

Kathodische Reduktion von Säureaziden Elektrolytische Untersuchungen an Vinylaziden, 8. Mitt.

Dierk Knittel*

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

(Eingegangen 26. Januar 1987. Angenommen 17. März 1987)

Cathodic Reductions of Acid Azides. Electrolytic Studies on Vinyl Acides, VIII

The cathodic reduction of the $O=C-N_3$ -system in aprotic solvent in the presence of anhydrides proves to be a convenient way to triacylammonia derivatives. Using the complexation of Li^+ ions with the acid azide this synthetic methods can start from non-dangerous acid halides.

The complex formation constant has been estimated and the chemical stability of N,N -diacylamides produced has been investigated. Mechanistic details about the role of Li^+ -ions in these electrolyses are given. Further reduction of the triacylammonia derivatives at more negative potentials results in protected aldehydic functions, i.e. 1-acyloxy-1-diacylaminomethanes, in good yields.

(*Keywords:* Acid azides; N,N -Diacylamides; 1-Acyloxy-1-diacetylaminomethanes; Lithiumion-azide complexes; Cathodic reduction)

Einleitung

In vorangehenden Mitteilungen war gezeigt worden, daß selektiv elektrolytische Reduktionen an mehrfach funktionellen Azidoverbindungen mit dem Grundgerüst $-C=C-N_3$ unter Erhalt einer N -Funktion durchgeführt werden können. Andere reduzible Gruppen bleiben unbeeinflusst [1 a, b]. Abspaltung der gesamten N_3 -Gruppe tritt nur bei α -Azidoketonen auf, wenn unter protonierenden Bedingungen gearbeitet wird [1 a, 2]. So konnten aus verschiedenen α -Azido- β -substituierten Acrylesterderivaten und 2-Azidopropen-2-onen gute bis sehr gute Ausbeuten an Enaminen bzw. N,N -Diacyl-enaminen einfach erhalten werden, die konventionell teils schwer zugänglich sind.

* Neue Anschrift: Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West, Institut für textile Meßtechnik; D-4150 Krefeld 1, Bundesrepublik Deutschland.

Die bisherigen Ergebnisse bekräftigen, daß die kathodische Reduktion von Vinylaziden nunmehr als generell anwendbare Methode zur Darstellung von Enaminoverbindungen betrachtet werden darf.

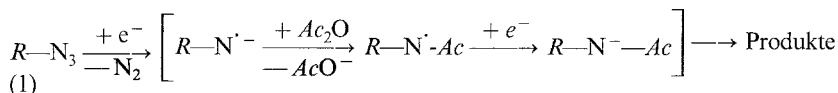
Es soll nun über die kathodische Reduktion am System $O=C-N_3$ (bzw. SO_2-N_3) in Acetonitril (*AN*) berichtet werden, das wegen des stärkeren Einflusses der Mehrfachbindung zum Heteroatom verglichen mit der $C=C$ -Gruppierung einige neue synthetische Aspekte erwarten läßt.

Ergebnisse und Diskussion

Über die einfache Isolierung der beiden Rotationsisomeren des *N*-Acetylbenzamids (**1 a, b**) bei der Reduktion des Benzoylazids in *AN*/Tetraethylammoniumbromid (*TEAB*) wurde bereits berichtet [1 a] (vgl. auch Lit. [3 a, b]).

Der Reaktionsweg dort wurde so formuliert, daß der erste chemische Angriff bereits 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 (Schema 1).

Schema 1



Im Fall der Verwendung von $LiClO_4$ als Leitsalz entfallen die Protonierungsreaktionen weitgehend und man erhält *N,N,N*-Triacylammoniakderivate [4 a, b].

Aus cyclovoltametrischen Messungen in Gegenwart von Li^+ -ionen ergibt sich, daß in diesem Fall eine starke Verschiebung zu weniger negativen Potentialen eintritt und daß starke adsorptiv bedingte Elektrodenbelegungen im Spiel sind (s. Abb. 1). Der Elektrolysestrom wächst nur gering mit der Menge an zugesetztem Substrat. Es ist daher anzunehmen, daß ein Komplex aus Säureazid und Li^+ reduziert wird, da eine Reduktion bei dem geringen negativen Potential nur in Anwesenheit großer Konzentrationen an Li^+ ($> 0.5 M$) mit präparativ interessanten Stromdichten durchgeführt werden kann.

Unter der Annahme, daß die UV-Absorption des freien Säureazids nicht mit der eines derartigen Komplexes interferiert, wurde durch Extinktionsmessungen eine Abschätzung der Komplexierungskonstante vorgenommen. Die Abnahme der Azidbande bei 247 nm (*AN*) durch Zusatz von $LiClO_4$ bis zur Sättigung läßt einen Wert von $1.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

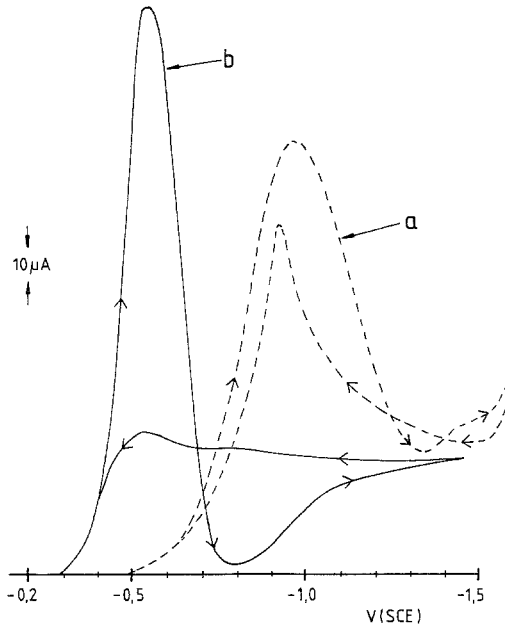


Abb. 1. Cyclovoltamogramm von *a* Benzoyl- und *b* Zimtsäureazid in AN/LiClO₄/Ac₂O an Hg mit 50 mVs⁻¹

für den Komplex aus Benzoylazid und Li⁺ erkennen. Diese eher geringe Komplexierungskonstante ist dennoch ausreichend, um einen nennenswerten Reduktionsstrom bei wenig negativen Potentialwerten zu gewährleisten. Der Reduktionsweg wird demnach von Gl. (1) abweichend anzusetzen sein (Schema 2).

Schema 2

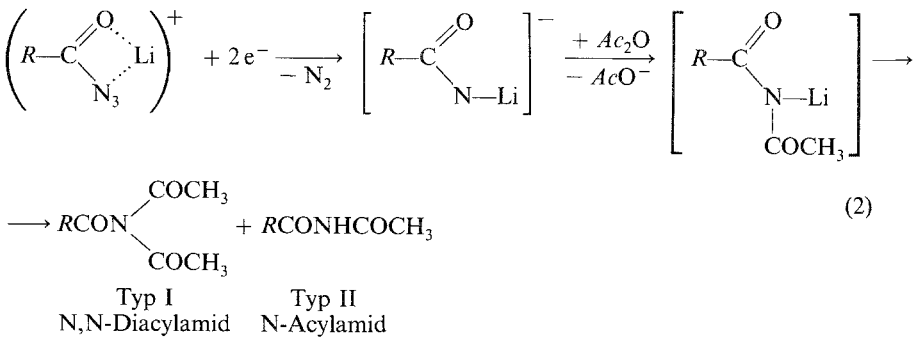


Tabelle 1. *Elektrolysebedingungen und Produktangaben für die kathodische Reduktion von Säureaziden*

Substrat	E_{el}^a	Variante ^b	Produkte	
			% Ausb. Typ I	HPLC (isol. Ausb.) Typ II
Benzoylazid	– 1.25 – 1.00	(B) (A)	2 44 (20)	1 a (12), 1 b (6) [1]
4-Chlorbenzoylazid	– 0.80	(A)	3 85 (30)	4
Zimtsäureazid	– 0.70	(A)	5 65 (35)	6 (19)
4-Nitrobenzoylazid	– 0.65	(B)		8 (23)
4-Chlorbenzolsulfonylazid	– 0.50	(A)		9 (74)
Phenylelessigsäureazid	– 0.80	(C)	10 (16)	
4-Chlorphenylacetylazid	– 0.70	(A)	11 ^c 70	12 (36)

^a Elektrolysepotential in V gegen ges. Kalomelektrode

^b Leitsalz (A): 1 M LiClO₄; (B): 0.2 M TEAB; (C): „in-situ“-Präparation von RCON₃ aus RCOCl

^c Nur in Lösung; Typ I: N,N-Diacetylamide, Typ II: N-Acetylamide

Über die enge Bindung des Lithiums an die Zwischenstufen wird die Acetylierung erst nach Übertragung des zweiten Elektrons eintreten, unter Bildung des lithiierten Imids, das dann in gewöhnlich chemischer Reaktion das Endprodukt liefert. Für diese Annahme spricht auch, daß erhöhte Reaktionstemperaturen die Zweifachacylierung erheblich begünstigen (allerdings sind dann Nebenprodukte der thermischen Azidzersetzung zu beobachten).

In Tabelle 1 sind die Versuchsbedingungen und Resultate der kathodischen Synthesen angeführt (nichtacylierte Produkte sind nicht angegeben).

Obwohl beim 4-Nitrobenzoylazid im Voltammogramm (in AN/TEAB) zu erkennen ist, daß das Nitrosystem (– 1.07 V, quasireversibel) etwas negativer als das Säureazidsystem (– 0.83 V, irreversibel) reduziert wird (eine selektive Umwandlung des Azids wäre so zu erwarten), finden sich in der Zeitskala der präparativen Experimente im

wesentlichen nur die Derivate, die durch Reduktion beider funktioneller Gruppen entstehen. Bei den Sulfonsäureaziden und auch Kohlensäureaziden ist im Gegensatz zu den Carbonsäureaziden keine Zweifachacylierung am Stickstoff zu erzwingen.

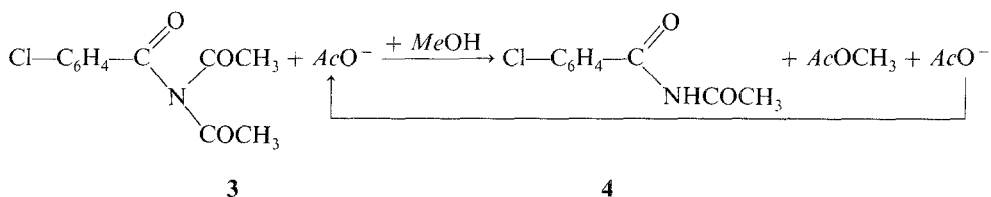
Störend bei der Durchführung der Synthesen können aus dem Anodenraum H^+ eindringen. In diesem Fall verläuft die Elektrolyse über eine Vorprotonierung am N_1 der Azidogruppe [5 a, b] auch in Gegenwart von Acylierungsmitteln praktisch nur zum unsubstituierten Säureamid.

Bei Verwendung von Li^+ -Ionen als Leitsalz tritt unter acetylierenden Bedingungen eine Verarmung an Ionen im Katholyten auf, da unlösliches Lithiumacetat ausfällt. Leitsalz muß daher gelegentlich ergänzt werden. Durch diese Entfernung der Acetationen (ein anderer Teil wandert durch die Anionenaustauschermembran in den Anodenraum ab) erklärt sich auch die hohe Stabilität im Katholyten der erhaltenen, am N-Atom dreifach acylierten Produkte.

Stabilitätsuntersuchungen an den N,N-Diacetylamiden

Triacylammoniakderivate [4 b] werden selbst durch so schwache Nucleophile wie AcO^- wieder gespalten. Falls die Reaktionsgemische wäßrig-extraktiv aufgearbeitet werden müssen, ist mit merkbaren Verlusten zu rechnen (vgl. Tabelle 1).

Schema 3



Qualitative Untersuchungen zur Stabilität der Triacylammoniakderivate (Schema 3) ergeben: Die Halbwertszeit für die Abspaltung einer Acetylgruppe bei einem pH -Wert 10 in $MeOH/NaOH$ beträgt ca. 3 min, bei pH -Wert von 11 ca. 1 min, in neutralem $MeOH/H_2O$ zeigt sich ein Zerfall von 4% in 30 min. Quantitative Messung der Zersetzung des Triacylammoniakderivates **3** durch Lithiumacetat in $MeOH$ bei $20^\circ C$ (Umsatz mittels HPLC verfolgt) liefert als Produkt N-Acetyl-4-chlorbenzamid (**4**) mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 5.3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ ($k_2 = 1.3 \cdot 10^{-2} s^{-1} M^{-1}$); bei $30^\circ C$: $k_1 = 2.6 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Die Aktivierungsenergie beträgt 110—120 $kJ mol^{-1}$.

Diese starke Empfindlichkeit gegen Solvolyse, selbst bei milden Bedingungen, läßt verstehen, daß bei konventionellen Peracylierungen von Amidon bisher so wenige offenkettige Vertreter dieser Stoffklasse zugänglich geworden sind, da oft im Zuge der Aufarbeitung basische Situationen durchlaufen werden müssen (vgl. Lit. [4 a, b]).

Wenngleich bisher die elektrochemischen Synthesen noch nicht optimiert worden sind, so stellt doch der kathodische Weg zu Triacylammoniakderivaten aus Carbonsäureaziden einen bemerkenswert einfachen Zugang zu offenkettigen Vertretern dieser Art dar. Besonders die Möglichkeit, die Darstellung der oft instabilen Säureazide durch die Verwendung des Systems $RCOCl/LiN_3$ zu umgehen, zeigt die große Breite dieses neu beschriebenen Syntheseweges.

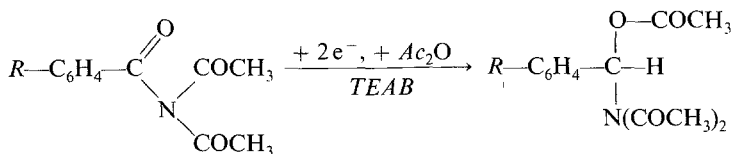
Tabelle 2. Peakpotentiale für die „in-situ“-Darstellung von Säureaziden ($AN/LiClO_4$; 50 mVs^{-1} an Hg, in V gegen ges. Kalomelektrode)

	$RCOCl$	Zugabe von LiN_3
$R = C_6H_5-$	- 1.70	- 0.65
$R = 4-ClC_6H_4-$	- 1.55	- 0.57
$R = (CH_3)_3C-$	- 1.15	- 0.85
$R = C_6H_5CH_2-$	- 1.79	- 0.68
$R = 4-ClC_6H_4CH_2-$	- 1.60	- 0.66

Weiterreduktion der N,N -Diacylamide

Die Verbindungen vom Typ I lassen sich, *in situ* oder nach Isolierung, bei stärker negativem Potential in guten Ausbeuten zu 1-Acetoxy-1- N,N -diacetylaminophenylmethanen umsetzen (Schema 4). Dieser Zugang zu der geschützten Aldehydfunktion bedeutet eine wertvolle Bereicherung der Wege zur Aldehyddarstellung und soll in künftigen Arbeiten noch systematisiert werden.

Schema 4



$R = H$ 2
 $R = Cl$ 3

$R = H$ 13
 $R = Cl$ 14

Experimenteller Teil

Die Darstellung der benötigten Säureazide erfolgte durch mehrstündiges Rühren der Säurechloride in *AN* mit 10% Überschuß an LiN_3 bei 0—10 °C. Eine „*in-situ*“-Darstellung von Aziden während der Elektrolyse ist nur in Gegenwart von Li^+ -Ionen möglich (s. Tabelle 2), da das Reduktionspotential der Säurechloride bei Verwendung von R_4N^+ -Salzen um ca. 200 mV bei niedrigeren Werten liegt als das der Säureazide, so daß eher das Säurechlorid elektrolysiert wird.

AN (für Rückstandsanalyse) wurde über Aluminiumoxid (Woelm, Super B1) nachgetrocknet. *TEAB* und LiN_3 wurden über P_4O_{10} , LiClO_4 bei 160 °C getrocknet.

Standarddurchführung der präparativen Elektrolysen an Hg in *AN* (20 cm³ *AN*/5 cm³ Ac_2O , 25—30 °C) unter Verwendung der früher beschriebenen kleinen Elektrolysezelle [6]:

Variante A: Leitsalz 1 M LiClO_4 ;

Variante B: Leitsalz 0.2 M *TEAB*;

Variante C: „*in-situ*“-Darstellung aus dem Säurechlorid und LiN_3 im Elektrolyten A.

Angegebene cyclovoltametrische Peakpotentiale E_p geben Werte für eine Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mVs⁻¹ an Hg-Elektroden für das eingesetzte Azid im jeweiligen Leitsalzsystem an.

Die Aufarbeitung der Elektrolysemischungen folgt nach dem Abziehen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur im wesentlichen dem in früheren Arbeiten angegebenen extraktiven und chromatographischen Verlauf [1 a, b].

Das Elektrolysepotential wurde, soweit nicht anders vermerkt, um 100 mV negativer als das cyclovoltametrische Peakpotential gewählt. Alle Potentialangaben beziehen sich auf die Verwendung einer gesättigten Kalomelbezugselektrode, verbunden mit der Meßzelle über eine elektrolytgefüllte Salzbrücke. Die Substratzugabe erfolgte in mehreren Schritten zu jeweils 1 mmol; nach jeder Teilelektrolyse wird der Katholyt mittels HPLC analysiert. (Durch diese Vorgangsweise erhält man repräsentative Information über die ablaufende Elektrosynthese und erkennt leicht, ab welcher Konzentration der Produkte die Gefahr einer Überreduktion eintritt. Ab Umsatzmengen von etwa 1 mmol geht der Einfluß des im Elektrolyt enthaltenen Restwassers stark zurück. Instabile Säureazide werden in einem Schritt zugesetzt und möglichst schnell durchreduziert.)

Als Analyt dient eine Lösung von LiClO_4 in *AN* mit Zusatz von Triethylamin, um Protonen aus der anodischen Reaktion des Perchlorats zu binden; im späteren Verlauf der Elektrolyse wechselt der Anodenprozeß zur Oxidation des allmählich einwandernden Acetations. Ein häufiges Wechseln des Analyten ist aber insgesamt vorteilhaft, um Eindringen von H^+ in den Kathodenraum sicher auszuschalten.

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 (60 bzw. 270 MHz in CDCl_3/TMS) und MS-Spektren (bei 70 eV Ionisierung), die Ausbeutebestimmungen durch HPLC an Kieselgelsäulen (7 μm), mit Gemischen aus Essigester (*EE*)/Diisopropylether (*DIP*)/Petrolether (*PE*) bzw. nach säulenchromatographischer Isolierung (Flash-Chromatographie, 40 μm Kieselgel, Fa. Baker) gravimetrisch.

Elektrolyse von Benzoylazid (E_p in A: -0.97 V, in B: -1.03 V)

Nach Variante B bei -1.25 V werden nach extraktiver Aufarbeitung neben Benzamid etwa jeweils 18% der N-Acetylamide **1 a, b** durch Chromatographie isoliert (vgl. [1 a, 3 a, b]).

N,N-Diacetylbenzamid (2)

Nach Variante A erhält man bei -1.0 V (nach 10 mmol Umsatz) das Triacylammoniakderivat **2** in 44% Ausbeute in Lösung und isoliert 20% gelbe Kristalle.

$C_{11}H_{11}NO_3$ (205.21). Schmp. $50-63$ °C (*DIP*). 1H -NMR: δ 7.77 (mc, 5 H), 2.42 (s, 6 H). MS [m/e]: 205 (M^+ , 2), 163 (36), 105 (100), 77 (37), 43 (33). IR: kein NH, 1 715, 1 680 cm^{-1} .

Elektrolyse von 4-Chlorbenzoylazid (E_p in A: -0.49 V, in B: -0.85 V)

N,N-Diacetyl-4-chlorbenzamid (3)

Bei -0.8 bis -1.1 V nach Variante A, in Lösung bis zu 85% Ausbeute pro mmol Umsatz (nur 20% für das erste mmol); nach 10 mmol Umsatz 70% (HPLC) in Lösung; isoliert in 30% Ausbeute neben 4-Chlorbenzoesäure, N-Acetyl-4-chlorbenzamid (**4**) und Acetamid. Überreduktion von **3** ab etwa 10 mM.

$C_{11}H_{10}ClNO_3$ (239.66). Schmp. $58-60$ °C (*DIP*). 1H -NMR: δ 7.63 (A_2B_2), 2.38 (s, 6 H). MS [m/e] (^{35}Cl): 239 (M^+ , 3), 197 (-Keten, 28), 139 (95), 111 (33), 43 (100). IR: kein NH, 1 750—1 690 (CO) cm^{-1} . UV (in AN): $\lambda_{max} = 260.5$ nm; log $\epsilon = 4.11$.

N-Acetyl-4-chlorbenzamid (4)

$C_9H_8ClNO_2$ (197.62). Schmp. $150-152$ °C (*EE/PE*). 1H -NMR: δ 9.3 (NH), 7.60 (A_2B_2), 2.63 (s, 3 H). MS [m/e] (^{35}Cl): 197 (M^+ , 15), 156 (37), 139 (100), 111 (46), 43 (29). IR: 3 240 (NH), 1 680 cm^{-1} .

Elektrolyse von Zimtsäureazid (E_p in A: -0.55 V, in B: -1.01 V)

N,N-Diacetyl-zimtsäureamid (5)

In 35% isolierter Ausbeute bei -0.6 V mit $LiClO_4$ als Leitsalz. 65% Ausbeute in Lösung (HPLC). Überreduktion ab 20 mM. Daneben werden 30% des Monacetylamids **6** und 12% Zimtsäureamid (**7**) erhalten.

$C_{13}H_{13}NO_3$ (231.25). Schmp. $63-64$ °C (*DIP/PE*). 1H -NMR: δ 7.70 (d, 16 Hz, 1 H), 7.4 (mc, 5 H), 6.63 (d, 1 H), 2.42 (s, 6 H). MS [m/e]: 231 (M^+ , 2), 189 (M^+ -Keten, 64), 146 (31), 131 (100), 103 (58), 77 (41), 43 (64). IR: kein NH, 1 725, 1 705, 1 700, 1 680, 1 620 cm^{-1} .

N-Acetylzimtsäureamid (6)

$C_{11}H_{11}NO_2$ (189.21). Schmp. 143 °C (*DIP*). 1H -NMR: δ 9.73 (NH), 7.80 (1 H, $J = 15$ Hz), 7.4 (mc, 5 H), 6.93 (1 H, $J = 15$ Hz), 2.50 (N-acetyl). MS [m/e]: 189 (M^+ , 65), 147 (30), 146 (68), 131 (100), 103 (83), 77 (58), 51 (70), 43 (58). IR: 3 400, 1 735, 1 675 cm^{-1} .

Elektrolyse von 4-Nitrobenzoylazid (E_p in A: -0.66 V, in B: -0.83 V irreversibel und -1.07 V quasireversibel)

Bei -0.65 V nach Variante B werden neben großen Mengen unterschiedlich substituierter Reduktionsprodukte der Nitrofunktion 18% des Hydroxylaminderivates **8** durch Vakuumsublimation (140°C , 0.7 mm Hg) aus dem Katholyt isoliert:

N'-Acetoxy-N-acetyl-4-aminobenzoessäureamid (8)

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (236.23). Schmp. $140\text{--}146^\circ\text{C}$ (subl.). $^1\text{H-NMR}$: δ 7.72 (A_2B_2), 2.28 (s, AcO), 2.14 (s, 3 H). MS [$m/e\%$]: 237 (M^+ , + 1.1), 236 (M^+ , 2), 194 (74), 178 (M^+ , + 1-AcO $^-$), 152 (92), 136 (18), 135 (19), 134 (15), 120 (11), 107 (8), 91 (8), 65 (8), 43 (100). IR: 3 420, 3 180 (breit), 1 805 (s), 1 790, 1 680, 1 620, 1 585 cm^{-1} .

Elektrolyse von 4-Chlorbenzolsulfonylazid (E_p in A: -0.26 V, in B: -0.50 V)

N-Acetyl-4-chlorbenzolsulfonylamid (9)

In 74% Ausbeute nach Variante A bei -0.5 V durch Extraktion mit NaHCO_3 und Ansäuern (vgl. Lit. [7]) als weiße Kristalle.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}_3\text{S}$ (233.67). Schmp. $217\text{--}219^\circ\text{C}$ (EE/DIP). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 7.7 (A_2B_2), 2.03 (s, 3 H). MS [$m/e\%$] (^{35}Cl): 175 (M^+ -NHCOCH $_3$, 7), 169 (M^+ -SO $_2$), 128 (91), 111 (61), 75 (45), 50 (14), 43 (100). IR: 3 100, 1 695, 1 180 cm^{-1} .

Elektrolyse von Phenylessigsäureazid (E_p in A: -0.68 V)

Werden insgesamt 4 mM Phenylacetylchlorid nach Variante C mit 16 mM Lithiumazid im Elektrolyt A versetzt und die Mischung bei -0.8 V reduziert, so können etwa 16% Triacylammoniakderivat als Enolacetat **10** neben weniger stark acylierten Produkten isoliert werden.

1-(N,N-Diacetyl-amino)-1-acetoxy-2-phenyl-ethen (10)

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (261.28). Schmp. $98\text{--}101^\circ\text{C}$ (subl.). $^1\text{H-NMR}$: δ 7.35 (mc, 5 H), 6.08 (s, $-\text{CH}=\text{}$), 2.52 (s, N,N-diacetyl), 2.25 (s, 3). MS [$m/e\%$]: 220 (1), 219 (M^+ -Keten, 1), 205 (1), 177 (1), 163 (3), 159 (2), 136 (30), 114 (40), 105 (10), 91 (100), 65 (18), 43 (33), 39 (11). IR: kein NH, kein OH, 1 785, 1 715, 1 685 cm^{-1} .

Elektrolyse von 4-Chlorphenylacetylazid (E_p in A: -0.57 V)

Aus Elektrolysen bei -0.7 V einer Lösung des Säureazids können 36% des Monacetylamids **12** isoliert werden. In Lösung ist das N,N-Diacetylamid **11** in 70 (Flächen-%) nachweisbar.

4-Chlorphenylacetyl-N-acetylamid (11)

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ (211.65). Schmp. 158°C (EE/DIP). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ 8.83 ($-\text{NH}$), 7.24 (A_2B_2), 3.79 (s, 2 H), 2.38 (s, 3 H). MS [$m/e\%$] (^{35}Cl): 211 (M^+ , 11), 152 (86), 125 (27), 124 (14), 89 (25), 43 (100). IR: 3 200, 3 150 (NH), 1 780, 1 680 (CO) cm^{-1} .

*Elektrolysen der N,N-Diacetylamide**N,N-Diacetyl-amino-acetoxy-phenyl-methan (13)*

Durch Elektrolyse des Triacetylammoniakderivates **2** (E_p in A: -1.27 V; in B: -1.72 V) bei -1.67 V in AN/TEAB/ Ac_2O entsteht das Aldehydderivat **13** in 53% Ausbeute. Hydrolyse (Kochen einer benzolischen Lösung mit konz. HCl unter N_2) liefert quantitativ Benzaldehyd.

$C_{13}H_{15}NO_4$ (249.27); gelbes Öl. 1H -NMR (270 MHz): δ 7.4 (mc, 6H); 2.15, 2.14, 2.11, 2.08, 1.05, 2.02 (6 Singulets, je 3 H). MS [m/e]: kein M^+ ; 234 ($M^+ - CH_3$, 1), 192 ($M^+ - CH_3CNO$, 9), 150 (37), 149 (22), 107 (26), 105 (53), 77 (32), 43 (100). IR: 3 050, 3 030, 3 000, 2 940 (CH), 1 780—1 680 cm^{-1} .

N,N-Diacetyl-amino-acetoxy-(4-chlorphenyl-)-methan (14)

Durch Elektrolyse von 4-Chlorbenzoylazid bei -1.2 V im Leitsalzsystem A (Ausb. 66% an **3**; E_p in A: -1.61 V) und Weiterreduktion der Lösung bei -1.7 V ergibt 42% des Aldehydderivates **14**. Hydrolyse unter N_2 zu 4-Chlorbenzaldehyd.

$C_{13}H_{14}ClNO_4$ (283.71). Öl. 1H -NMR: δ 7.97 (CH), 7.3 (mc, 4H), 2.40 (s, 3H), 2.38 (s, 6H). MS [m/e] (^{35}Cl): 283 (M^+ , 0.6), 240 (4), 225 ($M^+ - NHCOCH_3$, 3), 207 (21), 198 (10), 183 (24), 139 (24), 43 (100). IR: kein OH, kein NH, 2 860, 1 770, 1 720, 1 495, 1 375 cm^{-1} .

Literatur

- [1] a) Knittel D (1984) Monatsh Chem 115: 523, 1335; Knittel D (1985) 116: 1133; Knittel D (1986) 117: 491, 679; b) Knittel D, Rao VSN (1986) Monatsh Chem 117: 1185
- [2] Lund H (1967) Österr Chem Ztg 68: 43
- [3] a) Dunn P, Parkes EA (1952) Rec Trav Chim 71: 676; b) Dehn WM (1912) J Am Chem Soc 34: 1403
- [4] a) LaLonde RT, Davis CB (1969) J Org Chem 35: 771; b) Döpp D, Döpp H (1985) In: Falbe J (Hrsg) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), vol E5. Thieme, Stuttgart, pp 934—1217
- [5] a) Abramovitch RA, Kyba E (1974) In: Patai S (ed) The chemistry of the azide group. Interscience, London, pp 221—329; b) L'Abbé G (1975) Angew Chem 87: 831
- [6] Knittel D, Henning A (1984) Monatsh Chem 115: 391
- [6] Ali Z, Bauer R, Schön W, Wendt H (1980) J Appl Electrochem 10: 97