 g $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{PF}_6]$. Er wurde zu gleichen Teilen in den beiden durch eine Glasfritte getrennten Elektrodenräumen eingesetzt.

Anodische Stromdichte $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,
Anode: Platin,
Kathode: rostfreier Stahl.

Klemmenspannung: 13–30 V,

Ladungsmenge: $0,15 \text{ Ah}$ ($2,6 \cdot 10^{-3} \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Im Verlauf der Elektrolyse verfärbte sich der Anolyt gelb und später rot, bedingt durch die Bildung der höheren Oligomeren. Während und nach der Elektrolyse wurde die Zusammensetzung des Elektrolyten mehrmals gaschromatographisch untersucht. (Fraktometer, Perkin-Elmer, Apiezon-säule, 180°), Abb. 1.

Durch fraktionierte Destillation konnte das Hauptprodukt 2 aus einer bei $50^\circ_{12,5}$ siedenden Fraktion rein erhalten werden. 3 konnte durch präparative Gaschromatographie eines bis $58^\circ_{12,5}$ siedenden Azeotrops isoliert werden (APG 402, Dr. Hupe & Busch, Apiezon-säule, 188°).

Analysen 2

Ber. C 72,20 H 10,91 N 16,61,
Gef. C 72,31 H 10,87 N 16,64.

Analysen 3

Ber. C 72,20 H 10,91 N 16,61,
Gef. C 71,77 H 10,85 N 16,80.

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wurde ein Varian A 60- für die ^{13}C -NMR-Spektren ein Bruker HX 90-Spektrometer eingesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. D. MARQUARDING, T. U. M., für das freundlicherweise zur Verfügung gestellte *tert*-Butylisocyanid.

¹ VIII. Mittlg. B. F. BECKER und H. P. FRITZ, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

² H.-J. KABBE, Chem. Ber. **102**, 1447 [1969].

³ T. SAEGUSA, N. TAKA-ISHI und Y. ITO, J. Org. Chem. **34**, 4040 [1969].

⁴ J. MORISHIMA, A. MIZUNO und T. YONEZAWA, Chem. Commun. **1970**, 1321.