

Elektrochemische Synthesen, III¹⁾

Elektrosynthesen mit Isobutyraldehyd

Bernhard F. Becker und Heinz P. Fritz*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 18. März 1975

Elektrochemisch induzierte katalytische Trimerisierungen von Isobutyraldehyd werden bei der Elektrolyse in aprotischen Medien beobachtet. Anodisch entsteht 2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-trioxan (1), kathodisch zwei Konfigurationsisomere von 2,6-Diisopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan-4-ol (2), deren Verhältnis von der Art des Elektrolytensystems abhängt. In ammoniakalischem Methanol entsteht bei der Oxidation von Isobutyraldehyd neben 2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-triazin (4) 2,4-Diisopropyl-1,3,5-triazin (5). Der Zusatz von Formamid zum Elektrolyten erhöht den Anteil an 5. In ammoniakalischem Acetonitril entsteht nur 4. Als Mechanismus wird in Methanol eine Cyclisierung von primär gebildeten Imidoestern, in Acetonitril die Elektrooxidation von 2,4,6-Triisopropylhexahydro-1,3,5-triazin (3) angenommen.

Electrochemical Syntheses, III¹⁾

Electrosyntheses with Isobutyraldehyde

Electrochemically induced catalytic trimerisations of isobutyraldehyde are observed upon electrolysis in aprotic media. Anodically 2,4,6-triisopropyl-1,3,5-trioxane (1) is produced, whilst cathodically two configurational isomers of 2,6-diisopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane-4-ol (2) are formed, their relative amounts depending on the nature of the electrolyte. 2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-triazine (4) along with some 2,4-diisopropyl-1,3,5-triazine (5) is obtained by the oxidation of isobutyraldehyde in ammonia-saturated methanol. The addition of formamide to the electrolyte increases the yield of 5. Only 4 is produced in ammonia-saturated acetonitrile. The formation of 4 and 5 is assumed to proceed by way of the cyclisation of imidoesters as primary oxidation products in methanol solution and by the electro-oxidation of 2,4,6-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine (3) in acetonitrile solution.

Bekannte Elektrodenreaktionen von Isobutyraldehyd (i-BA) oder seiner Derivate sind z. B. die Oxidation zu Isobuttersäure an Platin in saurer, wäßriger Lösung²⁾, die Reduktion zu Isobutan und Isobutylalkohol in wäßriger Schwefelsäure^{3,4)} sowie die Reduktion des Oxims zu Isobutylamin an Natriumamalgam im sauren Medium⁵⁾.

Das elektrochemische Verhalten von i-BA in Abwesenheit von Protonendonatoren oder im i-BA/Ammoniak-System blieb dagegen bislang wenig beachtet. Im folgenden

¹⁾ II. Mittel.: G. Bockmair und H. P. Fritz, Z. Naturforsch. 30b, 330 (1975).

²⁾ H. D. Law, J. Chem. Soc. 87, 198 (1905).

³⁾ S. Swann, E. Onstott und F. Bastad, Trans. Electrochem. Soc. 102, 113 (1955).

⁴⁾ L. Hibbert und M. Read, J. Amer. Chem. Soc. 46, 995 (1924).

⁵⁾ E. Ghigi, Ann. Chim. Appl. 32, 3 (1942) [C. A. 37, 1385⁷ (1943)].

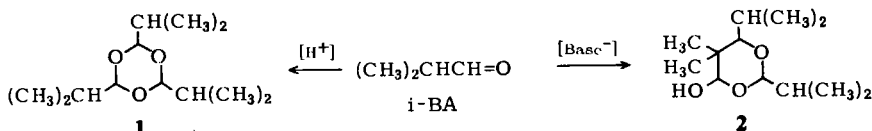
beschreiben wir Ergebnisse unserer Untersuchungen zu Synthesen von Heterocyclen ausgehend von *i*-BA.

Elektrochemisch induzierte Trimerisierungen von Isobutyraldehyd

i-BA löst Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat so gut, daß Elektrolysen ohne Zusatz eines der üblichen protischen oder aprotischen nicht-wäßrigen Lösungsmittel möglich sind. Im Anolyten entsteht 2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-trioxan (**1**), im Katholyten 2,6-Diisopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan-4-ol (**2**). Sie sind jedoch keine direkten Elektrolyseprodukte. Die zu ihrer Bildung erforderliche geringe Strommenge von jeweils etwa $10^{-4} \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$ weist vielmehr auf elektrochemisch induzierte, katalytisch ablaufende Prozesse.

Es ist bekannt, daß **1** durch das Einwirken von Spuren starker Säuren auf den monomeren Aldehyd gebildet wird⁶⁾. Bei der primären anodischen Oxidation von *i*-BA oder von Verunreinigungen, wie z. B. Wasserspuren, entstehen zwangsläufig Protonen. Die Trimerisierung von *i*-BA zu **1** wird somit durch die anodisch erzeugten Protonen katalysiert und läuft nach Abschalten des Stromes in Zellen mit getrennten Elektrodenabteilen bis zum fast vollständigen Verbrauch des Aldehyds weiter.

i-BA wird durch Basen zu **2** trimerisiert⁶⁾. Geeignete Basen wie das Radikanion oder Dianion des Aldehyds bzw. Hydroxyl-Ionen werden leicht bei Kathodenreaktionen gebildet⁷⁾.



Nachdem die katalytischen Trimerisierungen des *i*-BA im Vergleich zu den direkten Elektrodenvorgängen sehr schnell ablaufen, kamen die Elektrolysen bald zum Stillstand. Es konnten keine nachweisbaren Mengen irgendwelcher direkter Elektrolyseprodukte des *i*-BA erhalten werden.

Elektrolysen von *i*-BA in elektrochemisch inerten Elektrolyten wie Acetonitril/Lithiumperchlorat oder -/Kaliumhexafluorophosphat führten nur zur Bildung des Dioxans **2**. Die Ursache für die Hemmung der sauer katalysierten Trimerisierung in Acetonitril liegt wohl in der Konkurrenz des Lösungsmittels mit dem Aldehyd um die anodisch erzeugten Protonen. Basenkatalysierte Reaktionen werden dagegen nicht direkt von Acetonitril beeinflusst. Ein Unterschied in der Verteilung der zwei vorliegenden Konfigurationsisomeren von **2** wurde jedoch im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts beobachtet.

Isobutyraldehyd/Ammoniak-Systeme

Elektrolysen von *i*-BA in Gegenwart von Ammoniak wurden einmal in den aprotischen, aber mit Wasser gut mischbaren Solventien Acetonitril und Dimethylformamid und zum anderen in Methanol durchgeführt. Das Hauptreaktionsprodukt war in allen Fällen

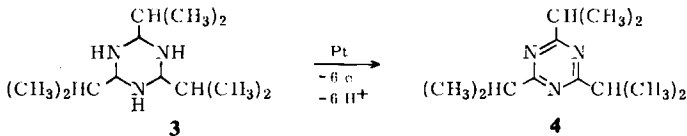
⁶⁾ *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E III, Teil I, S. 2792, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961.

⁷⁾ *L. Ebersson und H. Schäfer, Fortschritte der chemischen Forschung*, Bd. 21, Organic Electrochemistry, S. 51, Springer-Verlag, Heidelberg 1971.

2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-triazin (4). Die Verwendung eines Lösungsmittels war erforderlich, da sich bei der Reaktion von *i*-BA mit gasförmigem Ammoniak Wasser abscheidet und eine homogene Elektrolyse verhindert.

Das bei der Reaktion zwischen einem Aldehyd und Ammoniak möglicherweise primär gebildete Aldimin (RCH=NH) sollte in Analogie zu den Umsetzungen von Aldehyden elektrochemisch sowohl oxidierbar wie auch reduzierbar sein. Hinweise auf die Existenz von Isobutyraldimin im Reaktionsgemisch wurden nicht erhalten. Die durch Lipp⁸⁾ bereits charakterisierten Kondensationsprodukte *N,N'*-Diisobutyliden-2-methyl-1,1-propandiamin („Triisobutylidendiamin“) und *N*-Isobutyliden-2-methylpropenylamin („Isobutenylisobutylidenamin“) sowie das bei der Reaktion zwischen einem aliphatischen Aldehyd und Ammoniak zu erwartende Trimerisierungsprodukt⁹⁾ 2,4,6-Triisopropylhexahydro-1,3,5-triazin (3) konnten dagegen in ¹H-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches nachgewiesen werden.

Da Schiffsche Basen nur schwer elektrochemisch oxidierbar sind¹⁰⁾, kommen die Kondensationsprodukte als Ausgangssubstrate nicht in Frage. Die in 3 enthaltenen sekundären Aminogruppen machen aber diese Verbindung einer Elektrooxidation an Platin zugänglich¹¹⁾. Eine 6-Elektronenoxidation führt zu 4.



Während in Acetonitril und Dimethylformamid die Bildung des Triazins 4 nach dieser Gleichung ablaufen dürfte und die Dehydrierung einer heterocyclischen Verbindung unter äußerst schonenden Bedingungen darstellt, liegt 3 nicht als elektroaktives Ausgangssubstrat in methanolischer Lösung vor. Das geht direkt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Ausgangselektrolyten, indirekt aus den verschiedenen Elektrolysebedingungen und -produkten hervor: 1) die Oxidation zu 4 gelingt in Methanol ebensogut an Graphit wie an Platin; 2) die Elektrolyse ist in Methanol-Lösung wesentlich temperaturempfindlicher, 4 entsteht nur bei Temperaturen unter etwa 30°C und 3) 4 ist nicht mehr das einzige Oxidationsprodukt des *i*-BA. Diese Tatsachen können dadurch erklärt werden, daß in Methanol einige oder alle der nur in Lösung stabilen *i*-BA-Derivate wie die Aminomethoxy- und Aminohydroxyverbindung, das Aminoal, das Hydrat oder das Halbacetal als elektroaktive Spezies vorliegen. Das zu dieser Verbindungsreihe gehörende Dimethylacetal wurde im Elektrolyten direkt nachgewiesen, ist aber elektroinaktiv.

Das Reaktionsschema zeigt die Oxidationsprodukte, die bei der Elektrolyse von *i*-BA in ammoniakalischem Methanol/Lithiumchlorid an Graphit- oder Platinanoden erhalten werden, sowie ihre möglichen Ausgangssubstrate. Die Verbindungen in eckigen Klammern waren nicht isolierbar, kommen aber als Zwischenstufen in Frage.

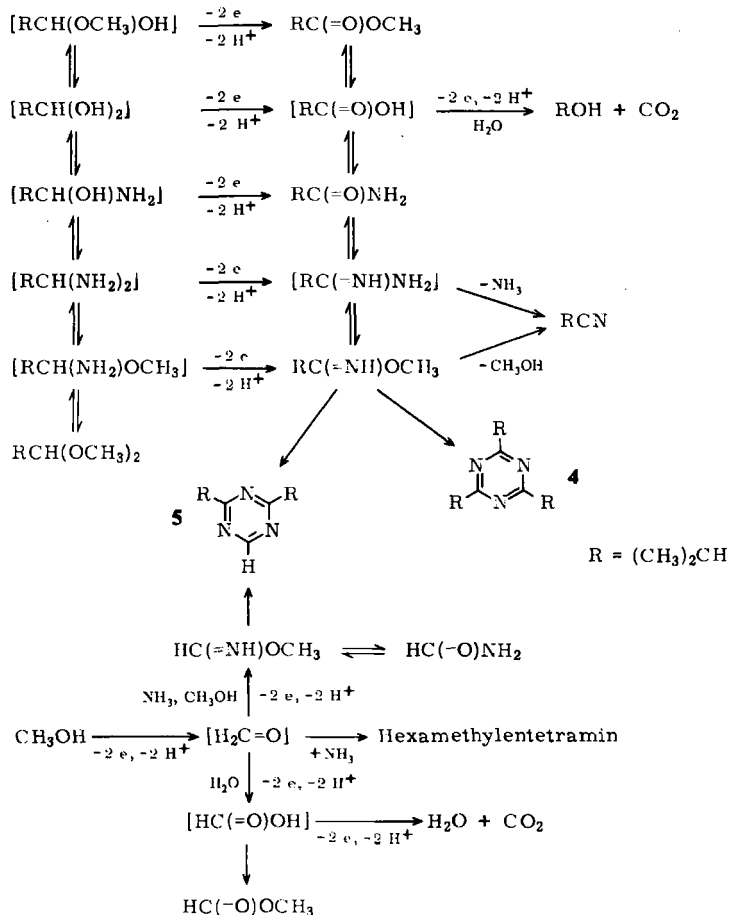
⁸⁾ A. Lipp, Liebigs Ann. Chem. 211, 344 (1882).

⁹⁾ H. Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, 16. Aufl., S. 155, S. Hirzel, Leipzig 1968.

¹⁰⁾ C. K. Mann und K. K. Barnes, Electrochemical Reactions in Non-Aqueous Systems, S. 319, Marcel Dekker, New York 1970.

¹¹⁾ P. J. Smith und C. K. Mann, J. Org. Chem. 34, 1821 (1969).

Das Hauptprodukt der Elektrolyse, das Triazin **4**, entsteht im Methanolsystem vermutlich durch Trimerisierung des primär gebildeten Isobutterimidsäure-methylesters. Die gemischte Cyclisierung von zwei Molekülen Isobutterimidsäureester mit einem Molekül des bei der als Nebenreaktion ablaufenden Methanoloxidation gebildeten Formimidsäureesters führt zu 2,4-Diisopropyl-1,3,5-triazin (**5**).



Reaktionsschema der oxidativen Umsetzungen von Isobutyraldehyd in ammoniakalischem Methanol

In Übereinstimmung mit diesem Weg der Triazinbildung entsteht in einem Methanolelektrolyten, der einen gegenüber i-BA zweifach molaren Überschuß an Formamid enthält, **5** in etwa gleichen Mengen wie **4**. Formamid steht hier mit Formimidsäuremethylester im Gleichgewicht. Die Trimerisierung von Imidsäureestern zu 1,3,5-Triazinen ist darüber hinaus eine bekannte Reaktion^{12,13)}, wie auch das Mitwirken von Amidinen

¹²⁾ A. Kreuzberger, Fortschr. Chem. Forsch. 4, 273 (1963).

¹³⁾ H. Nohira, Y. Nishikawa, Y. Furuya und T. Makaiyama, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 897 (1965).

nicht auszuschließen ist¹⁴⁾. Da die Selbstkondensation von Isobutterimidsäure-methylester zu **4** nur sehr langsam und mit geringer Ausbeute verläuft, müssen die an der Anode herrschenden Bedingungen von erheblicher Bedeutung für die Trimerisierungsgeschwindigkeit sein.

Die Entstehung von Isobutyronitril kann durch die Abspaltung von Methanol aus dem Imidsäure-methylester erklärt werden. Eine Trimerisierung des Nitrils zu **4** unter den an der Elektrode herrschenden Bedingungen wurde durch eine Kontrollelektrolyse von Isobutyronitril in ammoniakalischem Methanol/Lithiumchlorid ausgeschlossen. Gegen das freie Isobutyraldimin als elektroaktives Ausgangssubstrat für die Triazin- oder Nitrilsynthese spricht, daß eine Reduktion zu Isobutylamin nur in Gegenwart von Kupfer(II)-Ionen beobachtet wurde. In allen übrigen Fällen war Wasserstoff das einzige Kathodenprodukt. Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß Aldehyde in ammoniakalischem Methanol in Gegenwart von Kupfer(II) durch Sauerstoff zum Nitril oxidiert werden¹⁵⁾, wobei das Aldimin als Zwischenstufe angenommen wird. Demnach könnte das Aldimin durch Komplexbildung mit Kupfer-Ionen im Elektrolyten so weit stabilisiert werden, daß es an der Kathode im protischen Medium reduziert werden kann. Ohne diese Komplexbildung reagiert es offensichtlich chemisch weiter.

Im Verlauf der i-BA-Elektrolysen in ammoniakalischem Methanol/Lithiumchlorid trat stets ein Niederschlag von Lithiumcarbonat auf. Das Kohlendioxid stammt aus der anodischen Zersetzungsreaktion von in Nebenprozessen gebildeter Isobuttersäure und Ameisensäure. In den durchwegs alkalischen Elektrolyten werden die Säureanionen nach Art einer Hofer-Moest-Reaktion oxidiert, da Isopropylalkohol, aber kein aus einer Kolbe-Reaktion zu erwartendes 2,4-Dimethylbutan im Endelektrolyten nachzuweisen war.

Elektrolysebedingungen der Triazin-Synthese

Die höchsten Stromausbeuten und Aldehydumsätze zu **4** bei einfachster Elektrolyseführung wurden in methanolischer Lösung erreicht. Die Abbildung zeigt die Ausbeuten

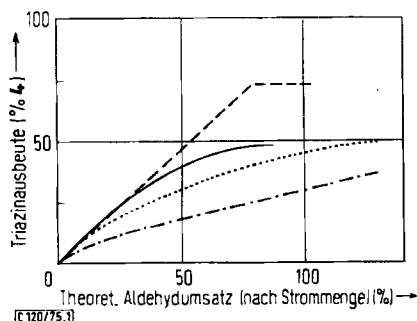


Abb.: Elektrolysen von Isobutyraldehyd (i-BA) mit NH_3 in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{LiCl}$ ——— Pt $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 16°C ; - - - Graphit $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 16°C ; . . . Graphit $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 25°C ; - · - · - Graphit $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 16°C

¹⁴⁾ H. Bredereck, F. Effenberger, A. Hofmann und M. Hajek, *Angew. Chem.* **75**, 825 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 655 (1963).

¹⁵⁾ W. Brackman und P. J. Smit, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 757 (1963).

an **4** in Methanol in Abhängigkeit vom theoretischen Aldehydumsatz bei verschiedenen Stromdichten und Elektrodenmaterialien in einer ungeteilten Zelle.

Der Berechnung des der Strommenge entsprechenden theoretischen Aldehydumsatzes wurde eine Zwei-Elektronen-Reaktion bei der Oxidation des Aldehyds zugrundegelegt. Die coulometrische Bestimmung des elektrischen Äquivalents von *i*-BA bei der Umsetzung zu **4** ergab in Übereinstimmung hiermit 2 als nächste ganze Zahl.

Stromausbeuten von über 90% bei einem *i*-BA-Umsatz zu **4** von bis zu 80% konnten durch geeignete Wahl der Reaktandenkonzentrationen, der Stromdichte und der Elektrolysetemperatur erreicht werden. Stromverluste sind auf die im Reaktionsschema gezeigten Nebenreaktionen des *i*-BA sowie auf Methanol- und Ammoniakoxidation zurückzuführen. Ein Überschuß an freiem Ammoniak muß daher vermieden werden. Substratverluste treten durch Überführung des *i*-BA in elektroinaktive Kondensationsprodukte mit Ammoniak und in das Dimethylacetal auf. Die Bildung von Kondensationsprodukten kann durch eine Elektrolyseführung bei Temperaturen um 15–20°C zurückgedrängt werden. Über 30°C liegen fast nur noch derartige Verbindungen vor, und es entstehen kaum Aldehydoxidationsprodukte.

Cyclovoltametrische Untersuchungen in Methanol/Lithiumchlorid zeigten, daß der Grundlektrolyt und der *i*-BA-Ammoniak enthaltende Ausgangselektrolyt das gleiche anodische Zersetzungspotential von etwa +1.2 Volt gegen die gesättigte Kalomelektrode aufweisen. Dennoch war **4** und kein Methanolderivat das Hauptprodukt der Elektrooxidation bei Potentialen um +1.2 V. Dieser Tatbestand sowie eine sowohl absolut wie auch relativ sinkende Ausbeute des reinen Aldehydabkömmlings **4** gegenüber einer steigenden Ausbeute des gemischten Produkts **5** bei steigender Stromdichte legt eine spezifische Adsorption des Aminomethoxy-Derivats $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$ des Isobutyraldehyds an der Elektrode nahe. Hohe Aldehydkonzentrationen (4 M) wirken sich im Einklang damit günstig auf die Triazinausbeute aus.

Da **4** mindestens ebensogut an Graphit wie an Platin entsteht, scheint es nicht erforderlich, als Ursache der spezifischen Adsorption des Aminomethoxy-Derivats dessen chemische Bindung an die Anode über die Stickstoffgruppe anzunehmen, wie es bei der spezifischen Oxidation von Aminverbindungen an Silberanoden der Fall ist¹⁶⁾.

Die Oxidation von **3** gelang am besten an Platin-Blechanoden. Graphit war als Anodenmaterial in Acetonitril oder Dimethylformamid auf Grund der gegenüber Platin zu niedrigen Sauerstoffüberspannung ungeeignet.

Alle Elektrolysen konnten ohne Kontrolle des Arbeitselektrodenpotentials durchgeführt werden. Das Syntheseprodukt **4** rührt aus dem im jeweiligen System am leichtesten ablaufenden Elektrodenvorgang her. Eine Begrenzung auf diesen Prozeß war am einfachsten durch ein ausreichendes Angebot an Substrat zu erreichen. Bei der Darstellung von **5** mußte entweder der Konkurrenzvorgang der Methanoloxidation durch die Wahl einer hohen Stromdichte ($100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) gefördert werden, was gleichbedeutend mit einem höheren Potential ist, oder als bessere Alternative Formamid dem Elektrolyten zugesetzt werden.

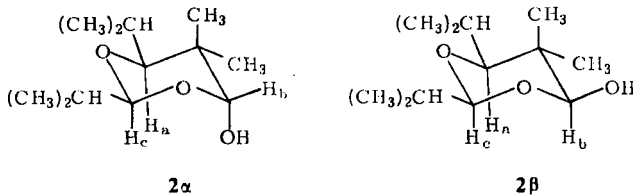
Da an der Kathode ebensoviele Protonen zu Wasserstoff entladen werden wie an der Anode entstehen, bleiben die Systeme während der Elektrolyse bei einem konstanten pH.

¹⁶⁾ N. A. Hampson, J. B. Lee und K. I. MacDonald, *Electrochim. Acta* 17, 921 (1972).

Spektroskopische Befunde

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** wies, wie zu erwarten, auf das Vorliegen nur einer Konfiguration des Trioxan-Sechsrings hin. Die drei Isopropylgruppen sind darin in äquatorialer Lage. Das einzelne Dublett der axialen Ringprotonen mit der chemischen Verschiebung $\delta = 4.65$ ppm und der Kopplungskonstante von 5 Hz stimmt gut mit den Werten von *cis,cis*-Triäthyltrioxan überein¹⁷⁾.

Das Dioxan **2** lag in zwei Konfigurationen vor. Molekülmodelle zeigen, daß nur zwei sterisch relativ ungestörte Konfigurationen möglich sind, die sich in einer axialen bzw. äquatorialen Lage der Hydroxygruppe am Ring unterscheiden (**2 α** bzw. **2 β**).



Die zwei Isopropylreste am Ring nehmen stets eine äquatoriale Lage ein. Die Signale der Ringprotonen H_a , H_b und H_c bei jeweils $\delta = 3.60$, 4.70 und 4.95 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden in Anlehnung an *cis,trans*-Trimethyl-1,3,5-trioxan¹⁷⁾ und α -Parachloral¹⁸⁾ der **2 α** -Form zugeordnet. Die größere Nähe der Hydroxygruppe zu den axialen Ringprotonen H_a und H_c in **2 α** bewirkt eine relativ starke Verschiebung von 0.60 bzw. 0.55 ppm nach tieferem Feld gegenüber der β -Form. Das Singulett des Protons H_b wird in **2 β** nur um 0.15 ppm nach $\delta = 4.55$ ppm verschoben, da der Einfluß der Hydroxygruppe auf die chemische Verschiebung dieses Protons im wesentlichen von induktiver Natur und nicht sterisch bedingt ist.

Während die Isomeren **2 α** und **2 β** zu etwa gleichen Teilen bei der Trimerisierung in reinem *i*-BA/Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat entstanden, überwog die α -Form um das zweifache bei Trimerisierungen von *i*-BA in Acetonitril/Lithiumperchlorat- oder /Kaliumhexafluorophosphat-Elektrolyten. Die Art des Lösungsmittels beeinflusst demnach das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Konformeren. Im Falle von Heterocyclen wie den Dioxanen ist bekannt, daß die axiale Lage einer Hydroxygruppe bevorzugt wird, wenn dadurch eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen der OH-Gruppe und einem Heteroatom im Ring ermöglicht wird¹⁹⁾. Eine eventuelle Stabilisierung des Konformeren **2 α** durch eine intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung dürfte in Acetonitril mehr zur Geltung kommen, denn *i*-BA mit seiner stärker polaren Gruppe ist besser befähigt, intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen auszubilden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *i*-BA/Ammoniak-Reaktionsgemischen zeigte u. a. ein charakteristisches Dublett bei $\delta = 3.30$ ppm. Das gleiche Signal trat nach der Reaktion von *i*-BA mit Ammoniak in Acetonitril oder Dimethylformamid auf, nicht dagegen in

¹⁷⁾ J. L. Jungnickel und C. A. Reilly, J. Mol. Spectrosc. **6**, 135 (1965).

¹⁸⁾ Varian Katalog, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Nr. 449, 450.

¹⁹⁾ W. A. Thomas, Annual Review of NMR Spectroscopy, Bd. 1, S. 61, 66, Academic Press, London 1968.

methanolischem Medium. Dieses dem Hexahydrotriazin **3** zugeordnete Signal^{20, 21)} nahm im Verlauf der Elektrolysen ab.

Der Bereich zwischen $\delta = 2.8$ und 3.7 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem das Signal eines zweifach stickstoff-substituierten Methinprotons erscheinen müßte²²⁾, war in der methanolischen Reaktionslösung leer. Erst bei $\delta = 3.75$ und 3.80 ppm waren im Vergleich zum Dimethylacetal-Dublett bei 4.10 ppm sehr schwache Dubletts zu beobachten. Diese werden dem C-1-Methinproton des Aminomethoxy- bzw. Aminohydroxy-Derivats des Isobutyraldehyds $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{OH}$ zugeschrieben. Zu etwa einem Drittel lag der Aldehyd in Form Azomethingruppen-haltiger Kondensationsprodukte vor. Diese waren an C-1-Methinprotonen-Dubletts um $\delta = 7.5$ ppm, C-2-Methinprotonenmultipletts um 2.4 sowie an den C=N-Absorptionen (um 1660 cm^{-1}) im IR-Lösungsspektrum zu erkennen.

Der Anteil des i-BA, der in ammoniakalischem Methanol tatsächlich in Form des zu **4** oder **5** führenden elektroaktiven Aminomethoxy-Derivats vorliegt, beträgt nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ kaum 10% ! Das widerspricht aufs erste den hohen Triazin-ausbeuten, die erhalten wurden. Die verschiedenen Aldehydderivate müssen daher z. T. miteinander in der Lösung im Gleichgewicht stehen, so daß verbrauchtes Aminomethoxy-Derivat aus elektroinaktiven Spezies nachgebildet wird. Im Einklang damit verlieren die C=N-Deformationsschwingungen der primären Kondensationsprodukte im IR-Lösungsspektrum im Verlauf der Elektrolyse an Intensität, während die der für Triazine charakteristischen Bande bei $1530-1550\text{ cm}^{-1}$ zunimmt²³⁾. Im $^1\text{H-NMR}$ werden die CH=N-Signale um $\delta = 7.5$ ppm gleichzeitig stark intensitätsschwächer.

Die Methylgruppen von Isopropylresten an einem heteroaromatischen Triazinring geben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein charakteristisches Dublett bei $\delta = 1.35$ ppm. Die Intensität dieses Signals relativ zu der Gesamtintensität aller anderen von i-BA stammenden Methylgruppen ($\delta = 0.85$ bis 1.25 ppm) konnte daher direkt zur Ausbeutebestimmung und zur Überwachung des Elektrolyseverlaufs herangezogen werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und der *Rheinisch Westfälischen Elektrizitätswerk AG*, Essen, für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. F. H. Köhler sind wir für die Diskussion der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren und Herrn Dr. W. Kalbjus für die der Massenspektren sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Reagentien waren alle von der Qualität „zur Synthese“ und wurden nicht weiter gereinigt.

Cyclovoltammetrie: Potentiostat „Wenking“ 68 TS 10 der Fa. Bank, Göttingen; Dreieckspannungsgenerator SMP 69 der Fa. Bank; XY-Schreiber Hewlett-Packard 7004 B; Arbeits- und Gegenelektrode: Platinelektrode Metrohm EA 211b (ca. $8 \times 8 \times 0.3$ mm); Bezugelektrode: gesättigte Kalomelektrode Radiometer K 401.

²⁰⁾ F. G. Riddell, J. Chem. Soc. B 1967, 560.

²¹⁾ I. O. Sutherland, Annual Reports of NMR Spectroscopy, Bd. 4, S. 119, Academic Press, London 1971.

²²⁾ H. Primas, R. Arndt und R. Ernst, Adv. Mol. Spectrosc. 1962, 1246.

²³⁾ D. H. Williams und L. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 67, Thieme, Stuttgart 1968.

Elektrolysen: Spannungsquelle Zentro-Elektrik 1101 (bis 30 Volt); Digital Multimeter PM 2420 der Fa. Philips; Graphit: EK 82 der Fa. Sigri, Meitingen; Platin: „chemisch rein“ der Fa. Degussa; Coulometer: „Wenking“ Integrator SSI 70 der Fa. Bank.

Präparative Gaschromatographie: Hupe und Busch Modell APG 402; 2 m × 20 mm Säule; 20% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb P, 60/80 mesh.

IR-Spektren: Beckman IR 10. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90/8-15-Spektrometer mit Nicolet 1080 E-Datensystem; Temperatureinheit: B-ST 100/700. Alle chemischen Verschiebungen in den Kernresonanzspektren sind auf internes TMS bezogen. — **Massenspektren:** Massenspektrometer: Atlas CH-4.

1) **2,4,6-Trisopropyl-1,3,5-trioxan (1):** 20 ml einer 0.01 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat-Lösung in Isobutyraldehyd wurden in einer Zelle mit getrennten Elektrodenabteilen (D-4-Glasfritte als Trennkörper) bei Raumtemp. und Anfangspotentialen über +2 Volt gegen die gesätt. Kalomelektrode an einem 0.6 cm² großen Platinblech elektrolysiert. Es genügte aber auch, die Zellenspannung so weit zu erhöhen, bis ein merklicher Stromfluß einsetzte. Der Strom sank innerhalb von etwa 15 min von 100 auf 0.1 mA ab. Der Anolyt war nach 1 h zu einer weißen, kristallinen Masse erstarrt. Die Kristalle wurden abgesaugt und durch Sublimation i. Hochvak. bei 40°C Badtemp. vom Leitsalz befreit. Ausb. 95% des im Anolyten eingesetzten i-BA. Stromverbrauch 10⁻⁴ F · mol⁻¹. Schmp. 60°C (Lit.⁵¹ 60°C). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 0.95 ppm (d, J = 6.5 Hz, 18 H), CH 1.80 (mc, 3 H), CH 4.65 (d, J = 5 Hz, 3 H).

2) **2,6-Diisopropyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan-4-ol (2)**

a) Bei Anfangspotentialen unter -2 V gegen die gesätt. Kalomelektrode erschienen Schlieren an der Platinblech-Kathode im Versuch 1. Im Kathodenabteil setzte sich eine spezifisch schwerere, farblose Flüssigkeit ab. Diese wurde abgetrennt, i. Hochvak. bei Raumtemp. (in 5 min) von nicht umgesetztem Aldehyd befreit und das ausgeschiedene Leitsalz davon abfiltriert. Ausb. 90% des im Katholyten eingesetzten i-BA. Sdp. ca. 115°C i. Wasserstrahlvak. (Lit.²⁴⁾ 111°C/8 Torr).

¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 0.85–1.0 ppm (m, 36 H), CH 1.6–2.0 (m, 4 H), CH 3.00 (d, J = 3.5 Hz, 1 H), CH 3.60 (d, J = 4.5 Hz, 1 H), CH 4.40 (d, J = 4.5 Hz, 1 H), CH 4.55 (s, 1 H), CH 4.70 (s, 1 H), OH 4.80 (s, 2 H), CH 4.95 (d, J = 4.5 Hz, 1 H).

C₁₂H₂₄O₃ (216.3) Ber. C 66.70 H 11.10 Gef. C 66.35 H 11.07

b) 20 ml einer 2 M Lösung von Isobutyraldehyd in Acetonitril und 0.1 M an Lithiumchlorid oder Kaliumhexafluorophosphat wurden in einer ungeteilten Zelle 2 h bei Raumtemp. an Platinblechelektroden (0.6 cm² Fläche, 2 cm Abstand) elektrolysiert. Die Zellenspannung betrug 8 Volt, das Kathodenpotential -2 V und der Anfangsstrom 50 mA. Der Elektrolyt wurde wie in a) gereinigt. Ausb. 57%.

¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 0.85–1.0 ppm (m, 54 H), CH 1.6–2.0 (m, 6 H), CH 3.00 (d, J = 3.5 Hz, 1 H), CH 3.60 (d, J = 4.5 Hz, 2 H), CH 4.40 (d, J = 5 Hz, 1 H), CH 4.55 (s, 1 H), CH 4.70 (s, 2 H), OH 4.80 (s, 3 H), CH 4.95 (d, J = 4.5 Hz, 2 H).

3) **2,4,6-Trisopropylhexahydro-1,3,5-triazin(3):** 20 ml Isobutyraldehyd wurden unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. entstand 3 zu etwa gleichen Teilen wie N,N'-Diisobutyliden-2-methyl-1,1-propandiamin, [(CH₃)₂CHCH=N-]₂CHCH(CH₃)₂, und N-Isobutyliden-2-methylpropenylamin, (CH₃)₂C=CH-N=CHCH(CH₃)₂. Die gleiche Reaktion erfolgte in Acetonitril- oder Dimethylformamid-Lösung. 3 zersetzte sich bei der Destillation unter Normaldruck in die beiden anderen Reaktionsprodukte. Lediglich eine Anreicherung gelang bei der Destillation i. Hochvak. bei Raumtemp. Chlorwasserstoff bildete kein stabiles Hydro-

²⁴⁾ R. H. Saunders, M. T. Murray und F. F. Cleveland, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1715 (1943).

chlorid, sondern zersetzte die Produkte in Isobutyraldehyd und Ammoniumchlorid. Mit Pikrinsäure wurde nur Ammoniumpikrat erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): CH_3 $\delta = 0.95$ ppm (d, $J = 6.5$ Hz, 18 H), NH 1.0 (s, 3 H), CH 1.6 (mc, 3 H), CH 3.30 (d, $J = 6.0$ Hz, 3 H).

4) *2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-triazin* (4): 2 g Lithiumchlorid wurden in 100 ml Methanol gelöst und Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. In die auf 15°C gekühlte Lösung wurden unter gutem Rühren 46 ml (0.5 mol) Isobutyraldehyd getropft. Elektrolysiert wurde bei 20°C mit einer Stromdichte von $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Zellenspannung 6 V, Strom 120 mA, Elektrodenabstand 2 cm) an einer Graphit-Anode mit einer Platin-Gegenelektrode. Nach 100 h wurde ausgefallenes Lithiumcarbonat abfiltriert und das Lösungsmittel zusammen mit leichtflüchtigen Nebenprodukten bei 10 Torr und 40°C Badtemp. abgezogen. Das Konzentrat wurde im Ölpumpenvak. destilliert. Die um $80-90^\circ\text{C}$ siedende Fraktion enthielt die Triazine 4 und 5 etwa im Verhältnis 4 : 1. Aus 3 ml der Triazinfraktion wurde 1 ml 4 in Form einer farblosen, hochsiedenden Flüssigkeit durch präp. GC (Säulentemp. 170°C , N_2 -Trägergas mit 1.0 atü) rein erhalten. Retentionszeit 16.5 min.

IR (kapillar zwischen NaCl-Fenstern): 2970, 2935, 2905, 2875 (CH), 1540 (C=N, ss), 1470, 1460, 1390, 1370, 1360, 1320, 1290, 1260, 1170, 1150, 1090, 1080, 1070, 1060, 1020, 935, 850, 840, 830, 800, 750, 730 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 $\delta = 1.35$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 18 H), CH 3.10 (sept., $J = 7$ Hz, 3 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 20.82$ ppm, CH 37.11, C 182.75.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (207.3) Ber. C 69.60 H 10.15 N 20.25

Gef. C 69.47 H 10.02 N 20.00 Mol.-Masse 207 (massenspektrometr.)

5) *2,4-Diisopropyl-1,3,5-triazin* (5): 2 g LiCl wurden in 100 ml Methanol gelöst, 20 ml (0.5 mol) Formamid hinzugegeben und Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. In die auf 20°C gekühlte Lösung wurden unter Rühren 23 ml (0.25 mol) Isobutyraldehyd getropft. Die Elektrolyse und die Elektrolytaufarbeitung erfolgten wie bei 4). Das Verhältnis der Triazine 4 und 5 im Konzentrat war 3 : 2. Aus 3 ml der Triazinfraktion wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei 4) 1 ml 5 in Form einer farblosen, bei 180°C siedenden Flüssigkeit durch präp. GC erhalten. Retentionszeit 9.5 min.

IR (kapillar zwischen NaCl-Fenstern): 3040 (CH), 2975, 2940, 2920, 2875 (CH), 1550 und 1525 (C=N, ss), 1470, 1460, 1420, 1395, 1380, 1360, 1340, 1320, 1290, 1260, 1165, 1140, 1100, 1070, 985, 925, 885 (CH), 840, 750 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 $\delta = 1.35$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 12 H), CH 3.10 (sept., $J = 7$ Hz, 2 H), CH 9.05 (s, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 20.82$ ppm, CH 37.11, CH 165.71, C 183.10 (in Gegenwart von Chrom-acetylacetonat).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3$ (165.2) Ber. C 65.45 H 9.10 N 25.45

Gef. C 65.70 H 9.39 N 24.15 Mol.-Masse 165 (massenspektrometr.)

Das Massenspektrogramm zeigte, daß noch ein Rest 4 in der Analysenprobe vorlag.

6) Die Identifizierung der Nebenprodukte der Triazinsynthese in Methanol erfolgte durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren mit jenen der authentischen Proben.

80 g des nach 4) und 5) gewonnenen, leichtflüchtigen Elektrolytanteils wurden mit 180 g Benzol versetzt. Methanol und Wasser wurden bei 57°C azeotrop mit Benzol abdestilliert. Im Vorlauf (ca. 5 ml) befand sich Isopropylalkohol (mit Wasser extrahierbar) und Ameisensäure-methylester. Im Destillationsrückstand (ca. 10 ml) konnten Isobutyraldehyd-dimethylacetal, Isobutyronitril und Isobuttersäure-methylester identifiziert werden.

Die Triazinfraktion enthielt Isobutterimidensäure-methylester, Formimidensäure-methylester, Kristalle von Isobutyramid und 1. Der schwerflüchtige, zähe Rückstand konnte nicht weiter getrennt werden.

Authentische Proben von Isobuttersäure-methylester, Isobutyraldehyd-dimethylacetal und Isobutterimidensäure-methylester wurden durch Einleiten von HCl in methanolische Lösungen

von Isobuttersäure, Isobutyraldehyd oder Isobutyronitril und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels und Reaktionswassers erhalten. Der Imidsäureester wurde aus dem primär anfallenden Hydrochlorid mit NaOH freigesetzt und mit Äther extrahiert.

Isopropylalkohol: $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): CH_3 $\delta = 1.20$ ppm (d, $J = 6.0$ Hz, 6H), CH 4.00 (sept., $J = 6.0$ Hz, 1H). Wie I. c.¹⁷⁾, Spektrum Nr. 44.

Ameisensäure-methylester: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): OCH_3 $\delta = 3.70$ ppm (s, 3H), CH 8.10 (s, 1H). – IR (kapillar zwischen CaF_2 -Fenstern): 1730 cm^{-1} (C=O).

Isobutyraldehyd-dimethylacetal: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): CH_3 $\delta = 0.90$ ppm (d, $J = 6.5$ Hz, 6H), CH 1.8 (mc, 1H), OCH_3 3.25 (s, 6H), CH 4.10 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H).

Isobutyronitril: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): CH_3 $\delta = 1.27$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 6H), CH 2.75 (sept., $J = 7$ Hz, 1H). Wie I. c.¹⁷⁾, Spektrum Nr. 408. – IR (kapillar zwischen CaF_2 -Fenstern): 2240 cm^{-1} (C \equiv N).

Isobuttersäure-methylester: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): CH_3 $\delta = 1.1$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 6H), CH 2.4 (sept., $J = 7$ Hz, 1H), OCH_3 3.6 (s, 3H). – IR (C_6H_6): 1730 cm^{-1} (C=O).

Isobutterimidsäure-methylester: $^1\text{H-NMR}$ (in Substanz): CH_3 $\delta = 1.1$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 6H), CH 2.45 (sept., $J = 7$ Hz, 1H), OCH_3 3.65 (s, 3H), NH 7.3 (breit, 1H). – IR (C_6H_6): 1670 cm^{-1} (C=N).

Isobutyramid: Schmp. 128°C . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): CH_3 $\delta = 1.1$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 6H), CH 2.40 (sept., $J = 7$ Hz, 1H), NH 6.0 (breit, 2H). – IR (KBr): 3360, 3180 (NH), 1640 cm^{-1} (C=O).

Formimidsäure-methylester: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): OCH_3 $\delta = 3.65$ ppm (s, 3H), NH 7.0 (breit, 1H), CH 8.1 (s, 1H). – IR (kapillar zwischen CaF_2 -Fenstern): 1670 cm^{-1} (C=N).

Isobutylamin wurde aus dem Katholyten einer Zelle mit geteilten Elektrodenabteilen nach einer Elektrolyse von i-BA in ammoniakalischem Methanol/Lithiumchlorid in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid als Hydrochlorid mit Chlorwasserstoff gefällt und isoliert. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): CH_3 $\delta = 0.95$ ppm (d, $J = 6.5$ Hz, 6H), CH 2.0 (mc, 1H), CH 2.8 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H).

[120/75]