

KATHODISCHE AMINIERUNG VON CARBONYLVERBINDUNGEN

- Kurzfassung -

Im ersten Teil der Arbeit wird die reduktive Aminierung an der Quecksilberkathode als Methode zur Darstellung sekundärer Amine (Abb. 1) am Beispiel verschiedener Substratklassen beschrieben.

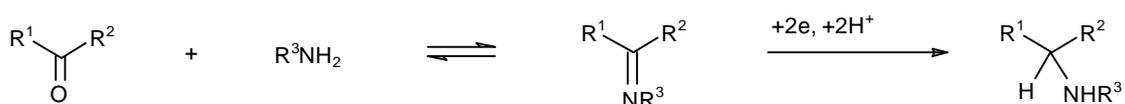


Abb. 1

Bei der kathodischen Aminierung von Ketonen mit weiteren reduzierbaren Substituenten findet keine Reduktion einer olefinischen Doppelbindung, eines Dreirings und einer (Trifluormethyl)-phenylgruppe statt. Diese gute Chemoselektivität macht das elektrochemische Verfahren anderen Reduktionsmethoden wie z.B. der katalytischen Hydrierung überlegen.

Die Umsetzung von 2-Alkoxyketonen in Gegenwart primärer Amine an der Quecksilberkathode unterliegt einer stereoelektronischen Kontrolle. Kann sich die C-O-Bindung orthogonal zur Ebene der Carbonylgruppe ausrichten, findet Dealkoxylierung statt, im anderen Fall bilden sich die sekundären Amine (Abb. 2).

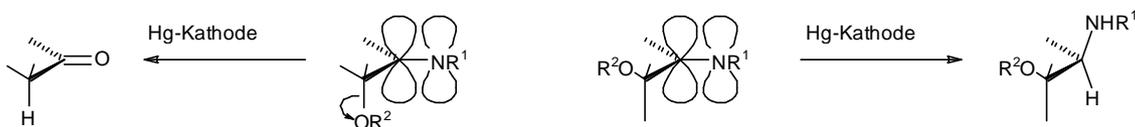


Abb. 2

Durch kathodische Aminierung von 2-Oxocarbonsäuren lassen sich die racemischen N-Alkylaminosäuren in mittleren bis guten Ausbeuten darstellen (Abb. 3). Diese Reaktion lässt sich auch an Graphitkathoden durchführen.

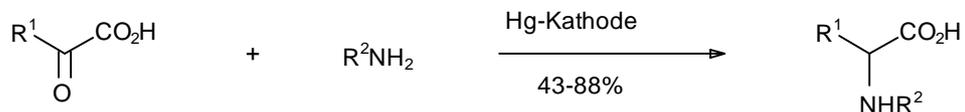


Abb. 3

Die Reduktion von 1,4-Diketonen in boratgepufferter, ammoniakalischer Lösung an der Quecksilberkathode liefert 2,5-Dialkylpyrrolidine in guten bis sehr guten Ausbeuten (Abb. 4). Im Falle acyclischer Diketone bilden sich die *cis*-Dialkylpyrrolidine mit guter Stereoselektivität.

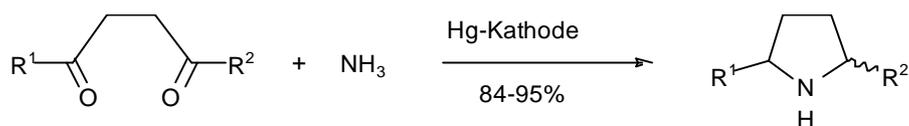


Abb. 4

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Mechanismus der kathodischen Aminierung von Brenztraubensäure und Phenoxyaceton mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht. Zunächst werden die zu diesem Zweck erstellten Programme zur Aufnahme, Bearbeitung und Simulation von Voltammogrammen mit Mikrocomputern beschrieben.

Durch Vergleich gemessener und digital simulierter Voltammogramme wird gefunden, daß bei der Reaktion von Brenztraubensäure mit primären Aminen das Halbaminale als Zwischenstufe in hohen Gleichgewichtskonzentrationen vorliegt. Die Annahme, daß in alkalischer Lösung die Abspaltung eines Hydroxidions aus dem Halbaminale der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Iminbildung ist, wird durch die Befunde gestützt. Für die Reaktion mit Ethylamin beobachtet man größere Geschwindigkeitskonstanten als für die mit Isopropylamin.

Im Fall des Phenoxyacetons kann dagegen das Halbaminale als Zwischenstufe vernachlässigt und die Reaktion mit Ethylamin zur Schiffschen Base als einstufiges Gleichgewicht betrachtet werden. Durch Auswertung der Voltammogramme läßt sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bestimmen sowie die Reaktionsgeschwindigkeit abschätzen.