

## 208. Aminierende reduktive Kupplung aromatischer Aldehyde mit niedervalenten Titan-Reagenzien zu 1,2-Diarylethylendiaminen

von Claudia Betschart<sup>1)</sup> und Dieter Seebach\*

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

Herrn Professor Dr. Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

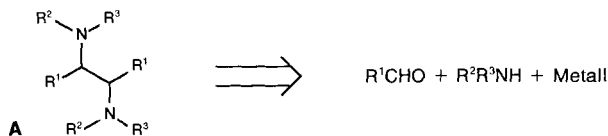
(22.IX.87)

### Preparation of 1,2-Diarylethylenediamines by Aminative Reductive Coupling of Aromatic Aldehydes with Low-Valent Titanium Reagents

In a novel *McMurry*-type one-pot reaction, aromatic aldehydes and secondary amines are coupled to give the *N,N,N',N'*-tetraalkyl-1,2-diarylethylenediamines **1–22** (Table 3). To this end, a lithium dialkylamide is added to an aromatic aldehyde to give the adduct **B** which is then treated with 1 equiv. of  $\text{TiCl}_4$  to yield a coloured suspension of a reagent synthetically equivalent to a iminium salt (**C/D** in Scheme 4). After treatment with a low-valent Ti reagent which is prepared by reduction of  $\text{TiCl}_4$  with either K or, preferably, Mg, the coupling products are isolated in 23 to 81% yield as a 1:1 mixture of the diastereoisomers (*meso*- and *rac*-form). These are separated either by chromatography or by crystallization and characterized.

**1. Einleitung.** – Ethylendiamine sind dank ihrer Fähigkeit, Chelat-Komplexe mit Metall-Ionen zu bilden, wichtige Verbindungen in Chemie und Biochemie [1][2]. Ausserdem stellte man bei einigen 1,2-Diphenylethylendiaminen antiöstrogene und Mammatumorstimmende Wirkung fest [3]. Für symmetrische<sup>2)</sup> Vertreter **A** dieser Substanzklasse

Tab 1. Herstellung von Ethylendiaminen unter C,C-Verknüpfung



Zwischenprodukt	Kupplungsreagenz	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Lit.
Imin	Al(Hg)	aryl	H	aryl	[4]
		aryl	H	aryl/alkyl	[5]
		aryl	H	alkyl	[3] [6] [7]
	Na	aryl	H	alkyl	[8]
		Mg/Mgl <sub>2</sub>	aryl	H	aryl
	<i>hv</i>	aryl	H	aryl/alkyl	[11]
Iminium-Salz	Mg	aryl	alkyl	alkyl	[12]
	elektrochemisch	aryl/alkyl	alkyl/H	alkyl	[13]

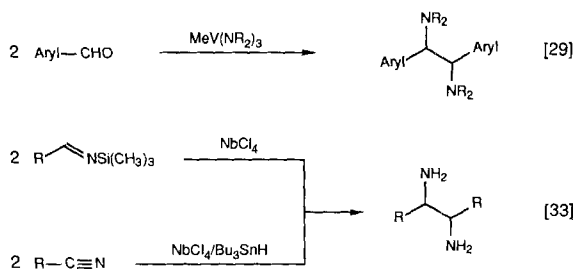
<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation von C.B.

<sup>2)</sup> Unseres Wissens sind bisher keine selektiven Kupplungen des hier behandelten Typs zwischen zwei verschiedenen Komponenten (Carbonyl-Verbindung oder Amin) bekannt (s. a. Schema 3).

ist der einfachste Zugang die reduktive Kupplung von Iminen oder Iminium-Salzen, welche ihrerseits aus einer Carbonyl-Verbindung und einem Amin zugänglich sind (*Tab. 1*). Als Metall zur Reduktion wurden vor allem Mg und Al-Amalgam, seltener Na eingesetzt<sup>3</sup>). Wie aus der Zitattabelle von *Tab. 1* ersichtlich ist, gelingen diese Reaktionen vor allem gut ausgehend von aromatischen Aldehyden<sup>4</sup>).

Die bei der Pinakol-Kupplung und der reduktiven Verknüpfung zweier Carbonyl-Gruppen direkt zu Olefinen<sup>5</sup>) so erfolgreich eingesetzten niedervalenten Ti-Reagenzien [19–28], im folgenden Ti(0)-Reagenzien genannt, sollen zur Kupplung von Iminen nicht geeignet sein [22]. Dagegen wurde vor kurzem berichtet, dass man aromatische Aldehyde mit geeigneten V(IV)-Reagenzien nach *Schema 1* direkt zu Diarylethylendiaminen mit tertiären Amino-Gruppen aminierend reduktiv koppeln kann [29]. Niob-tetrachlorid, ebenfalls ein (VB)-Metall-Derivat<sup>6</sup>), erlaubt die Herstellung von Dialkyl- und Diarylethylendiaminen mit primären Amino-Gruppen durch reduktive Kupplung von *N*-Silyliminen oder von Nitrilen (*Schema 1*) [33]. Mit Ausnahme der Niob-Kupplungen führen die erwähnten Reaktionen stets zu *ca.* (1:1)-Gemischen von *meso*- und *rac*-Diaminen A.

Schema 1



**2. Reduktive Kupplungen mit niedervalenten Ti-Reagenzien zu 1,2-Diarylethylendiaminen.** – Entgegen den in der Literatur gemachten Angaben [22] stellten wir fest, dass man Imine aromatischer Aldehyde mit Ti(0)-Reagenzien zu 1,2-Diarylethylendiaminen mit sekundären Amino-Gruppen koppeln kann. So erhält man aus *N*-Benzyliden-methylamin neben Reduktionsprodukt bevorzugt das Kupplungsprodukt *rac*-**1**, während man durch reduktive Kupplung nach *Schönenberger* und *Bernauer* [6] mit Al-Amalgam mehr *meso*-**1** erhält (s. *Tab. 2*). Setzt man *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-toluylaldehyd-aminal ein, bildet sich bei der reduktiven Kupplung mit Ti(0)-Reagenz in nahezu quantitativer Ausbeute ein (1:1)-Gemisch von *meso*- und *rac*-**2** mit tertiären Amino-Gruppen. Das gleiche Produktgemisch entsteht auch durch Umsetzen des entsprechenden Iminiumchlorids mit dem Ti(0)-Reagenz (s. *Tab. 2*).


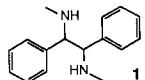
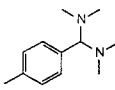
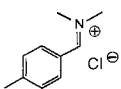
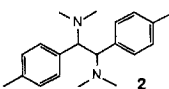
<sup>3</sup>) Gelegentlich wurden derartige Kupplungen beobachtet, die durch *Grignard*-Reagenzien verursacht werden [12][14].

<sup>4</sup>) Beispiele von Kupplungen über Ketimine findet man selten in der Literatur [13].

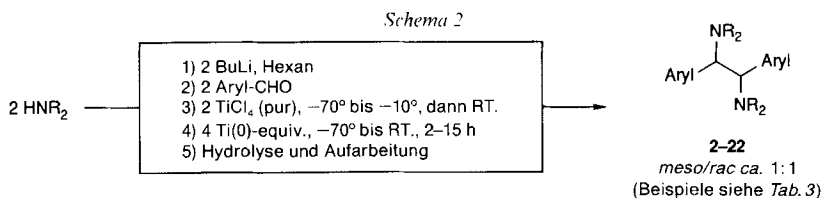
<sup>5</sup>) Auch die Olefinierung von Aldehyden und Ketonen mit  $\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{Ti}(0)$  [15] erwies sich als nützliche Variante der klassischen *Wittig*-Reaktion und als Alternative zur weniger klassischen *Tebbe*-Reaktion [16–18].

<sup>6</sup>) Eine weitere überraschende, synthetisch nützliche Transformation mit einem (VB)-Metall-Derivat ist die direkte Überführung von Aldehyden oder Säurechloriden in Ketone mit  $\text{RMgX}/\text{VCl}_3$  oder  $\text{RLi}/\text{VCl}_3$  [30–32].

Tab. 2 Reduktive Kupplungen von Benzaldehyd- und p-Toluylaldehyd-Derivaten zu Diarylethylendiaminen

Edukt	Kupplungs- reagenz	Produkt	Ausbeute [%]		Reduktionsprodukt
			<i>meso</i>	<i>rac</i>	
	Al(Hg) Ti(0)	 <b>1</b>	25 Spur	12 45	16 15
	Ti(0)		<i>ca.</i> 50	<i>ca.</i> 50	–
	Ti(0)	 <b>2</b>	<i>ca.</i> 50	<i>ca.</i> 50	–

Die bisher bekannten Methoden zur Herstellung von Diaminen durch C,C-Verknüpfung benutzen als Edukte Imine oder Iminium-Salze, die aus den entsprechenden Aldehyden erhalten und isoliert werden (Ausnahme [29]), oder Nitrile. Wir fanden, dass man in einem Eintopfverfahren ausgehend vom aromatischen Aldehyd, einem Lithium-amid,  $\text{TiCl}_4$  und dem  $\text{Ti}(0)$ -Reagenz direkt Diarylethylendiamine herstellen kann<sup>7)</sup>. Hierzu wurden die Lithium-Salze sekundärer Amine in Hexan zunächst mit dem Aldehyd und dann mit einer äquivalenten Menge  $\text{TiCl}_4$  versetzt (s. *Schema 2* und *Exper. Teil*). Dazu gab man die frisch erzeugte Suspension des  $\text{Ti}(0)$ -Reagenz in THF und arbeitete nach einiger Zeit mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind in *Tab. 3* zusammengestellt.

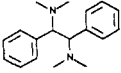
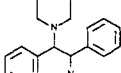
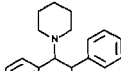
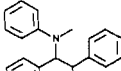
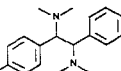
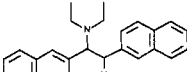
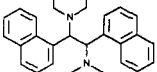
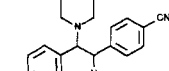
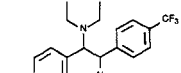


Wie am Beispiel der Verbindung **2** durch Probenentnahme festgestellt wurde, war die Kupplung nach wenigen min bei RT. abgeschlossen. Die Reaktion liess sich auch mit zusätzlich funktionalisierten Benzaldehyden wie den in *para*-Stellung substituierten Trifluormethyl-, Cyan-, Dimethylamino-, Methoxy-, Fluor-, Chlor- und Brom-Derivaten, sowie mit dem *ortho*- und *meta*-Chlorbenzaldehyd und mit den Naphthaldehyden durchführen. Bei reaktiv leicht abspaltbarer Gruppen am Aromaten wie z. B. dem Br-Substituent musste man kurze Reaktionszeiten und/oder tiefere Temperaturen anwenden<sup>8)</sup>. Auch heterocyclische aromatische Aldehyde wie die 2-Furan-, 2-Thiophen- und 2-Pyridincarbalddehyde reagierten. Als sekundäre Amine setzten wir offenkettige wie Dimethyl-, Diethyl- und *N*-Methylphenylamin sowie die cyclischen Vertreter Pyrrolidin

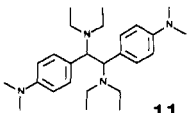
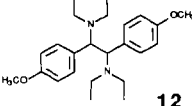
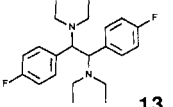
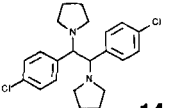
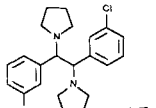
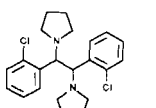
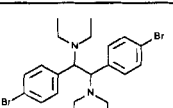
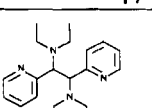
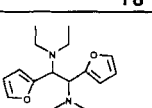
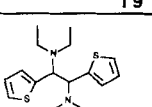
<sup>7)</sup> Erste Hinweise auf die Möglichkeit solcher Kupplungen fand *M. Schiess* [34].

<sup>8)</sup> Auch die geringe Ausbeute von 23% im Falle von *p*-Cyanbenzaldehyd könnte durch teilweise Reduktion der CN-Gruppe verursacht werden.

Tab. 3. *Produkte der aminierenden reduktiven Kupplung aromatischer Aldehyde mit sekundären Aminen.* Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das vor der Diastereoisomerentrennung anfallende Ethylendiamin-Gemisch. Alle Produkte wurden als (1:1)-Gemische der *meso*- und *rac*-Form erhalten, die chromatographisch oder durch Kristallisation getrennt wurden (s. *Exper. Teil*).

Produkt	Metall zur Herstellung des Ti(0)-Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [°C] (Lösungsmittel zur Umkristallisation)	
				<i>meso</i>	<i>rac</i>
 <b>3</b>	K	15 h, RT.	70	195-197 (Hexan)	104,5-106,5 (Hexan)
 <b>4</b>	K Mg	15 h, RT. 15 h, RT.	77 81	85-86 (MeOH/H <sub>2</sub> O)	74,5-77,0 (MeOH/H <sub>2</sub> O)
 <b>5</b>	K	15 h, RT.	72	179,5-181,5 (MeOH)	162,5-164,5 (MeOH)
 <b>6</b>	Mg	15 h, RT.	52	149-151 (MeOH)	143-144,5 (MeOH)
 <b>2</b>	K	15 h, RT.	69	167-169 (Hexan/MeOH)	180-183 (Pikrat, EtOH)
 <b>7</b>	K	15 h, RT.	50	185-187 (MeOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	117-120 (MeOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
 <b>8</b>	K	15 h, RT.	33	158-161 (MeOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	150-153 (MeOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
 <b>9</b>	Mg	1 h, -70° bis -20°	23	185 (Zers.) (MeOH)	174 (Zers.) (Pikrat, EtOH)
 <b>10</b>	Mg	2 h, -70°, dann 1,5 h, RT.	68	130-132,5 (MeOH)	flüssig

Tab. 3 (Forts.)

Produkt	Metall zur Herstellung des Ti(O)-Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [°C] (Lösungsmittel zur Umkristallisation)	
				<i>meso</i>	<i>rac</i>
 <b>11</b>	K	15 h, RT.	29	184 (Zers.) (Hexan)	182 (Zers.) (Hexan)
 <b>12</b>	K	15 h, RT.	55	131,5-132,5 (Hexan)	118,5-119,5 (Hexan)
 <b>13</b>	Mg	15 h, RT.	72	136-137 (Hexan)	145 (Zers.) (Pikrat, EtOH)
 <b>14</b>	Mg	2,5 h, -70° bis -25°	48	157 (Zers.) (Hexan)	163 (Zers.) (Hexan)
 <b>15</b>	Mg	3 h, -70°	32	162-165 (Hexan)	112-114 (Hexan)
 <b>16</b>	Mg	2,5 h, -70°	23	156-158 (MeOH/EtOH)	125-127 (MeOH/EtOH)
 <b>17</b>	K Mg	15 h, RT. 1h, -70° bis -40°	47 63	169,5-171,5 (Hexan)	108,5-110,5 (Hexan)
 <b>18</b>	Mg	15 h, RT.	31	94-95 (Pentan)	58,5-60 (Pentan)
 <b>19</b>	K	15 h, RT.	43	55-56 (MeOH)	flüssig
 <b>20</b>	K	15 h, RT.	38	88-90 (MeOH)	65-69 (MeOH)

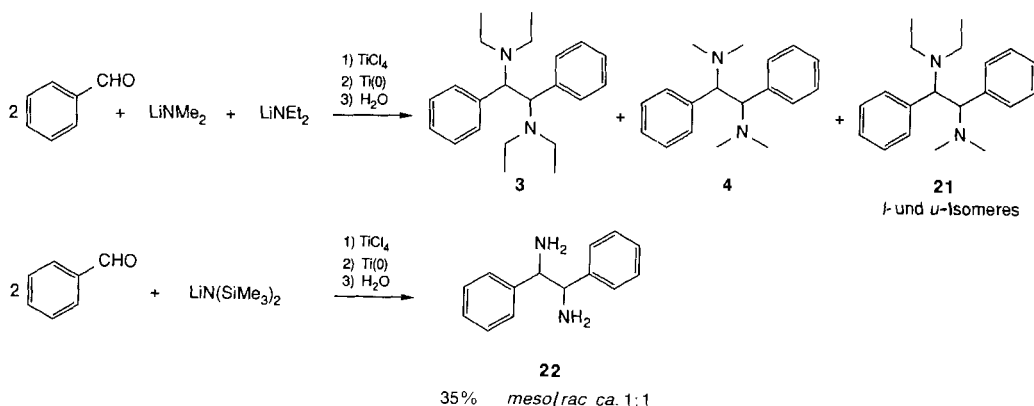
und Piperidin ein<sup>9)</sup>. Birch-Reduktion der beteiligten aromatischen Systeme bemerkten wir nicht. Neben den Kupplungsprodukten entdeckten wir bei aromatischen Aldehyden nur im Fall des Pyridincarbaldehyds grössere Mengen Produkt einer reduktiven Aminierung. Beim Versuch, enolisierbare Aldehyde einzusetzen, erhielten wir dies jedoch als Hauptprodukt, Kupplung zu den Diaminen fand keine statt<sup>10)</sup>. Pivalaldehyd und Zimtaldehyd lieferten auch keine Kupplungsprodukte.

In allen von uns untersuchten Fällen verläuft die Kupplung nicht stereoselektiv. Entsprechend wurden beim Einsetzen zweier verschiedener sekundärer Amine alle möglichen Kupplungsprodukte **3,4**, *l*-**21** und *u*-**21** (Schema 3) im statistischen Verhältnis gebildet. Die Zuordnung der Konfiguration erfolgte wie in unserer früheren Mitteilung [29] angegeben: die *meso*-Form läuft bei der Chromatographie jeweils schneller, hat den höheren Schmelzpunkt und unterscheidet sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum charakteristisch von der *rac*-Form. Hinweise auf frühere Arbeiten, in denen Verbindungen der Tab. 3 beschrieben sind, finden sich im *Exper. Teil*.

Um zu Diarylethylendiaminen mit primären Amino-Gruppen zu kommen, versuchten wir zunächst, die Reaktion mit Dibenzylamin durchzuführen – ein komplexes Gemisch nicht näher identifizierter Produkte war das Resultat. Dagegen führte die Umsetzung mit Lithium-hexamethyldisilazid nach Schema 3 zum 1,2-Diphenylethylendiamin (**22**), wenn auch in mässiger Ausbeute.

In der Literatur wird zur Herstellung der Ti(0)-Reagenzien die Reduktion von TiCl<sub>3</sub> oder TiCl<sub>4</sub><sup>11)</sup> mit verschiedenen Metallen empfohlen. Wir verwendeten zuerst K zur Reduktion von TiCl<sub>4</sub> in THF unter Rückfluss [35]. Später stellten wir fest, dass Mg-Späne als Reduktionsmittel eher noch besser geeignet sind und ohne Erhitzen zu einem Ti(0)-Reagenz der gleichen Reaktivität führen.

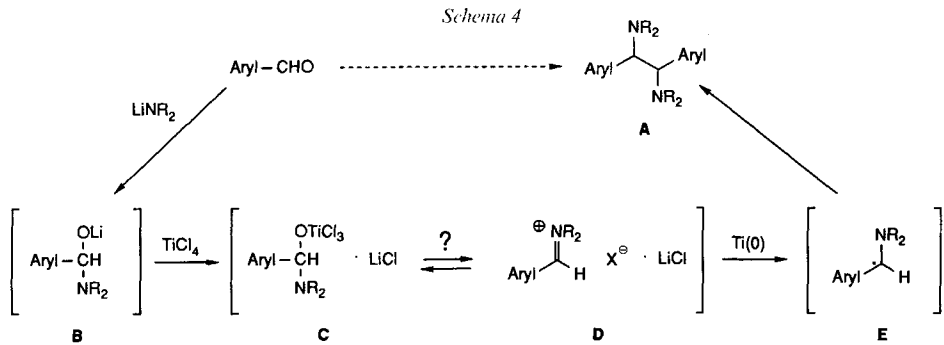
Schema 3



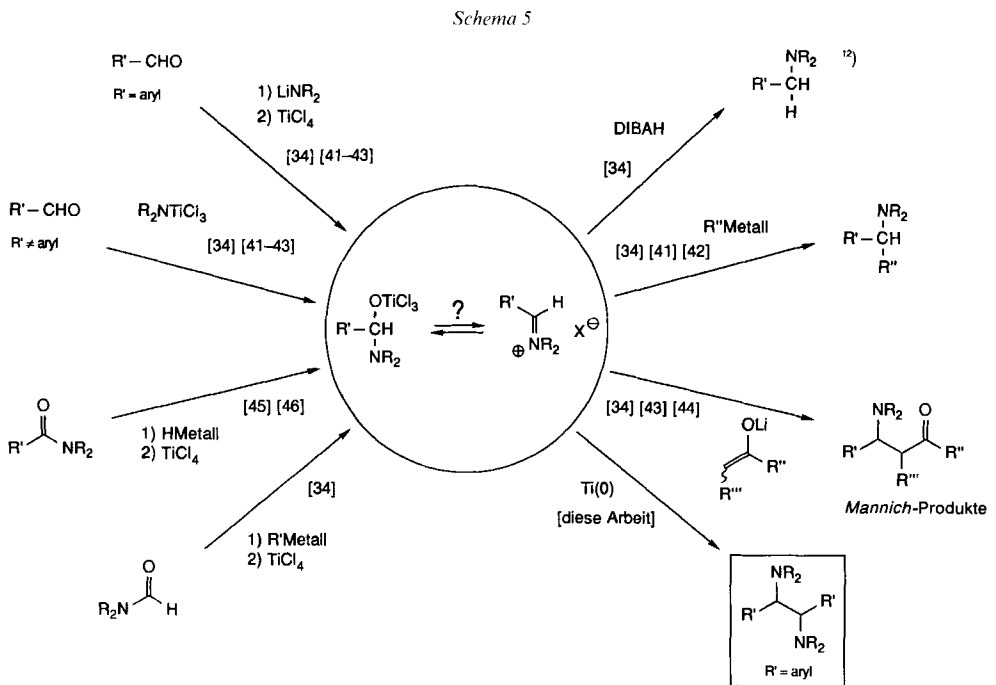
<sup>9)</sup> Über die Ergebnisse mit zusätzlich funktionalisierten und chiralen Aminen sowie mit Diaminen werden wir getrennt berichten.

<sup>10)</sup> Zur Umsetzung enolisierbarer Aldehyde wurde das Lithium-amid zuerst mit TiCl<sub>4</sub> versetzt und erst dann mit dem Aldehyd gemischt, um die Deprotonierung zum Enolat zu vermeiden.

<sup>11)</sup> Wahrscheinlich kann man immer TiCl<sub>4</sub> einsetzen. Es ist nach unserer Erfahrung kommerziell sehr rein erhältlich, kann wenn nötig destilliert werden und ist problemlos mit den üblichen Plastikspritzen handhabbar.



**3. Diskussion.** – Der Mechanismus der hier beschriebenen aminierenden reduktiven Kupplungsreaktion mit Ti(0)-Reagenzien ist noch nicht genauer untersucht worden. Es ist allerdings bekannt, dass Lithium-amide mit aromatischen Aldehyden Addukte des Typs **B** bilden [36–40] (*Schema 4*). Wir nehmen an, dass das Li bei der Zugabe des Titan-tetrachlorids substituiert wird unter Bildung einer Verbindung des Typs **C**. Diese könnte im Gleichgewicht vorliegen mit dem Iminiumsalz **D**, wobei man sich als Gegenion  $X^-$  ein Trichlortitanat ( $\text{Cl}_3\text{TiO}^-$ ) oder ein Chlorid ( $\text{Cl}^-$  und  $\text{O}=\text{TiCl}_2$ ) vorstellen kann. Das Zwischenprodukt **C/D** liegt in jedem Fall als völlig unlöslicher Feststoff vor.



<sup>12)</sup> Die direkte reduktive Aminierung von Aldehyden zu primären Aminen konnte durch Umsetzen der Aldehyde mit niedervalentem Ti in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erzielt werden [47–49].

In Analogie zur reduktiven Kupplung von Carbonyl-Verbindungen nehmen wir einen radikalischen Verlauf der weiteren Reaktion über eine Zwischenstufe **E** an, die zu den Produkten **A** dimerisiert. Interessanterweise ist der Stoff **C/D** gegen Mg-Späne inert. Selbst nach mehreren Tagen bei RT. erhielt man nach der Hydrolyse quantitativ den eingesetzten Aldehyd zurück. Dagegen lassen sich Iminium-chloride aromatischer Aldehyde mit Mg zu Diaminen kuppeln [12].

Die Zwischenprodukte **C/D** sind nicht nur ausgehend von aromatischen Aldehyden und Aminen zugänglich. Man kann die stets farbigen Suspensionen auch aus enolisierbaren Aldehyden oder anderen Carbonyl-Verbindungen herstellen (*Schema 5*). Sie erwiesen sich in einer Reihe verschiedener Reaktionen als nützliche Zwischenstufen, über die man zu einer Vielfalt von Produkten kommen kann; die hier beschriebene animierende reduktive Kupplung aromatischer Aldehyde stellt eine weitere nützliche Anwendung dar.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* THF wurde unter Ar über  $\text{LiAlH}_4$  in eine Vorlage destilliert und von dort mit Spritzen entnommen.  $\text{TiCl}_4$  (*Fluka, prakt.*) wurde ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Kommerziell erhältliche Mg-Späne wurde nicht zusätzlich aktiviert. BuLi (*ca.* 1,6 M in Hexan) wurde nach der Diphenylacessigsäure- oder nach der (Biphenyl-4-methanol)-Methode titriert [50] [51]. Die übrigen Edukte sind kommerziell erhältlich oder wurden nach Literaturvorschriften hergestellt (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-toluylaldehyd-aminal und Dimethyl(4-methylbenzyliden)ammonium-chlorid [12]).  $\text{Me}_2\text{NH}$  und  $\text{Et}_2\text{NH}$  wurden in käuflicher Qualität (Ampullen) eingesetzt, ebenso die festen Aldehyde. Alle übrigen flüssigen Amine und Aldehyde wurden vor der Umsetzung über  $\text{CaH}_2$  destilliert. Die Kupplungsreaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Metallierungskolben unter Ar durchgeführt. Die folgenden von uns hergestellten Verbindungen sind bereits beschrieben: **1** [6], *meso*-**2** [12], **3,4,5,8,12,19** [29], **22** [33] [52]. DC: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 *F-254* (*Merck*) oder Aluminiumoxid *F-254 Typ E* (*Merck*), Sichtbarmachen durch UV-Licht (254 nm) oder in der  $\text{I}_2$ -Kammer. Säulenchromatographie. Kieselgel 60 (Korngrösse 0,040-0,063 mm; *Fluka*) oder Alumina *Woelm B* (Akt. I *Woelm Pharma*) verwendet. Schmp.: in offener Glaskapillare, *Büchi*-Schmelzpunktbestimmungsapparat mit 50°-Bereich *Anschütz*-Thermometern; nicht korrigiert. IR-Spektren: in KBr auf *Perkin-Elmer-283*-Spektrometer oder als Film auf *Perkin-Elmer-297*-IR-Spektrometer aufgenommen.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ): *Varian-EM-390*; chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten (ppm) relativ zu TMS als internem Standard (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz. Massenspektren: *Hitachi-Perkin-Elmer-RMU-6M*; Angaben von *m/z*, in Klammern Intensitäten in % bezüglich des intensivsten Signals.

2. *Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).* *AAV 1: Umsetzung aromatischer Aldehyde mit Dialkylaminen, Kupplung bei RT.* Das Dialkylamin (10 mmol) wird in 45 ml Hexan unter Ar bei *ca.*  $-30^\circ$  mit BuLi (10 mmol) versetzt. Man lässt kurz bei RT. rühren, kühlt danach auf  $-70^\circ$  und gibt den Aldehyd<sup>13)</sup> (10 mmol) zu. Man rührt 1 h, wobei man aufwärmen lässt. Unter erneutem Kühlen auf *ca.*  $-50^\circ$  gibt man das  $\text{TiCl}_4$  (10 mmol) zu. Die farbige Suspension lässt man bis zur weiteren Umsetzung bei RT. rühren (mindestens 1 h). Über einen *Teflon*-Schlauch presst man die schwarze Suspension des  $\text{Ti}(0)$ -Reagenz (hergestellt nach *AAV 3* resp. *AAV 4*) zu. Man spült mit 40 ml THF nach.

*AAV 2: Umsetzung aromatischer Aldehyde mit Dialkylaminen, Kupplung bei  $-70^\circ$ .* Wie *AAV 1*, vor der Zugabe des  $\text{Ti}(0)$ -Reagenz werden jedoch beide Suspensionen auf  $-70^\circ$  gekühlt.

*AAV 3: Herstellung der reaktiven  $\text{Ti}(0)$ -Suspension mit K.* Zu 3,13 g (80 mmol) K (frisch geschnitten) in 40 ml THF werden unter Ar und Eiskühlung 2,2 ml (20 mmol)  $\text{TiCl}_4$  gegeben, wobei sich in einer exothermen Reaktion ein gelber Niederschlag bildet. Man erwärmt 2 h unter Rückfluss und erhält eine schwarze Suspension.

*AAV 4: Herstellung der reaktiven  $\text{Ti}(0)$ -Suspension mit Mg.* Zu 1,0 g (40 mmol) Mg-Späne in 40 ml THF werden unter Ar und Kühlung mit Trockeneis 2,2 ml (20 mmol)  $\text{TiCl}_4$  gegeben, wobei ein gelber Komplex ausfällt. Man entfernt das Kühlbad und lässt aufwärmen. Etwas unterhalb RT. setzt eine exotherme Reaktion ein, die Suspension verfärbt sich von gelb über grün zu schwarz. Die schwarze Suspension lässt man vor der weiteren Umsetzung noch 1-2 h bei RT. rühren.

<sup>13)</sup> Flüssige Aldehyde werden mit der Spritze zugegeben, feste Aldehyde ohne Lsgm. direkt als Feststoffe zugegeben.



*AAV 5: Aufarbeitung.* Zur schwarzen Reaktionsmischung gibt man (eventuell unter Eiskühlung) vorsichtig EtOH. Nach Abklingen der heftigen Reaktion gibt man MeOH und danach 2N KOH zu. Man lässt ca. 30 min rühren, gibt dann etwas *Celite* zu und filtriert durch eine mit *Celite* belegte Glasfilternutsche. Der Rückstand wird mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft, bis praktisch alle org. Lsgm. abgezogen sind. Danach extrahiert man mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die vereinigten org. Phasen werden mit 7% HCl extrahiert. Man stellt mit 10N KOH basisch und extrahiert erneut mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach dem Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) wird das Lsgm. abgedampft.

*AAV 6: Aufarbeitung.* Wie *AAV 5*, nach der Hydrolyse wird die Suspension jedoch zuerst zentrifugiert (20 min, 6000 U/min) und erst danach durch eine mit *Celite* belegte Glasfilternutsche filtriert.

3. *Diamine 1–22. N,N'-Dimethyl-1,2-diphenylethylendiamin (1).* 1) Nach [6] wurden 8,1 g (0,3 mol) Al-Folie in feine Stücke geschnitten und in 100 ml abs. EtOH mit 0,8 g (3 mmol) HgCl<sub>2</sub> versetzt. Man erwärmt im Ölbad, bis bei ca. 50° eine deutliche H<sub>2</sub>-Entwicklung zu beobachten war. Nach der Zugabe von 100 ml Toluol tropfte man 11,9 g (0,1 mol) *N*-Benzylidenmethylamin zu (exotherme Reaktion; die Mischung erwärmte sich zum Rückfluss). Man kochte die dicke, graue Suspension 2 h unter Rückfluss. Nach der Hydrolyse mit 2N KOH, Zentrifugieren (5000 U/min, 15 min) und Filtration über *Celite*, extrahierte man die wässr. Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die vereinigten org. Phasen wurden weitgehend eingengt und danach der Rückstand in Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Man extrahierte mit 7% HCl, stellte mit 10N KOH basisch, extrahierte mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und trocknete (MgSO<sub>4</sub>). Nach dem Eindampfen kristallisierten über Nacht 2,96 g (25%) *meso-1* als hellgelber Feststoff aus. Kugelrohrdestillation des zurückgebliebenen Öls lieferte bei 100° (Luftbad)/10 Torr 1,94 g (16%) *N*-Methylbenzylamin und bei 150° (Luftbad)/0,08 Torr ein dickes, farbloses Öl, aus dem man durch Chromatographie an basischem Alox mit Et<sub>2</sub>O resp. MeOH 1,56 g (12%) *rac-1* gewann.

2) In 100 ml THF wurden 4 g (160 mmol) Mg-Späne vorgelegt und unter Trockeneis-Kühlung mit 8,8 ml (80 mmol) TiCl<sub>4</sub> versetzt. Man liess aufwärmen und 3,5 h bei RT. rühren. Danach gab man 9,54 g (80 mmol) *N*-Benzyliden-methylamin zu und spülte mit 10 ml THF nach (exotherme Reaktion). Nach 2 h bei RT. arbeitete man nach *AAV 6* auf und erhielt 7,55 g gelbes Öl, das im Kugelrohr destilliert wurde. Bei 100° (Luftbad)/10 Torr erhielt man 1,44 g (15%) *N*-Methylbenzylamin und bei 110° (Luftbad)/0,08 Torr 4,31 g (45%) *rac-1*.

*meso-1:* Schmp. 132,0–133,5° (Hexan). IR (KBr): 3340w, 3320w, 3280m, 3080w, 3060w, 3020m, 2970m, 2950m, 2840m, 2780s, 1600w, 1490s, 1475s, 1450s, 1445s, 1410w, 1345w, 1275w, 1190w, 1140m, 1130m, 1110m, 1070m, 1030w, 955w, 915w, 870m, 830m, 755s, 695m, 550w, 475w, 435w. <sup>1</sup>H-NMR: 7,28 (s, 10 arom. H); 3,59 (s, 2 CHN); 2,07 (s, 2 CH<sub>3</sub>); 1,27 (s, austauschbar, 2 NH). MS: 121 (60), 120 (100), 119 (4), 118 (10), 104 (1), 91 (2), 78 (1), 77 (2), 42 (61).

*rac-1:* farbloses Öl. IR (Film): 3325m, 3060m, 3025m, 2965m, 2940s, 2880m, 2845m, 2790s, 1600w, 1490m, 1470s, 1450s, 1440m, 1335w, 1275w, 1170w, 1135m, 1105m, 1070m, 1025m, 910m, 865m, 845m, 755s, 730m, 700s, 610m, 580m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,2–6,9 (m, 10 arom. H); 3,48 (s, 2 CHN); 2,21 (s, 2 CH<sub>3</sub>); 1,9 (s, austauschbar, 2 NH). MS: 121 (10), 120 (100), 119 (2), 118 (6), 104 (2), 91 (4), 89 (1), 77 (4), 65 (2), 63 (1), 51 (3), 42 (20), 28 (2).

*N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-bis(4'-methylphenyl)ethylendiamin (2).* 1) Aus *Dimethylamin* und *p*-Toluylaldehyd. Me<sub>2</sub>NH und *p*-Toluylaldehyd wurden nach *AAV 1* und *AAV 4* umgesetzt. Man liess 3 h bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 5* lieferte 1,361 g (91%) weissen Feststoff. Dieser wurde mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, es blieb das reine *meso-2*. Die Waschflüssigkeit wurde eingedampft und der Rückstand an basischem Alox mit Et<sub>2</sub>O chromatographiert *rac-2*. Die Reaktion wurde mit DC verfolgt, schon die erste Probe, die nach 5 min entnommen und im Glühröhrchen aufgearbeitet wurde, zeigt vollständige Umsetzung.

Umsetzung von Me<sub>2</sub>NH und *p*-Toluylaldehyd nach *AAV 1* und *AAV 3* (15 h bei RT.) lieferte 69% Produkt.

2) Aus *N,N,N',N'-Tetramethyl-p-toluylaldehyd-aminal*. In 40 ml Hexan wurden 1,92 g (10 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-toluylaldehyd-aminal vorgelegt und unter Eiskühlung mit 10 mmol TiCl<sub>4</sub> versetzt. Man liess die hellgelbe Suspension 45 min im Eisbad rühren und presste danach die nach *AAV 4* erhaltene Ti(0)-Suspension zu, spülte mit 40 ml THF nach und liess 15 h bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 5* lieferte praktisch quantitativ *meso-2*/*rac-2* 1:1.

3) Aus *Dimethyl(4-methylbenzyliden)ammonium-chlorid*. Zu einer Suspension von 1,83 g (10 mmol) *Dimethyl(4-methylbenzyliden)ammonium-chlorid* in 40 ml THF wurde die nach *AAV 4* erhaltene Ti(0)-Suspension gepresst, mit 40 ml THF nachgespült und 15 h bei RT. gerührt. Hydrolyse mit EtOH, MeOH und 2N KOH, Filtration über *Celite* und Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferten praktisch quantitativ *meso-2*/*rac-2* 1:1.

*meso-2:* Schmp. 167–169° (Hexan/MeOH). IR (KBr): 3045w, 3020m, 2960m, 2935s, 2915m, 2860m, 2820s, 2770s, 2730w, 1890w, 1615w, 1510m, 1470m, 1450m, 1435m, 1375w, 1350w, 1320w, 1265m, 1230w, 1210w, 1195w, 1185w, 1155m, 1110m, 1095m, 1050m, 1020s, 850m, 840m, 795s, 760s, 575s, 490m, 450w, 385m, 335w. <sup>1</sup>H-NMR: 7,15–7,05 (m, 8 arom. H); 4,06 (s, 2 CHN); 2,34 (s, 2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>); 1,94 (s, 4 CH<sub>3</sub>N). MS: 252 (1), 208 (1), 193 (1), 192

(1), 191 (1), 189 (1), 178 (2), 165 (1), 149 (26), 148 (100), 146 (4), 132 (13), 118 (2), 117 (2), 116 (2), 115 (2), 105 (7), 91 (7), 79 (2), 77 (3), 65 (3), 63 (1), 51 (1), 42 (9), 41 (2), 39 (2), 28 (1), 27 (1), 15 (1). Anal. ber. für  $C_{20}H_{28}N_2$  (296.46): C 81.03, H 9.52, N 9.45; gcf.: C 81.02, H 9.53, N 9.52.

*rac*-2: Schmp. (Pikrat) 180–183° (EtOH; *rac*-2 ist ein wachsartiger Feststoff). IR (Film): 3090w, 3040w, 3020m, 2920s, 2860s, 2820s, 2770s, 1900w, 1610w, 1510m, 1450s, 1440m, 1415m, 1405m, 1380w, 1360w, 1320w, 1265m, 1170m, 1110m, 1090m, 1080m, 1035s, 1010m, 940w, 890m, 870w, 835w, 810s, 800m, 765s, 720w, 575s, 520m. <sup>1</sup>H-NMR: 6.9–6.8 (*m*, arom. H); 4.15 (*s*, 2 CHN); 2.21 (*s*, 4 CH<sub>3</sub>N); 2.16 (*s*, 2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). MS: 252 (1), 208 (2), 193 (2), 192 (2), 191 (1), 179 (1), 178 (6), 165 (1), 149 (30), 148 (100), 132 (12), 119 (5), 105 (9), 91 (10), 89 (2), 79 (2), 77 (4), 73 (4), 71 (3), 65 (3), 55 (4), 42 (7), 31 (1), 27 (1). Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub> (Pikrat, 754.67): C 50.93, H 4.54, N 14.85; gef.: C 50.91, H 4.60, N 14.65.

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diphenylethylendiamin (3). Me<sub>2</sub>NH und Benzaldehyd wurden nach AAV 1 und AAV 3 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach AAV 5 aufgearbeitet: 0,943 g (70%) leicht klebriger, weisser Feststoff. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 5:1 3% Et<sub>3</sub>N enthaltend.

*meso*-3: Schmp. 195–197° (Hexan). IR (KBr): 3080w, 3030m, 2970m, 2940m, 2860m, 2830m, 2780s, 1500m, 1470m, 1360w, 1270m, 1190w, 1160m, 1100w, 1075m, 1065m, 1025s, 915w, 830m, 740s, 700s, 610s, 590w, 500w, 450w, 380m. <sup>1</sup>H-NMR: 7.45–7.15 (*m*, 10 arom. H); 4.11 (*s*, 2 CHN); 1.93 (*s*, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 224 (1), 180 (1), 179 (2), 178 (2), 165 (1), 135 (10), 134 (100), 132 (2), 119 (2), 118 (6), 103 (1), 91 (6), 78 (1), 77 (3), 65 (1), 51 (1), 42 (7), 41 (1), 28 (1), 15 (1).

*rac*-3: Schmp. 104.5–106.5° (Hexan). IR (KBr): 3090w, 3060w, 3030w, 2980m, 2960m, 2930s, 2820s, 2770s, 1495m, 1470m, 1450s, 1435m, 1325s, 1265m, 1170m, 1105w, 1095w, 1080m, 1050m, 1035s, 1010m, 915w, 885s, 830w, 765m, 745m, 700s, 620s, 550m. <sup>1</sup>H-NMR: 7.15–6.85 (*m*, 10 arom. H); 4.22 (*s*, 2 CHN); 2.24 (*s*, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 224 (1), 180 (2), 179 (3), 178 (3), 165 (2), 135 (10), 134 (100), 132 (3), 119 (1), 118 (7), 103 (1), 91 (8), 78 (1), 77 (4), 65 (2), 51 (2), 42 (8), 41 (1), 18 (4), 17 (1), 15 (1).

N,N,N',N'-Tetraethyl-1,2-diphenylethylendiamin (4). Et<sub>2</sub>NH und Benzaldehyd wurden nach AAV 1 und AAV 4 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach AAV 5 aufgearbeitet: 1,325 g (81%) wachsartiger, leicht gelber Feststoff. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox mit Pentan/Et<sub>3</sub>N 97:3.

Umsetzung nach AAV 1 und AAV 3 lieferte 1,248 g (77%) Produkt.

*meso*-4: Schmp. 85–86° (MeOH/H<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3020m, 2965s, 2930m, 2870m, 2810s, 1600w, 1495m, 1470m, 1450m, 1385m, 1375m, 1300m, 1210m, 1180w, 1155m, 1010m, 1075m, 1065m, 1050m, 1030w, 825m, 775m, 735s, 700s, 620s, 585w, 440w. <sup>1</sup>H-NMR: 7.24 (*s*, 10 arom. H); 4.31 (*s*, 2 CHN); 2.56 (*dq*, *J* = 14, 7, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2.02 (*dq*, *J* = 14, 7, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0.74 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 252 (1), 180 (1), 179 (1), 178 (1), 163 (13), 162 (100), 134 (4), 133 (3), 132 (4), 118 (5), 106 (3), 105 (2), 104 (5), 91 (14), 79 (6), 77 (4), 56 (5), 51 (2), 42 (2), 29 (7), 28 (12), 27 (4).

*rac*-4: Schmp. 74.5–77.0° (MeOH/H<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3080w, 3060w, 3025m, 2970s, 2935m, 2810s, 1600w, 1580w, 1495m, 1470m, 1450m, 1380m, 1300m, 1220m, 1185m, 1160m, 1110m, 1075m, 1055m, 1025w, 1000w, 860m, 785w, 755m, 730m, 695s, 650w, 620s, 565w. <sup>1</sup>H-NMR: 7.02 (*s*, 10 arom. H); 4.36 (*s*, 2 CHN); 2.84 (*dq*, *J* = 14, 7, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2.11 (*dq*, *J* = 14, 7, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1.12 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 252 (2), 180 (11), 179 (6), 178 (5), 163 (40), 162 (100), 149 (3), 148 (3), 146 (4), 134 (13), 132 (13), 118 (5), 106 (7), 105 (5), 104 (7), 91 (27), 79 (16), 77 (7), 72 (5), 65 (3), 58 (3), 57 (3), 56 (11), 51 (2), 42 (4), 29 (15), 28 (22), 27 (5).

1,1'-(1,2-Diphenylethylendipiperidin) (5). Piperidin und Benzaldehyd wurden nach AAV 1 und AAV 3 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach AAV 5 aufgearbeitet: 1,264 g (72%) weisser Feststoff. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox Pentan/Et<sub>2</sub>O 100:1 (3% Et<sub>3</sub>N enthaltend).

*meso*-5: Schmp. 179.5–181.5° (MeOH). IR (KBr): 3030w, 2930s, 2860m, 2800m, 1495w, 1450m, 1440m, 1385w, 1300w, 1270w, 1200m, 1160m, 1110m, 1100m, 1070w, 1065w, 1035w, 1000m, 865w, 825w, 780m, 740m, 695s, 635s, 555w, 495w, 440w. <sup>1</sup>H-NMR: 7.3–7.1 (*m*, 10 arom. H); 4.10 (*s*, 2 CHN); 2.5–1.95 (*m*, 4 CH<sub>2</sub>N); 1.25–0.95 (*m*, 12 aliph. H). MS: 264 (1), 179 (2), 178 (2), 175 (14), 174 (100), 172 (2), 106 (2), 104 (3), 91 (21), 79 (3), 77 (2), 69 (4), 65 (2), 55 (3), 42 (4), 41 (15), 39 (2), 29 (2), 28 (4), 27 (2).

*rac*-5: Schmp. 162.5–164.5° (MeOH). IR (KBr): 3090w, 3030m, 2930s, 2850m, 2800m, 1490m, 1450m, 1440m, 1380w, 1320m, 1305m, 1270m, 1200m, 1160m, 1105m, 1070w, 1035m, 1005m, 990m, 915w, 875m, 760m, 740w, 695s, 640m, 625m, 610m, 510m. <sup>1</sup>H-NMR: 7.1–7.0 (*m*, 10 arom. H); 4.16 (*s*, 2 CHN); 2.7–2.2 (*m*, 4 CH<sub>2</sub>N); 1.7–1.2 (*m*, 12 aliph. H). MS: 264 (2), 180 (4), 179 (4), 178 (3), 175 (14), 174 (100), 172 (2), 165 (2), 118 (2), 117 (2), 106 (2), 104 (2), 91 (18), 79 (2), 77 (2), 69 (3), 55 (3), 42 (3), 41 (13), 28 (4).

N,N'-Dimethyl-N,N',1,2-tetraphenylethylendiamin (6). N-Methylanilin und Benzaldehyd wurden nach AAV 1 und AAV 4 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach AAV 6 aufgearbeitet. Das Produkt befand sich

jedoch im Neutralteil und konnte nicht durch saure Extraktion isoliert werden. Chromatographie an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan } 1:1$  lieferte 1,01 g (52%) weissen Feststoff. Die Diastereoisomeren liessen sich weder chromatographisch noch durch Kristallisation befriedigend trennen. Nach der Umkristallisation aus MeOH konnten Kristallnadeln und -plättchen von Hand sortiert werden. Nochmalige Umkristallisation der beiden Fraktionen aus MeOH lieferte die reinen Diastereoisomeren.

*meso-6*: Schmp. 149–151° (MeOH, Nadeln). IR (KBr): 3080<sub>w</sub>, 3060<sub>w</sub>, 3020<sub>w</sub>, 3000<sub>w</sub>, 2880<sub>w</sub>, 2810<sub>w</sub>, 1595<sub>s</sub>, 1500<sub>s</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1375<sub>m</sub>, 1325<sub>m</sub>, 1305<sub>m</sub>, 1290<sub>m</sub>, 1270<sub>m</sub>, 1230<sub>w</sub>, 1190<sub>m</sub>, 1160<sub>w</sub>, 1095<sub>m</sub>, 1030<sub>w</sub>, 990<sub>m</sub>, 955<sub>m</sub>, 915<sub>w</sub>, 855<sub>w</sub>, 775<sub>w</sub>, 745<sub>s</sub>, 700<sub>s</sub>, 690<sub>s</sub>, 610<sub>w</sub>, 595<sub>w</sub>, 550<sub>w</sub>, 515<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR: 7,30–7,10 (*m*, arom. H); 7,13 (*s*, 10 arom. H); 6,86–6,58 (*m*, arom. H); 5,45 (*s*, 2 CHN); 2,70 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>). MS: 197 (16), 196 (100), 181 (3), 180 (9), 179 (2), 165 (1), 152 (1), 118 (1), 106 (1), 104 (3), 91 (3), 78 (2), 77 (12), 65 (1), 51 (2), 42 (1), 39 (1), 28 (1). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (392,55): C 85,67, H 7,19, N 7,14; gef.: C 85,62, H 7,44, N 7,05.

*rac-6*: Schmp. 143–144,5° (MeOH, Plättchen). IR (KBr): 3080<sub>w</sub>, 3060<sub>w</sub>, 3020<sub>w</sub>, 2880<sub>w</sub>, 2710<sub>w</sub>, 1595<sub>s</sub>, 1500<sub>s</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1375<sub>m</sub>, 1325<sub>m</sub>, 1305<sub>m</sub>, 1270<sub>m</sub>, 1230<sub>w</sub>, 1190<sub>m</sub>, 1155<sub>w</sub>, 1110<sub>w</sub>, 1095<sub>m</sub>, 1075<sub>w</sub>, 1030<sub>m</sub>, 990<sub>m</sub>, 955<sub>m</sub>, 925<sub>w</sub>, 860<sub>w</sub>, 820<sub>w</sub>, 800<sub>w</sub>, 775<sub>w</sub>, 745<sub>s</sub>, 700<sub>s</sub>, 695<sub>s</sub>, 610<sub>w</sub>, 595<sub>w</sub>, 550<sub>w</sub>, 515<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR: 7,25–7,00 (*m*, 4 arom. H); 7,20 (*s*, 10 arom. H); 6,73–6,50 (*m*, arom. H); 5,40 (*s*, 2 CHN); 2,70 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>). MS: 197 (16), 196 (100), 181 (3), 180 (9), 179 (2), 165 (1), 152 (1), 118 (1), 106 (1), 104 (2), 91 (3), 78 (2), 77 (11), 65 (1), 51 (2), 42 (1), 39 (1), 28 (1). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (392,55): C 85,67, H 7,19, N 7,14; gef.: C 85,63, H 7,16, N 7,06.

N,N,N',N'-Tetraethyl-1,2-di(2'-naphthyl)ethylendiamin(7). Et<sub>2</sub>NH und 2-Naphthaldehyd wurden nach AAV 1 und AAV 3 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach AAV 5 aufgearbeitet: ein halbfestes Produkt, das man mit MeOH versetzte. Im Kühlschrank kristallisiert reines *meso-7* aus. Die Mutterlauge wurde eingedampft und an basischem Alox mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 5:1 (3% Et<sub>3</sub>N enthaltend) chromatographiert: reines *rac-7*. Die Ausbeute betrug insgesamt 50%.

*meso-7*: Schmp. 185–187° (MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR (KBr): 3060<sub>w</sub>, 3020<sub>w</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2820<sub>m</sub>, 1635<sub>w</sub>, 1600<sub>w</sub>, 1510<sub>m</sub>, 1465<sub>m</sub>, 1455<sub>m</sub>, 1375<sub>m</sub>, 1300<sub>m</sub>, 1265<sub>w</sub>, 1200<sub>m</sub>, 1150<sub>m</sub>, 1125<sub>m</sub>, 1110<sub>m</sub>, 1070<sub>m</sub>, 1050<sub>m</sub>, 900<sub>m</sub>, 890<sub>w</sub>, 860<sub>m</sub>, 825<sub>s</sub>, 800<sub>m</sub>, 775<sub>m</sub>, 750<sub>s</sub>, 730<sub>w</sub>, 660<sub>w</sub>, 570<sub>m</sub>, 480<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR: 7,94–7,62 (*m*, 8 arom. H); 7,62–7,33 (*m*, 6 arom. H); 4,61 (*s*, 2 CHN); 2,64 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,08 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0,75 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 351 (15), 280 (15), 279 (11), 265 (5), 252 (2), 213 (47), 212 (100), 197 (3), 196 (3), 184 (4), 182 (4), 168 (3), 155 (11), 141 (14), 129 (8), 115 (3), 99 (2), 97 (2), 85 (5), 71 (7), 58 (12), 57 (11), 56 (16), 43 (8), 30 (9), 29 (9), 28 (19). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> (424,63): C 84,86, H 8,55, N 6,60; gef.: C 84,91, H 8,57, N 6,41.

*rac-7*: Schmp. 117–120° (MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR (KBr): 3055<sub>m</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>s</sub>, 2865<sub>m</sub>, 2810<sub>s</sub>, 1630<sub>m</sub>, 1600<sub>m</sub>, 1510<sub>m</sub>, 1470<sub>m</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1440<sub>m</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1370<sub>m</sub>, 1300<sub>m</sub>, 1275<sub>w</sub>, 1205<sub>m</sub>, 1170<sub>m</sub>, 1165<sub>m</sub>, 1145<sub>m</sub>, 1110<sub>m</sub>, 1095<sub>s</sub>, 1065<sub>m</sub>, 910<sub>w</sub>, 890<sub>w</sub>, 860<sub>m</sub>, 815<sub>m</sub>, 770<sub>m</sub>, 750<sub>s</sub>, 660<sub>w</sub>, 630<sub>w</sub>, 585<sub>w</sub>, 570<sub>m</sub>, 520<sub>w</sub>, 470<sub>m</sub>, 445<sub>w</sub>, 395<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR: 7,74–7,37 (*m*, 8 arom. H); 7,37–7,11 (*m*, 6 arom. H); 4,68 (*s*, 2 CHN); 2,92 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,20 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,19 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 352 (1), 280 (2), 279 (1), 265 (1), 213 (17), 212 (100), 196 (1), 184 (2), 182 (1), 168 (1), 154 (2), 141 (6), 129 (4), 115 (1), 99 (1), 97 (1), 85 (2), 71 (3), 57 (4), 58 (8), 43 (3), 28 (11). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> (424,63): C 84,86, H 8,55, N 6,60; gef.: C 84,60, H 8,54, N 6,28.

N,N,N',N'-Tetraethyl-1,2-di(1'-naphthyl)ethylendiamin(8). Et<sub>2</sub>NH und 1-Naphthaldehyd wurden nach AAV 1 und AAV 3 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach AAV 5 aufgearbeitet: zäher, gelber Honig. Diesen löste man in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und gab dann Et<sub>2</sub>O zu bis zur leichten Trübung. Im Kühlschrank fiel über Nacht ein Feststoff aus, der an basischem Alox mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1 (3% Et<sub>3</sub>N enthaltend) chromatographiert wurde: *meso-8*. Die Mutterlauge der Kristallisation wurde eingedampft und in MeOH gelöst. Im Kühlschrank fiel *rac-8* aus. Die Ausbeute betrug insgesamt 33%.

*meso-8*: Schmp. 158–161° (MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR (KBr): 3050<sub>m</sub>, 2975<sub>s</sub>, 2925<sub>m</sub>, 2830<sub>m</sub>, 1600<sub>w</sub>, 1510<sub>m</sub>, 1470<sub>m</sub>, 1445<sub>m</sub>, 1385<sub>m</sub>, 1325<sub>m</sub>, 1295<sub>m</sub>, 1220<sub>w</sub>, 1205<sub>m</sub>, 1155<sub>m</sub>, 1105<sub>m</sub>, 1065<sub>m</sub>, 1050<sub>m</sub>, 1030<sub>w</sub>, 865<sub>w</sub>, 850<sub>w</sub>, 790<sub>s</sub>, 775<sub>s</sub>, 735<sub>m</sub>, 655<sub>m</sub>, 595<sub>w</sub>, 510<sub>m</sub>, 415<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR: 8,4–8,25 (*m*, 2 arom. H); 7,9–7,65 (*m*, 6 arom. H); 7,65–7,35 (*m*, 6 arom. H); 5,49 (*s*, 2 CHN); 2,53 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,16 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0,49 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 351 (4), 280 (2), 279 (2), 213 (23), 212 (100), 198 (9), 196 (16), 182 (15), 168 (6), 167 (7), 155 (7), 154 (9), 149 (36), 142 (13), 141 (82), 139 (7), 127 (10), 115 (14), 97 (6), 91 (11), 85 (7), 83 (7), 71 (12), 69 (10), 58 (15), 57 (25), 56 (18), 55 (15), 43 (19), 41 (18), 30 (13), 29 (18), 28 (14), 18 (14).

*rac-8*: Schmp. 150–153° (MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR (KBr): 3060<sub>m</sub>, 2960<sub>s</sub>, 2930<sub>s</sub>, 2865<sub>m</sub>, 2795<sub>s</sub>, 1600<sub>m</sub>, 1510<sub>m</sub>, 1470<sub>m</sub>, 1375<sub>s</sub>, 1300<sub>m</sub>, 1205<sub>s</sub>, 1165<sub>m</sub>, 1160<sub>m</sub>, 1105<sub>m</sub>, 1095<sub>m</sub>, 1055<sub>m</sub>, 1010<sub>m</sub>, 975<sub>w</sub>, 870<sub>w</sub>, 860<sub>m</sub>, 795<sub>s</sub>, 770<sub>s</sub>, 740<sub>m</sub>, 730<sub>m</sub>, 660<sub>m</sub>, 635<sub>m</sub>, 620<sub>m</sub>, 510<sub>m</sub>, 500<sub>m</sub>, 450<sub>w</sub>, 410<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR: 8,35–8,15 (*m*, 2 arom. H); 7,65–6,90 (*m*, 12 arom. H); 5,59 (*s*, 2 CHN); 2,88 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,49 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 NCH<sub>2</sub>); 1,06 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 280 (2), 279 (1), 213 (21), 212 (94), 198 (9), 197 (4), 196 (23), 184 (5), 183 (15), 182 (27), 168 (10), 167 (10), 154 (14), 142 (15), 141 (100), 139 (10), 127 (14), 115 (19), 105 (7), 101 (4), 91 (8), 86 (7), 77 (7), 72 (7), 57 (10), 56 (21), 43 (10), 42 (6), 41 (10), 29 (17), 28 (26), 27 (10).

*1,2-Bis(4'-cyanophenyl)-N,N,N',N'-tetraethylethylendiamin (9)*. In 10 ml Hexan wurden 10 mmol Et<sub>2</sub>NH unter Eiskühlung mit 10 mmol BuLi versetzt. Diese weisse Suspension gab man mit einer Spritze zur Trockeneis gekühlten Suspension von 10 mmol *p*-Cyanbenzaldehyd in 20 ml Hexan und spülte mit 10 ml Hexan nach. Nach 30 min im Kühlbad rührte man 5 min bei RT. und kühlte danach erneut auf  $-70^{\circ}$  ab, um 10 mmol TiCl<sub>4</sub> zuzugeben. Innerhalb 1 h liess man bis  $-10^{\circ}$  aufwärmen. Bei  $-70^{\circ}$  presste man dann die ebenfalls auf  $-70^{\circ}$  gekühlte, nach AAV 4 erhaltene Ti(O)-Suspension zu. Innerhalb von 45 min liess man bis  $10^{\circ}$  aufwärmen und arbeitete nach AAV 5 auf. Aus dem erhaltenen gelben Öl wurde durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O reines *meso*-9 als weisses Pulver ausgefällt. Chromatographie mit Et<sub>2</sub>O an basischem Alox und erneutes Ausfällen von *meso*-9 lieferte schliesslich reines *rac*-9 als orangen Honig.

*meso*-9: Schmp. ab  $185^{\circ}$  (Zers., MeOH). IR (KBr): 2965s, 2925m, 2870m, 2795m, 2230s, 1920w, 1605s, 1505m, 1770m, 1450m, 1415w, 1380m, 1300m, 1210m, 1160m, 1110m, 1055s, 1020w, 860s, 820m, 810m, 760w, 695w, 585s, 540m, 435w. <sup>1</sup>H-NMR: 7,58 (d, J = 9, arom. H o zum CN); 7,30 (d, J = 9, 4 arom. H m zum CN); 4,35 (s, 2 CHN); 2,54 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,98 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0,74 (t, J = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 302 (5), 274 (1), 256 (1), 246 (1), 230 (5), 229 (6), 215 (3), 202 (3), 189 (7), 188 (94), 187 (100), 185 (5), 171 (14), 159 (29), 157 (9), 143 (11), 131 (26), 129 (9), 116 (22), 104 (11), 89 (5), 77 (3), 63 (2), 56 (7), 44 (3), 42 (8), 29 (28), 28 (17), 27 (9). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub> (374,53): C 76,97, H 8,07, N 14,96; gef.: C 76,74, H 7,94, N 14,77.

*rac*-9: Schmp. des Pikrats ab  $177^{\circ}$  (Zers., EtOH). IR (KBr): 2970s, 2930s, 2870m, 2810m, 2215s, 1605m, 1500m, 1470m, 1450w, 1415w, 1380m, 1300m, 1205m, 1185m, 1160m, 1110m, 1090m, 1065m, 1020w, 910m, 855s, 800m, 750m, 735s, 590m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,40 (d, J = 9, 4 arom. H o zum CN); 7,11 (d, J = 9, 4 arom. H m zum CN); 4,39 (s, 2 CHN); 2,82 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,10 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,10 (t, J = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 242 (1), 240 (1), 230 (1), 188 (4), 187 (100), 176 (5), 171 (2), 159 (5), 157 (1), 143 (2), 131 (4), 130 (3), 129 (2), 117 (2), 116 (4), 104 (2), 102 (1), 86 (3), 84 (5), 71 (2), 58 (2), 56 (2), 55 (1), 43 (2), 41 (1), 29 (4), 28 (3).

*N,N,N',N'-Tetraethyl-1,2-bis(α,α,α-trifluortoluyloxy)ethylendiamin (10)*. Et<sub>2</sub>NH und α,α,α-Trifluortoluyloxyaldehyd wurden nach AAV 2 und AAV 4 umgesetzt. Man liess 2 h bei  $-70^{\circ}$  und danach 1,5 h bei RT. rühren. Aufarbeitung nach AAV 6 lieferte 1,57 g (68%) halbfeste, hellgelbe Substanz. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel zuerst mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, danach mit Et<sub>2</sub>O.

*meso*-10: Schmp.  $130-132^{\circ}$  (MeOH). IR (KBr): 2970m, 2940m, 2880w, 2820m, 1620m, 1470m, 1450w, 1420m, 1380m, 1325s, 1160s, 1125s, 1110s, 1070s, 1020m, 860m, 810m, 730w, 650m, 600w, 550w, 490w, 460w, 400w. <sup>1</sup>H-NMR: 7,56 (d, J = 8, 4 arom. H o zu CF<sub>3</sub>); 7,33 (d, J = 8, 4 arom. H m zu CF<sub>3</sub>); 4,40 (s, 2 CHN); 2,55 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,00 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0,75 (t, J = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 388 (2), 231 (23), 230 (100), 214 (3), 211 (1), 202 (6), 200 (3), 186 (3), 178 (2), 174 (7), 172 (4), 159 (7), 145 (1), 127 (5), 109 (1), 77 (1), 70 (1), 56 (4), 44 (1), 42 (4), 29 (15), 28 (13), 27 (3). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (460,51): C 62,60, H 6,57, N 6,08; gef.: C 62,67, H 6,90, N 6,07.

*rac*-10: farbloses Öl. IR (Film): 2970m, 2935w, 2870w, 2810w, 1615w, 1415w, 1380w, 1375s, 1210w, 1165m, 1125m, 1110m, 1070m, 1015w, 855w, 800w, 760w. <sup>1</sup>H-NMR: 7,32 (d, J = 8, 4 arom. H o zu CF<sub>3</sub>); 7,07 (d, J = 8, 4 arom. H m zu CF<sub>3</sub>); 4,41 (s, 2 CHN); 2,80 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,06 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,09 (t, J = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 232 (1), 231 (14), 230 (100), 214 (2), 211 (1), 202 (7), 186 (3), 175 (3), 174 (4), 172 (3), 159 (6), 145 (1), 127 (4), 109 (1), 73 (2), 72 (2), 58 (4), 56 (3), 44 (1), 42 (2), 29 (10), 28 (9), 27 (3).

*1,2-Bis[4'-(N,N-dimethylamino)phenyl]-N,N,N',N'-tetraethylethylendiamin (11)*. Et<sub>2</sub>NH und *p*-(Dimethylamino)benzaldehyd (Ehrlichs Reagens) wurden nach AAV 1 und AAV 3 umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach AAV 5 aufgearbeitet: gelber, vermutlich lichtempfindlicher Feststoff. Dieser wurde an basischem Alox mit Pentan/Et<sub>2</sub>O: 9:1 (3% Et<sub>3</sub>N enthaltend) chromatographiert. So erhielt man die beiden Isomeren in reiner Form in insgesamt 29% Ausbeute.

*meso*-11: Schmp.  $184-188^{\circ}$  (Zers., Hexan). IR (KBr): 3100w, 2970s, 2930m, 2810m, 1615s, 1520s, 1480m, 1470m, 1440m, 1350s, 1295w, 1240w, 1210m, 1200m, 1190m, 1165s, 1110w, 1070m, 1050m, 950m, 830w, 800m, 765w, 740w, 700w, 590m, 580m, 515w. <sup>1</sup>H-NMR: 7,10 (d, J = 8, 4 arom. H m zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 6,67 (d, J = 8, 4 arom. H o zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 4,19 (s, 2 CHN); 2,92 (s, 4 NCH<sub>3</sub>); 2,47 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,99 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0,78 (t, J = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 338 (25), 337 (100), 322 (7), 308 (29), 293 (5), 279 (6), 264 (11), 253 (7), 237 (3), 235 (3), 205 (4), 169 (3), 168,5 (12), 148 (11), 134 (4), 73 (4), 58 (15), 44 (4), 43 (4), 30 (10). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub> (410,65): C 76,05, H 10,31, N 13,64; gef.: C 76,04, H 10,31, N 13,42.

*rac*-11: Schmp. ab  $142^{\circ}$  (Zers., Hexan). IR (KBr): 3100w, 2980s, 2930m, 2870m, 2810m, 1615s, 1520s, 1470m, 1440m, 1350s, 1300m, 1210m, 1200m, 1160m, 1035w, 1010w, 950m, 860m, 855m, 830w, 795m, 740m, 610m, 580m, 530w. <sup>1</sup>H-NMR: 6,90 (d, J = 9, 4 arom. H m zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 6,45 (d, J = 9, 4 arom. H o zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 4,22 (s, 2 CHN); 3,0-2,55 (m, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,82 (s, 4 NCH<sub>3</sub>); 2,05 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,09 (dq, J = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N). MS: 338 (25), 337 (100), 322 (6), 308 (33), 293 (7), 279 (7), 264 (14), 253 (9), 249 (3), 237 (4), 235 (4), 221 (2), 169 (5), 168,5 (18), 165 (2), 153,5 (5), 148 (21), 146 (5), 138,5 (5), 134 (6), 132 (5), 124 (5), 118 (4), 73 (14), 72 (8),

58 (46), 44 (12), 42 (5), 30 (31), 29 (7), 28 (7), 27 (5). Anal. ber. für  $C_{26}H_{42}N_4$  (410,65): C 76,05, H 10,31, N 13,64; gef.: C 75,92, H 10,37, N 13,69.

*N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-bis(4'-methoxyphenyl)ethylendiamin (12).  $Et_2NH$  und Anisaldehyd wurden nach *AAV 1* und *AAV 3* umgesetzt. Man rührte 15 h bei RT. Aufarbeitung nach *AAV 5* und Filtration mit  $CH_2Cl_2$  über basisches Alox lieferten 1,058 g (55%) weissen Feststoff. Die Diastereoisomeren wurden durch Chromatographie an basischem Alox mit  $Et_2O$ /Pentan 1:9 (3%  $Et_3N$  enthaltend) getrennt.

*meso*-12: Schmp. 131,5–132,5° (Hexan). IR (KBr): 3050w, 3015m, 2970s, 2930s, 2870m, 2820s, 1610s, 1580m, 1510s, 1465m, 1440m, 1380m, 1305m, 1250s, 1210m, 1175s, 1155m, 1105m, 1065s, 985w, 850m, 820m, 800m, 760m, 710w, 650w, 595m, 520m, 510w, 460w.  $^1H$ -NMR: 7,13 (d,  $J = 9$ , 4H m zu  $CH_3O$ ); 6,80 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H o zu  $CH_3O$ ); 4,21 (s, 2 CHN); 3,79 (s, 2  $CH_3O$ ); 2,52 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $CH_2N$ ); 1,97 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $CH_2N$ ); 0,74 (t,  $J = 7$ , 4  $CH_3$ ). MS: 312 (1), 193 (14), 192 (100), 176 (1), 164 (2), 162 (1), 148 (1), 134 (2), 121 (5), 109 (1), 91 (1), 77 (1), 56 (3), 29 (2), 28 (4).

*rac*-12: Schmp. 118,5–119,5° (Hexan). IR (KBr): 2970s, 2930m, 2870m, 2835m, 2800s, 2720m, 1610s, 1585m, 1510s, 1465m, 1420w, 1385m, 1305m, 1270m, 1260s, 1245s, 1225s, 1205m, 1180s, 1160m, 1110m, 1090m, 1070m, 1030s, 860m, 850m, 800s, 760m, 715w, 655w, 635w, 610m, 595m, 565w, 550w.  $^1H$ -NMR: 6,92 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H m zu  $CH_3O$ ); 6,60 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H o zu  $CH_3O$ ); 4,26 (s, 2 CHN); 3,66 (s, 2  $CH_3O$ ); 2,80 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $CH_2N$ ); 2,07 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $CH_2N$ ); 1,10 (t,  $J = 7$ , 4  $CH_3$ ). MS: 312 (2), 240 (9), 225 (3), 193 (34), 192 (100), 176 (4), 164 (6), 162 (4), 148 (4), 134 (5), 121 (14), 109 (3), 91 (3), 77 (3), 72 (3), 56 (8), 42 (6), 41 (5), 29 (4), 28 (6).

*N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-bis(4'-fluorphenyl)ethylendiamin (13).  $Et_2NH$  und *p*-Fluorbenzaldehyd wurden nach *AAV 1* und *AAV 4* umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach *AAV 5* aufgearbeitet: 1,297 g (72%) hellgelber, klebriger Feststoff. Durch Waschen mit Hexan erhielt man reines *meso*-13. Die eingeeignete Waschflüssigkeit wurde an Kieselgel mit  $Et_2O$ /Hexan 1:1 chromatographiert. Das so erhaltene *rac*-13 wurde im Kugelrohr bei 160° (Luftbad)/0,06 Torr destilliert: farblose Flüssigkeit.

*meso*-13: Schmp. 136–137° (Hexan). IR (KBr): 3050w, 2975s, 2935m, 2870m, 2800s, 2720w, 2705w, 1600m, 1510s, 1470m, 1450m, 1380m, 1300m, 1230s, 1210s, 1190m, 1155s, 1110m, 1095m, 1070m, 1055m, 1015m, 990w, 855s, 840m, 825s, 810m, 800m, 770m, 765m, 705w, 590m, 580m, 500m, 480m, 410w, 370w.  $^1H$ -NMR: 7,18 (dd,  $J = 8$ ,  $J$  (H,F) = 6, 4 arom. H m zu F); 6,96 (dd,  $J = 8$ ,  $J$  (H,F) = 8, 4 arom. H o zu F); 4,24 (s, 2 CHN); 2,53 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $CH_2N$ ); 2,00 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $CH_2N$ ); 0,76 (t,  $J = 7$ , 4  $CH_3$ ). MS: 288 (2), 216 (2), 201 (1), 195 (1), 181 (20), 180 (100), 164 (2), 152 (6), 150 (2), 136 (2), 124 (4), 122 (3), 109 (6), 97 (4), 56 (3), 42 (1), 29 (5), 28 (8). Anal. ber. für  $C_{22}H_{30}F_2N_2$  (360,49): C 73,30, H 8,39, N 7,77; gef.: C 73,23, H 8,36, N 7,74.

*rac*-13: Schmp. des Pikrats ab 145° (Zers., EtOH). IR (Film): 3040w, 2970s, 2930m, 2870m, 2810m, 1600m, 1505s, 1470w, 1450w, 1380m, 1300m, 1225s, 1180m, 1160m, 1110m, 1095m, 1065m, 1015w, 860m, 850m, 810m, 760w, 605w, 590m, 530w.  $^1H$ -NMR: 6,96 (dd,  $J = 8$ ,  $J$  (H,F) = 6, 4 arom. H m zu F); 6,74 (dd,  $J = 8$ ,  $J$  (H,F) = 8, 4 arom. H o zu F); 4,30 (s, 2 CHN); 2,81 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $CH_2N$ ); 2,08 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $CH_2N$ ); 1,09 (t,  $J = 7$ , 4  $CH_3$ ). MS: 288 (4), 287 (4), 286 (3), 258 (4), 216 (17), 201 (3), 195 (3), 181 (65), 180 (100), 164 (8), 152 (20), 150 (8), 136 (8), 124 (13), 123 (12), 122 (11), 109 (26), 97 (12), 95 (5), 72 (10), 58 (10), 56 (11), 42 (4), 29 (17), 28 (22). Anal. ber. für Mono-Pikrat  $C_{28}H_{33}F_2N_5O_7$  (589,60): C 57,04, H 5,64, N 11,88; gef.: C 56,97, H 5,79, N 12,04.

1,1'-[1,2-(4'Chlorphenyl)ethylen]dipyrrolidin (14). Pyrrolidin und *p*-Chlorbenzaldehyd wurden nach *AAV 2* und *AAV 4* umgesetzt. Man liess innerhalb von 2,5 h auf –25° aufwärmen. Aufarbeitung nach *AAV 6* und Filtration mit  $Et_2O$  über basisches Alox lieferte 0,93 g (48%) Feststoff. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox mit Hexan/ $Et_2O$  9:1.

*meso*-14: Schmp. ab 157° (Zers., MeOH resp. Hexan). IR (KBr): 2970m, 2960m, 2900m, 2820m, 1590w, 1490s, 1455w, 1405m, 1365w, 1350w, 1290w, 1240w, 1210w, 1190w, 1120s, 1090s, 1040w, 1015s, 970w, 910w, 845s, 800m, 735m, 670w, 620w, 565w, 500m, 435s.  $^1H$ -NMR: 7,16 (d,  $J = 8$ , 4 arom. H o zu Cl); 6,95 (d,  $J = 8$ , 4 arom. H m zu Cl); 3,80 (s, 2 CHN); 2,65–2,15 (m, 4  $CH_2N$ ); 1,65–1,4 (m, 4  $CH_2$ ). MS: 320/318 (0,2/0,3), 252/250 (0,5/1,8), 197/195 (3/13), 196/194 (33/100), 178 (2), 165 (1), 164 (1), 159 (2), 154/152 (0,5/2), 140 (1), 138 (2), 130 (2), 127/125 (4/13), 117 (1), 103 (2), 89 (3), 77 (1), 75 (1), 70 (1), 63 (1), 55 (5), 42 (1), 41 (3), 39 (1), 29 (2), 28 (4), 27 (1). Anal. ber. für  $C_{22}H_{26}Cl_2N_2$  (389,37): C 67,86, H 6,73, N 7,19; gef.: C 67,65, H 6,96, N 7,08.

*rac*-14: Schmp. ab 163° (Zers., MeOH resp. Hexan). IR (KBr): 2970m, 2880m, 2820m, 2780s, 1595w, 1490s, 1460m, 1410m, 1365m, 1340m, 1305w, 1235w, 1205w, 1190w, 1125m, 1115m, 1100m, 1090s, 1040w, 1015s, 935w, 910m, 880w, 835m, 820m, 780m, 750s, 655w, 635m, 520w, 495m, 455w, 445w.  $^1H$ -NMR: 7,02 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H o zu Cl); 6,72 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H m zu Cl); 3,80 (s, 2 CHN); 2,75–2,3 (m, 4  $NCH_2$ ); 1,8–1,6 (m, 4  $CH_2$ ). MS: 250/248 (0,4/0,8), 197/195 (4/13), 196/194 (33/100), 178 (2), 165 (1), 159 (1), 152 (1), 138 (2), 130 (2), 127/125 (3/10), 103 (1), 89 (2), 77 (1), 75 (1), 70 (1), 55 (4), 42 (1), 41 (2), 39 (1), 29 (1), 28 (3), 27 (1). Anal. ber. für  $C_{22}H_{26}Cl_2N_2$  (389,37): C 67,86, H 6,73, N 7,19; gef.: C 67,77, H 6,81, N 7,12.

*1,1'-[1,2-(3'-Chlorphenyl)ethylen]dipyrrolidin (15)*. Pyrrolidin und *m*-Chlorbenzaldehyd wurden nach *AAV 2* und *AAV 4* umgesetzt. Nach 3 h Rühren bei  $-70^\circ$  wurde nach *AAV 6* aufgearbeitet und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über basisches Alox filtriert; 0,62 g (32%) hellgelber Feststoff. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1 bis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

*meso-15*: Schmp. 162–165° (Hexan). IR (KBr): 3060w, 2970m, 2950m, 2930m, 2900s, 2830m, 2810s, 1590m, 1570m, 1480s, 1460w, 1425m, 1410w, 1360w, 1350m, 1225m, 1210w, 1185s, 1115s, 1095m, 1080m, 1040w, 1000w, 970w, 900w, 890m, 875m, 860w, 840w, 785s, 715s, 685s, 560m, 520w, 445w, 420w, 375m.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,25–6,85 (m, 8 arom. H); 3,84 (s, 2 CHN); 2,6–2,2 (m, 4  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 1,6–1,4 (m, 4  $\text{CH}_2$ ). MS: 252/250 (1,4/4,5), 197/195 (4/12), 196/194 (31/100), 178 (2), 165 (1), 160 (1), 159 (1), 152 (1), 138 (2), 130 (3), 127/125 (3/9), 117 (1), 103 (1), 89 (2), 86 (2), 84 (2), 77 (1), 55 (4), 49 (1), 42 (1), 41 (2), 39 (1), 29 (2), 28 (3), 27 (1). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (389,37): C 67,86, H 6,73, N 7,19; gef.: C 67,87, H 6,81, N 7,16.

*rac-15*: Schmp. 112–114° (Hexan). IR (KBr): 3060w, 2970s, 2930m, 2910m, 2875m, 2780s, 2720w, 1595m, 1570m, 1475m, 1460m, 1425m, 1365s, 1345m, 1310w, 1280w, 1260w, 1230w, 1210m, 1185m, 1125s, 1095m, 1075m, 1045w, 1010w, 1000w, 945w, 910s, 880m, 825m, 800s, 785w, 750s, 695s, 685m, 500w, 440w, 420w.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,1–6,9 (m, 4 arom. H); 6,8–6,65 (m, 4 arom. H); 3,80 (s, 2 CHN); 2,75–2,35 (m, 4  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 1,85–1,6 (m, 4  $\text{CH}_2$ ). MS: 197/195 (4/13), 196/194 (32/100), 178 (2), 165 (1), 164 (1), 159 (1), 152 (1), 138 (2), 130 (3), 127/125 (3/10), 117 (1), 103 (1), 89 (2), 77 (1), 70 (2), 55 (5), 42 (1), 41 (2), 39 (1), 29 (1), 28 (2), 27 (1). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (389,37): C 67,86, H 6,73, N 7,19; gef.: C 67,63, H 6,68, N 7,17.

*1,1'-[1,2-(2'-Chlorphenyl)ethylen]dipyrrolidin (16)*. Pyrrolidin und *o*-Chlorbenzaldehyd wurden nach *AAV 2* und *AAV 4* umgesetzt. Man liess 2,5 h bei  $-70^\circ$  rühren. Aufarbeitung nach *AAV 6* und Filtration mit  $\text{Et}_2\text{O}$  über basisches Alox lieferten 0,45 g (23%) oranges Öl. Die Trennung der Diastereoisomeren erfolgte durch Chromatographie an basischem Alox mit Hexan bis Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  9:1.

*meso-16*: Schmp. 156–158° (MeOH/EtOH). IR (KBr): 3060w, 3050w, 2970s, 2960s, 2930m, 2910m, 2870m, 2830s, 1590w, 1570w, 1470m, 1445m, 1370w, 1350w, 1235m, 1210w, 1185m, 1115s, 1050m, 1040m, 1030s, 970w, 905w, 870m, 825w, 760s, 740s, 680m, 645m, 590w, 570m, 455m, 415m, 390m.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,35–7,05 (m, 8 arom. H); 4,70 (s, 2 CHN); 2,75–2,25 (m, 4  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 1,6–1,35 (m, 4  $\text{CH}_2$ ). MS: 252/250 (2/7), 197/195 (4/13), 196/194 (32/100), 178 (2), 176 (1), 165 (1), 158 (1), 152 (1), 140 (1), 138 (2), 131 (1), 130 (3), 127/125 (4/11), 117 (1), 104 (2), 103 (2), 102 (1), 89 (2), 77 (2), 70 (1), 57 (2), 56 (1), 55 (5), 54 (1), 43 (2), 42 (2), 41 (4), 39 (2), 29 (2), 28 (2), 27 (2). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (389,37): C 67,86, H 6,73, N 7,19; gef.: C 67,48, H 6,79, N 7,05.

*rac-16*: Schmp. 125–127° (MeOH/EtOH). IR (KBr): 3060w, 3000w, 2960s, 2910m, 2870m, 2850m, 2800s, 1590w, 1570w, 1470m, 1445m, 1430m, 1360w, 1350w, 1290w, 1250w, 1195m, 1180m, 1120s, 1050m, 1040s, 1030m, 970w, 945w, 915w, 900m, 880w, 840w, 760s, 745s, 705m, 660w, 650w, 620w, 580m, 455m, 460m, 425w.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,25–6,75 (m, 8 arom. H); 5,00 (s, 2 CHN); 2,9–2,5 (m, 4  $\text{NCH}_2$ ); 1,8–1,5 (m, 4  $\text{CH}_2$ ). MS: 250 (1), 248 (1), 197/195 (4/13), 196/194 (32/100), 178 (3), 177 (1), 176 (1), 165 (1), 158 (1), 140 (1), 138 (2), 130 (3), 127/125 (4/11), 117 (1), 105 (1), 104 (2), 103 (2), 102 (1), 89 (2), 84 (1), 77 (2), 55 (5), 54 (1), 43 (1), 42 (2), 41 (3), 39 (1), 29 (2), 28 (2), 27 (2). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (389,37): C 67,86, H 6,73, N 7,19; gef.: C 67,71, H 6,76, N 7,10.

*1,2-Bis(4'-bromphenyl)-N,N,N',N'-tetraethylethylen-diamin (17)*.  $\text{Et}_2\text{NH}$  und *p*-Brombenzaldehyd wurden nach *AAV 2* und *AAV 4* umgesetzt. Man liess innerhalb 1 h bis  $-40^\circ$  aufwärmen. Aufarbeitung nach *AAV 5* und Filtration mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über basisches Alox lieferten 1,525 g (63%) hellgelben Feststoff. Kristallisation aus Hexan ergab das *meso-17*. Aus der Mutterlauge erhielt man durch Umkristallisation aus MeOH das *rac-17*.

Umsetzung der Edukte nach *AAV 1* und *AAV 3* lieferte nur 47% Produkt, während man durch Umsetzung nach *AAV 1* und *AAV 4* neben dem gewünschten **17** auch grössere Mengen von debromiertem Produkt **4** isolierte.

*meso-17*: Schmp. 169,5–171,0° (Hexan). IR (KBr): 2970s, 2930m, 2870m, 2810s, 1895w, 1585s, 1485s, 1465m, 1450m, 1405m, 1375m, 1300m, 1205m, 1155m, 1105m, 1070s, 1050m, 1010s, 985w, 850w, 825w, 795s, 760m, 720w, 645m, 640m, 585w, 550m, 485m, 455m.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,40 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H *o* zu Br); 7,05 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H *m* zu Br); 4,23 (s, 2 CHN); 2,52 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 1,98 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 0,75 (t,  $J = 7$ , 4  $\text{CH}_3$ ). MS: 412/410/408 (1,2/2,5/1,5), 340/338/336 (1,4/2,8/1,5), 258/256 (2/2), 243/241 (43/45), 242/240 (96/100), 226/224 (7/6), 214/212 (8/12), 198/196 (4/5), 186/184/182 (5/10/6), 178 (24), 171/169 (12/12), 161 (37), 130 (6), 117 (7), 104 (11), 91 (6), 89 (10), 77 (13), 56 (19), 42 (12), 29 (30), 28 (31), 27 (8). Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2$  (482,31): C 54,79, H 6,27, N 5,81; gef.: C 54,89, H 6,40, N 5,65.

*rac-17*: Schmp. 108,5–110,5° (Hexan). IR (KBr): 2970s, 2930m, 2870m, 2810s, 2720w, 1900w, 1590w, 1490s, 1470m, 1455m, 1405m, 1380m, 1300m, 1205m, 1165m, 1115m, 1075s, 1065m, 1055m, 1010s, 860s, 845m, 795s, 765m, 720w, 575m, 500w, 460w.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,22 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H *o* zu Br); 6,86 (d,  $J = 9$ , 4 arom. H *m* zu Br); 4,27 (s, 2 CHN); 2,79 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 2,07 (dq,  $J = 14$ , 7, 4H, 4  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 1,09 (t,  $J = 7$ , 4  $\text{CH}_3$ ). MS: 412/410/408 (0,4/0,8/0,6), 340/338/336 (2,8/5,4/2,9), 258/256 (1/1), 243/241 (12/13), 242/240 (98/100), 226/224 (2/2), 214/212/210 (2/4/2), 198/196 (2/2), 186/184/182 (1,7/3,2/1,9), 178 (8), 171/169 (4/4), 161 (11), 130 (2), 117 (2),

104 (3), 91 (2), 90 (3), 89 (3), 77 (3), 72 (3), 58 (2), 56 (5), 42 (3), 29 (8), 28 (8), 27 (2). Anal. ber. für  $C_{22}H_{30}Br_2N_2$  (482,31): C 54,79, H 6,27, N 5,81; gef.: C 54,98, H 6,34, N 5,65.

*N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-di(2'-pyridyl)ethylen-diamin (**18**).  $Et_2NH$  und 2-Pyridincarbaldehyd wurden nach *AAV 1* und *AAV 4* umgesetzt. Dabei liess man jedoch erst nach der Zugabe des  $TiCl_4$  erstmals aufwärmen. Man rührte 15 h bei RT. Die Aufarbeitung erfolgte nach *AAV 6*, anstelle der sauren Extraktion destillierte man das Rohprodukt jedoch im Kugelrohr. Bei  $90^\circ$  (Luftbad)/0,07 Torr erhielt man 0,234 g (14%) 2-(*N,N*-Diethylamino-methyl)pyridin, und bei  $160^\circ$  (Luftbad)/0,07 Torr 0,514 g (31%) *meso/rac*-**18**. Die Trennung von *meso/rac*-**18** erfolgte durch Chromatographie mit  $Et_2O$  an basischem Alox.

*meso*-**18**: Schmp.  $94-95^\circ$  (Pentan). IR (KBr): 3090<sub>w</sub>, 3040<sub>w</sub>, 2960<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2820<sub>m</sub>, 1590<sub>s</sub>, 1570<sub>m</sub>, 1470<sub>s</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1435<sub>s</sub>, 1385<sub>m</sub>, 1375<sub>m</sub>, 1300<sub>m</sub>, 1195<sub>m</sub>, 1150<sub>m</sub>, 1105<sub>m</sub>, 1080<sub>m</sub>, 1065<sub>m</sub>, 1050<sub>m</sub>, 995<sub>m</sub>, 985<sub>m</sub>, 920<sub>w</sub>, 845<sub>m</sub>, 800<sub>w</sub>, 780<sub>m</sub>, 745<sub>s</sub>, 640<sub>m</sub>, 625<sub>m</sub>, 620<sub>m</sub>, 595<sub>m</sub>, 450<sub>m</sub>, 410<sub>m</sub>.  $^1H$ -NMR: 8,55 (*d*, *J* = 5, 2H, H-C(6')); 7,56 (*dt*, *J* = 2, 7, 2H, H-C(4')); 7,25-7,0 (*m*, 4H, H-C(3'), H-C(5')); 4,62 (*s*, 2 CHN); 2,69 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,15 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0,71 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 183 (1), 181 (1), 164 (12), 163 (100), 147 (1), 135 (2), 119 (4), 108 (5), 92 (4), 80 (2), 78 (1), 70 (5), 56 (1), 42 (2), 28 (2). Anal. ber. für  $C_{20}H_{30}N_4$  (326,49): C 73,58, H 9,26, N 17,16; gef.: C 73,71, H 9,54, N 17,05.

*rac*-**18**: Schmp.  $58,5-60^\circ$  (Pentan), Pikrat  $128-130^\circ$  (Zers., EtOH). IR (KBr): 3070<sub>w</sub>, 3050<sub>w</sub>, 3005<sub>m</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2800<sub>s</sub>, 2720<sub>w</sub>, 1590<sub>s</sub>, 1570<sub>s</sub>, 1470<sub>s</sub>, 1460<sub>m</sub>, 1440<sub>m</sub>, 1430<sub>s</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1365<sub>w</sub>, 1295<sub>m</sub>, 1275<sub>m</sub>, 1200<sub>s</sub>, 1160<sub>m</sub>, 1140<sub>s</sub>, 1110<sub>s</sub>, 1090<sub>w</sub>, 1070<sub>m</sub>, 1050<sub>m</sub>, 1040<sub>w</sub>, 995<sub>m</sub>, 925<sub>w</sub>, 875<sub>m</sub>, 780<sub>m</sub>, 755<sub>s</sub>, 675<sub>w</sub>, 650<sub>m</sub>, 605<sub>m</sub>, 580<sub>m</sub>.  $^1H$ -NMR: 8,34 (*d*, *J* = 5, 2H, H-C(6')); 7,30 (*dt*, *J* = 2, 7, 2H, H-C(4')); 6,95-6,75 (*m*, 4H, H-C(3'), H-C(5')); 4,78 (*s*, 2 CHN); 2,96 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,31 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,08 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 183 (3), 164 (14), 163 (100), 147 (1), 135 (3), 119 (6), 108 (6), 92 (7), 80 (4), 70 (7), 65 (2), 56 (2), 42 (4), 29 (2), 28 (3). Anal. ber. für Dipikrat  $C_{32}H_{36}N_{10}O_{14}$  (784,70): C 48,98, H 4,62, N 17,85; gef.: C 48,68, H 4,62, N 17,89.

*N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-di(2'-furyl)ethylen-diamin (**19**).  $Et_2NH$  und 2-Furanol wurden nach *AAV 1* und *AAV 3* umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach *AAV 5* aufgearbeitet und mit  $CH_2Cl_2$  über basisches Alox filtriert: 0,648 g (43%) braunes Öl. Die Diastereoisomeren wurden durch Chromatographie an basischem Alox mit Pentan (3%  $Et_3N$  enthaltend) getrennt.

*meso*-**19**: Schmp.  $55-56^\circ$  (MeOH). IR (KBr): 3110<sub>w</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2840<sub>m</sub>, 2720<sub>w</sub>, 1590<sub>w</sub>, 1500<sub>m</sub>, 1470<sub>m</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1385<sub>m</sub>, 1300<sub>m</sub>, 1260<sub>w</sub>, 1230<sub>m</sub>, 1200<sub>m</sub>, 1180<sub>m</sub>, 1150<sub>s</sub>, 1110<sub>m</sub>, 1070<sub>m</sub>, 1050<sub>m</sub>, 1005<sub>s</sub>, 925<sub>m</sub>, 885<sub>w</sub>, 795<sub>m</sub>, 760<sub>s</sub>, 730<sub>s</sub>, 650<sub>w</sub>, 595<sub>m</sub>, 530<sub>w</sub>, 460<sub>w</sub>.  $^1H$ -NMR: 7,30 (*d*, *J* = 2, 2H, H-C(5')); 6,25 (*dd*, *J* = 2, 3, 2H, H-C(4')); 6,05 (*d*, *J* = 3, 2H, H-C(3')); 4,30 (*s*, 2 CHN); 2,58 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,11 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0,83 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 304 (0,2,  $M^+$ ), 232 (4), 160 (7), 153 (42), 152 (100), 131 (5), 124 (10), 122 (5), 108 (9), 96 (10), 94 (6), 81 (10), 69 (5), 56 (8), 53 (4), 42 (5), 41 (5), 29 (8), 28 (9), 27 (4).

*rac*-**19** farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3110<sub>w</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2810<sub>m</sub>, 2720<sub>w</sub>, 1585<sub>w</sub>, 1500<sub>m</sub>, 1465<sub>m</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1300<sub>w</sub>, 1200<sub>m</sub>, 1160<sub>m</sub>, 1145<sub>m</sub>, 1110<sub>m</sub>, 1095<sub>m</sub>, 1065<sub>m</sub>, 1010<sub>s</sub>, 920<sub>m</sub>, 885<sub>w</sub>, 830<sub>w</sub>, 795<sub>m</sub>, 785<sub>m</sub>, 760<sub>m</sub>, 725<sub>s</sub>, 600<sub>m</sub>.  $^1H$ -NMR: 7,16 (*s*, 2H, H-C(5')); 6,14-6,06 (*m*, 2H, H-C(4')); 5,87 (*d*, *J* = 3, 2H, H-C(3')); 4,38 (*s*, 2 CHN); 2,76 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,14 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,07 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 304 (0,3,  $M^+$ ), 232 (4), 160 (26), 153 (55), 152 (100), 131 (11), 124 (22), 122 (11), 108 (19), 103 (8), 96 (19), 94 (12), 86 (5), 81 (18), 77 (8), 72 (6), 69 (9), 56 (14), 42 (9), 41 (9), 39 (6), 29 (14), 28 (15), 27 (6).

*N,N,N',N'*-Tetraethyl-1,2-di(2'-thienyl)ethylen-diamin (**20**).  $Et_2NH$  und 2-Thiophencarbaldehyd wurden nach *AAV 1* und *AAV 3* umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach *AAV 5* aufgearbeitet: braunes Öl. Dieses trug man auf eine kurze Alox-Säule auf. Spülen mit Pentan lieferte praktisch isomerenreines *meso*-**20**. Das praktisch isomerenreine *rac*-**20** wurde danach durch Spülen mit  $CH_2Cl_2$  erhalten. Die Ausbeute betrug insgesamt 39%. Das *meso*-**20** wurde chromatographisch an Kieselgel mit  $Et_2O$ /Hexan 1:1 gereinigt und *rac*-**20** im Kugelrohr destilliert und anschliessend ebenfalls wie oben chromatographiert.

*meso*-**20**: Schmp.  $88-90^\circ$  (MeOH). IR (KBr): 3060<sub>w</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2810<sub>m</sub>, 1465<sub>m</sub>, 1450<sub>w</sub>, 1435<sub>w</sub>, 1385<sub>m</sub>, 1375<sub>m</sub>, 1300<sub>m</sub>, 1280<sub>m</sub>, 1210<sub>m</sub>, 1155<sub>m</sub>, 1130<sub>m</sub>, 1110<sub>m</sub>, 1065<sub>m</sub>, 1055<sub>m</sub>, 1040<sub>m</sub>, 990<sub>w</sub>, 855<sub>m</sub>, 835<sub>m</sub>, 800<sub>m</sub>, 760<sub>w</sub>, 750<sub>w</sub>, 710<sub>s</sub>, 695<sub>s</sub>, 650<sub>m</sub>, 565<sub>w</sub>, 480<sub>w</sub>, 445<sub>w</sub>.  $^1H$ -NMR: 7,17 (*d*, *J* = 5, 2H, H-C(5')); 6,97-6,80 (*m*, 4H, H-C(3'), H-C(4')); 4,46 (*s*, 2 CHN); 2,58 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,13 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 0,86 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 264 (5), 192 (7), 191 (6), 179 (3), 170 (33), 169 (74), 168 (100), 147 (8), 140 (18), 138 (8), 124 (10), 112 (11), 110 (12), 97 (32), 85 (25), 56 (25), 45 (8), 42 (7), 29 (23), 28 (37). Anal. ber. für  $C_{18}H_{28}N_2S_2$  (336,56): C 64,24, H 8,39, N 8,32; gef.: C 64,39, H 8,48, N 8,40.

*rac*-**20**: Schmp.  $65-69^\circ$  (MeOH). IR (KBr): 3080<sub>w</sub>, 2965<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2820<sub>m</sub>, 1470<sub>m</sub>, 1445<sub>m</sub>, 1435<sub>w</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1370<sub>m</sub>, 1305<sub>m</sub>, 1270<sub>w</sub>, 1210<sub>m</sub>, 1170<sub>m</sub>, 1135<sub>w</sub>, 1105<sub>m</sub>, 1090<sub>m</sub>, 1065<sub>m</sub>, 1055<sub>m</sub>, 1045<sub>m</sub>, 855<sub>m</sub>, 835<sub>w</sub>, 810<sub>m</sub>, 805<sub>m</sub>, 780<sub>m</sub>, 750<sub>m</sub>, 715<sub>m</sub>, 700<sub>s</sub>, 690<sub>s</sub>, 650<sub>w</sub>, 550<sub>w</sub>.  $^1H$ -NMR: 6,99 (*d*, *J* = 5, 2H, H-C(5')); 6,78-6,67 (*m*, 2H, H-C(3')); 6,58-6,53 (*m*, 2H, H-C(4')); 4,51 (*s*, 2 CHN); 2,72 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 2,12 (*dq*, *J* = 14, 7, 4H, 4 CH<sub>2</sub>N); 1,10 (*t*, *J* = 7, 4 CH<sub>3</sub>). MS: 264 (1), 192 (11), 170 (11), 169 (25), 168 (100), 149 (1), 147 (3), 140 (6), 124 (3), 112 (3),

111 (2), 110 (4), 97 (10), 85 (8), 72 (4), 56 (9), 45 (3), 42 (2), 29 (8), 28 (13). Anal. ber. für  $C_{18}H_{28}N_2S_2$  (336,56): C 64,24, H 8,39, N 8,32; gef.: C 64,20, H 8,38, N 8,11.

*N,N*-Diethyl-*N',N'*-dimethyl-1,2-diphenylethylendiamin (**21**). Benzaldehyd und das Gemisch von je 5 mmol  $Me_2NH$  und  $Et_2NH$  wurden nach *AAV 1* und *AAV 3* umgesetzt. Man liess 15 h bei RT. rühren. Aufarbeitung nach *AAV 5* und Filtration mit  $CH_2Cl_2$  über basisches Alox lieferten 0,974 g (66%, statistische Produktverteilung) leicht gelbes, halbfestes Produkt. Durch 3 aufeinanderfolgende Chromatographien an Alox wurden die beiden gekreuzten Produkte *u*- und *l*-**21** sauber erhalten.

*u*-**21**: Schmp. 78–81° (MeOH/H<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3080<sub>w</sub>, 3020<sub>m</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2815<sub>m</sub>, 2780<sub>m</sub>, 1600<sub>m</sub>, 1495<sub>m</sub>, 1470<sub>m</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1385<sub>m</sub>, 1295<sub>w</sub>, 1265<sub>w</sub>, 1205<sub>m</sub>, 1190<sub>w</sub>, 1155<sub>m</sub>, 1110<sub>m</sub>, 1075<sub>m</sub>, 1050<sub>m</sub>, 1045<sub>m</sub>, 1035<sub>m</sub>, 1020<sub>m</sub>, 915<sub>w</sub>, 830<sub>m</sub>, 805<sub>w</sub>, 780<sub>m</sub>, 750<sub>m</sub>, 740<sub>s</sub>, 700<sub>s</sub>, 620<sub>s</sub>, 590<sub>w</sub>, 510<sub>w</sub>, 450<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR 7,35–7,2 (*m*, 10 arom. H); 4,34 (*d*, *J* = 11, CHN); 4,13 (*d*, *J* = 11, CHN); 2,50 (*dq*, *J* = 14, 7, CH<sub>2</sub>N); 1,94 (*dq*, *J* = 14, 7, CH<sub>2</sub>N); 2,03 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 0,73 (*t*, *J* = 7, 2 CH<sub>3</sub>). MS: 252 (1), 224 (2), 179 (10), 178 (12), 165 (7), 163 (13), 162 (100), 152 (4), 146 (16), 135 (10), 134 (95), 132 (16), 118 (28), 106 (8), 105 (10), 104 (12), 103 (7), 91 (53), 79 (20), 77 (24), 65 (11), 56 (16), 51 (11), 42 (41), 29 (25), 28 (31). Anal. ber. für  $C_{20}H_{28}N_2$  (296,46): C 80,72, H 9,59, N 9,11; gef.: C 80,95, H 9,80, N 9,27.

*l*-**21**: farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3080<sub>w</sub>, 3060<sub>w</sub>, 3020<sub>m</sub>, 2960<sub>s</sub>, 2925<sub>s</sub>, 2850<sub>m</sub>, 2810<sub>m</sub>, 2770<sub>m</sub>, 1595<sub>w</sub>, 1580<sub>w</sub>, 1490<sub>m</sub>, 1465<sub>m</sub>, 1450<sub>s</sub>, 1375<sub>m</sub>, 1265<sub>w</sub>, 1205<sub>w</sub>, 1185<sub>w</sub>, 1160<sub>m</sub>, 1100<sub>m</sub>, 1070<sub>m</sub>, 1040<sub>m</sub>, 1015<sub>m</sub>, 985<sub>w</sub>, 910<sub>w</sub>, 875<sub>m</sub>, 845<sub>w</sub>, 825<sub>w</sub>, 805<sub>w</sub>, 780<sub>w</sub>, 755<sub>m</sub>, 735<sub>m</sub>, 695<sub>s</sub>, 620<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR: 7,1–6,9 (*m*, 10 arom. H); 4,40 (*d*, *J* = 11, CHN); 4,13 (*d*, *J* = 11, CHN); 2,86 (*dq*, *J* = 14, 7, CH<sub>2</sub>N); 2,40–1,90 (*m*, CH<sub>2</sub>); 2,23 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 1,11 (*t*, *J* = 7, 2 CH<sub>3</sub>). MS: 252 (1), 224 (4), 180 (13), 179 (11), 178 (10), 165 (7), 164 (4), 163 (60), 162 (99), 152 (3), 146 (6), 135 (21), 134 (100), 132 (10), 118 (19), 106 (8), 105 (6), 104 (9), 103 (5), 102 (3), 91 (35), 79 (16), 77 (14), 72 (5), 65 (5), 58 (6), 56 (10), 51 (5), 42 (16), 29 (13), 28 (19).

1,2-Diphenylethylendiamin (**22**). Hexamethyldisilazan und Benzaldehyd wurden nach *AAV 1* und *AAV 3* umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde nach *AAV 5* aufgearbeitet: 0,833 g gelbes Öl, das nach DC jedoch gar nicht einheitlich war. Man destillierte im Kugelrohr und erhielt bei ca. 150° (Luftbad)/0,1 Torr ein (1:1)-Gemisch *meso/rac*-**22**. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Et<sub>2</sub>O/Pentan in der Kälte, wurde *meso*-**22** rein gewonnen. Das *rac*-**22** konnte nicht rein gewonnen werden.

*meso*-**22**: Schmp. 115–117°. IR (KBr): 3345<sub>m</sub>, 3270<sub>m</sub>, 3080<sub>w</sub>, 3060<sub>w</sub>, 3025<sub>w</sub>, 2910<sub>w</sub>, 2875<sub>w</sub>, 1595<sub>m</sub>, 1495<sub>m</sub>, 1455<sub>m</sub>, 1160<sub>w</sub>, 1075<sub>w</sub>, 1060<sub>w</sub>, 1030<sub>w</sub>, 1000<sub>w</sub>, 915<sub>m</sub>, 905<sub>m</sub>, 790<sub>w</sub>, 760<sub>s</sub>, 700<sub>s</sub>, 585<sub>m</sub>, 525<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR: 7,4–7,2 (*m*, 10 arom. H); 4,00 (*s*, 2 CHN); 1,33 (*s*, 2 NH<sub>2</sub>). MS: 196 (2), 178 (0,4), 165 (0,5), 149 (0,6), 107 (10), 106 (100), 105 (2), 104 (6), 91 (3), 79 (20), 78 (4), 77 (14), 65 (1), 63 (1), 53 (1), 52 (2), 51 (5), 50 (2), 39 (2), 28 (23), 18 (1). Anal. ber. für  $C_{14}H_{16}N_2$  (212,30): C 79,21, H 7,60, N 13,20; gef.: C 79,11, H 7,72, N 12,92.

*rac*-**22**: <sup>1</sup>H-NMR: 7,25–7,05 (*m*, 10 arom. H); 4,03 (*s*, 2 CHN); 1,66 (*s*, 2 NH<sub>2</sub>).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Schwarzenbach, H. Flaschka, 'Die komplexometrische Titration', Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965.
- [2] G. S. Hawn, Ch. A. Chang, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1266.
- [3] H. Schönenberger, G. Griebel, D. Adam, A. Adam, *Arzneim.-Forsch.* **1971**, *21*, 2104; E. von Angerer, G. Egginger, G. Kranzfelder, H. Bernhauer, H. Schönenberger, *J. Med. Chem.* **1982**, *25*, 832.
- [4] O. Anselmino, *Chem. Ber.* **1908**, *41*, 621.
- [5] W. Stühmer, G. Messwarb, *Arch. Pharm.* **1953**, *286*, 221.
- [6] H. Schönenberger, H. Bernhauer, *Arch. Pharm.* **1970**, *303*, 804.
- [7] R. Schönenberger, G. Sunkel, H. Schönenberger, *Arzneim.-Forsch.* **1972**, *22*, 1952.
- [8] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 478.
- [9] W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2672.
- [10] H. Thies, H. Schönenberger, K. H. Bauer, *Arch. Pharm.* **1958**, *291*, 248.
- [11] A. Padwa, W. Bergmark, D. Pashayan, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2653.
- [12] H. Böhme, M. Haake, G. Auterhoff, *Arch. Pharm.* **1972**, *305*, 10.
- [13] C. P. Andrieux, J.-M. Saveant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4671.
- [14] H. Thies, H. Schönenberger, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1918.
- [15] K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *27*, 2417.
- [16] N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.



- [17] St. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3270.
- [18] St. H. Pine, R. J. Petit, G. D. Geib, S. G. Cruz, C. H. Gallego, T. Tijerina, R. D. Pine, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1212.
- [19] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 281.
- [20] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405.
- [21] T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 858.
- [22] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255.
- [23] E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 260.
- [24] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041.
- [25] H. Raubenheimer, D. Seebach, *Chimia* **1986**, *40*, 12.
- [26] J. E. McMurry, C. N. Hodge, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6450.
- [27] J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 515.
- [28] J. A. Marshall, Katherine E. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3360.
- [29] R. Imwinkelried, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1496.
- [30] T. Hirao, D. Misu, T. Agawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *103*, 7179.
- [31] T. Hirao, D. Misu, K. Yao, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 929.
- [32] T. Hirao, D. Misu, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 233.
- [33] E. J. Roskamp, St. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3152.
- [34] M. Schiess, Dissertation ETH Nr. 7935, Zürich, 1986.
- [35] R. D. Rieke, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 301.
- [36] U. Michael, S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1353.
- [37] D. L. Comins, J. D. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4213.
- [38] D. L. Comins, J. D. Brown, N. B. Mautlo, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3979.
- [39] D. Seebach, Th. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3315.
- [40] D. Seebach, Th. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1650.
- [41] D. Seebach, M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2598.
- [42] D. Seebach, A. K. Beck, M. Schiess, L. Widler, A. Wonnacott, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1807.
- [43] D. Seebach, M. Schiess, C. Betschart, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1593.
- [44] D. Seebach, M. Schiess, W. B. Schweizer, *Chimia* **1985**, *39*, 272.
- [45] A. Hajós, 'Complex Hydrides', Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam–Oxford–New York, 1979.
- [46] N. G. Gaylord, 'Reduction with Complex Metal Hydrides', Interscience Publisher, Inc., New York, 1956.
- [47] E. E. van Tamelen, H. Rudler, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5253.
- [48] E. E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 361.
- [49] St. W. Schneller, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 786.
- [50] W. G. Kofron, L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1879.
- [51] E. Juaristi, A. Martínez-Richa, A. García-Rivera, J. S. Cruz-Sánchez, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2603.
- [52] F. Basolo, R. K. Murmann, Y. T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1478.