

Kathodische Acylierung von Arylolefinen^{**}

Von Rainer Engels und Hans J. Schäfer^[*]

Die elektrochemische reduktive Acylierung gelang bisher nur bei aktivierten Olefinen wie α, β -ungesättigten Carbonsäureestern und Nitrilen^[1]. Wir haben jetzt gefunden, daß Arylolefine kathodisch acyliert, insbesondere auch formyliert werden können (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Produkte und Ausbeuten der reduktiven Acylierung von Arylolefinen.

Arylolefin [a]	Elektrophil	Produkt (Stromausbeute)
α -Methylstyrol	Acetonitril	4-Phenyl-2-pentanon (68 %) [b]
α -Methylstyrol	<i>n</i> -Butyronitril	2-Phenyl-4-heptanon (50 %) [b, c]
α -Methylstyrol	<i>i</i> -Butyronitril	2-Methyl-5-phenyl-3-hexanon (54 %) [b]
Styrol	Acetonitril	4-Phenyl-2-butanon (20 %) [d] 1,4-Diphenylbutan (48 %) [d]
α -Methylstyrol	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	2-Methyl-2-phenylsuccindialdehyd (86 %) [d, e], (91 %) [d, e, h]
Styrol	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Phenylsuccindialdehyd (82 %) [d, f] 2,5-Diphenyladipindialdehyd (12 %) [d, f, g]

[a] Elektrolysebedingungen: 20 mmol Arylolefin und 40 mmol LiClO_4 in 80 ml wasserfreiem Elektrophil, geteilte Elektrolysezelle, Platinnetz-Kathode, Stromdichte ca. 10 bis 30 mA/cm^2 , Stromumsatz 20 mF.

[b] Gaschromatographisch bestimmt (5 % SE 30 auf Chromosorb W).

[c] Als Nebenprodukt wurde 2-Methyl-2-phenyl-3-hexanon (3 %) nachgewiesen.

[d] Isolierte Ausbeute.

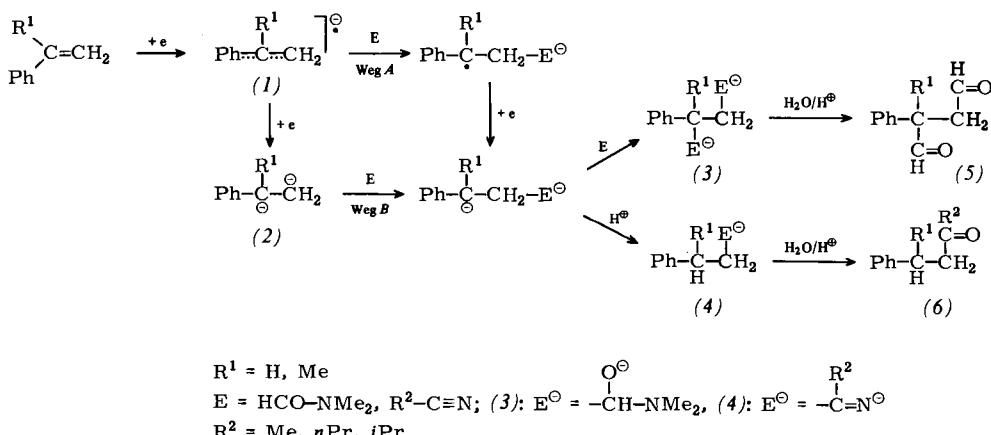
[e] Als 4-Methyl-4-phenyl-4,5-dihydropyridazin isoliert.

[f] Als *O*-Methyloximderivat isoliert.

[g] Als weiteres Nebenprodukt tritt in geringen Mengen 2-Phenylpropanal auf.

[h] Reduktion mit Lithium in *N,N*-Dimethylformamid.

Die Reduktion der Arylolefine $\text{Ph}(\text{R}^1)\text{C}=\text{CH}_2$ an der Kathode (direkt oder durch abgeschiedenes Lithium) führt zu Radikal anionen (1) bzw. Dianionen (2)^[2], die mit dem elektrophilen Solvens E nach Weg A bzw. B reagieren können.



Die dabei gebildeten anionisierten Halbaminale (3)^[3] oder Ketimine (4)^[4] werden schließlich zu den Produkten (5) bzw. (6) hydrolysiert.

Arbeitsvorschrift

2.36 g (20 mmol) α -Methylstyrol und 4.38 g (40 mmol) Lithiumperchlorat werden in 80 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid bei -10°C in geteilter Zelle an einer Platinnetz-Kathode (geometrische Oberfläche 18 cm^2) bei einer Stromdichte von ca. 25 mA/cm^2 bis zum Stromverbrauch von 20 mF elektrolysiert. Das Elektrolysat wird zu einer kalten 80proz. Hydrazinhydratlösung gegeben, die vorher mit konz. Schwefelsäure bis pH = 5 angesäuert wurde, und 2 h auf 130°C erhitzt. Kugelrohrdestillation des Rückstandes nach der üblichen Aufarbeitung ergibt bei $80-90^\circ\text{C}/0.1$ Torr 1.48 g (8.6 mmol) reines 4-Methyl-4-phenyl-4,5-dihydropyridazin [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.5$ (s, 3 H), 4.5-4.65 (m, 1 H), 6.2-6.4 (m, 2 H), 7.1-7.4 (m, 6 H); MS (70 eV): $m/e = 172$ (M^+ , 4 %), 157 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100 %)].

Eingegangen am 13. März 1978 [Z 964]

[1] H. Lund, C. Degrand, Tetrahedron Lett. 1977, 3593; T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu, J. Am. Chem. Soc. 99, 7396 (1977).

[2] G. J. Hoijtink, J. v. Schooten, E. de Boer, W. I. Aalbersberg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 355 (1954).

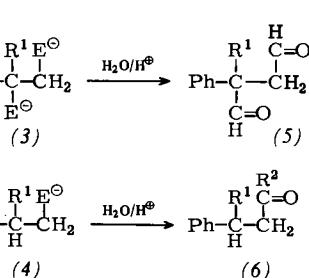
[3] E. A. Evans, J. Chem. Soc. 1956, 4691.

[4] P. L. Pickard, T. L. Tolbert, J. Org. Chem. 26, 4886 (1961).

Cyclooctenine^{**}

Von Hermann Petersen, Heinz Kolshorn und Herbert Meier^[*]

Die lineare Anordnung von vier Kohlenstoffatomen beim Einbau einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in ein Ringsystem ist bei Carbocyclen erst vom Zehnring an möglich. Die Folge dieser „geometrischen“ Anforderung ist die *geometrische Ringspannung*^[1] bei kleineren Cycloalkinen^[1, 2], definiert als Summe der Deformationsenergien. Durch Wechselwirkung nicht direkt verbundener Atome werden zusätzlich Deformationen und damit Spannungsenergien induziert, die sich zur *sterischen Energie* summieren.



Das kleinste in reiner Form stabile Cycloalkin ist Cyclooctin (2)^[3]; Ringspannung und Reaktivität werden durch weitere sp^2 - oder sp -Kohlenstoffatome im Ring erhöht^[4].

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. R. Engels
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

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

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. H. Kolshorn, Dipl.-Chem. H. Petersen
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Abbildung 1 zeigt die mit einem semiempirischen quantenmechanischen Verfahren^[5] berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f von *cis*-Cycloocten (1), Cyclooctin (2) und den drei *cis*-Cycloocteninen (3)–(5). Dabei wurde jeweils eine vollständige Geometrie-Optimierung vorgenommen^[6].

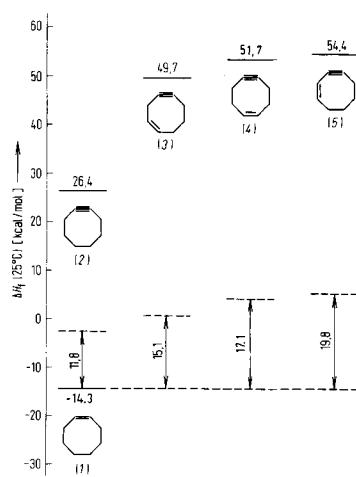
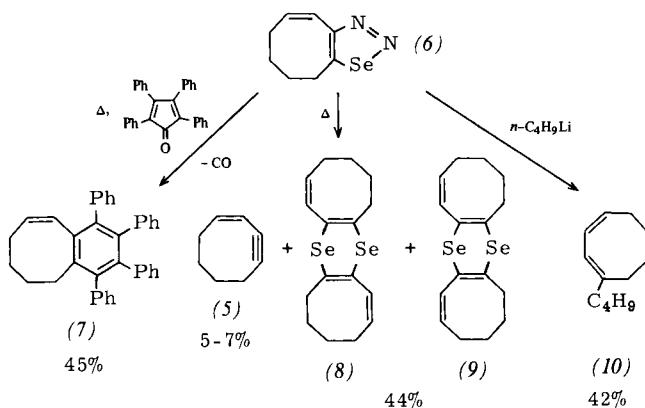


Abb. 1. Nach dem MINDO/2-Verfahren [5] berechnete Bildungsenthalpien ΔH_f und Spannungsenergien E (gestrichelte Niveaus) von (1)–(5).

Die ΔH_f -Werte beziehen sich auf die energieärmste Konformation [Symmetrie (Punktgruppe): (1), (3), (5) C_1 ; (2) C_2 ; (4) C_s]. Subtrahiert man von den Bildungswärmern der Enine (3)–(5) den nach MINDO/2 berechneten Wert für die Hydrierung einer ungespannten Dreifachbindung zur Einfachbindung (z. B. 2-Butin→*n*-Butan) und subtrahiert man sinngemäß von der Bildungsenthalpie des Cyclooctins (2) den Wert für die Hydrierung zum *cis*-Olefin (z. B. 2-Butin→*cis*-2-Buten), so erhält man die Überschuß-Enthalpien E (gestrichelte Niveaus). Sie sind ein direktes Maß für die Ringspannung. Da in erster Näherung die nicht-bindenden Wechselwirkungen in (1)–(5) gleich groß sind, entsprechen die Werte von E der geometrischen Spannung. Der Wert 11.8 kcal/mol für Cyclooctin steht in einem vernünftigen Verhältnis zum experimentell aus Hydrierungswärmen bestimmten Wert von 7–10 kcal/mol^[7] und den aus Kraftfeld-Rechnungen abgeleiteten Werten 12.7^[4] und 20.8 kcal/mol^[8, 9].

Verbindung (5) mit konjugiertem System ist das energiereichste *cis*-Cyclooctenin. Zur Darstellung hochgespannter Cycloalkine eignet sich besonders die Fragmentierung der entsprechenden 1,2,3-Selenadiazole. Wir synthetisierten aus *cis*-2-Cyclooctenon über das Semicarbazone mit Selendioxid das Selenadiazol (6) (Methode: ^[2d, 2f]). Bei der Thermolyse in Xylool (130–140°C) entstand (5), das *in situ* mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) als Bicyclus (7) abgefangen wurde.



Die Thermolyse (170°C) in reiner Phase ermöglicht die Isolierung von (5), das sich bei 70 Torr am Kühlfinger der Apparatur niederschlägt. Aus dem Rückstand werden säulenchromatographisch die 1,4-Diselenine (8) und (9) erhalten. Die Fragmentierung von (6) mit *n*-Butyllithium bei –80°C führt ebenfalls zu (5), das Butyllithium addiert und durch Hydrolyse in (10) übergeht. – In ähnlichen Experimenten haben wir (3) und (4) mit Tetracyclon abgefangen.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Signale von Cyclododecin (11), Cyclooctin (2), *cis*-Cyclododecen-3-in (12) und *cis*-Cycloocten-3-in (5) (δ -Werte, CDCl_3 , TMS intern).

	... —CH ₂ —C —	sp	sp	sp ²	sp ²	restliche C-Atome
(11)	18.4		81.5			24.5, 24.9, 25.7, 26.3
(2)	20.8		94.4			29.7, 34.5
(12)	19.6	95.4	78.6	111.1	142.3	23.9, 25.1, 25.3, 26.4, 26.6, 26.8, 27.2
(5)	21.6	114.5	94.5	111.8	149.1	25.3, 32.9, 35.5

Das hochreaktive (5) ist bei Raumtemperatur mäßig beständig. Von den Spektren sei hier lediglich das ^{13}C -NMR-Spektrum diskutiert (Tabelle 1). Der Vergleich der chemischen Verschiebungen von Cyclooctin (2) und dem ungespannten Cyclododecin (11) zeigt, daß die Ringspannung insgesamt eine Tieffeldverschiebung der Signale bewirkt. Am stärksten ist der Effekt bei den sp-Kohlenstoffatomen ($\Delta\delta = 12.9$).

Zum Vergleich mit (5) haben wir durch Thermolyse des entsprechenden 1,2,3-Selenadiazols das ungespannte *cis*-Cyclododecen-3-in (12) hergestellt. Auch bei (5) verursacht die Ringspannung eine Tieffeldverschiebung, wobei wiederum die sp-Kohlenstoffatome am stärksten betroffen sind ($\Delta\delta = 15.9$ und 19.1). Die $\Delta\delta$ -Werte können direkt als experimentelles Maß für die Ringspannung dienen^[2e].

Ein eingegangen am 30. März 1978 [Z 977]

- [1] H. Meier, Synthesis 1972, 235.
- [2] Beispiele: a) H. N. C. Wong, P. J. Garatt, F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 96, 5604 (1974); b) E. Kloster-Jensen, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 58, 162 (1975); c) A. Krebs, J. Odenthal, H. Kimling, Tetrahedron Lett. 1975, 4663; d) H. Meier, M. Layer, W. Combrink, S. Schniepp, Chem. Ber. 109, 1650 (1976); e) H. Meier, H. Gugel, H. Kolshorn, Z. Naturforsch. B31, 1270 (1976); f) H. Meier, H. Petersen, Synthesis 1978, im Druck.
- [3] A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. Am. Chem. Soc. 75, 2153 (1953).
- [4] H. Meier, Vortrag bei der Chemiedozententagung in Regensburg, 1976.
- [5] N. Bader, M. J. S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. 92, 3884 (1970).
- [6] H. Kolshorn, H. Meier, noch unveröffentlicht.
- [7] R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, B. J. Mallon, J. Am. Chem. Soc. 95, 790 (1973).
- [8] N. L. Allinger, A. Y. Meyer, Tetrahedron 31, 1807 (1975).
- [9] Zu beachten sind dabei auch die unterschiedlichen Definitionen der Spannungsgenergie.

S_E-Reaktionen am C₃⁺-Ring: π -Angriff^[**]

Von Robert Weiss und Claus Priesner^[*]

Bei allen bisher bekannten Substitutionen am aromatischen Cyclopropenylumion handelt es sich entweder um Varianten

[*] Doz. Dr. R. Weiss
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dr. C. Priesner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 34, D-8000 München 2

[**] Funktionelle cyclo-C₃-Derivate, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Als 3. Mitteilung gilt [2a].