

propyl(cyclohexyl)amid<sup>[1]</sup> (Molverhältnis 1:1.1), tropft man bei  $-70^{\circ}\text{C}$  unter Schutzgas 1.3 Äquivalente (3) in THF. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur neutralisiert man mit 1 N HCl und extrahiert mit Ether. Das nach dem Trocknen und Einengen der organischen Phase erhaltene Öl wird im Kugelrohr destilliert: Einem Vorlauf (hauptsächlich unumgesetztes (9)) folgt bei  $90-110^{\circ}\text{C}/0.03$  Torr (7) als schwach gelbes Öl (18 %), das im Kühlschrank kristallisiert.

Eingegangen am 10. Januar 1978 [Z 906]

- [1] R. A. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3333.  
 [2] H. A. P. de Jongh, H. Wynberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 82, 202 (1963).  
 [3] R. K. Boeckman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6179 (1974); G. Stork, J. Singh, *ibid.* 96, 6181 (1974).  
 [4] Für die Messung danke ich Priv.-Doz. G. Höfle, Berlin.  
 [5] S. Danishefsky, B. H. Migdalof, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2806 (1969).

## Anodische NN-Verknüpfungen durch Oxidation von Anionen primärer und sekundärer Amine<sup>[\*\*]</sup>

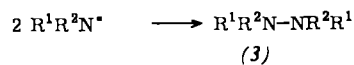
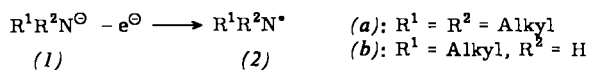
Von Reinhold Bauer und Hartmut Wendt<sup>[\*]</sup>

Die Darstellung von Hydrazin oder substituierten Hydrazinen durch anodische Oxidation von Ammoniak bzw. Alkyl- und Arylaminen bringt meist nur sehr geringe Ausbeuten. Die Ursache ist, daß Hydrazine in der Regel leichter oxidiert werden als Amine und daher – falls sie anodisch entstehen – weitgehend zerstört werden.

Grinstead<sup>[1]</sup> konnte zeigen, daß man bei der anodischen Oxidation des Imidodisulfat-Ions das Hydrazintetrasulfonat-Ion erhält.

Wir fanden, daß Amid-Ionen (1) schon bei Potentialen oxidierbar sind, die um etwa 1 V niedriger sind als die der Amine. Daten enthält Tabelle 1, die außerdem zeigt, daß das anodische Halbstufenpotential der Tetraalkylhydrazine (3a) zwischen den Potentialen der entsprechenden Amine und Amid-Ionen liegt. Dies ist eine der Voraussetzungen zur Darstellung von Hydrazinen durch anodische Oxidation von Amin-Anionen.

Die anodischen Polarogramme der Amid-Ionen (1) weisen irreversible 1e-Stufen auf. Das läßt vermuten, daß durch anodische Oxidation von (1) die Aminyl-Radikale (2) erzeugt werden, die dann zu den Hydrazinen (3) dimerisieren.



Tatsächlich gewinnt man bei der potentiostatisch geregelten Oxidation von Lithium-dibutylamid an Pt-Anoden in Tetrahydrofuran mit 45 % Stromausbeute Tetrabutylhydrazin (vgl. Tabelle 2).

Hingegen liefern die Anionen primärer Alkylamine (1b) die Azoalkane (4). Zur Erklärung nehmen wir an, daß in Gegenwart überschüssiger Amid-Ionen die Hydrazine (3b),

die kleinere pK-Werte als die Amine haben, in die leicht oxidierbaren Hydrazid-Ionen umgewandelt und so zu den Azoalkanen (4) oxidiert werden.

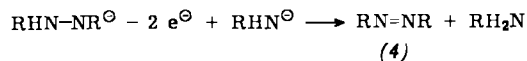
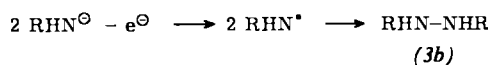


Tabelle 1. Anodische Halbstufenpotentiale von primären und sekundären Alkylaminen und deren Anionen in Tetrahydrofuran an C-Elektroden ( $E_{1/2}$  [mV] gemessen gegen wäßrige gesättigte Kalomelektrode).

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> NH	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> NLi	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> NNR <sup>2</sup> R <sup>1</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	+ 1150	- 160	—
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	+ 1260	+ 50	—
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	+ 1210	- 95	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+ 940	- 120	+ 300

Tabelle 2. NN-Kupplungsprodukte bei der anodischen Oxidation der Anionen primärer und sekundärer Amine.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkt	Anodenpotential [mV] [a]	Ausb. [%] [b]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Azobutan	+ 300	33 (38)
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	Azocyclohexan	+ 300	23 (26)
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	2,2'-Azoisobutan	+ 300	25 (31)
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Tetrabutylhydrazin	+ 50	38

[a] Gegen eine wäßrige gesättigte Kalomelektrode.

[b] Stoffausbeuten nach Aufarbeitung, in Klammern gaschromatographisch bestimmte Werte (3 % SE-30 auf Varaport 30).

### Arbeitsvorschrift

Die anodischen Synthesen werden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt.

Lithium-cyclohexylamid (0.02 mol), dargestellt in der geteilten Elektrolysezelle mit Pt-Anode und Pt-Kathode durch Umsetzung von 1.98 g Cyclohexylamin mit der äquivalenten Menge n-Butyllithium bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , wird in einem Elektrolyten aus 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 5.3 g Lithiumperchlorat bei  $-10^{\circ}\text{C}$  und kontrolliertem Potential (Tabelle 2) elektrolysiert. Nach Verbrauch von 0.04 F wird mit Essigsäure neutralisiert und – nach Abdestillieren des Lösungsmittels – Azocyclohexan durch Extraktion mit n-Hexan vom Leitsalz und polymeren Produkten abgetrennt. Die Reinigung gelingt durch Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Man erhält 0.22 g (23 %) Azocyclohexan, Fp =  $33-34^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>[2]</sup>  $34.5^{\circ}\text{C}$ ), das gaschromatographisch und durch Vergleich seiner IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Spektren mit den Spektren eines aus N,N'-Dicyclohexylsulfamid<sup>[3]</sup> bereiteten Produktes identifiziert wurde.

Eingegangen am 3. November 1977,  
in veränderter Form am 23. Januar 1978 [Z 903]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 65545-75-7 / (1b) (R<sup>1</sup> = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): 62063-73-2 /  
 (1b) (R<sup>1</sup> = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>): 65545-76-8 / (1b) (R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): 54448-42-9 /  
 (2a): 51770-69-5 / (2b) (R<sup>1</sup> = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): 51770-68-4 /  
 (2b) (R<sup>1</sup> = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>): 65545-77-9 / (2b) (R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): 41084-93-9 /  
 (3a): 60678-70-8 / (4) (R<sup>1</sup> = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): 2159-75-3 /  
 (4) (R<sup>1</sup> = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>): 2159-74-2 / (4) (R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): 927-83-3.

[\*] Prof. Dr. H. Wendt, Dipl.-Ing. R. Bauer  
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] R. R. Grinstead, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4, 287 (1957).

[2] K. K. Harkins, H. L. Lochte, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 450 (1924).

[3] R. Ohme, M. Preuschhof, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 713, 74 (1968).