

Anodische Dimerisierung von Enoläthern¹⁾

Dietrich Koch, Hans Schäfer* und Eberhard Steckhan

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Windausweg 2*)

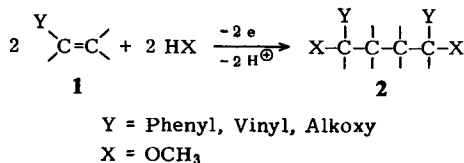
Eingegangen am 6. Mai 1974

Acht Enoläther werden in einer ungeteilten Zelle an einer Graphitanode in Methanol/2,6-Lutidin/Natriumperchlorat in Ausbeuten zwischen 30 und 60% zu Acetalen von 1,4-Dicarbonylverbindungen dimerisiert. Die voltammetrischen Daten: elektrochemische Reaktion 1. Ordnung bezüglich Enoläther, elektrochemische Reaktion nullter Ordnung bezüglich Methanol und $n_{\alpha} = 1$ sowie die Schwanz-Schwanz-Verknüpfung der Enoläther legen einen Reaktionsverlauf über Enoläther-Radikalkationen nahe. Die Kupplung über Methoxy-Radikale ist unwahrscheinlich. Die Halbwellenpotentiale der Enoläther sind über $E_{1/2} = 1.72 + A$ (V gegen Ag/AgCl) abschätzbar, wobei $A = -0.3$ bzw. -0.45 V für Substitution von H gegen ein bzw. zwei Alkylgruppen und $+0.4$ V für Ersatz von H gegen CO_2Et beträgt.

Anodic Dimerization of Enol Ethers

Eight enol ethers are dimerized in an undivided cell at a graphite anode in methanol/2,6-lutidine/sodium perchlorate to acetals of 1,4-dicarbonyl compounds in 30 to 60% yields. The electrochemical reaction is first order with respect to enol ether and zero order with respect to methanol and $n_{\alpha} = 1$. These data as well as the tail to tail coupling of the enol ethers indicate a reaction *via* radical cations of the enol ethers. Dimerization *via* methoxy radicals is improbable. The half wave potentials of the enol ethers have been estimated to be $E_{1/2} = 1.72 + A$ (V versus Ag/AgCl), with A being -0.3 or -0.45 V for substitution of H by one or two alkyl groups, respectively, and $+0.4$ V for substitution of H by CO_2Et .

Olefine mit elektronendrückenden Gruppen Y lassen sich an der Anode substituierend dimerisieren^{1a, 1b, 2)}:



*) Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Orleans-Ring 23.

- 1) Vorläufige Mitteilungen: — 1a) H. Schäfer und E. Steckhan, *Angew. Chem.* **81**, 532 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 518 (1969). — 1b) H. Schäfer, *Chem.-Ing.-Tech.* **42**, 164 (1970). — 12. Mitteil. über die Anodische Oxidation organischer Verbindungen; 11. Mitteil.: D. Koch und H. Schäfer, *Angew. Chem.* **85**, 264 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 245 (1973).
- 2) 2a) H. Schäfer, *Chem.-Ing.-Tech.* **44**, 186 (1972). — 2b) B. Belleau und Y. K. Au-Young, *Can. J. Chem.* **47**, 2117 (1969). — 2c) V. D. Parker und L. Ebersson, *Chem. Commun.* **1969**, 340. — 2d) F. M. Fritsch und H. Weingarten, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 793 (1968). — 2e) H. Schäfer und E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3835.

Hierbei werden einstufig zwei Olefine (1) regiospezifisch, d. h. β -ständig zu Y, C—C-verknüpft und gleichzeitig zwei Substituenten X eingeführt.

Die Dimerisierung von Enoläthern (1: Y = OR) in Methanol (X = OCH₃) führt zu Acetalen von 1,4-Dicarbonylverbindungen (2). Diese sind anderweitig nur mehrstufig erhältlich³⁾ und zur Darstellung von Furanen, Thiophenen und Pyrrolen⁴⁾ gesucht.

1. Voltammetrische Untersuchungen

An einer rotierenden Scheibenelektrode^{5,6)} (RSE) aus glasartigem Kohlenstoff⁷⁾ wurden die Halbwellenpotentiale unterschiedlicher Enoläther in 0,5 M methanolischer Natriumperchlorat-Lösung ermittelt. Die Zahl der in der Anodenreaktion an der RSE übertragenen Elektronen (n) wurde durch Vergleich des Grenzstroms mit dem einer äquimolaren Ferrocenlösung⁸⁾ ermittelt⁹⁾.

Abb. 1 zeigt die anodischen Voltammogramme von Grund-Elektrolyt, Ferrocen, 1-Äthoxy-1-cycloocten und 1-Äthoxy-1-cyclopenten.

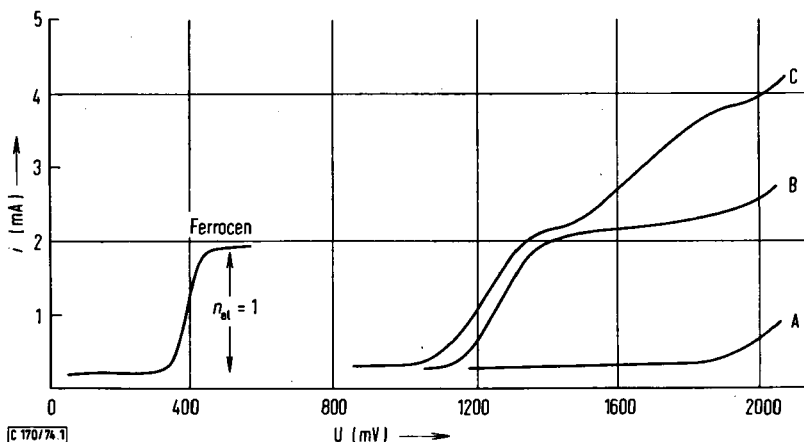


Abb. 1. Stromspannungskurven an der glasartigen Kohlenstoff-RSE gegen Ag/AgCl in 0,5 M methanolischer Natriumperchlorat-Lösung; A: Grund-Elektrolyt; B: 1-Äthoxy-1-cycloocten (6 mmol/Liter); C: 1-Äthoxy-1-cyclopenten (6 mmol/Liter)

- ³⁾ Eine Übersicht über verschiedene Darstellungsmöglichkeiten bis 1970 geben E. Ritchie und W. C. Taylor, Aust. J. Chem. **24**, 2137 (1971). — Neuere Methoden: H. Alper und E. C. H. Keung, J. Org. Chem. **37**, 2566 (1972); J. Ficini und J. P. Genet, Tetrahedron Lett. **1971**, 1565; T. Mukaiyama, K. Narasaka und M. Furusato, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8641 (1972); B. Lamm und B. Samuelsson, Acta Chem. Scand. **24**, 561 (1970).
- ⁴⁾ R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. 1, S. 128, 213, 289, Wiley, New York 1950.
- ⁵⁾ R. N. Adams, Electrochemistry at solid electrodes, S. 80, M. Dekker Inc., New York 1969.
- ⁶⁾ S. Piekarski und R. N. Adams, Voltammetry with stationary and rotated electrodes in Techniques of Organic Chemistry, Vol. 1, Teil II A, S. 566, Ed. A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York 1971.
- ⁷⁾ O. Vohler, P. L. Reiser, R. Martina und D. Overhoff, Angew. Chem. **82**, 401 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 414 (1970).
- ⁸⁾ J. A. Page und G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6149 (1952).

Tab. 1 faßt die Halbwellenpotentiale und n -Werte verschiedener Enoläther zusammen.

Tab. 1. Halbwellenpotentiale und n -Werte für verschiedene Enoläther

Enoläther ^{a)}	$E_{1,2}(V)^{b)}$	$n^c)$
Äthylvinyläther	1.72	2.2
3,4-Dihydro-2H-pyran	1.48	1.8
1-Äthoxy-1-cyclopenten	1.25	1.0
	1.64	0.85
1-Äthoxy-1-cyclohexen	1.28	1.15
	1.63	1.0
1-Äthoxy-1-cycloocten	1.30	1.1
1-Methoxy-1-cycloocten	1.34	0.7
1-Äthoxy-1-hexen	1.41	1.7
1-Methoxy-1-hexen	1.44	1.7
3-Äthoxy-2-penten	1.27	1.1
β -Methoxystyrol	1.20	2.0
1-Methoxy-1-buten-3-in	1.47	1.2
3-Äthoxycrotonsäure-äthylester	1.80	0.9

a) Ca. 6.0 mmol/Liter in 0.5 M methanolischer NaClO₄-Lösung.

b) An glasartigem Graphit, Durchfahrsgeschwindigkeit: 24 mV/s; Rotationsgeschwindigkeit der RSE: 30 U/s; 25°C. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde die RSE vor jeder Messung abgerieben.

c) Zit. 8,9).

Die Differenz $E_{3/4} - E_{1/4}$ ist mit 90 bis 160 mV in allen Fällen sehr viel größer als sie mit 56 bzw. 28 mV für eine reversible Ein- bzw. Zweielektronenreaktion erwartet wird¹⁰⁾.

Aus den Halbwellenpotentialen der Tab. 1 ergeben sich Potentialinkremente A (bezogen auf Äthylvinyläther als Standard), aus denen sich die Halbwellenpotentiale substituierter Enoläther gemäß Gl. (1) abschätzen lassen.

$$E_{1/2} = 1.72 + A \text{ (V)}$$

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}^1 - \text{C} = \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \text{R}^2 \end{array}$$

R ¹	R ²	A (in mV)
Alkyl	Alkyl	-440
Alkyl	H	-310
Phenyl	H	-520
HC≡C-	H	-250
CO ₂ Ät	CH ₃	+ 80

(1)

9) An der RSE stellt sich der Grenzstrom

$$i_G = 0.62 n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}$$

ein^{5,6)} (F = Faraday-Äquivalent, A = Elektrodenfläche in cm², C = Konzentration der zu oxidierenden Substanz in mol/Liter, D = Diffusionskoeffizient der zu oxidierenden Substanz in cm²/s, ν = kinematische Zähigkeit in cm²/s, $\omega = 2\pi \cdot N$ mit N in U/s). Unter gleichen experimentellen Bedingungen und unter Anwendung des Stokes'schen Gesetzes gilt:

$$\frac{i_G(S)}{i_G(R)} = \frac{n(S)}{n(R)} \cdot \left(\frac{r(S)}{r(R)} \right)^{2/3}$$

(R = Referenzsubstanz, hier Ferrocen, S = Substrat, r = Molekülradius). Die Molekülradien für R und S wurden als gleich angenommen, was die Abweichung der n -Werte von eins bzw. zwei mitbedingen dürfte.

10) Für einen reversiblen Redoxprozeß gilt: $E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{0.056}{n}$ (V),

L. Meites, Polarographic Techniques, S. 225, Interscience Publ., New York 1965.

Die Grenzstromdichten erfüllen im Bereich der uns experimentell zugänglichen Drehzahlen der Scheibenelektrode (bis 100 U/s) die Levich-Gleichung^{5,6)}, d. h. i_G ist proportional $\sqrt{\omega}$ (Abb. 2), was eine kinetische Hemmung der Elektronenübertragung in diesem Drehbereich ausschließt.

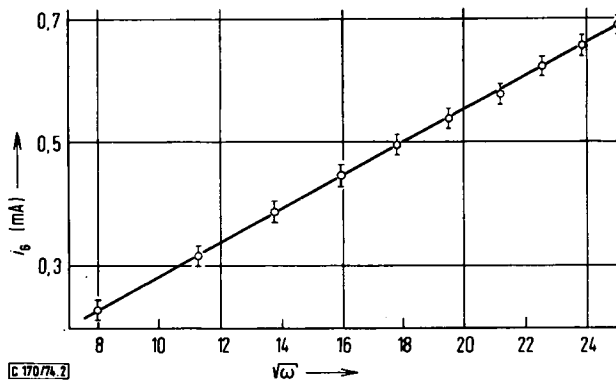


Abb. 2. Diffusionsgrenzströme an einer glasartigen Kohlenstoff-RSE (10–100 U/s), aufgetragen gegen $\sqrt{\omega}$, für die Oxidation von 1-Äthoxy-1-hexen ($0.89 \cdot 10^{-3}$ M in methanolischer Natriumperchlorat-Lösung).

Im Bereich reiner Durchtrittshemmung ergibt die halblogarithmische Auftragung der Strom-Spannungswertepaare eine Gerade (Tafelgerade, Abb. 3), deren Steigung $n_\alpha(1-\alpha) = 0.54$ liefert; übereinstimmend ergibt die Auftragung $(\log i_G - i_+)/i_+$ gegen E ¹¹⁾ für 1-Äthoxy-1-hexen, 1-Äthoxy-1-cycloocten, 3-Äthoxy-2-penten $n_\alpha(1-\alpha) = 0.51$.

Wird für $\alpha = 0.5$ angenommen¹²⁾, so ist $n_\alpha = 1$, d. h. im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein Elektron vom Enoläther auf die Anode übertragen.

Die elektrochemische Reaktionsordnung¹³⁾ für 1-Äthoxy-1-hexen $\nu_{\text{Ä}}$ ergibt sich aus Abb. 3 als partieller Differentialquotient

$$\nu_{\text{Ä}} = \left(\frac{\delta \log i}{\delta \log c_{\text{Ä}}} \right) E, c_{\text{MeOH}} = 0.83$$

Für Methanol beträgt die elektrochemische Reaktionsordnung $\nu_{\text{MeOH}} = 0$; dies folgt aus identischen Tafelgeraden bei Variation der Methanolkonzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ bis 1.0 mol/Liter in CH_2Cl_2 /Tetrabutylammoniumperchlorat ($\text{TBA} \cdot \text{ClO}_4$).

¹¹⁾ Nach C. N. Reilly und R. W. Murray, Introduction to Electrochemical Techniques in: Treatise on Analytical Chemistry, Vol. 4, Teil I, S. 2177, Ed. J. M. Kolthoff und P. J. Elving, Wiley, New York 1963, gilt:

$$\log \frac{i_G - i_+}{i_+} = - \frac{(1-\alpha) n_\alpha \cdot F}{2.3 RT} (E - E_{1/2})$$

(E = angelegte Spannung, bez. auf Ag/AgCl, α = Durchtrittsfaktor, n_α = Anzahl der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragenen Elektronen, R = Gaskonstante, F = Faraday-Äquivalent, T = Temperatur (K), i_+ = anodische Teilstromdichte, i_G = Grenzstromdichte).

¹²⁾ Im allgemeinen gilt $\alpha = 0.5$, H. H. Bauer, J. Electroanal. Chem. 16, 421 (1968).

¹³⁾ Analog zur chemischen Kinetik gilt:

$$|i| = k [A_i]^{\nu_i} \quad \text{und} \quad \log |i| = \log k + \nu_i \cdot \log [A_i],$$

K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, S. 336, Springer, Berlin 1961.

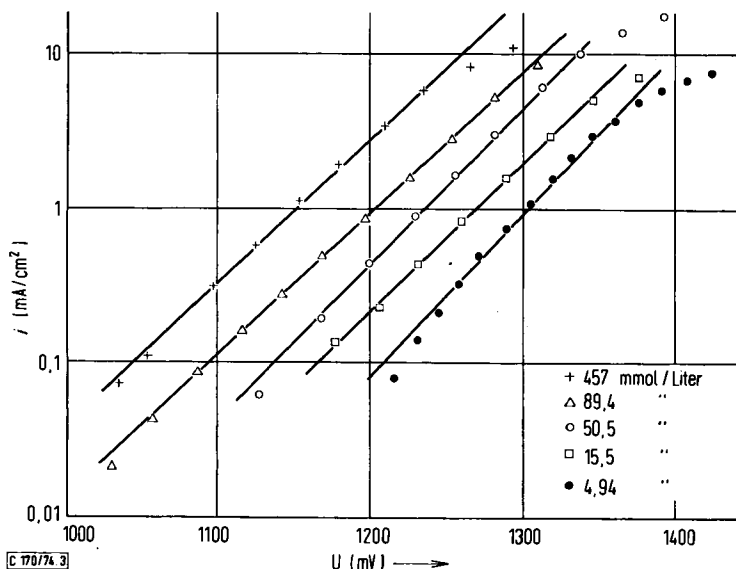
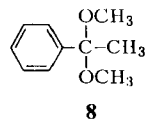
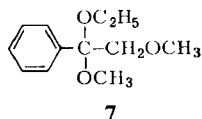
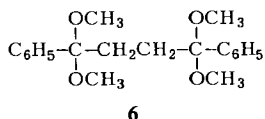
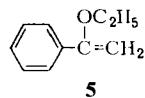
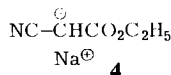
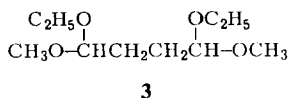


Abb. 3. „Tafelgeraden“ für verschiedene 1-Äthoxy-1-hexen-Konzentrationen in 0.5 M Natriumperchlorat/Methanol (25°C, RSE: 30 U/s, Durchfahrsgeschwindigkeit: 24 mV/s).

2. Präparative Elektrolysen

2.1 Optimierung der Dimerisierung

Äthylvinyläther liefert an einer P 127¹⁴⁾-Graphitanode¹⁵⁾ in 0.5 M Natriumjodid/Methanol mit 51 % Stromausbeute 1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan (**3**). An Gilsonit¹⁴⁾- und Diabon¹⁴⁾-Anoden bzw. in 0.1 M Natriummethylat/Methanol sind die Ausbeuten an **3** wesentlich niedriger. Bemerkenswert ist, daß mit Natriumcyanessigester (**4**) und Äthylvinyläther in Methanol an P 127 keine Addukte von **4** an Äthylvinyläther¹⁶⁾, sondern 26 % **3** entstehen¹⁷⁾, obwohl **4** um mehr als 1.0 Volt kathodischer oxidiert wird als Äthylvinyläther.



¹⁴⁾ Graphitsortenbezeichnung der Fa. Sigril, 8901 Meitingen b. Augsburg.

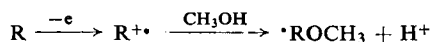
¹⁵⁾ An P 127-Graphit ergeben sich durch hohe Grundströme nur schlecht auswertbare Voltammogramme, gegenüber glasartigem Kohlenstoff sind die Halbwellenpotentiale um ca. 0.1–0.2 V kathodisch verschoben.

¹⁶⁾ Analoge zu den Addukten von 1,3-Dicarbonylverbindungen an Olefine in H. Schäfer und A. Al Azrak, Chem. Ber. **105**, 2398 (1972).

¹⁷⁾ E. Steckhan, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1969.

α -Äthoxystyrol (**5**) führt in 0.05 M Natriumjodid/Methanol zu 29% (42%)¹⁸ 1,1,4,4-Tetramethoxy-1,4-diphenylbutan (**6**) neben 31% (22%) ω -Methoxyacetophenon-äthylmethylacetal (**7**) und 122% (!) Acetophenon-dimethylacetal (**8**).

Wie ein Kontrollversuch zeigt, entsteht **8** nur bei Stromfluß. **8** muß zumindest zum Teil katalytisch gebildet werden, da die Acetalausbeute höher als der Stromverbrauch ist. Wahrscheinlich handelt es sich um eine an der Elektrodenoberfläche ablaufende elektrophile Katalyse durch Protonen¹⁹, die durch Reoxidation des kathodisch gebildeten und im Elektrolyten dispergierten Wasserstoffs oder bei der Solvolyse der primär gebildeten Radikalkationen entstehen:



Um die unerwünschte Acetalisierung zu unterdrücken, boten sich zwei Wege an: Ersatz der Enoläther durch die weniger säurelabilen Enolacetate²⁰ oder Zusatz von Basen zum Elektrolyten, um die Protonen an der Anode zu neutralisieren.

Die Verwendung von Enolacetaten erwies sich als unzweckmäßig. Einerseits ist ihre Darstellung aufwendiger als die der Enoläther, andererseits zeigen sie weit positivere Oxidationspotentiale als die entsprechenden Enoläther, was für die präparative Elektrolyse ungünstig ist. Während das anodische Peakpotential von Äthylvinyläther $E_p = +1.69$ V (glasartiger Kohlenstoff in 0.5 M methanolischer Natriumperchlorat-Lösung) beträgt, wird Vinylacetat erst oberhalb +1.95 V [glasartiger Kohlenstoff, 0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBA · PF₆)/Methylenchlorid] oxidiert. Die präparative Elektrolyse von Vinylacetat in TBA · PF₆/tert-Butylalkohol/Methylenchlorid führte zu geringen Mengen eines nicht näher aufgeklärten Produktgemisches; die Bildung von Dimeren ließ sich auf Grund des niedrigen Siedepunktes des Gemisches ausschließen.

Durch Basenzusatz läßt sich die Methanolyse der Enoläther weitgehend unterdrücken; allerdings führen verschiedene Basen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Mit *Natriummethanolat* wird die Acetalisierung von **5** erst bei 2 M Methanolat-Konzentration merklich vermindert. Das Fußpotential dieses Elektrolyten lag mit $E_s < +1.0$ V jedoch niedriger als das Oxidationspotential von **5**, wodurch **5** nicht mehr selektiv elektrolysiert werden konnte. *Natriumacetat* brachte ebenfalls keine Vorteile. In einer 1 M methanolischen Natriumacetatlösung war nicht nur die Gesamtausbeute niedriger, sondern auch das Produktverhältnis zuungunsten des erwünschten Dimeren zum dimethoxylierten Monomeren **7** (50% Stromausbeute) verschoben.

*Pyridin*²¹ unterdrückte die Acetalisierung und führte bei **5** zu einer befriedigenden Dimerenausbeute von 47% **6**. Dagegen entstand bei der Elektrolyse von 1-Äthoxy-1-cyclohexen (**9**) nur wenig an Dimerem, sondern ein überwiegender Anteil an nicht näher charakterisierten pyridinhaltigen Polymeren. *2,6-Lutidin*²² erwies sich als günstige Base. Die Acetalisierung von **9** wurde weitgehend unterdrückt, gleichzeitig eine gute Ausbeute an Dimeren erzielt. Bei Zusatz von 2,6-Lutidin methanolisierten die Enoläther höchstens zu 7–17%. Offensichtlich ist 2,6-Lutidin als basischer Puffer für Anodenreaktionen bei hohem Potential vorteilhaft. Sein Oxidationspotential liegt höher als +1.9 V (glasartiger Kohlenstoff, 0.5 M Natriumper-

¹⁸ Falls nicht anders angegeben, sind die Prozentangaben Stromausbeuten, die eingeklammerten Werte Materialausbeuten, bezogen auf Enolätherumsatz.

¹⁹ K. Nehring, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1971.

²⁰ B. Capon, Reactions of aldehydes, ketones, and their derivatives in Organic Reaction Mechanism 1970, S. 439, Ed. B. Capon und C. W. Rees, Wiley-Interscience 1971.

²¹ Oxidationspotential $E_{1/2} = 1.82$ V an Pt gegen Ag/0.1 M Ag⁺, N. L. Weinberg und H. R. Weinberg, Chem. Rev. 68, 455 (1968).

²² Der pK_A -Wert von Pyridin beträgt 5.2, der von 2,6-Lutidin 6.6, L. E. Tenenbaum, Alkylpyridines and Arylpyridines in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Part II, S. 177, Ed. A. Weissberger, Interscience, New York 1971.

chlorat/Methanol); die Methylgruppen in 2,6-Stellung behindern sterisch die nucleophile Reaktion mit dem intermediären Radikalkation, während die erwünschte Basizität voll wirksam bleibt²³⁾.

2.2 Allgemeine Elektrolysebedingungen

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Befunde wurden folgende allgemeine Elektrolysebedingungen für die Enoläther gewählt: 200 mmol Enoläther werden in 30 bis 40 ml einer 0.5 M methanolischen Natriumperchloratlösung nach Zugabe von 5 bis 10 ml 2,6-Lutidin bei -10 bis -15°C unter kräftigem Rühren elektrolysiert. Als Elektroden dienen eine P 127-Graphitanode und eine Platinkathode. Der Stromverbrauch ist so bemessen, daß nicht mehr als 75% des eingesetzten Enoläthers umgesetzt werden. Das Anodenpotential wird potentiostatisch kontrolliert²⁴⁾ und liegt stets deutlich unter dem Fußpotential des Grundelektrolyten ($E_s = +1.45$ V an der P 127-Graphitanode unter präparativen Bedingungen).

2.3 Anodische Dimerisierung verschiedener Enoläther

Die Dimeren der Enoläther werden entweder als Acetale oder nach saurer Hydrolyse als 1,4-Dicarbonylverbindungen isoliert. Die Elektrolyseprodukte und die Ausbeuten sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Tab. 2. Produkte und Ausbeuten bei der Elektrolyse verschiedener Enoläther

Enoläther	Produkt	Ausbeute (%)	
		SA ^{a)}	MA ^{b)}
Äthylvinyläther ^{c)}	1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan (3)	51	
α -Äthoxystyrol ^{c)}	1,1,4,4-Tetramethoxy-1,4-diphenylbutan (6)	29	42
	ω -Methoxyacetophenon-äthylmethylacetal (7)	31	22
α -Äthoxystyrol ^{d)}	6	47	
1-Äthoxy-1-cyclohexen (9) ^{e)}	[Bicyclohexyl]-2,2'-dion ^{f)} (10)	26	48
1-Äthoxy-1-cycloocten ^{e)}	[Bicyclooctyl]-2,2'-dion ^{f)} (11)	44	61
	2-Methoxy-1-cyclooctanon ^{f, g)} (12)		5
1-Methoxy-1-hexen ^{e)}	2,3-Dibutyl-1,1,4,4-tetramethoxybutan (13)	32	59
	1,1,2-Trimethoxyhexan (14)		4
3-Äthoxy-2-penten ^{e)}	4,5-Dimethyl-3,6-octandion (15)	32	50
1-Äthoxy-1-cyclopenten	[Bicyclopentyl]-2,2'-dion ^{f)} (16)	29	50
3,4-Dihydro-2H-pyran	2,2'-Dimethoxy-3,3'-bistetrahydropyranyl (17)	28	28

a) Stromausbeute.

b) Materialausbeute, bezogen auf umgesetzten Enoläther.

c) Elektrolyt: 0.05 M Natriumjodid/Methanol.

d) Elektrolyt: 20 ml Pyridin in 20 ml 0.5 M Natriumperchlorat/Methanol.

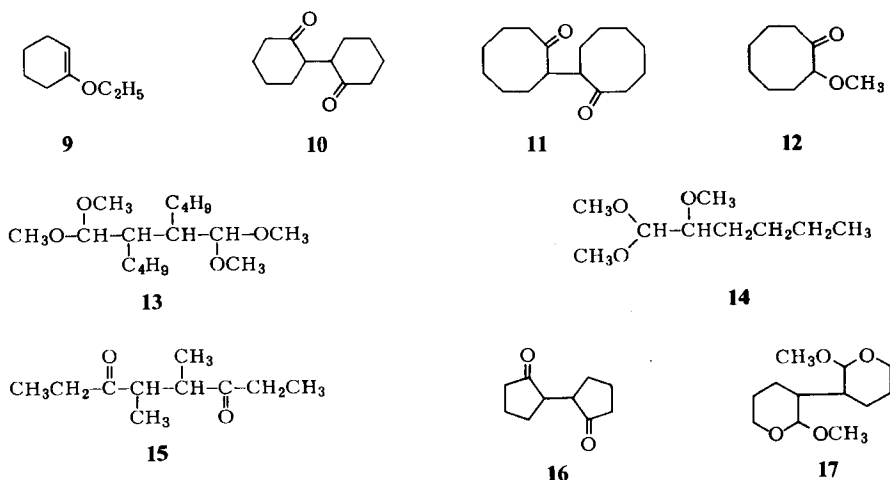
e) Allgemeine Reaktionsbedingungen.

f) Nach saurer Hydrolyse des Acetals.

g) Die Stellung der Methoxygruppe ist nicht eindeutig gesichert (siehe 4. Konstitutionsbeweise).

²³⁾ V. D. Parker und L. Ebersson, Acta Chem. Scand. **24**, 3542 (1970).

²⁴⁾ Blockschaltbild der präparativen Elektrolyse: H. Schäfer und A. Al Azrak, Chem. Ber. **105**, 2401 (1972).

Tab. 3. Ausb. an **16** in Abhängigkeit von Anodenmaterial und Stromdichte

Anodenmaterial	Stromdichte (mA/cm ²)	Ausb. (%)	
		SA	MA
P 127-Graphit	30	29	50
glasartiger Kohlenstoff	40	47	58
glasartiger Kohlenstoff	100	42	61

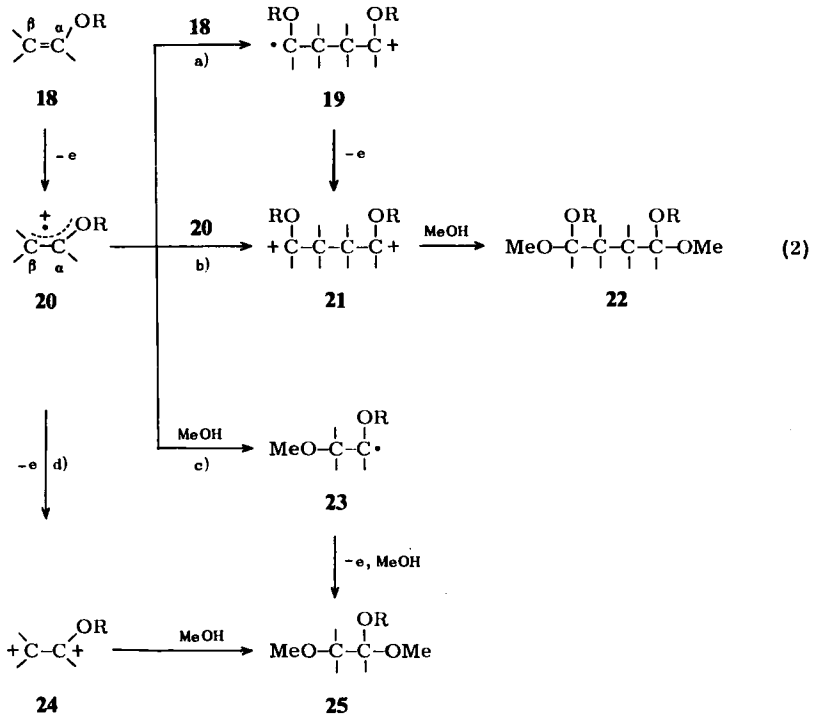
Am 1-Äthoxy-1-cyclopenten ließ sich zeigen, daß der Enoläther nicht nur zu 75 % (siehe 2.2 Allgemeine Reaktionsbedingungen), sondern nahezu quantitativ umgesetzt werden kann. Allerdings erniedrigt sich dabei die Stromausbeute an **16** von 42 % bei 50 % Umsatz auf 27 % und die Materialausbeute von 61 auf 41 %. Bei der Verwendung von Platin als Anodenmaterial gehen die Dimerenausbeuten zum Teil bis auf Null zurück, und dialkoxierte Monomere werden zum Hauptprodukt ^{2b)}.

3. Diskussion

Die voltammetrischen Befunde und die Produktstrukturen legen als Bildungsweg die Reaktion über das Radikal-Kation des Enoläthers [Gl. (2)] nahe.

Das durch Einelektron-Oxidation des Enoläthers **18** entstandene Radikalkation **20** kann sich elektrophil an **18** zum 1,4-Radikalkation **19** addieren [Weg a)], das zum Dikation **21** oxidiert wird ²⁵⁾, oder radikalisch zu **21** dimerisieren [Weg b)]. Dieser Mechanismus erklärt die experimentell gefundene elektrochemische Reaktion 1. Ordnung bezüglich Enoläther und die nullte Ordnung bezüglich Methanol sowie $n_{\alpha} = 1$. Die C_β-C_β-Verknüpfung von **18** über Weg a) bzw. Weg b) ergibt sich aus den HMO-Reaktivitätsdaten für **18** und **20** (Tab. 4).

²⁵⁾ Die Oxidationspotentiale von Hydroxymethyl-Radikalen liegen bei etwa -1.0 V gegen GKE, J. Lilie, G. Beck und A. Henlein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 458 (1970). Es ist daher zu erwarten, daß auch Alkoxymethyl-Radikale weit kathodischer als die Enoläther oxidiert werden.



Tab. 4. Elektronendichten q_r , freie Valenzen F_r und Atomlokalisierungsenergien L_r für **18**^{a)} und **20**

Atom r	q_r	F_r	Reaktivitätsdaten			
			$L_{rr}^{+\cdot}(\beta)$	$L_{rn}^{+\cdot}(\beta)^b)$	L_{re}	$L_{rr}(\beta)^c)$
18	α	0.907	0.418		2.404	2.404
	β	1.243	0.505		1.404	1.904
20	α	0.710	0.534	1.813	1.813	
	β	0.679	0.839	0.813	1.313	

a) **18** = Äthylvinyläther; Störparameter für OC_2H_5 : +1.50 β .

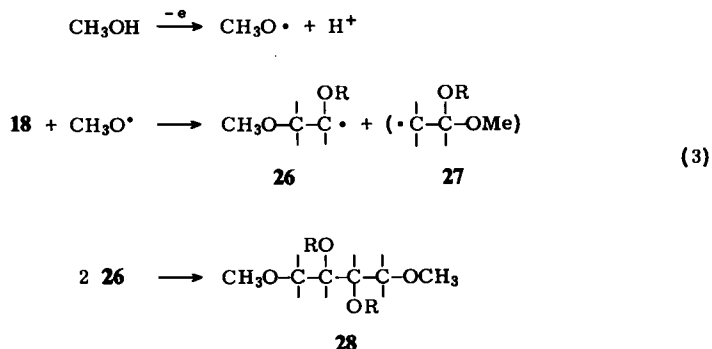
b) Atom-Lokalisierungsenergien für den Angriff eines Radikals (r) bzw. Nucleophils (n) auf das Radikalkation.

c) Atom-Lokalisierungsenergien für den Angriff eines Radikals (r) bzw. Elektrophils (e) auf das Olefin.

Auf Weg a) wird **20** mit dem elektrophileren C_β das nucleophilere C_β von **18** angreifen. Auf Weg b) kuppelt das reaktivere C_β von **20**, wobei die energetisch günstigste C–C-Bindung mit der kleinsten Atomlokalisierungsenergie ($L_{\beta r}^{+\cdot} = 0.813$) geknüpft wird. Ob Weg a) und/oder Weg b) beschriftet wird, konnte für Enoläther bisher nicht entschieden werden. Der Vergleich mit dem Verhalten anderer Olefine liefert keinen zwingenden Hinweis, da für die Dimerisierung von Arylolefinen und

Dienen²⁶⁾ Weg a) wahrscheinlich gemacht wurde, während die Kupplung von Enamino-ketonen oder -estern²⁷⁾ bzw. von aromatischen Äthern²⁸⁾ offenbar über Weg b) abläuft.

Es läßt sich ausschließen, daß Methoxy-Radikale aus dem Elektrolyten die Dimerisierung bewirken [Gl. (3)].



Hier müßte als Primäraddukt ausschließlich **26** entstehen, während die Bildung von **27** unwahrscheinlich ist²⁹⁾. Die Dimerisierung von **26** müßte die 1,2,3,4-Tetraalkoxyverbindung **28** liefern, die experimentell nicht gefunden wurde. Gleichzeitig müßte hier die elektrochemische Reaktionsordnung für Methanol eins, die für den Enoläther null betragen.

Das Nebenprodukt, das dialkoxylierte Monomere **25**, könnte aus **20** durch Methanolyse zu **23** und dessen anschließende Oxidation gebildet werden [Weg c)] oder aber — unwahrscheinlicher — durch Oxidation von **20** zum Dikation **24** und dessen Methanolyse [Weg d)].

4. Konstitutionsbeweise

Die Strukturen der gefundenen Verbindungen ergeben sich eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten im nachstehenden Kapitel und im Versuchsteil. Die 1,4-Dicarbonylverbindungen **10**, **11**, **15** und **16** weisen im NMR-Spektrum Signale für die folgenden Strukturelemente auf³⁰⁾: a) Methinprotonen α -ständig zur Carbonylfunktion, b) Methylenprotonen α -ständig zur Carbonylfunktion, und c) restliche aliphatische Protonen.

Im IR-Spektrum sind die C=O-Valenzschwingungen charakteristisch. Sie verschieben sich mit zunehmender Ringspannung nach höheren Wellenzahlen³¹⁾. Die spektroskopischen Daten sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

²⁶⁾ E. Steckhan, Dissertation, Univ. Göttingen 1971.

²⁷⁾ D. Koch und H. Schäfer, Angew. Chem. **85**, 264 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 245 (1973).

²⁸⁾ A. Ronlan, O. Hammerich und V. D. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7132 (1973).

²⁹⁾ Die Alkoxygruppe vermag ein Radikal besser zu stabilisieren als der Wasserstoff: Ch. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970), dort Tab. 7; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970).

³⁰⁾ NMR-Spektren cyclischer Ketone: H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 123, Springer, Berlin 1965.

³¹⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 113, Steinkopff, Darmstadt 1966.

Tab. 5. Charakteristische NMR- und IR-Daten der Verbindungen **10**, **11**, **15** und **16**

Strukturelement ^{a)}	10	11	15	16
HC \searrow , α zu CO	2.6–3.0 (m, 1 H)	2.8–3.1 (m, 1 H)	2.65–2.9 (m, 1 H)	2.3–2.6 (m, 3 H)
CH ₂ , α zu CO	2.1–2.5 (m, 2 H)	1.0–2.8 (m, 12 H)	2.3–2.65 (m ^{b)} , 2 H)	
aliph. H	1.3–2.1 (m, 6 H)		0.8–1.2 (m, 6 H)	1.5–2.3 (m, 4 H)
ν C=O	1705	1690	1705	1740

^{a)} NMR-Angaben in δ (ppm, CCl₄), IR (Film)-Angaben in cm⁻¹.

^{b)} Zwei q, um 2 Hz gegeneinander verschoben, indizieren ein Diastereomerenpaar.

Tab. 6. Massenspektrometrische Daten von **10**, **11**, **15** und **16**

Fragment	10	11	<i>m/e</i> (%)	15	16
M ⁺	194 (30)	250 (14)		170 (17)	166 (50)
M ⁺ /2	97 (67)	125 (16)		85 (29)	83 (89)
McLafferty	C ₆ H ₁₀ O ⁺ (100)	C ₈ H ₁₄ O ⁺ (32)		–	C ₅ H ₆ O ⁺ (100)

Beweisend für die Strukturen der genannten Verbindungen sind die Massenspektren, in denen der Molekülpeak M⁺, M⁺/2 und die Fragmente der McLafferty-Umlagerung dominieren³²⁾ (Tab. 6). **15** erleidet gegenüber der McLafferty-Umlagerung deutlich bevorzugt die α -Fragmentierung³³⁾ mit *m/e* = 141 (100%, M⁺–C₂H₅). **11** spaltet leichter Wasser ab als die Fünf- und Sechsringanaloge; es bildet sich das Furanderivat mit *m/e* = 232 (39%), das seinerseits leicht CO abspaltet³⁴⁾. Das Fragment bei *m/e* = 98 (85%, C₆H₁₀O⁺) ist auf die Spaltung des Cyclooctanon-Ringes zurückzuführen³⁵⁾.

Die Acetale **13**, **14** und **17** zeigen im IR-Spektrum intensive Banden bei 1100 cm⁻¹ für die Ätherbindungen. Im NMR-Spektrum von **14** erscheinen neben den Singulets der verschiedenen Methoxygruppen bei δ = 3.25 (3 H) und 3.35 ppm (6 H) das Methinproton der Acetalgruppe bei 4.05 (*J* = 6 Hz) als Dublett und dasjenige geminal zur Methoxygruppe als Multiplett bei 2.9–3.1. **13** zeigt Signale bei 1.7–1.9 für die Protonen in α -Stellung zur Acetalgruppierung und bei 4.2 für die Acetal-Protonen. Letztere erscheinen als zwei Dubletts (*J* = 6 Hz), um ca. 8 Hz gegeneinander verschoben, die zwei Diastereomeren von **13** zuzuordnen sind. Im Massenspektrum dominieren Fragmente, die auf bevorzugte Methanolabspaltung schließen lassen³⁶⁾. Die Strukturzuordnung für **17** ermöglichen die NMR-Signale bei δ = 4.2–4.6 ppm (m, 2 H) für die Acetalprotonen, bei 3.4–3.9 (m, 4 H) für die dem Ringsauerstoff benachbarten Protonen sowie bei 3.28 und 3.3 (je 1 s, 6 H) für die Methoxygruppen. Im Massenspektrum überwiegen Fragmente, die durch den Zerfall von **17** in seine beiden Hälften auftreten. Hauptfragment ist die um den Acetalwasserstoff verminderte Molekülhälfte, *m/e* = 114 (100%, C₆H₁₀O₂⁺).

³²⁾ G. Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse, S. 288, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

³³⁾ J. H. Bowie, Mass Spectrometry of Carbonyl Compounds, in The Chemistry of the Carbonyl Group, Vol. 2, S. 288, Ed. S. Patai, Wiley-Interscience, London 1966.

³⁴⁾ l. c.³²⁾, S. 174.

³⁵⁾ l. c.³³⁾, S. 294.

³⁶⁾ Acetale unterliegen in der Ionenquelle leicht einer thermischen Zersetzung zu Enoläther und Alkohol, siehe l. c.³²⁾, S. 111.

Bei **12** handelt es sich nach Aussage des IR-Spektrums mit intensiven Banden bei 1700 cm^{-1} für die Ketongruppe des Achtrings sowie bei 1090 cm^{-1} für die Ätherbindung um ein methoxyliertes Cyclooctanon. Im NMR-Spektrum erscheint das Singulett der Methoxygruppe bei $\delta = 3.28\text{ ppm}$ (3H) und das zum Alkoxysauerstoff benachbarte Methinproton als Multipllett bei $3.48\text{--}3.62$ (1H). Das Signal eines der Ringprotonen ist gegenüber den anderen deutlich zu tieferem Feld verschoben und erscheint als Multipllett bei $2.5\text{--}2.8$ (1H), während die restlichen Ringprotonen ein breites Multipllett bei $1.2\text{--}2.3$ (11H) zeigen. Aus diesen spektroskopischen Daten ist nicht eindeutig schlüssig, ob in **12** die Methoxygruppe 2-, 3- oder 4-ständig zur Carbonylfunktion steht. Die Lage in 5-Stellung ist auszuschließen, da sich die dann ergebende symmetrische Struktur des Moleküls mit dem gesonderten Auftreten eines Ringprotons nicht vereinbaren ließe. Auf den ersten Blick ist die Bildung des 2-Methoxy-1-cyclooctanons gemäß Weg c), Gl. (2), plausibel. Allerdings sollte ein zur Carbonylgruppe vicinales und zum Alkoxysauerstoff geminales Methinproton gemäß den *Shoolery*-Regeln³⁷⁾ ein Signal bei tieferem (ca. 1 ppm) Feld zeigen. Die beobachtete paramagnetische Verschiebung des zur Carbonylgruppe vicinalen Ringprotons ließe sich über die verminderte Abschirmung durch den Anisotropie-Effekt³⁸⁾ der Carbonylfunktion deuten, der auf Grund der fixierten Konformation³⁹⁾ des Moleküls wirksam wird. Die Bildung von 3- bzw. 4-Methoxy-1-cyclooctanon ist gemäß Weg c), Gl. (2), nur unter Einbeziehung von 1,2 (1,4)- bzw. 1,3- (1,5)-Hydridverschiebungen erklärbar⁴⁰⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die großzügige Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen und die Gewährung eines Habilitations-Stipendiums an H. Schäfer, der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* sei für Doktoranden-Stipendien an D. Koch und E. Steckhan herzlichst gedankt. Herrn Prof. Dr. G. Spiteller danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Prof. Dr. R. Zahradnik, Institut der Physikalischen Chemie der Tschechoslowakischen Wissenschaften, Prag, für die HMO-Daten.

Experimenteller Teil

5. Allgemeines

SA = Stromausbeute, MA = Materialausbeute, s. Fußnoten a), b) zu Tab. 2 und I. c.⁴⁷⁾

IR-Spektren: Beckman-Spektrophotometer IR 8; Massenspektren: Atlas-Massenspektrometer CH-4; ¹H-NMR-Spektren: Varian-Geräte A 60 und HA 100 (δ -Werte, TMS innerer Standard). Molekülmassen: in Chloroform, Mechrolab-Osmometer 301-A.

Die *gaschromatographischen Analysen* und Trennungen wurden mit den Geräten 2740–10 und 90–74/75 der Fa. Varian Aerograph ausgeführt. Folgende GC-Säulen aus V2A-Stahl wurden verwendet: AM 1: \varnothing 8 mm, Länge 5 m; 15% Apiezon M/Kieselgur (0.15–0.3 mm); AM 2: \varnothing 4 mm, Länge 1.5 m; 10% Apiezon M/Chromosorb W; AL 2: \varnothing 1/4 Zoll, Länge 6 m; 10% Apiezon L/Chromosorb P. Die Registrierung der Gaschromatogramme erfolgte mit dem Schreiber 7123 B der Fa. Hewlett Packard (mit zusätzlichem Disk-Integrator).

³⁷⁾ T. Clerc und E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, S. 51, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1970.

³⁸⁾ Es finden sich Verschiebungen bis 1 ppm, siehe I. c.³⁷⁾, S. 11.

³⁹⁾ J. B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 7036, 7047, (1967).

⁴⁰⁾ Hydridverschiebungen treten häufig am Cyclooctansystem auf: A. C. Cope, M. M. Martin und M. A. McKervey, Quart. Rev. **1966**, 119.

Zur präparativen *Dünnschichtchromatographie* (PDC) wurden Kieselgel PF₂₅₄ der Fa. Merck AG, Darmstadt, zur analytischen Dünnschichtchromatographie DC-Folien der Fa. Woelm, Eschwege, mit Kieselgel F_{254/366} verwendet.

Zur *Voltammetrie* benutzte man einen Potentiostaten 68 FR 0.5 der Fa. Wenking, kombiniert mit einem Funktionsgenerator 3310 A der Fa. Hewlett Packard zur Erzeugung eines linearen Spannungsanstiegs (im allg. ca. 20 mV/s). Die Voltammogramme wurden auf einem Speicheroszillogoskop 564 B der Fa. Tektronix dargestellt oder mit einem Schreiber A 25 der Fa. Varian aufgezeichnet. Als Elektrolysezelle verwendete man das Gefäß EA 876 der Fa. Methrom. Ein Platinblech, das durch eine G 3-Fritte vom Anolyten abgetrennt war, diente als Gegenelektrode. Als Referenzelektrode wurde die Ag/AgCl-Elektrode EA 420 der Fa. Metrohm verwendet. Als Arbeitselektroden wurden eine Glassy Carbon-Elektrode, Part Nr. 39084 (Fa. Beckman), oder eine Gold-Elektrode, Part Nr. 39087 (beide mit einer Fläche von 28.3 mm²) benutzt, gekoppelt mit einem variablen Antriebsmotor (0–100 U/s) der Fa. Beckman. Wasserfreies Natriumperchlorat (Riedel-de Haen) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Tetrabutylammonium-perchlorat (TBA · ClO₄) wurde durch Zusammengeben der gesättigten wäßrigen Lösungen von TBA-Hydrogensulfat (TBA · HSO₄) und NaClO₄ und anschließendes Ausschütteln mit Methylenchlorid gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Wasser wurde im Vakuumofen getrocknet. TBA · PF₆ wurde in ähnlicher Weise aus TBA · HSO₄ und KPF₆ dargestellt.

Zur *präparativen Elektrolyse* diente eine ca. 70 ml fassende zylindrische Zelle ohne Diaphragma. Stromquelle war ein elektronischer Potentiostat TN 250–1250 ± 10 V der Fa. Heri, München. Das Anodenpotential wurde mit einem pH-Meter der Fa. Radiometer gemessen. Alle für die präparativen Elektrolysen angegebenen Potentiale gelten für den Abgriff an der Rückseite der Anode. Der Stromverbrauch wurde mit einem geeichten Gleichstromzähler ermittelt. Als Elektrodenmaterial wurden verwendet: Graphit in den Abmessungen 5 × 30 × 70 mm der Qualitäten P 127 oder Diabon der Fa. Sigri, Elektrographit, oder glasartiger Graphit Sigradur® in den Abmessungen 3 × 25 × 75 mm derselben Firma; als leitende Verbindungen dienten ein in die Kohle gedrehter Metallstab oder eine Metallklammer. Weiterhin wurde Platin- oder Goldblech der Fa. Heraeus, Hanau, in den Abmessungen 0.05 × 30 × 70 mm, auf einen Teflonrahmen gefaßt, benutzt. Als Halterung der Elektroden und Verschluß der Elektrolysezelle diente ein Teflonstopfen, der mit fünf Bohrungen versehen war: zwei für Anode und Kathode, eine für die Salzbrücke zur Ag/AgCl-Bezugselektrode, eine für die Gasfritte zur Stickstoffspülung und eine für das Thermometer. Zur Umpolung der Elektroden wurde ein elektronischer Zeitschalter benutzt.

Alle *Lösungsmittel* wurden destillativ gereinigt, Methanol mit Magnesiumalkoholat absolviert, die eingesetzten Olefine vor jedem Ansatz frisch destilliert. Die Enoläther wurden durch Umsetzung der Ketone bzw. Aldehyde mit Orthoameisensäure-trialkylester und anschließende säurekatalysierte Alkoholabspaltung dargestellt⁴¹⁾.

Die *Analysen* führte das mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen aus.

Allgemeine Aufarbeitung der Ansätze in Methanol/NaClO₄ als Elektrolyt, im folgenden als *übliche Aufarbeitung* bezeichnet: Das Solvens wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne bei Sdp. 60°C/40 Torr vorsichtig abdestilliert, der Rückstand in 200 ml Äther aufgenommen und ätherunlösliche Stoffe abfiltriert. Die Ätherphase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und der

⁴¹⁾ Organikum, S. 222 und 277, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967; O. Bayer in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VII/1, S. 413ff., Thieme, Stuttgart 1954; H. Meerwein in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/3, S. 113ff., Thieme, Stuttgart 1965.

Äther abgedampft. Vom Rückstand destillierte man das überschüss. Olefin bei 12 Torr über eine Vigreux-Kolonne ab. Das verbleibende Rohprodukt wurde, wie im einzelnen beschrieben, weiter aufgetrennt.

6. Optimierung der Dimerisierung

6.1 *Natriumjodid ohne Base*: Eine Lösung von 60 ml (0.398 mol) α -Äthoxystyrol (**5**) und 1.4 g Natriumjodid (10 mmol) in 140 ml Methanol wurde bei einer Anodenspannung von maximal +1.2 Volt und einer Stromdichte von 40 mA/cm² bei -15°C bis zum Verbrauch von 0.208 F elektrolysiert. Bei der Destillation des Rohprodukts (60.5 g) erhielt man drei Fraktionen: Sdp. 80–83°C/12 Torr, 42 g (0.255 mol) **8**; Sdp. 57–80°C/0.3 Torr⁴²⁾, 6.7 g (0.032 mol, 30.8% Stromausbeute, 22.4% bezogen auf Olefinumsatz) **7**; Sdp. 125–145°C/0.01 Torr, 10.4 g (0.030 mol, 29% Stromausbeute, 42% bezogen auf umgesetztes Olefin) **6**.

Acetophenon-dimethylacetal (8): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.3 ppm (5H, m, C₆H₅), 3.1 (6H, s, OCH₃), 1.45 (3H, s, CH₃). — Die Hydrolyse mit 0.1 N HCl liefert Acetophenon.

ω -Methoxyacetophenon-äthylmethylacetal (7): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.22 ppm (5H, m, Phenyl), 3.48 (2H, s, CH₂OCH₃), 3.3–3.4 (2H, qq, CH₂O), 3.12 (3H, s, CH₃O), 2.99 (3H, s, CH₃O), 1.17 (3H, t, CH₃).

2,4-Dinitrophenyl-Derivat: Schmp. 188°C (aus Methanol).

C₁₅H₁₄N₄O₅ (330.3) Ber. C 54.55 H 4.58 N 16.96 Gef. C 54.42 H 4.64 N 17.04

1,1,4,4-Tetramethoxy-1,4-diphenylbutan (6): IR (Film): 1040, 1120, 1060 (COCH₃), 700, 760 cm⁻¹ (Phenyl). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.2 ppm (10H, m, Phenyl), 2.82 (12H, s, CH₃O), 1.45 (4H, s, CH₂).

Die Hydrolyse mit 0.1 N HCl liefert *1,4-Diphenyl-1,4-butandion*, Schmp. 146°C (aus Methanol). — IR (KBr): 1670 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.8 ppm (10H, m, Phenyl), 3.44 (4H, s, CH₂).

C₁₆H₁₄O₂ (238.3) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.39 H 5.94

6.2 *Natriummethanolat als Base*: 7.5 ml (55 mmol) **5** in 40 ml 0.5 M NaClO₄/Methanol wurden nach Zusatz von 1.4 g (61 mmol) Natrium bei -5°C, +1.2 V und einer Stromdichte von 30 mA/cm² an P 127-Graphit bis zum Verbrauch von 30 mF elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man destillativ 2.1 g (17 mmol) **5** (31%) zurück. Weitere fraktionierte Destillation von 3.5 g Rohprodukt erbrachte bei Sdp. 80–85°C/12 Torr 0.7 g (4.5 mmol) **8** (15% SA), bei Sdp. 60–80°C/0.3 Torr 0.5 g (2.5 mmol) **7** (16% SA) sowie bei Sdp. 120–145°C/0.01 Torr 0.9 g (2.8 mmol) **6** (19% SA).

6.3 *Natriumacetat als Base*: 7.5 ml **5** in 40 ml 0.1 M NaClO₄/Methanol wurden nach Zugabe von 4.5 g (55 mmol) Natriumacetat unter den oben genannten Bedingungen bis zum Verbrauch von 30 mF elektrolysiert. Der Elektrolyt wurde mit 40 ml gesätt. Kochsalzlösung hydrolysiert, dreimal mit 60 ml Äther ausgeschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt neben 1.5 g **5** (20%) 1.5 g (7.5 mmol) **7** (50% SA) sowie 0.7 g (2.2 mmol) **6** (14% SA). **8** ließ sich nicht nachweisen.

6.4 *Pyridin als Base*: 7.5 ml **5** wurden in 20 ml 0.5 M NaClO₄/Methanol nach Zusatz von 20 ml Pyridin (250 mmol) unter identischen Bedingungen bis zum Verbrauch von 30 mF elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung lieferte die fraktionierte Destillation neben 2.5 g (16.5 mmol) **5** (30%) und geringen Mengen von **8** und **7** 2.3 g (7 mmol) **6** (47% SA).

⁴²⁾ Da die Rohprodukte meist über eine Kurzwegbrücke ohne Kolonne destilliert wurden, ergaben sich oft weite Siedebereiche; nach den ¹H-NMR-Spektren war die Reinheit der Substanzen dennoch gewöhnlich mindestens 90%.

Die Elektrolyse von 6.5 g (50 mmol) **9** unter analogen Bedingungen führte zu einer Bedeckung der Elektroden mit hochviskosen Polymeren. Man erhielt neben pyridinhaltigen Produkten keine nennenswerten Ausbeuten an **10**.

6.5 2,6-Lutidin als Base (siehe 7.3).

7. Oxidation verschiedener Enoläther

7.1 *Äthylvinyläther*: Eine Lösung von 1.4 g NaJ in 120 ml Methanol und 80 ml Äthylvinyläther wird bei -5°C , einer Stromdichte von 40 mA/cm^2 und einer Anodenspannung von $+0.6$ bis $+0.9\text{ V}$ bis zum Verbrauch von 0.232 F elektrolysiert. Nach Abdestillieren des Solvens werden dem Rückstand 20 ml Wasser zugesetzt, es wird mit Äther extrahiert und der Extrakt wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation ergibt 12.3 g *1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan* (**3**) (Sdp. $93-95^{\circ}\text{C}/25\text{ Torr}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.3\text{ ppm}$ (2H, verbreit. t, $\text{CH}(\text{OR})_2$), 3.5 und 3.45 (4H, zwei q, CH_2O), 3.2 (6H, s, CH_3O), 1.55 (4H, m, CH_2), 1.18 (6H, t, CH_3).

3 wurde durch Hydrolyse mit 0.1 N HCl und anschließend mit Hydroxylammoniumchlorid/ K_2CO_3 in das *Succindialdoxim* (Schmp. 172°C , aus Wasser) umgewandelt. Das aus Pyrrol und Hydroxylammoniumchlorid hergestellte Vergleichspräparat⁴³⁾ (Schmp. 172°C) zeigte keine Depression des Misch-Schmp.

Bis-2,4-Dinitrophenyl-Derivat von **3**: Schmp. 279°C aus Methanol/Wasser (Lit.⁴⁴⁾ 280°C).

7.2 α -Äthoxystyrol (**5**) (siehe 6.1 und 6.4)

7.3 *1-Äthoxy-1-cyclohexen* (**9**): 25 g (200 mmol) **9** in 40 ml 0.5 M NaClO_4 /Methanol wurden nach Zugabe von 8 ml 2,6 Lutidin⁴⁵⁾ (70 mmol) bei -12°C , einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 und einer Anodenspannung von 1.2 V bis zum Verbrauch von 160 mF elektrolysiert. Vom Rohprodukt (23 g) wurden bei $50^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}$ neben 2,6-Lutidin 10.5 g (84 mmol) **9** sowie 4 g (25.5 mmol) *Cyclohexanon-äthylmethylacetal* abdestilliert. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.6\text{ ppm}$ (2H, q, OCH_2), 3.1 (3H, s, OCH_3), 1.4–1.8 (10H, m), 1.2 (3H, t, CH_3).

Der Rückstand (9 g) wurde in 70proz. wäbr. Dioxan mit *p*-Toluolsulfonsäure ($\text{pH} \approx 1$) bei 60°C unter Rühren 2 h hydrolysiert⁴⁶⁾, anschließend nach Zugabe gesätt. Kochsalzlösung dreimal mit Äther extrahiert, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation erhielt man bei Sdp. $90-94^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$ 4.2 g **10** [21.6 mmol, 27% SA, 37.6 (48) % MA]⁴⁷⁾.

[*Bicyclohexyl*]-2,2'-dion (**10**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.6-3.0\text{ ppm}$ (2H, m, HC), 2.1–2.5 (4H, m, CH_2CO), 1.3–2.1 (12H, m, CH_2). — IR (Film): 1705 cm^{-1} (C=O). — MS (70 eV): $m/e = 194$ (30%, M^+), 148 (27%), 98 (100%), 97 (64%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.24 H 9.32

⁴³⁾ R. Willstätter und W. Heubner, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 3868 (1907).

⁴⁴⁾ C. D. Hodgman, Tables for Identification of Organic Compounds, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio 1960.

⁴⁵⁾ 2,6-Lutidin der Fa. Schuchardt wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

⁴⁶⁾ H. Meerwein in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/3, S. 274; Thieme, Stuttgart 1965; in dieser Weise wurde auch in den folgenden Versuchen sauer hydrolysiert.

⁴⁷⁾ Zur Definition der Ausbeuten siehe Tab. 2, Anmerkungen a, b). Die im experimentellen Teil genannten MA beziehen sich auf die Differenz zwischen eingesetztem und zurückgewonnenem Enoläther, die Zahlen in Klammern auf die Differenz zwischen eingesetztem Enoläther und zurückgewonnenem zuzüglich methanolisiertem Enoläther.

7.4 *1-Äthoxy-1-cycloocten*: 31 g (200 mmol) 1-Äthoxy-1-cycloocten und 8 ml 2,6-Lutidin wurden unter analogen Bedingungen bis zum Verbrauch von 170 mF elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden destillativ bis Sdp. 80°C/0.3 Torr 9.5 g 1-Äthoxy-1-cycloocten (61.5 mmol) sowie 2.7 g *Cyclooctanon-äthylmethylacetal* (14.5 mmol) gewonnen. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.5 ppm (2H, q, OCH₂), 3.1 (3H, s, OCH₃), 0.8–2.0 (17H, m, CH₃, CH₂).

Das restliche Rohprodukt (16 g) wurde 1 h bei 25°C und pH 1.5 unter Rühren hydrolysiert⁴⁸. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die Destillation bei Sdp. 50–60°C/0.01 Torr und anschließende gaschromatographische Trennung (AL 2-Säule, 170°C) 1.1 g **12** [7 mmol, 8.2% SA, 5 (5.6) % MA].

2-Methoxy-1-cyclooctanon (**12**): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.48–3.62 ppm (1H, m, >CHO), 3.28 (3H, s, OCH₃), 2.5–2.8 (1H, m, CH₂), 1.2–2.3 (11H, m, CH₂). — IR (Film): 1700 (C=O), 1450 (CH₂), 1090 cm⁻¹ (C–OR).

C₉H₁₆O₂ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.00 H 10.12

Die Hauptfraktion lieferte bei Sdp. 135–145°C/0.01 Torr 9.4 g **11** [37.7 mmol, 44.4% SA, 53 (60.5) % MA].

[*Bicyclooctyl*]-2,2'-dion (**11**): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.8–3.1 ppm (2H, m, >CH), 1.0–2.8 (24H, m, CH₂). — IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 250 (13.5%, M⁺), 232 (39%), 204 (100%), 126 (32%), 98 (85%), 125 (16%), 189 (23%), 177 (39%).

C₁₆H₂₆O₂ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 76.83 H 10.36

7.5 *1-Methoxy-1-hexen*: Durch gaschromatographische Trennung (AM 1-Säule, 150°C) ließen sich das *cis*- und das *trans*-Isomere⁴⁹ (Verhältnis 5:6) gewinnen. Eine Lösung von 23 g (200 mmol) *cis*- und *trans*-1-Methoxy-1-hexen in 35 ml 0.5 M NaClO₄/Methanol und 10 ml 2,6-Lutidin wurde, wie oben beschrieben, bis zum Verbrauch von 160 mF elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung ließen sich bei Sdp. 30–40°C/12 Torr 10.2 g (90 mmol) 1-Methoxy-1-hexen destillativ zurückgewinnen (*cis*:*trans*-Verhältnis ca. 1.1); weiter erhielt man bei Sdp. 40–50°C/12 Torr 3.5 g (24 mmol) *Hexanal-dimethylacetal*: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.1 ppm (1H, t, CH(OR)₂), 3.2 (6H, s, OCH₃), 1.1–1.5 (8H, m, CH₂), 0.8–1.1 (3H, m, CH₃).

Weitere Destillation lieferte bei Sdp. 50–60°C/0.2 Torr 0.8 g **14** (65 mmol, 5.6% SA, 4.1% MA), das gaschromatographisch (AL 2-Säule, 140°C) rein isoliert wurde.

1,1,2-Trimethoxyhexan (**14**): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.05 ppm (1H, d, *J* = 6 Hz, CH(OR)₂), 3.35 (6H, s, OCH₃), 3.25 (3H, s, OCH₃), 2.9–3.1 (1H, m, >CHOR), 1.2–1.5 (6H, m, CH₂), 0.8–1.0 (3H, m, CH₃). — IR (Film): 1100 cm⁻¹ (C–OR).

C₉H₂₀O₃ (176.3) Ber. C 61.33 H 11.44 Gef. C 61.48 H 11.36

Durch Hochvakuumdestillation erhielt man bei Sdp. 76–78°C/0.01 Torr 7.3 g **13** [25.2 mmol, 31.5% SA, 46 (58.5) % MA].

2,3-Dibutyl-1,1,4,4-tetramethoxybutan (**13**): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.2 ppm (1H, zwei d, *J* = 6 Hz, CH(OR)₂), 3.2 (6H, s, OCH₃), 1.7–1.9 (1H, m, >CH), 1.1–1.5 (6H, m, CH₂), 0.8–1.0 (3H, m, CH₃). — IR (Film): 1050–1120 cm⁻¹ (C–OR). — MS (70 eV): *m/e* = 259 (13%), 227 (63%), 195 (25%), 127 (100%).

C₁₆H₃₄O₄ (290.4) Ber. C 66.17 H 11.79 Gef. C 66.30 H 11.61

⁴⁸ Es bildet sich leicht unter Wasserabspaltung das entsprechende Furanderivat von **11**.

⁴⁹ *trans*-Enoläther siedend niedriger als ihre *cis*-Isomeren: F. Arndt, B. Eistert und L. Loewe, Ber. Deut. Chem. Ges. **71**, 1631 (1938).

7.6 3-Äthoxy-2-penten: 23 g (200 mmol) davon wurden unter den üblichen Bedingungen bis zum Verbrauch von 145 mF elektrolysiert. Destillativ erhielt man nach der Aufarbeitung bei Sdp. 35–45°C/12 Torr 9 g (79 mmol) 3-Äthoxy-2-penten zurück sowie 4 g (29.5 mmol) 3-Pentanon-äthylmethylacetal: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.6$ ppm (2H, q, OCH_2), 3.05 (3H, s, OCH_3), 1.1–1.8 (10H, m, CH_2 , CH_3), 0.8–1.2 (3H, t, CH_3).

Das restliche Rohprodukt (9.5 g) lieferte nach saurer Hydrolyse bei Sdp. 80–85°C/0.01 Torr 3.9 g **15** [23 mmol, 31.6% SA, 32.6 (50)% MA].

4,5-Dimethyl-3,6-octandion (**15**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.65$ –2.9 ppm (2H, m, >CH), 2.2 bis 2.65 (4H, zwei q, um 2 Hz gegeneinander verschoben, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 0.8–1.2 (12H, m, CH_3). – IR (Film): 1705 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – MS (70 eV): $m/e = 170$ (17%, M^+), 141 (100%), 85 (29%), 57 (38%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.76 H 10.75

7.7 1-Äthoxy-1-cyclopenten

a) An P 127-Graphit: 22.5 g (200 mmol) 1-Äthoxy-1-cyclopenten wurden unter analogen Bedingungen bei 1.1 V Anodenspannung und einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 bis zum Verbrauch von 160 mF elektrolysiert. Nach der Aufarbeitung wurden bei Sdp. 35–45°C/12 Torr 8.5 g (76 mmol) 1-Äthoxy-1-cyclopenten sowie 6 g (41.5 mmol) Cyclopentanon-äthylmethylacetal erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.75$ ppm (2H, q, OCH_2), 3.15 (3H, s, OCH_3), 1.5–1.8 (8H, m, CH_2), 1.3 (3H, t, CH_3).

Saure Hydrolyse des restlichen Rohproduktes (9.8 g) und Destillation bei Sdp. 80–85°C/0.01 Torr lieferten 3.8 g **16** [23 mmol, 28.8% SA, 35.8 (49.5)% MA]. Das Diastereoreomeren-gemisch wurde durch Hochvakuum-Sublimation gereinigt und fiel als festes Produkt mit Schmp. 28–29°C an.

[Bicyclopentyl]-2,2'-dion (**16**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.5$ –2.6 ppm (CH_2 , m, und >CH). – IR (Film): 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1400 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 166$ (50%, M^+), 110 (24%), 84 (100%), 83 (89%), 82 (26%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.24 H 8.51

b) An glasartigem Kohlenstoff: Die Elektrolyse von 200 mmol 1-Äthoxy-1-cyclopenten unter identischen Bedingungen bei 40 mA/cm^2 und einer Anodenspannung von 1.5 V ergab nach Verbrauch von 134 mF destillativ 8.1 g (72 mmol) 1-Äthoxy-1-cyclopenten zurück sowie 3 g (20 mmol) Cyclopentanon-äthylmethylacetal. Saure Hydrolyse des Restes (11.2 g) lieferte 5.2 g **16** [31.4 mmol, 47% SA, 45.5 (58)% MA].

Während die P 127-Graphitanode stark korrodiert wurde und ihre schwammig aufgetriebene Oberfläche nach jeder Elektrolyse stark saure Reaktion zeigte, blieb die glasartige Graphitanode völlig inert, und ihre Oberfläche war nach der Elektrolyse (wie auch der Elektrolyt in beiden Fällen) basisch.

Elektrolyse bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 bis zum Verbrauch von 130 mF lieferte neben 10.5 g (94 mmol) 1-Äthoxy-1-cyclopenten 2.5 g (17 mmol) Bis(äthylmethylacetal) von **16** und nach saurer Hydrolyse 4.5 g **16** [27.1 mmol, 41.5% SA, 51 (61)% MA].

Elektrolyse von 200 mmol 1-Äthoxy-1-cyclopenten bei 70–100 mA/cm^2 bis zum Verbrauch von 286 mF führte zum fast vollständigen Verbrauch des Cyclopentens. Man erhielt ca. 1 g (9 mmol) 1-Äthoxy-1-cyclopenten zurück sowie 2.7 g (18 mmol) Bis(äthylmethylacetal) von **16** (nach GC-Eichung, AM 2-Säule 70/130°C, innerer Standard Dodecan), während sich gaschromatographisch eine Reihe höhersiedender Substanzen nachweisen ließ (AM 2-Säule, 200°C). Hydrolyse des Rohproduktes (16.3 g) erbrachte 6.5 g **16** (39 mmol, 27.2% SA, 40.8% MA).

7.8 *3,4-Dihydro-2H-pyran*: 36 g (430 mmol) davon wurden in 50 ml 0,5 M NaClO₄/Methanol nach Zusatz von 10 ml 2,6-Lutidin unter analogen Bedingungen an P 127-Graphit mit einer Stromdichte von 40 mA/cm² bis zum Verbrauch von 252 mF elektrolysiert. Destillation nach der üblichen Aufarbeitung ergab 9.5 g (113 mmol) des Pyrans zurück sowie bei Sdp. 60°C/12 Torr 8.5 g (73 mmol) methoxyliertes Pyran, das auf Grund identischer Retentionszeiten mit einer authentischen Verbindung (dargestellt durch säurekatalysierte Anlagerung von Methanol an 3,4-Dihydro-2H-pyran gaschromatographisch als *2-Methoxytetrahydropyran* identifiziert und isoliert wurde (AM 1-Säule). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.4 ppm (1H, t, CH(O—)₂), 3.4–3.9 (2H, m, CH₂O), 3.3 (3H, s, OCH₃), 1.3–1.8 (6H, m, CH₂).

Die Hochvakuumdestillation des verbleibenden Rohproduktes (9 g) lieferte bei Sdp. 90 bis 95°C/0.01 Torr 7.9 g **17** [34.4 mmol, 27.2% SA, 21.6 (28) % MA].

2,2'-Dimethoxy-3,3'-bitetrahydropyranyl (17): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.2–4.6 ppm (2H, m, CH(O—)₂), 3.4–3.9 (4H, m, CH₂O), 3.3 (3H, s, OCH₃), 3.28 (3H, s, OCH₃), 1.3–2.0 (10H, m, CH₂). — IR (Film): 1030–1080, 1120 cm⁻¹ (C—OR). — MS (70 eV): *m/e* = 199 (2%), 167 (15%), 115 (10%), 114 (100%).

C₁₂H₂₂O₄ (230.3) Ber. C 62.58 H 9.63 Gef. C 62.44 H 9.52

[170/74]