

**170. Aminierende, reduktive Kupplung aromatischer Aldehyde mit
Tris(dialkylamino)methylvanadium (IV) zu
N,N,N',N'-Tetraalkyl-1,2-diaryläthylendiaminen**

von René Imwinkelried¹⁾ und Dieter Seebach*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(21.V.84)

**Aminative Reductive Coupling of Aromatic Aldehydes to *N,N,N',N'*-Tetraalkyl-1,2-diarylethylenediamines,
Induced by Tris(dialkylamino)methylvanadium (IV)**

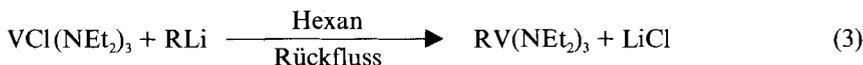
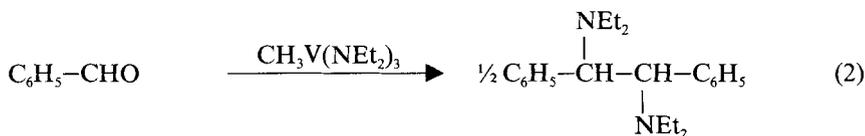
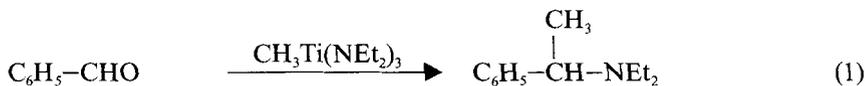
Summary

In a novel type of reaction, certain aromatic aldehydes (benzaldehyde, *p*-methoxybenzaldehyde, 1-naphthaldehyde, furan-2-carbaldehyde) and secondary amines are coupled to give *N,N,N',N'*-tetraalkyl-1,2-diarylethylenediamines 1–6. The reagents are tris(dialkylamino)methylvanadium(IV) compounds (*cf. Eqn. 2*). These are generated *in situ* either from isolable chlorotris(dialkylamino)vanadium(IV) (*Eqn. 3*), or preferably, from an Et₂O/pentane solution of VCl₄ which is treated sequentially with 3 equiv. of lithium dialkylamide, 1 equiv. of MeLi, and 0.8 equiv. of an aromatic aldehyde, to give the products 1–6 in a one-pot preparation (*Scheme 2*). The yields range from 14 to 54%. The diastereoisomeric mixtures (*meso*- and (±)-forms) obtained are separated by chromatography (Al₂O₃, petroleum ether/Et₂O/Et₃N), and the pure stereoisomers fully characterized. A mechanism of the reductive coupling induced by CH₃V(NR₂)₃ is proposed (*Scheme 1*).

Auf unserer Suche nach stöchiometrisch einsetzbaren Übergangsmetallderivaten als Reagenzien für die Synthese testeten wir in letzter Zeit verschiedene Vanadium-Verbindungen. Wir hofften, aufgrund der vielen stabilen Oxidationsstufen des Vanadiums Reaktionen durchführen zu können, die mit den früher von uns und anderen untersuchten (Übersichten: [1–5]), einfachen Organotitan- und Organozirconium-Verbindungen RMX₃ und RMX₄[⊖] nicht möglich sind.

Tatsächlich fanden wir bei der Umsetzung analoger Alkyl(triamino)titan(IV)- und Alkyl(triamino)vanadium(IV)-Verbindungen mit Benzaldehyd nach Gl. 1 bzw. 2 einen völlig verschiedenen Reaktionsverlauf. Im ersten Fall tritt eine alkylierende Aminierung unter Ersatz des Aldehyd-O-Atoms durch eine Alkyl- und eine Aminogruppe ein (Gl. 1) [3] [6]. Im zweiten Fall beobachten wir eine aminierende, reduktive Verknüpfung zweier Aldehyd-C-Atome und Ersatz des O-Atoms durch eine Dialkylamino-gruppe (Gl. 2).

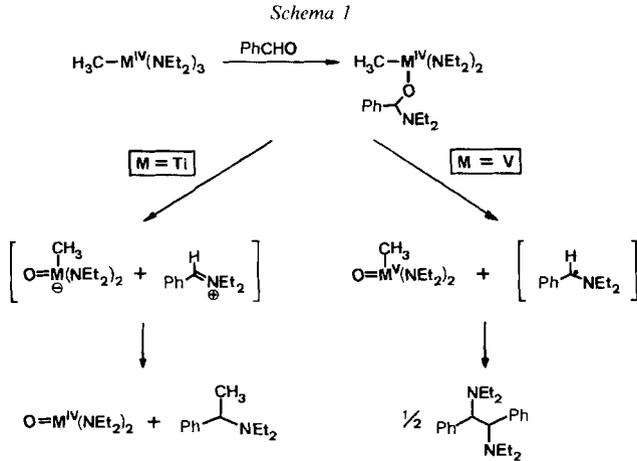
¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von R.I., ETH, Zürich.



Verbindungen wie das eingesetzte «Organovanadiumamid» wurden erstmalig 1975 von Fröhlich *et al.* [7] [8] beschrieben, die sie nach Gl. 3 durch Ummetallierung entsprechender Organolithium-Verbindungen mit Chlortris(diäthylamino)vanadium in hohen Ausbeuten herstellten; mit R = C₂H₅, C₃H₇ und C₄H₉ sind dies die ersten definierten, wohl charakterisierten und stabilen Organovanadium(IV)-Verbindungen mit Alkylsubstituenten, die zur β-H-Abstraktion befähigt wären. Das Chlorvanadium-Derivat bildet sich leicht nach Gl. 4, analog entsprechenden Ti- und Zr-Derivaten, durch Mischen von VCl₄ mit V(NEt₂)₄ im Verhältnis 1:3 und ist ein destillierbares, rotbraunes Öl [8]. Als problematisch erwies sich in unseren Händen die Herstellung von V(NEt₂)₄. Es gelang uns nicht, durch Einwirkung von überschüssigem LiNEt₂ auf das käufliche VCl₄ in Pentan und in Ansätzen bis 0,2 mol reproduzierbar, sauber und präparativ befriedigend V(NEt₂)₄ herzustellen²⁾. Um die schwierige Isolierung von V(NEt₂)₄ zu umgehen, wurde in späteren Versuchen eine *in-situ*-Erzeugung vorgezogen (s. unten).

Die neuartige, in Gl. 2 wiedergegebene Reaktion tritt ein, wenn man 0,9 Äquiv. Benzaldehyd bei –70° zur Lösung des V(IV)-Reagenz gibt und 15–20 Stunden auf Raumtemperatur aufwärmen lässt. Das Diamin fällt dabei in ca. 50% Ausbeute als 1:1-Gemisch des *meso*- und (±)-Isomeren an. In Schema 1 wird ein Mechanismus formuliert und mit dem analogen Organotitan-Reagenz [3] [6] verglichen. In beiden Fällen wird offensichtlich im ersten Schritt eine Et₂N-Gruppe – und nicht die CH₃-Gruppe – auf das Carbonyl-C-Atom übertragen. Wie das Titan hat dann auch das Vanadium die Fähigkeit, dem Zwischenprodukt das O-Atom zu entreissen. Da für Vanadium aber die stabile Oxidationsstufe +5 zugänglich ist, tritt anstelle einer CH₃-Übertragung eine Redoxreaktion ein. Dass Vanadium-Derivate einer tieferen Oxidationsstufe, etwa durch reduktive Eliminierung zu Äthan und V(NEt₂)₃ gebildet, für die reduktive Kupplung verantwortlich sind, halten wir für weniger wahrscheinlich: die Organovanadium-Ver-

²⁾ Nach Fröhlich *et al.* [8] entsteht aus LiNEt₂ und VCl₄ (Verhältnis 3:1) ein Gemisch aus V(NEt₂)₄, VCl(NEt₂)₃ und noch chlor-reicheren Spezies. Für die Herstellung von V(NEt₂)₄ wird in [8] auf eine Arbeit von Thomas [9] hingewiesen, in der sich aber keine experimentelle Vorschrift befindet. Nach der Vorschrift einer anderen Arbeitsgruppe [10] erhielten wir ca. 25% V(NEt₂)₄ (s. *Exper. Teil*).

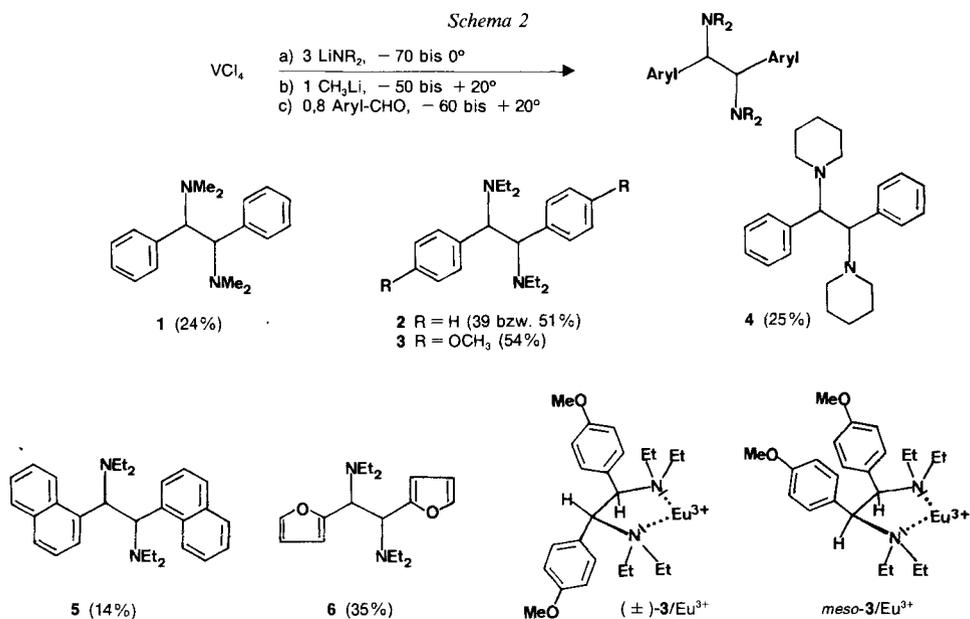


bindungen $\text{RV}(\text{NEt}_2)_3$ sind so stabil, dass sie ohne Zersetzung (reduktive Eliminierung oder β -H-Abstraktion) im Vakuum destilliert werden konnten [7] [8]; ausserdem stellten wir bei der wässrigen Aufarbeitung – und nicht vorher – ein starkes Gasen der Reaktionslösungen fest, was wir auf die Entstehung von Methan durch hydrolytische Spaltung der noch vorhandenen V,CH_3 -Bindung zurückführen. Das Kopplungsprodukt wurde nur in Spuren (3–5%) gefunden, wenn man VCl_4 zum Addukt von LiNEt_2 an Benzaldehyd [3] gab und anschliessend mit MeLi versetzte; Hauptprodukt war das auch mit dem Ti-Reagenz erhaltene, in Gl. 1 gezeigte Produkt der alkylierenden Aminierung (ca. 30%). Wie empfindlich der Reaktionsverlauf von der Ligandsphäre des Vanadiums – und damit auch von dessen Redoxpotential – abhängt, zeigen folgende Versuche: $\text{V}(\text{NEt}_2)_4$ liefert mit Benzaldehyd nur ca. 15% Diamin, $\text{VCl}(\text{NEt}_2)_3$ 10% und $\text{CH}_3\text{VCl}(\text{NEt}_2)_2$ 8%. Es ist daher auch nicht verwunderlich, dass die Ausbeuten³⁾ der Umsetzungen mit anderen Aldehyden stark von deren Struktur abhängen.

Im Schema 2 sind die Formeln der bisher hergestellten *N,N,N',N'*-Tetraalkyl-1,2-diaryläthylendiamine 1–6 gezeigt. Nur der unsubstituierte Benzaldehyd und Anisaldehyd wurden nach Gl. 2 und über isoliertes $\text{VCl}(\text{NEt}_2)_3$ (s. Gl. 4), umgesetzt (Ausbeuten > 50%), die andern Derivate erhielten wir durch die in Schema 2 (oben) skizzierte Eintopfvariante [Ausbeuten⁴⁾ < 50%]. Die Äthylendiamine 1–6 wurden jeweils durch Säureextraktion und Filtration über basisches Al_2O_3 als Diastereoisomeregemische etwa gleicher Teile von *meso*- und (\pm)-Form isoliert (s. die Ausbeuten in Schema 2). Durch Chromatographie über Al_2O_3 mit Petroläther/ Et_2O / Et_3N konnten die Diastereoisomeren getrennt werden. Alle zwölf Äthylendiamine (*meso*- und (\pm)-Isomer von 1–6)

³⁾ Wir glauben, dass diese Aussage zulässig ist, obwohl wir bisher nur die Reaktion mit Benzaldehyd optimiert haben.

⁴⁾ In allen Fällen erhält man den grössten Teil des nicht umgesetzten Aldehyds zurück. Die Ausbeuten der *in-situ*-Reaktion sind bezüglich Aldehyd geringer, bezüglich VCl_4 dagegen viel grösser als bei der Durchführung über isoliertes $\text{VCl}(\text{NEt}_2)_3$. Wir vermuten als Grund für die geringe Ausbeute die Bildung von Aminalen $\text{Aryl}-\text{CH}(\text{NR}_2)_2$, die bei der wässrigen Aufarbeitung hydrolysiert werden, vgl. auch entsprechende Reaktionen mit Ti-Derivaten [3] [4] [11]. Grösserer Überschuss von V-Reagenz erhöhte die Ausbeute nicht.



wurden voll charakterisiert und in analysenreiner Form isoliert (s. *Exper. Teil*). Mit *p*-Nitrobenzaldehyd, 2-Thiophen-carbaldehyd, Pivalaldehyd und Acetophenon wurden *keine* Produkte einer aminierenden, reduktiven Kupplung erhalten.

Zur Konfigurationszuordnung benutzten wir charakteristische Unterschiede in den ¹H-NMR-Spektren [12] und im Komplexierungsverhalten [13] von *meso*- und (±)-1,2-Diaryl-1,2-äthylendiaminen. Damit kommt demjenigen Stereoisomeren die *meso*-Konfiguration zu, welches jeweils *a*) auf der Al₂O₃-Säule schneller läuft, *b*) den höheren Schmelzpunkt hat (um 5 bis 100°), *c*) im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der aromatischen H-Atome bei tieferem, die der H-Atome in α-Stellung zu N bei höherem Feld zeigt, und *d*) mit Eu-Verschiebungsreagenz kaum einen LIS-Effekt im ¹H-NMR-Spektrum zeigt (s. *Schema 2* (unten), und *Exper. Teil*).

Unseres Wissens sind bisher mit Vanadiumreagentien einer tieferen Oxidationsstufe [V(II)SO₄] nur geläufige Kupplungen von aromatischen Aldehyden zu 1,2-Diolen beschrieben worden [14]. Die von uns gefundene Reaktion ist die erste Methode, mit welcher gewisse *N,N,N',N'*-Tetraalkyl-1,2-diaryläthylendiamine in *einem* Reaktionsschritt aus den entsprechenden Aldehyden hergestellt werden können. Durch reduktive Kupplung *Schiff*'scher Basen entstehen Äthylendiamine mit sekundären und nicht mit tertiären Aminogruppen, eine Reaktion, die mit Aluminiumamalgam von *Anselmino* [15] schon 1906 erstmals durchgeführt und von *Schönenberger et al.* [12] im Zusammenhang mit der antiöstrogenen und Mammatumormhemmenden Wirkung der 1,2-Diphenyläthylendiamine eingehend studiert wurde. *Schmid* [16], *Padwa* [17] und *Mehrotra* [18] zeigten, dass solche Kupplungen auch photochemisch durchgeführt werden können.

Wir danken Herrn *D. Manser* für die Durchführung der Elementaranalysen und der *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Bemerkungen.* Schmelzpunkte (Schmp.) wurden in einer offenen Glaskapillare in einer Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparatur mit 50°-Bereich *Anschütz*-Thermometern gemessen und wurden nicht korrigiert. IR-Spektren wurden, wenn nicht anders erwähnt, in KBr auf einem *Perkin-Elmer-283*-Spektrometer gemessen. ¹H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃ auf einem *Varian-EM-390* aufgenommen; chemische Verschiebungen in δ -Werten (ppm) relativ zu TMS als internem Standard ($\delta = 0$), Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quadruplett, *m* = Multiplett. Massenspektren wurden auf einem *Hitachi-Perkin-Elmer-RMU-6M* aufgenommen; Angabe von *m/z*, in Klammern Intensität in % bezüglich des intensivsten Signals. Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Fertigplatten *Kieselgel 60 F₂₅₄* (*Merck*) oder *Polygram Alox N/UV₂₅₄* (*Macherey Nagel & Co.*) aufgenommen. Die Substanzflecken wurden durch UV-Licht (254 nm) und durch Besprühen mit einer Lösung aus 25 g Phosphormolybdänsäure, 10 g Ce(IV)(SO₄)₂·H₂O, 60 ml konz. H₂SO₄ und 940 ml H₂O, und anschliessendem Erhitzen sichtbar gemacht. Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde *Alumina Woelm B* (Akt. I) verwendet. Als mobile Phase dienten Petroläther/Et₂O/3% Et₃N-Gemische, deren Verhältnis jeweils in Klammern angegeben ist. Et₂O wurde unter Ar über LiAlH₄ in eine Vorlage destilliert. Pentan wurde über Na aufbewahrt. VCl₄ (90%) von *Alfa Products* wurde nicht gereinigt. *Chlorotris(diäthylamino)vanadium* wurde nach [8] hergestellt. Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Metallierungskolben unter Ar durchgeführt.

2. *Tetrakis(diäthylamino)vanadium.* In Abwandlung der Vorschrift in [10] wurden 250 ml (385 mmol) BuLi (1,55M in Hexan) in 200 ml Pentan auf –35° gekühlt und bei konstanter Temp. langsam und tropfenweise mit 40 ml (385 mmol) Et₂NH versetzt. Innerhalb 1 Std. wurde auf 0° aufgewärmt. Bei –50° wurde zu dieser weissen Suspension innerhalb 20 Min. eine Lösung von 9,4 ml (80 mmol) VCl₄ in 50 ml Pentan getropft. Das Gemisch färbte sich braun. Während 40 Min. wurde auf 0° aufgewärmt. Die nun dunkelgrüne Suspension wurde 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Über Nacht setzte sich ausgefallenes LiCl ab. Mit Hilfe eines *Teflon*-Schlauchs wurde die überstehende Lösung in eine Nutsche transferiert und unter Ar filtriert. Mit Pentan (2mal 150 ml) wurde der Rückstand nachgewaschen. Nach Eindampfen i. V. wurde der Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert (90–95°/0,04 Torr): 6,0 g (23%) dunkelgrüne Flüssigkeit.

3. *Diamine 2 und 3 über isoliertes VCl(NEt₂)₃.* – N,N,N',N'-Tetraäthyl-1,2-diphenyläthylendiamin (**2**). Zu 1,21 g (4,0 mmol) VCl(NEt₂)₃ in 20 ml Et₂O wurden bei –30° 2,45 ml (4,0 mmol) MeLi (1,58M in Et₂O) getropft. Während 30 Min. wurde von –30° auf –15° aufgewärmt. Das Gemisch färbte sich von rotbraun nach dunkelgrün. Bei RT. wurde 90 Min. gerührt. Bei –60° wurden 360 μ l (3,5 mmol) Benzaldehyd zugespritzt und innerhalb 17 Std. auf RT. aufgewärmt. Die Lösung wurde mit 30 ml H₂O versetzt und mit Et₂O (3mal 20 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dann mit 2N HCl extrahiert, die salzsaure wässrige Phase mit Na₂CO₃ auf pH \approx 9 gebracht und mit Et₂O extrahiert. Nach Trocknung (MgSO₄) und Abdampfen i. RV. blieben 371 mg gelbe Flüssigkeit zurück, welche beim Stehenlassen erstarrte. Das Rohprodukt (Diastereoisomerenverhältnis 1:1 nach ¹H-NMR) wurde bei 110°/0,01 Torr destilliert: 298 mg (51%) weisser Festkörper. Diastereoisomerentrennung durch Chromatographie (9:1) über Alox.

meso-2: Schmp. 83–84° (H₂O/MeOH). IR: 3030, 2970, 2940, 2870, 2820, 1495, 1470, 1455, 1385, 1375, 1300, 1210, 1155, 1110, 1075, 1070, 1055, 825, 775, 735, 700, 620. ¹H-NMR: 0,74 (*t*, *J* = 7, 12 H, 4 CH₃); 2,03 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 2,53 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 4,32 (*s*, 2H, 2 NCH); 7,30 (*s*, 10H, arom. H). MS: 179 (10), 178 (10), 163 (97), 162 (100), 134 (27), 106 (15), 104 (15), 91 (35), 79 (31), 77 (12), 56 (18), 29 (20), 28 (34). Anal. ber. für C₂₂H₃₂N₂ (324,51): C 81,43, H 9,94, N 8,63; gef.: C 81,36, H 10,03, N 8,47.

(\pm)-**2**: Schmp. 77–78° (H₂O/Methanol). IR: 3030, 2970, 2930, 2810, 1495, 1470, 1455, 1380, 1210, 1165, 1110, 1075, 1060, 860, 755, 695, 620. ¹H-NMR: 1,10 (*t*, *J* = 7, 12H, 4 CH₃); 2,12 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 2,78 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 4,38 (*s*, 2H, 2 NCH); 7,07 (*s*, 10H, arom. H). MS: 325 (0,5 *M*⁺ + 1); 180 (21), 179 (10), 163 (82), 162 (100), 134 (21), 132 (10), 118 (11), 106 (11), 104 (12), 91 (29), 79 (20), 56 (11), 29 (12), 28 (19). Anal. ber. für C₂₂H₃₂N₂ (324,51): C 81,42, H 9,94, N 8,63; gef.: C 81,43, H 9,70, N 8,54.

N,N,N',N'-Tetraäthyl-1,2-bis(4'-methoxyphenyl)äthylendiamin (**3**). Analog der Herstellung von **2** wurden 630 μ l (5,2 mmol) Anisaldehyd mit 5,8 mmol CH₃V(NEt₂)₃ umgesetzt: 608 mg gelber Festkörper (Diastereoisomerenverhältnis 1:1 nach ¹H-NMR). Filtration von 101 mg Rohprodukt über basisches Alox (Et₂O) ergab 82 mg (54%) weissen Festkörper. Diastereoisomerentrennung analog vorangehendem Versuch (2:1).

meso-3: Schmp. 129–130°. IR: 2970, 2930, 2815, 1608, 1510, 1465, 1440, 1375, 1305, 1245, 1205, 1175, 1105, 1035, 850, 820, 795, 760, 595. ¹H-NMR: 0,73 (*t*, *J* = 7, 12H, 4 CH₃); 2,0 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 2,5 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 3,77 (*s*, 6H, 2 OCH₃); 4,22 (*s*, 2H, 2 NCH); 6,85 (*d*, *J* = 9, 4H); 7,15 (*d*, *J* = 9, 4H). MS: 312 (2), 311 (5), 193 (14), 192 (100), 164 (2), 135 (4), 134 (2), 121 (6), 56 (5), 29 (3), 28 (6). Anal. ber. für C₂₄H₃₆N₂O₂ (384,56): C 74,96, H 9,43, N 7,28; gef.: C 74,82, H 9,34, N 7,32.

(±)-3: Schmp. 115–116°. IR: 2970, 2930, 2870, 2840, 2800, 1608, 1510, 1465, 1385, 1305, 1280, 1265, 1255, 1220, 1180, 1160, 1110, 1095, 1065, 1030, 860, 855, 800, 760, 590. ¹H-NMR: 1,10 (*t*, *J* = 7, 12H); 2,12 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H); 2,75 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H); 3,68 (*s*, 6H); 4,30 (*s*, 2H); 6,65 (*d*, *J* = 9, 4H); 6,96 (*d*, *J* = 9, 4H). MS: 241 (3), 194 (14), 193 (100), 165 (2), 134,5 (2), 121,5 (5), 56,5 (4), 29,5 (2), 28 (4). Anal. ber. für C₂₄H₃₆N₂O₂ (384,56): C 74,96, H 9,43, N 7,28; gef.: C 75,06, H 9,54, N 7,09.

4. in-situ-Herstellung der Diamine 1–6. – Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Zu 19 ml (30 mmol) BuLi (1,58M in Hexan) in 30 ml Et₂O wurden bei –65° 30 mmol Amin getropft und innerhalb 30 Min. auf –40° aufgewärmt. Bei –70° wurden zu dieser Lösung 1,15 ml (10 mmol) VCl₄ in 25 ml Pentan getropft, wobei sich sofort ein dunkler Niederschlag abschied. Innerhalb 3 Std. wurde auf 0° aufgewärmt. Bei –55° wurden 6,35 ml (10 mmol) MeLi (1,58M in Et₂O) zugetropft. Während der Zugabe färbte sich die Suspension von dunkelbraun nach dunkelgrün. Nach 2 Std. Aufwärmen auf RT. wurde 1 Std. bei RT. gerührt. Bei –60° wurden 8 mmol Aldehyd zugespritzt und innerhalb 18 Std. auf RT. aufgewärmt. Analog Kap.3 wurde aufgearbeitet, wobei anstelle von Na₂CO₃ KOH-Plätzchen verwendet wurden. Das Rohprodukt war immer ein (1:1)-Diastereoisomerenmischung (¹H-NMR). Trennung der Diastereoisomeren durch Chromatographie über basisches Alox: Die *meso*-Form wurde immer als erste eluiert!

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diphenyläthylendiamin (1). Nach AAV wurden 1,86 ml (30 mmol) Me₂NH und 815 µl (8 mmol) Benzaldehyd umgesetzt: 382 mg gelber Festkörper. Wurde dieses Rohprodukt mit Et₂O gewaschen, blieb ein weisses Salz zurück (*meso*-1 in reiner Form). Das (±)-1 wurde durch Alox-Chromatographie (5:1) gereinigt. Ausbeute für *meso*- und (±)-1: 257 mg (24%).

meso-1: Schmp. 193–195° (Petroläther). IR: 3100, 2970, 2930, 2860, 2820, 2780, 1495, 1470, 1450, 1270, 1160, 1025, 825, 740, 695, 610. ¹H-NMR: 1,93 (*s*, 12H, 4 CH₃); 4,10 (*s*, 2H, 2 NCH₂); 7,12–7,50 (*m*, 10H). MS: 135 (10), 134 (100), 118 (4), 91 (5), 42 (4). Anal. ber. für C₁₈H₂₄N₂ (268,40): C 80,55, H 9,01, N 10,44; gef.: C 80,49, H 8,85, N 10,49.

(±)-1: Schmp. 97–98° (Petroläther). IR: 2960, 2930, 2820, 2775, 1495, 1470, 1450, 1435, 1265, 1170, 1075, 1035, 1005, 885, 765, 755, 700, 620, 555. ¹H-NMR: 2,25 (*s*, 12H); 4,23 (*s*, 2H), 6,90–7,25 (*m*, 10H). MS: 135 (10), 134 (100), 118 (5), 91 (5), 42 (5). Anal. ber. für C₁₈H₂₄N₂ (268,40): C 80,55, H 9,01, N 10,44; gef.: C 80,55, H 8,94, N 10,43.

Diamin 2. Nach AAV wurden 410 µl (4 mmol) Benzaldehyd und 1,55 ml (15 mmol) Et₂NH (halbe Ansatzgrösse) umgesetzt: 390 mg hochviskoses gelbes Öl. Filtration über Alox ergab 250 mg (39%) weissen Festkörper. ¹H-NMR: analog Kap.3.

1,2-Dipiperidino-1,2-diphenyläthan (= N,N,N',N'-Bis(pentamethylen)-1,2-diphenyläthylendiamin; 4). Nach AAV wurden 3 ml (30 mmol) Piperidin und 815 µl (8 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. 720 mg rotbraunes Rohprodukt wurde über Alox filtriert: 352 mg (25%) schwach gelblicher Feststoff. Diastereoisomerenentrennung (100:1).

meso-4: Schmp. 177–179° (Methanol; Zers.). IR: 2940, 2855, 2810, 1495, 1455, 1440, 1160, 1115, 1100, 1065, 995, 780, 740, 700, 635. ¹H-NMR: 1,13 (*m*, 12H, 2 CH₂CH₂CH₂); 1,95–2,50 (*m*, 8H, 4 NCH₂); 4,12 (*s*, 2H, 2 NCH₂); 7,30 (*m*, 10H). MS: 230 (21), 188 (49), 175 (60), 174 (100), 162 (27), 106 (10), 91 (47), 69 (9), 55 (8), 41 (25). Anal. ber. für C₂₄H₃₂N₂ (348,54): C 82,70, H 9,25, N 8,04; gef.: C 82,29, H 9,26, N 7,94.

(±)-4: Schmp. 161–163° (Zers.). IR: 3030, 2940, 2855, 2810, 1495, 1455, 1440, 1320, 1205, 1160, 1125, 1105, 1005, 995, 875, 760, 695, 640, 625. ¹H-NMR: 1,20–1,70 (*m*, 12H); 2,20–2,75 (*m*, 8H); 4,18 (*s*, 2H); 7,10 (*s*, 10H). MS: 180 (18), 179 (10), 175 (83), 174 (100), 106 (10), 104 (10), 91 (57), 84 (12), 69 (13), 55 (11), 41 (33). Anal. ber. für C₂₄H₃₂N₂ (348,54): C 82,70, H 9,25, N 8,04; gef.: C 82,17, H 9,29, N 8,10.

meso-4·2HCl. Analog [16] wurde die Lösung von 25 mg *meso*-4 in 1 ml MeOH 10 Min. mit HCl (g) gesättigt und dann das Lösungsmittel i.RV. abgezogen. ¹H-NMR (CD₃OD): 5,80 (*s*, 2H, 2 NCH₂); 7,60–7,90 (*m*, 6H, arom. H); 7,95–8,30 (*m*, 4H, arom. H).

(±)-4·2HCl. Analog dem vorangegangenen Versuch wurden 29 mg (±)-4 umgesetzt. ¹H-NMR (CD₃OD): 5,85 (*s*, 2H, 2 NCH₂); 7,25 (*br. s*, 10H, arom. H); vgl. mit *meso*-4·2HCl.

N,N,N',N'-Tetraäthyl-1,2-di(1'-naphthyl)äthylendiamin (5). Nach AAV wurden 3,10 ml (30 mmol) Et₂NH und 0,95 ml (7 mmol) 1-Naphthaldehyd umgesetzt: 465 mg braunrotes, hochviskoses Öl. Diastereoisomerenentrennung (5:1): Gesamtausbeute für *meso*- und (±)-5: 14%.

meso-5: Schmp. 154–156° (MeOH, Zers.). IR: 3050, 2980, 2930, 2870, 2840, 2805, 1600, 1510, 1470, 1375, 1295, 1205, 1155, 1105, 1065, 790, 780, 735, 515. ¹H-NMR: 0,48 (*t*, *J* = 7, 12H, 4 CH₃); 2,17 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 2,47 (*dq*, *J*₁ = 14, *J*₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 5,52 (*s*, 2H, 2 NCH₂); 7,33–7,97 (*m*, 6H); 8,28–8,50 (*m*, 1H). MS: 213 (18), 212 (100), 196 (7), 183 (13), 182 (20), 168 (6), 167 (5), 154 (9), 141 (21), 127 (7), 56 (9), 29 (6), 28 (12). Anal. ber. für C₃₀H₃₆N₂ (424,63): C 84,86, H 8,54, N 6,60; gef.: C 84,85, H 8,40, N 6,36.

(±)-5: Schmp. 145–146° (Zers.). IR: 3070, 2965, 2930, 2870, 2695, 1595, 1510, 1470, 1375, 1205, 1155, 1095, 1055, 860, 795, 775, 510. ¹H-NMR: 1,05 (t, J = 7, 12H); 2,53 (dq, J₁ = 14, J₂ = 7, 4H); 2,94 (dq, J₁ = 14, J₂ = 7, 4H); 5,65 (s, 2H); 6,90–7,70 (m, 6H); 8,23–8,40 (m, 1H). MS: 213 (18), 212 (100), 196 (7), 186 (6), 182 (10), 154 (5), 141 (18), 56 (9), 29 (6), 28 (5). Anal. ber. für C₃₀H₃₆N₂ (424,63): C 84,86, H 8,54, N 6,60; gef.: C 84,46, H 8,57, N 6,28.

N,N,N',N'-Tetraäthyl-1,2-di(2'-furyl)äthylendiamin (6). Nach AAV wurden 3,10 ml (30 mmol) Et₂NH und 0,66 ml (8 mmol) Furfurfol umgesetzt. Rohprodukt (670 mg) wurde über Alox filtriert: 425 mg (35%) gelbliche Flüssigkeit. Diastereoisomerentrennung (Petroläther).

meso-6: Schmp. 54–55°. IR: 2970, 2930, 2875, 2850, 1505, 1480, 1450, 1385, 1305, 1215, 1200, 1180, 1150, 1110, 1070, 1055, 1010, 930, 885, 795, 760, 740, 730, 595. ¹H-NMR: 0,85 (t, J = 7, 12H, 4 CH₃); 2,13 (dq, J₁ = 14, J₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 2,55 (dq, J₁ = 14, J₂ = 7, 4H, 2 NCH₂); 4,30 (s, 2H, 2 NCH); 6,10 (d, J = 3, 2H); 6,30 (dd, J₁ = 3, J₂ = 2, 2H); 7,35 (d, J = 2, 2H). MS: 160 (4), 153 (34), 152 (100), 124 (10), 108 (6), 96 (8), 94 (4), 81 (8), 69 (5), 56 (5), 42 (5), 41 (6), 29 (11), 28 (14), 27 (5). Anal. ber. für C₁₈H₂₈N₂O₂ (304,43): C 71,02, H 9,27, N 9,20; gef.: C 70,99, H 9,19, N 9,19.

(±)-6: Farblose Flüssigkeit. IR (CHCl₃): 2970, 2930, 2870, 2815, 1495, 1465, 1380, 1295, 1150, 1115, 1095, 1070, 1010, 920, 885, 600. ¹H-NMR: 1,07 (t, J = 7, 12H); 2,15 (dq, J₁ = 14, J₂ = 7, 4H); 2,72 (dq, J₁ = 14, J₂ = 7, 4H); 4,43 (s, 2H); 5,95 (d, J = 3, 2H); 6,17 (dd, J₁ = 3, J₂ = 2, 2H); 7,25 (d, J = 2, 2H). MS: 160 (5), 153 (16), 152 (100), 124 (5), 108 (9), 81 (8), 28 (6). Anal. ber. für C₁₈H₂₈N₂O₂ (304,43): C 71,02, H 9,27, N 9,20; gef.: C 71,02, H 9,34, N 8,62.

5. Komplexierungsverhalten von 3 mit Eu(tfc)₃. In einem NMR-Röhrchen wurden 23,4 mg (0,06 mmol) 3 ((1:1)-Diastereoisomerenmischung) in 0,6 ml CDCl₃ gelöst. Dazu wurde eine kontinuierlich steigende Menge Tris(3-trifluoroacetyl-D-campherato)europium(III) (Eu(tfc)₃) (1, 5, 11, 20, 26, 33, 41, 48, 60 mg) gegeben. Die Intensität der beiden Singulette bei 3,68 (OCH₃) und 4,30 (NCH), welche nach [12] dem (±)-3 zukommen, nimmt hierbei kontinuierlich ab (die Intensität der arom. Signale steigt an). Die Intensität der entsprechenden Signale von meso-3 bei 3,77 (s) und 4,22 (s) sinkt hingegen erst, wenn die anwesende Menge Eu(tfc)₃ 0,03 mmol (27 mg) übersteigt, d. h. wenn (±)-3 bereits vollständig komplexiert ist. Eine Aufspaltung der Signale der Enantiomeren der (±)-Form konnte nicht beobachtet werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Weidmann & D. Seebach, *Angew. Chem.* 95, 12 (1983); *ibid.* *Int. Ed.* 22, 31 (1983).
- [2] D. Seebach, B. Weidmann & L. Widler, in 'Modern Synthetic Methods 1983', Ed. R. Scheffold, Salle + Sauerländer, Aarau, 1983, und J. Wiley, New York, 1983.
- [3] D. Seebach, A. K. Beck, M. Schiess, L. Widler & A. Wonnacott, *Pure Appl. Chem.* 55, 1807 (1983).
- [4] M. T. Reetz, *Topics Curr. Chem.* 106, 1 (1982).
- [5] M. Ishiguro, N. Ikeda & H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* 47, 2225 (1982); Y. Ikeda, K. Furuta, N. Meguriya, N. Ikeda & H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 7663 (1982); J. Ukai, Y. Ikeda, N. Ikeda & H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 24, 4029 (1983).
- [6] D. Seebach & M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* 65, 2598 (1982).
- [7] H. O. Fröhlich & H. Kacholdt, *Z. Chem.* 15, 233 (1975).
- [8] H. O. Fröhlich, Ch. Kälber & V. Stirnweiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458, 89 (1979).
- [9] J. M. Thomas, *Can. J. Chem.* 39, 1386 (1961).
- [10] A. Mazzei, S. Cucinella & W. Marconi, *Chim. Ind.* 51, 374 (1969).
- [11] M. Schiess, bisher unveröffentlichte Versuche, ETH-Zürich.
- [12] R. Schönenberger, C. Sunkel & H. Schönenberger, *Arzneim.-Forsch.* 22, 1952 (1972).
- [13] I. Lifschitz & J. G. Bos, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 59, 173 (1940).
- [14] J. B. Conant & H. B. Cutter, *J. Am. Chem. Soc.* 48, 1016 (1926).
- [15] O. Anselmino, *Chem. Ber.* 41, 621 (1980).
- [16] P. Cerutti & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 47, 203 (1964).
- [17] A. Padwa, W. Bergmark & D. Pashayan, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2653 (1969).
- [18] K. N. Mehrotra & B. P. Giri, *J. Indian Chem. Soc.* 15 B, 1106 (1977).