

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 22<sup>1</sup>

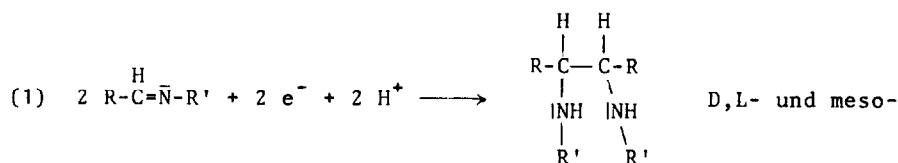
ELEKTROCHEMISCHE HYDRODIMERISIERUNG VON SCHIFF-BASEN AN DER QUECKSILBERKATHODE

L. Horner und D.H. Skaletz

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

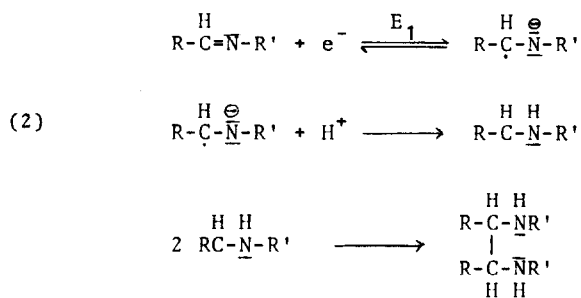
(Received in Germany 27 January 1970; received in UK for publication 17 February 1970)

DIE der Pinakolbildung aus Aldehyden und Ketonen<sup>2</sup> analoge bimolekulare Reduktion von Schiff-Basen nach (1)

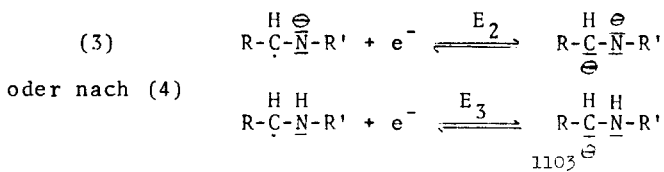


zu N,N'-disubstituierten Äthylendiaminderivaten auf elektrochemischem Weg wurde 1912 erstmalig beschrieben<sup>3</sup>. 1968 berichteten Matsuoka und Mitarb.<sup>4</sup> erneut über die elektrochemische Hydrodimerisierung einer Schiff-Base.

Polarographische, cyclisch-voltametrische und ESR-spektroskopische Untersuchungen<sup>5,6,7</sup> lassen den Schluß zu, daß die Hydrodimerisierung nach (2) abläuft:



Die stets als Nebenreaktion ablaufende Reduktion der Schiff-Basen zu sekundären Aminen kann entweder nach (3)



erfolgen, wobei  $E_3$  positiver als  $E_1$  liegt<sup>8</sup> ( $E_1^{1/2} - E_3^{1/2} \approx 0,3 \text{ V}$ )

Folgende optimalen Reaktionsbedingungen wurden gefunden: Temperatur: 65°C

Lösungsmittel: Gemisch aus Äthanol, Essigsäuremethylester - Wasser: 5:3:1

Strommenge: 1 Faraday/Mol Schiff-Base; Stromdichte: ca.  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ;

Substratkonzentration: ca. 0,1 Mol / 100 g Katholyt; Konzentration des Tetra-n-butyl-ammoniumbromids: 25 mMol/100 g Katholyt. Kräftiges Rühren der Quecksilberoberfläche ist vorteilhaft. Über die dargestellten Hydrodimeren orientiert die folgende Tabelle:

	$\begin{array}{c} \text{H H} \\ \text{R-C-N-R}' \\   \\ \text{R-C-N-R}' \\ \text{H H} \end{array} \quad 9, 10$	Schmp. °C meso- u. D,L- gemisch <sup>11</sup>	a) Ausbeute an reinem meso-D,L- gemisch b) Stromausbeute
1	R = Phenyl R' = p-Tolyl	138-165 (MeOH)	47.4
2	R = Phenyl R' = Phenyl	135-137 (MeOH)	45
3	R = p-Tolyl R' = Phenyl	64.5-76 (Petrol- äther)	36
4	R = p-Tolyl R' = p-Tolyl	150-160 (EtOH)	66.5
5	R = Phenyl R' = Benzyl	150-151 (EtOH)	36.6
6	R = Phenyl R' = Cyclohexyl	107-113 (EtOH)	63.8
7	R = Anisyl R' = Benzyl	165-168 (EtOH)	25.2 <sup>12</sup>
8	R = Anisyl R' = Cyclohexyl	96-112 (MeOH)	62.0
9	R = p-Cl-Phenyl R' = Benzyl	164-167 (EtOH)	22.6 <sup>12</sup>
10	R = p-Cl-Phenyl R' = Cyclohexyl	176.5-183 (EtOH)	36.1

### Zur Stereochemie der Hydrodimeren

NMR-spektroskopische Untersuchungen der reinen Diastereomeren des N,N'-Di-p-tolyl-1,2-diphenyl-1,2-diaminoäthans<sup>13</sup> zeigen die Äquivalenz der beiden benzyli-schen Protonen, die sowohl in der meso- als auch in der D,L-Form als scharfes Singulett bei 4.91 bzw. 4.53 PPM erscheinen. (CHCl<sub>3</sub>; TMS als innerer Standard). Das Isomerengemisch aus der Elektrolyse zeigt beide Signale. Aus ihren Intensitäten wurde das Diastereomerenverhältnis meso:D,L bestimmt und zu etwa 1:1 gefunden. Dieses Verhältnis wurde auch bei den anderen rein aromatisch substitu-ierten Hydrodimeren festgestellt.

Auch im IR-Spektrum unterscheiden sich meso- und D,L-Form, wie am Beispiel des N,N'-Di-p-tolyl-1,2-diphenyl-1,2-diaminoäthans demonstriert werden soll: NH-Banden für die meso-Verbindung (Schmp. 180-181°)<sup>14</sup>: 3380 cm<sup>-1</sup>; für die D,L-Verbindung (Schmp. 140-143°): 3320. Im Diastereomerengemisch, das bei der Elek-trolyse entsteht, (Schmp. 138-165°) zeigen die NH-Banden etwa die gleiche In-tensität.

Bei der gemeinsamen Elektrolyse von Schiff-Basen mit Carbonylverbindungen ähnlichen Reduktionspotentials entstehen Aminoalkohole, die chromatographisch getrennt werden können.

Die Hydrodimeren kondensieren in bekannter Weise mit Formaldehyd zu Imid-azolinen<sup>15</sup>, mit Phosgen zu Imidazolidonen<sup>16</sup>.

## Literatur und Bemerkungen

- <sup>1</sup> 21. Mitteil. L.Horner und H.Neumann, Chem.Ber. 102, 3953 (1969)
- <sup>2</sup> F.D.Popp und H.P.Schultz, Chem.Reviews 62, 19 (1962)
- <sup>3</sup> H.D.Law, J.chem.Soc.(London) 101, 154 (1912)
- <sup>4</sup> Matsuoka, Manabe et al. C.A. 70, 25 176 (1969); Denki Kakagu 36, 369 (1968)
- <sup>5</sup> J.M.W.Scott und W.H.Jura, Canad.J.Chem. 45, 2375 (1967)
- <sup>6</sup> P.Martinet, J.Simonet und J.Tendil, C.R.hebd.Seances Acad.Sci.,268,303(1969)
- <sup>7</sup> A.Mesli und J.Tirouflet, ibid., 267, 838 (1968)
- <sup>8</sup> A.J.Fry und R.G.Reed, J.Amer.chem.Soc. 91, 6448 (1969)
- <sup>9</sup> A.Padwa, W.Bergmark und D.Pashayan, J.Amer.chem.Soc. 90, 2653 (1969)
- <sup>10</sup> W. Stühmer und G.Meßwarb, Arch.Pharmaz. 286, 221 (1953)
- <sup>11</sup> Die Hydrodimeren sind farblose, kristalline Substanzen
- <sup>12</sup> D,L-Form läßt sich schwierig von sekundärem Amin abtrennen.
- <sup>13</sup> R.Jaunin, Helv.chim.Acta 39, 111 (1956)
- <sup>14</sup> Sadtler-Katalog Nr. 14377
- <sup>15</sup> H.Wanzlick und W.Löchel, Chem.Ber. 86, 1463 (1953)
- <sup>16</sup> W.R.Boon, J.chem.Soc.(London) 1947, 315