

Kathodische Reduktion aliphatischer und olefin- und carbonylaktivierter Azide

Elektrolytische Untersuchungen an Vinylaziden, 5. Mitt.

Dierk Knittel

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 22. Mai 1985. Angenommen 2. Juli 1985)

Cathodic Reduction of Aliphatic Azides and of Azides, Activated by Olefinic and Carbonyl Groups

In the majority of compounds investigated the main reduction path starting from azido compounds under parotic conditions leads to the retainment of one nitrogen in the product molecules, provided an initial phase of consumption of residual water is overcome. Good to excellent yields of N-acylated or nicely stable N,N-diacetylated aminoderivatives are obtainable. Even a secondary position of the original N₃-group prevents diacetylation completely by steric reasons. Vicinal halogen cause the loss of all nitrogen atoms as does the presence of H⁺ in the case of azidocarbonyl compounds. Where reduction potential of the starting azide lies within the reduction range of Ac₂O even high chemical yields of aminoderivatives are obtainable but with decrease of current efficiency. Reductive acetylation of benzoyl azide leads to the isolation of both rotational isomers of N-acetylbenzamide.

(Keywords: Unsaturated Azides and Amines; α -Azido- and α -Amino-carbonylcompounds; Cathodic reduction)

Einleitung

In vorangehenden Mitteilungen war gezeigt worden, daß selektiv elektrolytische Reduktionen an mehrfach funktionellen Azidoverbindungen wie β -Azidostyrol und an verschiedenen α -Azido- β -substituierten Acrylesterderivaten unter Erhalt der N-Funktion durchgeführt werden können, so daß gute bis sehr gute Ausbeuten an Enaminen bzw. N,N-Diacyl-enaminen einfach zugänglich sind^{1a-b}.

Es soll nun über kathodische Reduktion an weniger aktivierten Azidoverbindungen berichtet werden.

Als Vertreter für nur durch Doppelbindung aktivierte Substrate wurden Azidobutene und β -Azidostyrole, für durch C=O aktivierte wurden α -Azidoketone und -ester und Benzoylazid, sowie für praktisch kaum aktivierte β -Phenethylazid und 4-Brombenzylazid herangezogen. Eine der Zwischenstufen der *Hassner'schen* Enazidsynthese^{4a,b}, ein 1-Azido-2-iodo-alkan wurde mit in die Untersuchung einbezogen.

Zur Synthese des benötigten β -Azidostyrols mußte die von *Hassner* angegebene radikalische Addition von Bromazidlösung an Styrol, gefolgt von HBr-Eliminierung stark verbessert werden, da diese Methode zum einen unrationell mit Na-azid verfährt und relativ starke Gefährdung beinhaltet, zum anderen nicht ausreichend regioselektiv zu führen ist (bis zu 5% vom α -Isomeren enthaltend)³.

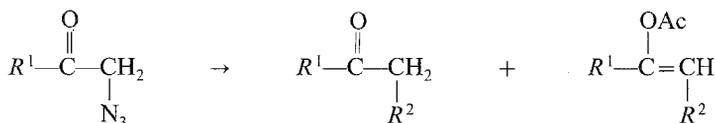
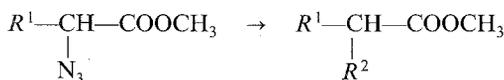
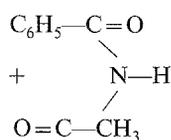
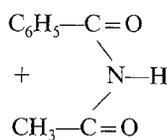
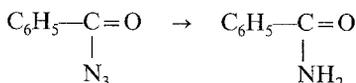
Durch Verwendung von N-Bromsuccinimid, ähnlich wie von *Van Ende* angegeben, gelingt die Darstellung des β -Azidostyrols selektiv⁴. Die beiden Isomeren, *Z*- und *E*-Form, konnten getrennt erhalten werden. Andere olefinische Azide wurden durch IN_3 -Addition nach *Hassner* erhalten^{4a,b}, die übrigen Substrate durch konventionellen Austausch an entsprechenden Halogenverbindungen mittels NaN_3 .

Ergebnisse und Diskussion

Das Formelschema zeigt die Produkte bei der kathodischen Reduktion von carbonylhältigen Aziden, in Tabelle 1 sind die Versuchsbedingungen und Resultate aller Synthesen angeführt.

Im cyclovoltammetrischen Verhalten der untersuchten Verbindungen kommt wie schon bei den Azidozimestern zum Ausdruck, daß ihre irreversibel ablaufenden Reduktionsströme nur durch Zusatz starker Säuren im Sinne der HSAB-Klassifizierung wie durch Acetanhydrid oder durch Protonen, nicht aber durch weiche elektrophile Reagentien wie Alkylhalogenide, innerhalb der voltammetrischen Zeitskala deutlich vergrößert werden. Dies bedeutet, daß langsamer ablaufende Abfangreaktionen für die elektrolytisch gebildeten Primärprodukte gegenüber Acylierungsschritten oder Protonierungsschritten nicht zum Tragen kommen. Die aus der Azidogruppe nach Elektronenaufnahme unter Verlust von N_2 primär entstehenden N-Radikationen sind demnach auch als harte Nukleophile zu bezeichnen (s. u.).

Die einfache Isolierung der beiden Rotationsisomeren des N-Acetylbenzamid (**4b**, **4c**) ist überraschend. Es sind in der Lit.^{5a,b} zwei Schmelzpunkte für N-Acetylbenzamid angegeben, die Darstellungsangaben für die höher schmelzende Form sprechen für einen

**1 a—e****2 a—d****a—c** $R^1 = 4\text{-Tolyl}$ **a—b** $R^1 = 4\text{-Tolyl}$ **1 a** $R^2 = \text{H}$ **2 a** $R^2 = \text{NAC}_2$ **1 b** $R^2 = \text{NAC}_2$ **2 b** $R^2 = \text{NHAc}$ **1 c** $R^2 = \text{NHAc}$ **d—e** $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_5$ **c—d** $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_5$ **1 d** $R^2 = \text{H}$ **2 c** $R^2 = \text{NAC}_2$ **1 e** $R^2 = \text{NAC}_2$ **2 d** $R^2 = \text{NHAc}$ **3 a** $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{NAC}_2$ **3 b** $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5, R^2 = \text{NHAc}$ **4 a****4 b****4 c**

radikalischen Bildungsweg, können aber nur schwer nachvollzogen werden. Dennoch erscheint es plausibel, auch in der elektrolytischen Reduktion einen Acylierungsschritt auf Radikalstufe anzunehmen.

Es wird demnach formuliert, daß der erste chemische Angriff auf der Stufe nach der ersten Elektronenübertragung durch das Anhydrid erfolgt und daß Protonierung durch das TEA^+ -ion oder durch Restwasser erst auf der Stufe des „weichen“ N-Acetylanions eintritt.

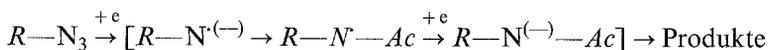


Tabelle 1. Kathodische Reaktionsprodukte von carbonylhaltigen Aziden

Substrat	Peak-potential*	Variante	Produkte; isolierte Ausbeute (in % d. Th.)
4-Methyl- α -azido-acetophenon	—1.54	B	1a (5—15), 1b (10—20), 1c (20—30), 2a (20—25), 2b (5—10)
4-Chlor- α -azido-acetophenon	—1.49	A	1d (70)
Azidoessigsäuremethylester	—1.68***	B	1d (9), 1e (6), 2c (35—55), 2d (24)
2-Azidobuttersäureethylester	—1.90	A	3b (quant.)
Benzylazid	—1.03	B	3a (33)
Z- β -Azidostyrol	—1.44	B	3c (81)
E- β -Azidostyrol	—2.11	A	4a (quant.)
E-2-Azidobuten-2	—2.10	B	4a (9), cis- 4b (6), trans- 4c (12)
Z-2-Azidobuten-2	—1.88	B	β -N-Styrylacetamid (55—80)
2-Azido-3,3-dimethylbuten-1	—2.10	B	β -N,N-Diacetylstyrylamid (19)
β -Phenylazid	—2.03	B	E-2-Acetamidobuten-2 (35)**
4-Brombenzylazid	—0.5	B	Z-2-Acetamidobuten-2 (64)**
1-Azido-2-iodo-1,2-diphenylethan		B	2-Acetamido-3,3-dimethylbuten-1 (46)
		B	N-Acetyl- β -phenetylamin (72)
		B	Br-benzylacetamid (21), Br-folulol (24)
		A	E-Stilben (quant.)

* In V gegen ggs. Kalomelektrode.

** Enthält 10—20% des anderen Isomeren.

*** Verschrämter Stromanstieg.

Monoacetylierung überwiegt, wenn entweder sterische Hinderung wie bereits in sek. Aziden vorliegt, wenn Konjugation z. B. mit Aromaten die Elektronendichte am N der Zwischenstufen erniedrigt oder wenn im Potentialbereich der Acetanhydridreduktion gearbeitet werden muß.

Das verwendete TEA^+ -Leitsalzion kann in Abwesenheit zugesetzter H^+ -Donatoren selbst sehr effektiv protonieren, erkennbar an hoher Bildung von Tetramethylammonium-ion bei Elektrolyse von β -Azidostyrol unter Einleiten von CH_3Br (sukzessive Deprotonierung der Ethylketten, *Hoffmann*-Abbau, gefolgt von Alkylierung); aus dem Azid entstehen hierbei nur Polymere und keine Alkylierungsprodukte.

Bei den Azidocarbonylverbindungen tritt der Charakter der N_3 -Gruppe als Pseudohalogen, das als Gesamtes reaktiv eliminiert werden kann⁷, nur auf, wenn unter stark protonischen Bedingungen gearbeitet wird. Denkbar ist, daß eine der Reduktion vorgelagerte heterogene Protonierung an der Elektrode des N_1 für diesen Verlust verantwortlich ist. Unter aprotonischer Reaktionsführung bleibt gut 60—70% des N_1 im Produkt erhalten, wengleich in verschiedenen Acetylierungsstufen. Unter stärker acylierenden Bedingungen kann sicher noch eine Vereinheitlichung der Produktbildung im Sinne der vermehrten Synthese der trisubstituierten Olefine wie **2 a—d** erreicht werden.

Eine Zwischenstufe der Enazidreduktion, vermutlich radikalisch-anionisch und stabilisiert durch den aromatischen Substituenten am zur N_3 -Gruppe β -ständigen C, ermöglicht die völlige Isomerisierung zum stabileren *E*-Enamid (**5 a**), die bei der Reduktion von *Z*- β -Azidostyrol beobachtet wird, sie tritt bei Alkylresten am β -C nur zu ca. 10—20% auf (s. **6 a, 6 b**).

Die wenig aktivierten Azide zeigen bei präparativen Elektrolysen adsorptives Verhalten, d. h. der Elektrolysestrom wächst nur gering mit der Menge an zugesetztem Substrat, so daß mit langen Elektrolysezeiten zu rechnen ist. Es bilden sich wohl schwache, den Stoffumsatz begrenzende Deckschichten aus Hg-organischen Verbindungen; besonders ausgeprägt ist dies bei 1-Azido-2-iodo-Verbindungen, deren Peakpotential stark positiviert wird ($-0.5V$), die auch inverse voltammetrische Peaks und Bildung isolierender Schichten verursachen. Ihre präparative Umsetzung ist dann nur in Gegenwart von H^+ möglich und führt dann unter Verlust von Halogen und Azid zum Olefin, analog zur reduktiven Eliminierung von 1,2-Dihalogeniden⁶.

Acylierung an einem Kohlenstoff, wie sie *Lund* an unsubstituierten Zimtestern beobachtet hat⁸, oder Bildung von Dimeren aus radikalischen Zwischenstufen wird in keinem Fall beobachtet.

Die angeführten Beispiele zeigen, auch wenn sie bzgl. des Restwassergehalts noch nicht optimiert worden sind, daß die kathodische Reduktion von Azidoverbindungen unter acylierenden Bedingungen zu

interessanten Amin- und stabilisierten Enaminderivaten führen kann, die teils anderweitig nur schwerer zugänglich sind. Verlust der gesamten N_3 -Gruppe tritt nur bei stark protonierenden Verhältnissen auf, so daß der wertvolle Stickstoff in den Produkten erhalten bleibt. Auch für die eine oder andere Darstellung eines gesättigten Aminderivates könnte, sofern nicht andere bei -2 V reduzible Gruppen mit anwesend sind, der elektrochemische Weg von Vorteil sein.

Experimenteller Teil

Die Durchführung der präparativen Elektrolysen in Acetonitril-Tetraethylammoniumbromidlösungen an Hg (Variante A: 16 ml AN/4 ml HOAc, Variante B: 16 ml AN/4 ml Ac_2O , bei $25\text{--}30^\circ\text{C}$) und die Aufarbeitung der Elektrolysemischungen folgen dem in früheren Arbeiten angegebenen extraktiven und chromatographischen Verlauf (relativ hohe Verluste durch hohe Wasserlöslichkeit einiger Amide). Das Elektrolysepotential wurde, soweit nicht anders vermerkt, 100 mV negativer als das cyclovoltammetrische Peakpotential gewählt. Alle Potentialangaben beziehen sich auf die Verwendung einer gesättigten Kalomelbezugselektrode, verbunden mit einer elektrolytgefüllten Salzbrücke. Die Substratzugabe erfolgte in mehreren Schritten; ab Umsatzmengen von etwa 1 mmol geht der Einfluß des im Elektrolyten enthaltenen Restwassers allmählich zurück.

Bei den durchgeführten Umsätzen von 5 bis 10 mmol waren bis zur Erreichung eines vernachlässigbaren Reststromes in der Regel 2—2.5 Elektronen pro Molekül umgesetzt, obwohl für alle Produkte nur ein Wert von zwei der Theorie entspricht.

Die Identifizierung erfolgte an isolierten Produkten durch Analyse der IR-Spektren (in KBr), NMR-Spektren (in $CDCl_3/TMS$) und MS-Spektren (bei 60 eV), die Ausbeutebestimmungen durch HPLC bzw. nach Isolierung gravimetrisch.

1-Azido-2-phenylethen

0.1 mol Styrol und 0.13 mol N-Bromsuccinimid werden unter rigorosem Ausschluß von O_2 mit 0.15 mol Na-azid in PE aufgeschlämmt und bei $0\text{--}10^\circ\text{C}$ wird 0.2 M HCl zugetropft, bis an der Eintropfstelle keinerlei Braunfärbung von BrN_3 mehr zu beobachten ist. Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur wird extraktiv aufgearbeitet, das erhaltene Rohprodukt wird mit KOH in MeOH umgesetzt. Nach Beendigung der Eliminierung wird extrahiert und anschließend mittels einer Spaltrohrkolonne im Vakuum destilliert. Als Vorlauf (Sdp. 22°C , 15 mm Hg) wird 25% des Z- β -Azidostyrols erhalten [Zuordnung mittels $^1\text{H-NMR}$: δ 5.92 (d, 2 Hz), 5.60 (d, 2 Hz)], sowie folgend 60% an E- β -Azidostyrol (Sdp. $40\text{--}45^\circ\text{C}$) erhalten [$^1\text{H-NMR}$: δ 6.29 (d, 14 Hz), 6.00 (d, 14 Hz)].

Elektrolyse von 4-Methyl- α -azidoacetophenon

Bei Reduktion nach Variante B bei -1.54 V werden nach Umsatz von 10 mmol neben 9% 4-Methylacetophenon (**1 a**) die Produkte **1 b**, **c**, **2 a**, **b** isoliert:

α -(N,N-Diacetylamino)-4-methylacetophenon (**1 b**)

$C_{13}H_{15}NO_3$ (233.3). Hellgelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.62 (A_2B_2), 5.12 (s, 2 H), 2.40 (s, 6 H), 2.30 (s, 3 H). MS [m/e (%): 233 (2), 191 (4), 190 (3), 149 (6, $M^+ - 2$ Keten), 119 (100), 91 (58), 43 (59)].

α -(N-acetylamino)-4-methylacetophenon (1 c)

$C_{11}H_{13}NO_2$ (191.2). Schmp. 143 °C (*EE*). 1H -NMR: δ 7.55 (A_2B_2), 6.67 (Amid), 4.77 (1 H), 4.68 (1 H), 2.42 (s, 3 H), 2.10 (s, 3 H).

1-(N,N-Diacetylamino)-2-acetoxy-2-(4-tolyl)-ethen (2 a)

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275.3). Schmp. 87—89 °C (*EE/PE*). 1H -NMR: δ 7.13 (mc, 4 H), 6.47 (—CH=), 2.38 (s, 6 H), 2.33 (s, 3 H). 2.17 (Enolacetat). MS [*m/e* (%)]: 275 (8), 233 (23), 216 (M^+ -Acetoxy), 191 (56, M^+ -2 Keten), 149 (81, M^+ -3 Keten), 119 (18), 91 (18), 43 (100). IR: 1760, 1750 (Enolacetat), 1710, 1690 cm^{-1} .

1-(N-Acetylamino)-2-acetoxy-2-(4-tolyl)-ethen (2 b)

$C_{13}H_{15}NO_3$ (233.3). Schmp. 167—170 °C (*MeOH*). 1H -NMR: δ 7.73 (Amid), 7.1 (mc, 5 H), 2.32 (s, —CH₃, N-acetyl), 2.08 (O-acetyl). MS [*m/e* (%)]: 233 (20), 191 (63), 173 (M^+ -HOAc), 149 (100), 119 (36), 91 (30), 43 (76). IR: 3270, 1760 (Enolacetat), 1680, 1650 cm^{-1} .

Elektrolyse von 4-Chlor- α -azidoacetophenon

Nach Variante A bei —1.45 V erhält man zu 70% 4-Chloracetophenon (**1 d**). Nach Variante B bei —1.45 V werden neben 9% an **1 d** die Produkte **1 e** und **2 c, d** isoliert:

 α -(N,N-Diacetylamino)-4-chloracetophenon (1 e)

$C_{12}H_{12}ClNO_3$ (253.7). Gelbes Öl. 1H -NMR: δ 7.60 (A_2B_2), 5.09 (s, 2 H), 2.40 (s, 6 H). MS [*m/e* (%)]: 253 (M^+ , ^{35}Cl , 3), 211 (18), 169 (6), 139 (100), 111 (18), 43 (43). IR: 1705, 1685, 1590 cm^{-1} .

1-(N,N-Diacetylamino)-2-acetoxy-2-(4-chlorphenyl)-ethen (2 c)

$C_{14}H_{14}ClNO_4$ (295.7). Hellgelbes Öl. 1H -NMR: δ 7.12 (A_2B_2), 6.45 (—CH=), 2.39 (s, 6 H), 2.18 (s, 3 H). MS [*m/e* (%)]: 295 (M^+ , ^{35}Cl), 253 (5), 211 (26), 193 (21, M^+ -HOAc), 169 (62, M^+ -3 Keten), 139 (8), 111 (8), 43 (100). IR: 1760 (Enolacetat), 1720—1690 cm^{-1} .

1-(N-acetylamino)-2-acetoxy-2-(4-chlorphenyl)-ethen (2 d)

$C_{12}H_{12}ClNO_3$ (253.7). Schmp. 194—197 °C (*MeOH*). 1H -NMR: δ 8.92 (Amid), 7.33 (s, 4 H), 7.20 (s, —CH=), 2.22 (s, 3 H), 1.93 (s, O-acetyl). MS [*m/e* (%)]: 253 (M^+ , ^{35}Cl , 6), 211 (35), 169 (66), 139 (20), 111 (14), 57 (25), 43 (100). IR: 3260, 3190, 3100 (NH), 1685, 1655 cm^{-1} .

N,N-Diacetylamino-essigsäuremethylester (3 a)

In 33% isolierter Ausbeute aus Azidoessigsäuremethylester nach Variante B bei —2.15 V (Bereich der Reduktion des Anhydrids). Nach Variante A erfolgt quantitativer Verlust aller N-Atome zu Essigsäuremethylester (**3 b**).

$C_7H_9NO_4$ (173.1). Sdp. 85—88 °C (1 mm Hg). 1H -NMR: δ 4.45 (s, 2 H), 3.77 (s, 3 H), 2.42 (s, 6 H). MS [*m/e* (%)]: 173 (5), 131 (32), 114 (7), 99 (11), 72 (35, M^+ -Diacetamid), 43 (100). IR: 1750, 1700, 1670 cm^{-1} .

2-(N-acetylamino)-buttersäureethylester (3c)

In 81% isolierte Ausbeute (Stromausbeute 56%) durch Elektrolyse von dl-2-Azidobuttersäureethylester nach Variante B bei -2.15 V.

$C_8H_{15}NO_3$ (173.2). Sdp. $90^\circ C$ (1 mm Hg). 1H -NMR: δ 7.0 (Amid), 4.30 (m, 1 H), 4.13 (t, 2 H), 1.95 (s, N-acetyl), 1.80 (q, 2 H), 1.25 (t, 3 H), 0.90 (t, 3 H). MS [*m/e* (%)]: 173 (2), 130 (5), 100 (55), 58 (100), 43 (53).

Elektrolyse von Benzoylazid

Nach Variante A bei -1.15 V entsteht Benzamid (**4a**) als einziges Produkt. Nach Variante B bei -1.25 V werden nach extraktiver Aufarbeitung neben 11% **4a** etwa 18% N-Acetylamide durch Chromatographie isoliert.

cis-N-Acetylbenzamid (**4b**); 12% isolierte Ausbeute, R_f 0.32 in *EE/PE* 2:1.

$C_9H_9NO_2$ (163.2). Schmp. $125^\circ C$ (vgl. Lit.^{5b} $135^\circ C$). 1H -NMR: δ 7.7 (Amid), 7.25 (mc, 5 H), 2.10 (N-acetyl). MS [*m/e* (%)]: 135 (M^+ -CO), 93 (100), 77 (4), 66 (18), 42 (29). IR: 3 180, 3 140 (NH), 1 612, 1 550, 1 505 cm^{-1} . Durch Säurekatalyse in CCl_4 bei $80^\circ C$ ist **4b** in **4c** umwandelbar.

trans-N-acetylbenzamid (**4c**); 6% isolierte Ausbeute, R_f 0.51 in *EE/PE* 2:1.

$C_9H_9NO_2$ (163.2). Schmp. $121^\circ C$ (vgl. Lit.^{5a} $117^\circ C$). 1H -NMR: δ 8.87 (Amid), 7.77 (mc, 2 H), 7.40 (mc, 3 H), 2.57 (N-acetyl). MS [*m/e* (%)]: 163 (11), 135 (31, M^+ -CO), 105 (44), 93 (66), 77 (33), 51 (18), 43 (100). IR: 3 165, 3 150 (NH), 1 685, 1 630 cm^{-1} .

Elektrolyse von Z- bzw. E- β -Azidostyrol

Durch Reduktion bei -1.75 V nach Variante B werden aus beiden Isomeren 3—5% Styrol, 50—80% *E*-N-Acetyl- β -styrylamid (**5a**) vom Schmp. $99^\circ C$ (Lit.⁹ 98 — $101^\circ C$, $J = 14$ Hz für die olefinischen Protonen im 1H -NMR) und 10—20% des N,N-Diacetylderivates **5b** erhalten (durch NMR-Kontrolle am Elektrolysegemisch wurde sichergestellt, daß die Isomerisierung während der Reduktion stattgefunden hat).

E-1-N,N-Diacetylamino-2-phenylethen (5b)

$C_{12}H_{13}NO_2$ (203.2). Schmp. 44 — $46^\circ C$ (*EE/PE*). 1H -NMR: δ 7.33 (s, 5 H), 6.90 (d, 14 Hz), 6.38 (d, 14 Hz), 2.40 (s, 6 H).

Z-2-Acetylamino-buten-2 (6a)

Durch Elektrolyse von *Z*-2-Azidobuten-2 nach Variante B bei -2.10 V in 64% Ausbeute (zu 18% das *E*-Isomere enthaltend).

$C_6H_{11}NO$ (113.1). Hellgelbes Öl. 1H -NMR: δ 8.17 (NH), 4.90 (q, —CH=), 1.97 (N-acetyl), 1.90 (s, 3 H), 1.48 (d, 3 H). IR: 3 260, 3 180, 1 650, 1 540 cm^{-1} .

E-2-Acetylamino-buten-2 (6b)

Wie **10a** aus *E*-2-Azidobuten-2 in 35% Ausbeute (zu 13% das *Z*-Isomere enthaltend).

$C_6H_{11}NO$ (113.1). Hellgelbes Öl. 1H -NMR: δ 8.67 (NH), 5.63 (q, —CH=), 1.97 (N-acetyl), 1.83 (s, 3 H), 1.60 (d, 3 H). IR: 3 270, 3 180, 1 650, 1 530 cm^{-1} .

E-1-Acetylamino-3,3-dimethyl-buten-1 (7)

In 46% Ausbeute bei Reduktion von *E*-1-Azido-3,3-dimethylbuten-1 nach Variante B bei -1.95 V.

$C_8H_{15}NO$ (141.2). Schmp. $53-56$ °C (PE). 1H -NMR: δ 8.30 (NH), 6.57 (dd, 1 H, 15 Hz, $J_{NH} = 9$ Hz), 5.10 (d, 1 H, 15 Hz), 2.03 (s, 3 H), 1.05 (s, 9 H). IR: 3 250, 3 180, 1 650, 1 530 cm^{-1} .

1-N-Acetylamino-2-phenylethan (8)

Aus β -Phenetylazid nach Variante B bei -2.1 V (im Bereich der Reduktion des Anhydrids). Chemische Ausbeute 72%, Stromausbeute 41%.

$C_{10}H_{13}NO$ (163.2). Schmp. $57-58$ °C (Lit. 51 °C).

4-Brom-N-acetylbenzylamin (9 a)

Durch Reduktion des entsprechenden Azids nach Variante B bei -2.1 V. Isolierte Ausbeute 21% neben 24% 4-Bromtoluol (9 b).

$C_9H_{10}BrNO$ (228.1). Schmp. $132-134$ °C (EE/PE). 1H -NMR: δ 7.25 (A_2B_2), 6.30 (NH), 4.32 (d, 2 H, $J_{NH} = 6$ Hz), 2.15 (s, 3 H).

Elektrolyse von 1-Azido-2-iodo-1,2-diphenylethan

Präparative Reduktion nur bei H^+ -Zusatz ohne Elektrodenbelegung durchführbar. Man erhält bereits bei -0.8 V nahezu quantitativ *E*-Stilben (10).

Literatur

- ¹ a) Knittel D., Monatsh. Chem. **115**, 391, 523, 1335 (1984); b) Knittel D., Monatsh. Chem. **116**, 1133 (1985).
- ² a) Hassner A., Fowler F. W., J. Org. Chem. **33**, 2686 (1968); b) Fowler F. W., Hassner A., Levy L. A., J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2077 (1967).
- ³ Hassner A., Boerwinkle F., Levy A. B., J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4879 (1970).
- ⁴ Van Ende D., Krief A., Angew. Chem. **86**, 311 (1974).
- ⁵ a) Dunn P., Parkes E. A., Rec. trav. chim. **71**, 676 (1952); b) Dehn W. M., J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1403 (1912).
- ⁶ Hussiedt U., Schäfer H. J., Synthesis **1979**, 964.
- ⁷ Lund H., Österr. Chem. Ztg. **68**, 43 (1967).
- ⁸ Lund H., Degrand Ch., Tetrahedron Lett. **1977**, 3593.
- ⁹ Chow Y. L., Tetrahedron Lett. **1965**, 2473.