

Gekoppelte Elektrodenreaktionen, II¹⁾

Benzonitril als Reaktionsmedium für anodisch erzeugte Carbeniumionen

Hans Günter Thomas

Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Eingegangen am 25. September 1974

Bei der Elektrolyse von Pivalinsäure und Isobuttersäure in Benzonitril/Isopropylalkohol in ungeteilten Zellen werden in einer Gesamtausbeute bis zu 60% der kondensierten Reaktionsprodukte *N*-alkylierte Benzylamine und *N,N'*-Diisopropyl-1,2-diphenyläthylendiamin isoliert. Der Reaktionsverlauf wird über anodisch erzeugte Carbeniumionen erklärt, die mit Benzonitril zu Nitriliumionen **3** reagieren. Diese werden an der Kathode reduziert (**6, 8**) oder hydrodimerisiert (**7**). Die Einzelheiten und die Bildung von Nebenprodukten werden besprochen.

Coupled Electrode Reactions, II¹⁾

Benzonitrile as a Reaction Medium for Anodically Generated Carbenium Ions

By electrolysis of pivalic acid and isobutyric acid in benzonitrile/isopropyl alcohol in undivided cells *N*-alkylated benzylamines and *N,N'*-diisopropyl-1,2-diphenylethylenediamine are isolated in a total yield up to 60 percent of the condensed reaction products. The reaction path is explained by anodically generated carbenium ions which react with benzonitrile forming nitrilium ions **3**. These are reduced at the cathode (**6, 8**) or are hydrodimerized (**7**). The details and the formation of by-products are discussed.

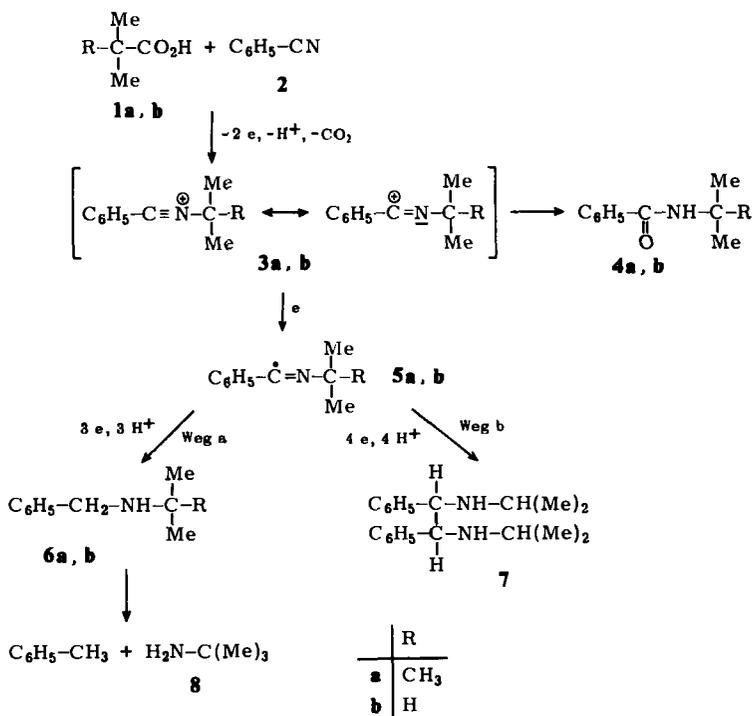
Die anodische Oxidation aliphatischer Carbonsäuren in absolutem Acetonitril führt über Nitriliumverbindungen und Imidsäureanhydride zu Amidin, Säureanhydriden und Imiden²⁾. In Benzonitril als nucleophilem Abfangreagenz für Carbeniumionen hingegen entstehen durch Mesomerie besser stabilisierte Nitriliumionen, die unter dem Einfluß einer Kathode mehrstufigen Reduktionsprozessen unterliegen können.

Elektrolysiert man Pivalinsäure (**1a**) in einem 10:1-Gemisch aus Isopropylalkohol/Benzonitril (**2**), so erhält man neben erwarteten Produkten wie *N*-*tert*-Butylbenzamid (**4a**) Reduktionsprodukte des Nitriliumions **3a**, die sich durch stufenweise Elektronenaufnahme mit sich anschließenden Protonierungsschritten erklären lassen. Die Aufnahme des ersten Elektrons ergibt ein neutrales Radikal **5**, das im Falle der Pivalinsäureelektrolyse zu *N*-Benzyl-*tert*-butylamin (**6a**) reduziert (Weg a), im Falle der Isobuttersäureelektrolyse zu *N,N'*-Diisopropyl-1,2-diphenyläthylendiamin (**7**) hydrodimerisiert wird (Weg b, Schema 1):

¹⁾ I. Mitteil.: H. G. Thomas und E. Lux, Tetrahedron Lett. 1972, 965.

²⁾ H. G. Thomas, Angew. Chem. 83, 579 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 557 (1971).

Schema 1



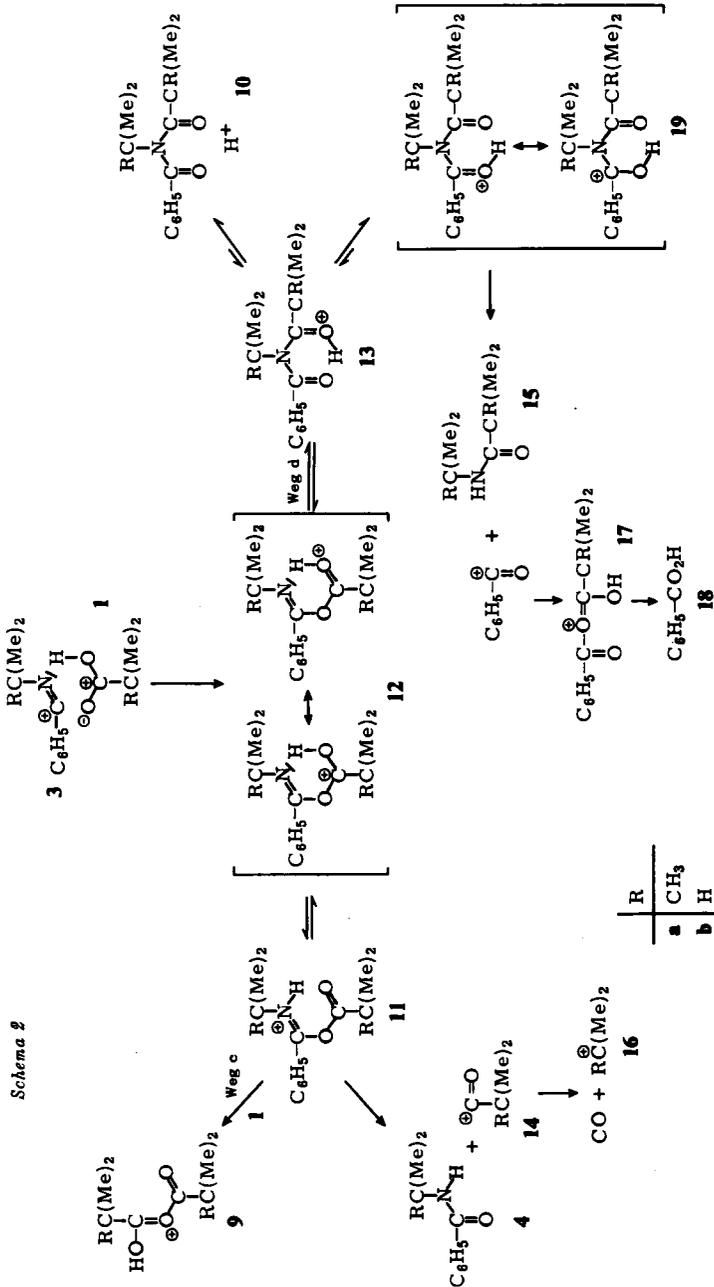
Daneben findet sich auch hier *N*-Benzylisopropylamin (**6b**), das, analog dem *tert*-Butyl-Derivat **6a**, als Salz der Ausgangssäure aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden kann.

Das Amin **6a** wird unter den Reaktionsbedingungen der Elektrolyse noch weiter reaktiv gespalten³⁾. Es läßt sich in kleiner Menge *tert*-Butylamin (**8**) als Pivalat **8'** abtrennen.

Zum Reaktionsablauf

Bemerkenswerterweise läßt sich ein Teil desamins **6a** auch als Benzoat (**6a'**) gewinnen. Die Entstehung von Benzoesäure unter Reaktionsbedingungen, die in Ermangelung von Wasser eine Hydrolyse ausschließen, ist zunächst nicht einsichtig. Man muß jedoch den besonderen Verhältnissen in der elektrochemischen Reaktionszone, der anodischen Grenzschicht, Rechnung tragen, denen zufolge anodisch erzeugte Kationen nicht, wie bisher immer postuliert, auf *Anionen*, sondern infolge des pH-Gradienten in der Diffusionsschicht auf *undissoziierte Säuremoleküle* treffen. Damit erhält man aber aus den Nitriliumionen **3** und den Säuren **1** als Zwischenstufen *protonierte* Imidsäureanhydride **12**, die offensichtlich je nach Struktur der Säure in unterschiedlichem Maße von den Zerfalls- und Umlagerungsmöglichkeiten, die theoretisch denkbar sind, Gebrauch machen (Schema 2):

³⁾ B. C. Southworth, R. Osteryoung, K. D. Fleischer und F. C. Nachod, Anal. Chem. **33**, 208 (1961); F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 379 (1968).



12 steht in einem prototropen Gleichgewicht mit 11, das durch Bildung des protonierten Anhydrids 9 (Weg c) durch Reaktion mit freier Säure 1 sowie durch Zerfall von 11 in das Säureamid 4 und das Acyliumion 14 gestört wird. Aus 14 bildet sich Kohlenmonoxid und das Carbeniumion 16, das in bekannter Weise abreagiert.

Statt intermolekular kann der Acylrest in **12** auch in Konkurrenz zur Prototropie intramolekular übertragen werden, wobei ein protoniertes Diacylamin **13** erhalten wird (Weg d). Im Falle der Elektrolyse der Isobuttersäure scheint ein Dissoziationsgleichgewicht die Bildung des Diacylamins **10** einseitig zu begünstigen, wohingegen im Falle der Pivalinsäureelektrolyse **13** über die mesomeriebegünstigte Form **19** zerfällt. Unbeständigkeit von **19** wird durch sterische Hinderung aufgrund des tertiären Restes am Stickstoff verursacht. Es kommt zur Bildung des relativ stabilen Benzoylkations, das durch Reaktion mit Ausgangssäure über ein protoniertes gemischtes Anhydrid **17** unter Acylierung des basischsten im Reaktionsgemisch vorhandenen Amins **8** schließlich in Benzoesäure (**18**) übergeht. Der Zerfall von **19** in das Benzoylkation gibt zwangsläufig *N*-*tert*-Butylpivalinsäureamid (**15a**), das in reichlicher Menge aus dem Reaktionsgemisch isoliert wird.

Dieser relativ komplizierte Reaktionsverlauf⁴⁾ findet auch bei der Elektrolyse anderer aliphatischer Carbonsäuren in Nitrilen seine Bestätigung. Hierüber wird demnächst berichtet.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte verwendet: IR: Infrarotspektrophotometer Modell III G der Firma Leitz, NMR: Modell Varian A 60.

Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf jeweils eingesetzte Säure ohne Berücksichtigung des Umstandes, daß der weitaus größte Teil der Säure bei der Elektrolyse in gasförmige Produkte (z. B. Isobuten, Propen, Kohlendioxid und Wasserstoff) übergeht.

Elektrolyse von Pivalinsäure (1a) in Benzonitril (2)/Isopropylalkohol

100 g **1a** werden zu einer Mischung aus 280 ml **2**, 1400 ml absol. Isopropylalkohol und 4 g Triäthylamin gegeben und bei -20°C bis zur Aufnahme von 32 Ah in einer zylindrischen Umlaufapparatur (s. Abb.) an Graphitelektroden elektrolysiert. Es ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Umpolen bewirkt im Gegensatz zu sonstigen Elektrolysen keine Verbesserung der Leitfähigkeit. Die Klemmenspannung fällt von anfänglich 35 auf 15 V bei einer konst. Stromstärke von 2.1 A.

Aufarbeitung

Nach destillativer Entfernung von Isopropylalkohol und Benzonitril bleibt ein flüssiger Rückstand von 48 g. Auf Zusatz geringer Mengen Aceton und Abkühlen auf -20°C kristallisieren 15 g einer Festsubstanz aus. Die Mutterlauge wird i. Hochvak. destilliert und ergibt ohne größeren Rückstand zwei Fraktionen a und b:

- a) 14 g, Sdp. $40-70^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr
- b) 6.5 g, Sdp. $90-110^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr

Isolierung von Einzelsubstanzen

Obige 15 g Festsubstanz werden durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton/Petroläther in 2 g (3%) einer Substanz mit Schmp. 146°C und 10 g (8%) einer Substanz mit Schmp. 105°C zerlegt: *N*-Benzyl-*tert*-butylammonium-benzoat (**6a'**), Schmp. 146°C (Aceton). — IR (KBr): 3390 (NH); bei 2380 breite Bande (NH₂); 1527 cm^{-1} (NH). — ¹H-NMR (Deu-

⁴⁾ Vgl. O. H. Wheeler in The Chemistry of Amides, S. 335ff., Interscience Publishers, New York und London 1970.

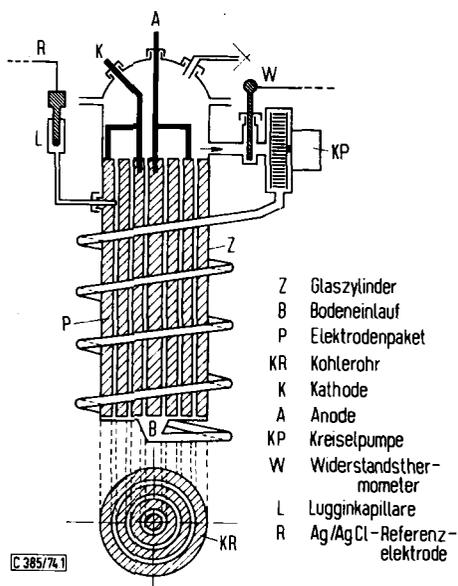


Abb. Elektrolyse-Apparatur

terioaceton): $\delta = 7.2\text{--}8.2$ ppm (Massiv, 12H, Aromat + NH_2); 7.7 (s, D_2O -austauschbar, NH_2); 4.05 (s, 2H, Benzyl); 1.35 (s, 9H, *tert*-Butyl).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (285.4) Ber. C 75.76 H 8.12 N 4.91 Gef. C 75.78 H 8.22 N 4.99

N-Benzyl-*tert*-butylammonium-pivalat (**6a'**), Schmp. 105°C . — $^1\text{H-NMR}$ (Deuterioaceton): $\delta = 7.4$ ppm (5H, Aromat); 6.8 (s, 2H, NH_2); 3.9 (s, 2H, Benzyl); 1.25 (s, 9H, *tert*-Butyl); 1.20 (s, 9H, *tert*-Butyl).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$ (265.4) Ber. C 72.45 H 10.02 N 5.28 Gef. C 72.45 H 10.22 N 5.39

Fraktion a besteht hauptsächlich aus Benzonitril und weiterem Produkt **6a'** mit Schmp. 105°C .

Fraktion b besteht hauptsächlich ($> 90\%$) aus zwei Substanzen im Verhältnis 1:1. Die eine Substanz (3 g, 4%) konnte kristallin erhalten werden: *N-tert*-Butylbenzamid (**4a**), Schmp. 135.6°C (Aceton). — IR (KBr): 3226 (NH); 1626, 1527 cm^{-1} (Amid I und II).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ (177.2) Ber. C 74.60 H 8.48 N 7.90 Gef. C 74.76 H 8.65 N 8.34

Aus der Benzonitrilfraktion (160 g, Sdp. $61\text{--}63^\circ\text{C}/10$ Torr) vom Beginn der Aufarbeitung scheiden sich nach tagelangem Stehenlassen bei Raumtemp. farblose Kristalle ab, die nach Waschen mit Petroläther 1 g (1%) wiegen und bei $> 175^\circ\text{C}$ schmelzen: *tert*-Butylammonium-pivalat (**8'**), Schmp. $178\text{--}180^\circ\text{C}$ (zugeschm. Röhrchen). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.4$ ppm (s), 1.3 (s), (je 9H, *tert*-Butyl).

$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$ (175.3) Ber. C 61.70 H 12.00 N 8.00 Gef. C 61.69 H 12.05 N 8.23

Beim Aufbewahren der Benzonitril-Mutterlauge bei $0\text{--}5^\circ\text{C}$ im Kühlschrank scheiden sich 11 g (14%) Kristalle aus, die leicht sublimierbar sind: *N-tert*-Butylpivalinsäureamid (**15a**), Schmp. 116°C (Lit. 118°C). — IR (KBr): 3344 (s) (NH), Amid-Bande I 1634; II 1517 cm^{-1} , — $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): $\delta = 1.3$ ppm (s, 9H, *tert*-Butyl); 1.2 (s, 9H, *tert*-Butyl).

Elektrolyse von Isobuttersäure (1b) in Benzonitril (2)/Isopropylalkohol

100 g **1b** werden einem Gemisch aus 200 ml **2**, 1400 ml Isopropylalkohol und 2 ml Triäthylamin zugesetzt und bei -20°C bis zur Aufnahme von 27 Ah elektrolysiert. Stromwerte: 3 A const., bei 44 bis 22 V Klemmenspannung.

Nach destillativer Entfernung des Isopropylalkohols im Rotationsverdampfer wird das Benzonitril über eine Vigreuxkolonne i. Vak. (Sdp. $25-29^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr) abdestilliert. Der Rückstand ergibt, bei $40-100^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr destilliert, 20 g eines gelben Öls, aus dem nach kurzem Stehenlassen 4.4 g einer Festsubstanz auskristallisieren. Nach Umkristallisieren aus Aceton verbleiben 3.9 g (3%) Substanz mit Schmp. $116-117^{\circ}\text{C}$: *N,N'*-Diisopropyl-1,2-diphenyläthylendiamin (**7**). — IR (KBr): 3390 (NH); 1374, 1359 cm^{-1} (Isopropyl). — $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): $\delta = 7.3$ ppm (s, 10H, Aromat); 3.9 (s, 2H, Benzyl); 2.5 (m, 2H, Isopropyl, $J = 6.4$ Hz); 1.3 (s, 2H, NH); 0.85 (d, 12H, Isopropyl- CH_3 , $J = 6.4$ Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (296.4) Ber. C 81.03 H 9.52 N 9.45 Gef. C 81.21 H 9.58 N 9.84

14 g der Mutterlauge werden auf 30 g Kieselgel chromatographiert.

1. Elution (1 Liter Petroläther/Benzol 90:10) 8.5 g
2. Elution (2 Liter Methanol) 6.7 g

Eluat 1 wird erneut auf 30 g Kieselgel mit 500 ml reinem Benzol eluiert: 3 g (3%) *N*-Isopropylbenzoesäure-isobuttersäureimid (**10b**). — IR (CHCl_3): 1689 (Imid), 1653 cm^{-1} (C=O Aromat). — $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): $\delta = 7.6$ ppm (m, 5H, Aromat); 4.7 (m, 1H, *N*-Isopropyl-CH, $J = 6.4$ Hz); 2.4 (m, 1H, CO-Isopropyl-CH, $J = 6.4$ Hz); 1.4 (d, 6H, Isopropyl- CH_3 , $J = 6.4$ Hz); 1.0 (d, 6H, Isopropyl- CH_3 , $J = 6.4$ Hz).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (233.3) Ber. C 72.07 H 8.21 N 6.00 Gef. C 72.19 H 8.27 N 5.89

Eluat 2 wird erneut auf 60 g Kieselgel mit 1 Liter Petroläther/Benzol (2:1) eluiert: kein Rückstand.

Die Elution mit 1 Liter Methanol ergibt 5 g flüssigen Rückstand, der einer Vakuumdestillation unterworfen wird:

- 1.9 g, Sdp. $102^{\circ}\text{C}/18$ Torr
- 2.0 g Rückstand

Aus dem Destillat kristallisieren 0.7 g (1%) einer Festsubstanz mit Schmp. $63-66^{\circ}\text{C}$ aus: *N*-Benzylisopropylammonium-isobutyrat (**6b'**). — IR (KBr): 3268 (NH); 2463 (NH_2); 1653 cm^{-1} (COO^{\ominus}). — $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): $\delta = 8.6$ ppm (s, 2H, NH_2); 7.4 (m, 5H, Aromat); 3.9 (s, 2H, Benzyl); 3.0 (m, 1H, *N*-Isopropyl-CH, $J = 6.4$ Hz); 2.4 (m, 1H, Isopropyl-CH, $J = 6.4$ Hz); 1.25 (d, 6H, Isopropyl- CH_3 , $J = 6.4$ Hz); 1.1 (d, 6H, Isopropyl- CH_3 , $J = 6.4$ Hz).

$[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}]\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (237.3) Ber. C 70.85 H 9.77 N 5.90
Gef. C 69.68, 69.86 H 9.91, 10.08 N 6.02

Im rohen Elektrolyserückstand¹ werden gaschromatographisch durch Belegsubstanzen identifiziert: *N*-Isopropylbenzamid (**4b**) und *N*-Isopropylisobuttersäureamid (**15b**).

[385/74]