

## Anodische Oxidation von konjugierten Dienen<sup>1)</sup>

Herbert Baltes, Eberhard Steckhan und Hans J. Schäfer<sup>\*)</sup>\*

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 1. Juli 1977

1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Cyclohexadien, 2,4-Hexadien, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1-Acetoxy-1,3-butadien und  $\beta$ -Jonylidenethan werden in einer ungeteilten Zelle an Graphit-, Platin- und Glaskohlenstoffanoden in Methanol/ $\text{NaClO}_4$  zu substituierten Dimethoxyoctadienen oxidativ dimerisiert bzw. zu Dimethoxybutenen dimethoxyliert. Die Dimerisierung wird durch Graphit-, Kohletuchanoden und endständig unsubstituierte Diene begünstigt. Die Diene werden irreversibel bei Peakpotentialen zwischen  $E_p = +1.04$  bis  $2.0$  V (gegen Ag/AgCl) oxidiert; die  $E_p$ -Werte korrelieren linear mit den Ionisierungspotentialen. Für 2,4-Hexadien beträgt der  $n$ -Wert: 1.9–2.1 und die elektrochemische Reaktionsordnung  $\nu = 0.98$ . Die Dimeren bilden sich vermutlich über Radikalkationen, die sich elektrophil an das Dien zu einem 1,4-Radikalkation addieren, das oxidiert und anschließend methanolysiert wird.

### Anodic Oxidation of Conjugated Dienes<sup>1)</sup>

1,3-Butadiene, isoprene, 1,3-cyclohexadiene, 2,4-hexadiene, 1,3-pentadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1-acetoxy-1,3-butadiene, and  $\beta$ -ionylideneethane are oxidatively dimerized or dimethoxylated in an undivided cell at graphite-, platinum-, or glassy carbon anodes in methanol/ $\text{NaClO}_4$  to form substituted dimethoxyoctadienes or dimethoxybutenes. The dimerization is favored by graphite-, carbon cloth-anodes, and dienes being unsubstituted at the terminal positions. The dienes are irreversibly oxidized at peak potentials between  $E_p = +1.04$  to  $+2.0$  V (vs. Ag/AgCl); the peak potentials correlate linearly with the ionization potentials. For 2,4-hexadiene the  $n$ -value is 1.9 to 2.1, the electrochemical reaction order  $\nu = 0.98$ . The dimers are probably formed *via* radical cations that add as electrophiles to the diene with the formation of a 1,4-radical cation which, after oxidation, undergoes solvolysis or deprotonation.

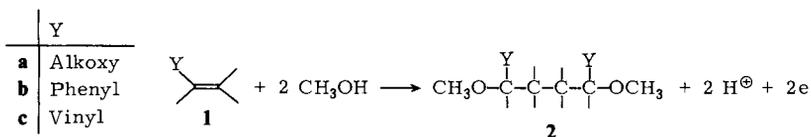
Olefine **1** mit  $+M$ -Substituenten werden an der Anode substituierend oder dehydrierend dimerisiert. Aus Enolethern (**1a**) werden hierbei einstufig Acetale von 1,4-Dicarbonylverbindungen (**2a**)<sup>2)</sup>, aus Arylolefinen (**1b**) 1,4-Diphenylbutanderivate (**2b**)<sup>3)</sup> zugänglich. Hier wird das anodische Verhalten von konjugierten Dienen (**1c**) untersucht.

<sup>\*)</sup> Korrespondenz bitte an diesen Autor richten: Prof. Dr. H. J. Schäfer, Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orléans-Ring 23, D-4400 Münster.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilungen: H. Schäfer und E. Steckhan, *Angew. Chem.* **81**, 532 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 518 (1969); *Chem.-Ing.-Tech.* **44**, 186 (1972), Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 21. Mitteil.; 20. Mitteil.: H. Baltes, L. Stork und H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **89**, 425 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 413 (1977).

<sup>2)</sup> D. Koch, H. Schäfer und E. Steckhan, *Chem. Ber.* **107**, 3640 (1974).

<sup>3)</sup> R. Engels, H. J. Schäfer und E. Steckhan, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 204.



## 1. Voltammetrische Untersuchungen

### 1.1. $E_p$ -Werte

Die Peakpotentiale ( $E_p$ ) der Diene wurden an einer stationären Graphit(P 127)<sup>4)</sup> oder an einer Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode<sup>5)</sup> in 0,5 M methanolischer  $\text{NaClO}_4$ -Lösung oder in Acetonitril (0,4 M  $\text{NaClO}_4$ ) bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1. Peakpotentiale ( $E_p$ ) für verschiedene konjugierte Diene 3–17

Dien <sup>a)</sup>	$E_p$ [V] an Elektrode	
	Glas-C <sup>b)</sup>	P 127 <sup>c)</sup>
1,3-Butadien (3) <sup>d)</sup>	2.0	1.8
Isopren (4) <sup>e)</sup>	1.90	1.74
Isopren (4)	1.75	
Cyclopentadien (5)	1.50	1.42
1,3-Cyclohexadien (6)	1.36	1.2
1,3-Cyclooctadien (7)	1.55, 1.70	1.42
Norbornadien (8)	1.62	1.46
Cycloheptatrien (9)	1.32, 1.66	1.2, 1.38
2,4-Hexadien (10)	1.28	
1,3-Pentadien (11)	1.48	
2,3-Dimethyl-1,3-butadien (12)	1.66	
2-Methyl-2,4-hexadien (13)	1.12	
2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (14)	1.09	
1,4-Diphenyl-1,3-butadien (15)	1.04	
1-Acetoxy-1,3-butadien (16)	1.44	
$\beta$ -Jonylidenethan (17)	1.12, 1.48	1.12, 1.36

<sup>a)</sup> In Methanol (0,5 M  $\text{NaClO}_4$ ).

<sup>b)</sup> An Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode; Durchfahrsgeschwindigkeit: 1,2 V/min. Die Elektrode wurde vor jeder Messung abgerieben, die Lösung mit  $\text{N}_2$  gespült; Referenzelektrode: Ag/AgCl (gesätt. KCl).

<sup>c)</sup> Wie <sup>b)</sup>, jedoch an Graphit(P 127)-Scheibenelektrode<sup>4)</sup>.

<sup>d)</sup> Bei  $-15^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0,4 M  $\text{NaClO}_4$ ).

<sup>e)</sup> Bei  $+20^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0,4 M  $\text{NaClO}_4$ ).

### 1.2. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt und $n$ -Wert im Grenzstrombereich für 2,4-Hexadien (10)

Die Grenzstromdichten erfüllen im Drehzahlbereich bis 40 U/s der Scheibenelektrode und für 10-Konzentrationen bis  $10^{-2}$  M die Levich-Gleichung<sup>6)</sup>, d.h.  $i_G/N^{1/2} = \text{const.}$  (Abb. 1);

<sup>4)</sup> Graphittypenbezeichnung der Fa. Sigri, Meitingen.

<sup>5)</sup> O. Vöhler, P. L. Reiser, R. Martina und D. Overhoff, *Angew. Chem.* **82**, 401 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 414 (1970).

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> S. Piekarski und R. N. Adams, in *Voltammetry with Stationary and Rotated Electrodes in Techniques of Organic Chemistry (A. Weissberger)*, Bd. 1, Teil II A, S. 566, Wiley-Interscience, New York 1971. – <sup>6b)</sup> R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, S. 92f, Dekker, New York 1969. – <sup>6c)</sup> Z. Galus und R. N. Adams, *J. Phys. Chem.* **67**, 866 (1963).

demnach ist die Elektronenübertragung unter diesen Bedingungen diffusionskontrolliert. Im Grenzstrombereich wurden  $n = 1,9 - 2,1$  Elektronen von **10** auf die Anode übertragen;  $n$  ergab sich durch Vergleich des Grenzstroms von **10** mit dem von Ferrocen unter den gleichen Bedingungen<sup>7)</sup>.

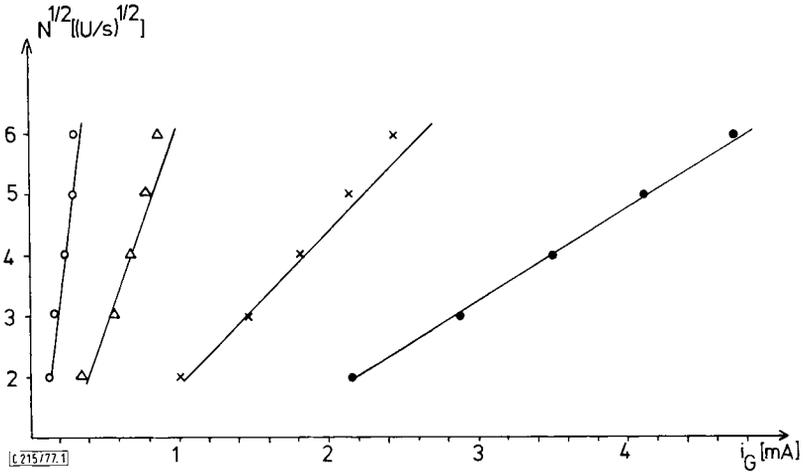


Abb. 1.  $N^{1/2}$  aufgetragen gegen  $i_G$  für  $10^{-3}$  M (○),  $2 \cdot 10^{-3}$  M (△),  $5 \cdot 10^{-3}$  M (×) und  $10^{-2}$  M (●) **10** in 0,5 M methanolischer  $NaClO_4$ -Lösung (Glaskohlenstoff-RSE)

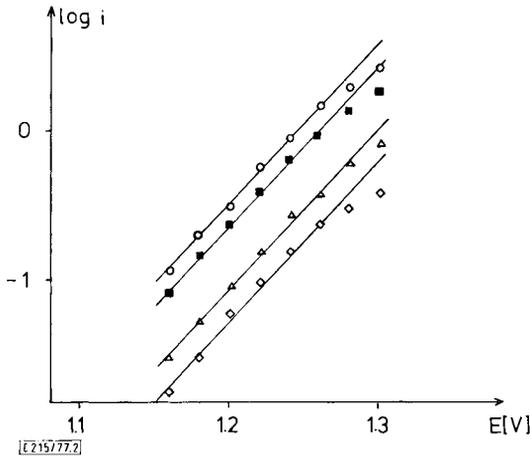


Abb. 2. Tafelgeraden für  $10^{-3}$  M (□),  $2 \cdot 10^{-3}$  M (△),  $5 \cdot 10^{-3}$  M (■) und  $10^{-2}$  M (○) **10** in 0,5 M methanolischer  $NaClO_4$ -Lösung (Glaskohlenstoff-RSE:  $N = 9$  U/s, Durchfahrgeschwindigkeit: 100 mV/s)

<sup>7)</sup> J. A. Page und G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. **74**, 6149 (1952).

### 1.3. Durchtrittsfaktor und elektrochemische Reaktionsordnung für 2,4-Hexadien (10)

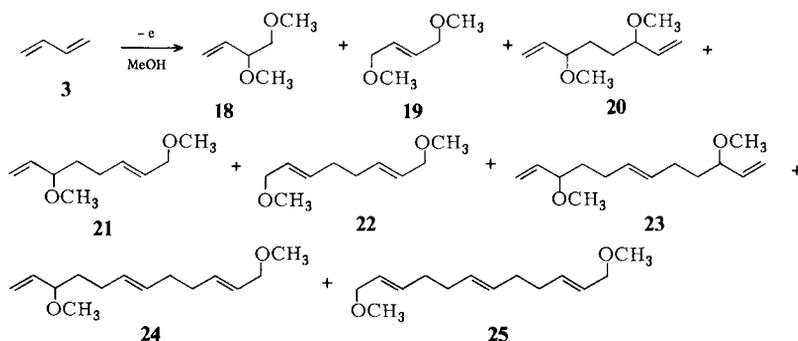
Im Bereich reiner Durchtrittshemmung ergibt die halblogarithmische Auftragung der Strom/ Spannungswertepaare für **10** eine Gerade<sup>8)</sup> (Tafelgerade, Abb. 2), deren Steigung  $n_\alpha(1-\alpha) = 0.6$  ergibt; unter Annahme von  $n_\alpha = 1$ <sup>9)</sup> ist  $\alpha = 0.4$ .

Die elektrochemische Reaktionsordnung<sup>10)</sup>  $\nu$  (**10**) ergibt sich aus Abb. 2 als partieller Differentialquotient [Gl. (1)].

$$\nu(\mathbf{10}) = \left( \frac{\delta \log i}{\delta \log c(\mathbf{10})} \right)_{E, c_{\text{MeOH}}} = 0.98 \quad (1)$$

## 2. Präparative anodische Oxidation verschiedener konjugierter Diene

Die Elektrolyse von 1,3-Butadien (**3**) in 0.5 M methanolischer NaClO<sub>4</sub>-Lösung liefert **18–25**. Alle disubstituierten Doppelbindungen sind *E*-konfiguriert.



Tab. 2. Produktverteilung bei der anodischen Oxidation von Butadien (**3**) in Abhängigkeit von den Elektrolysebedingungen

Anodenmaterial	Art <sup>a)</sup> der Elektrolyse	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	Stromausbeuten (%)					
			<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	Σ Dimere	Σ Monomere	Σ Trimere <sup>c)</sup>
Graphit P 127	p	35 <sup>b)</sup>	14	14	14	42		13
Graphit P 127	p	20 <sup>b)</sup>	11	13	16	40		4
Graphit P 127	g	25 <sup>b)</sup>	7	6	7	20	4	9
Graphit P 127	g	2.5 <sup>b)</sup>	8	8	8	24		14
Platin	g	25	3	3	3	9	24	
Gold	p	15	4	4	4	12		
Gold	g	25	2	2	2	6	19	
Kohletuch	p	— <sup>d)</sup>	16	16	17	49		10
Kohletuch	g	— <sup>d)</sup>	8	7	8	23		4
Glaskohlenstoff	g	25	2	2	2	6	17	

<sup>a)</sup> p = potentiostatisch, g = galvanostatisch.

<sup>b)</sup> Dieser Wert berücksichtigt nicht die Porosität des Graphits.

<sup>c)</sup> Das **23** : **24** : **25**-Verhältnis betrug etwa 1 : 1 : 1.

<sup>d)</sup> Die Anodenoberfläche ist unbekannt.

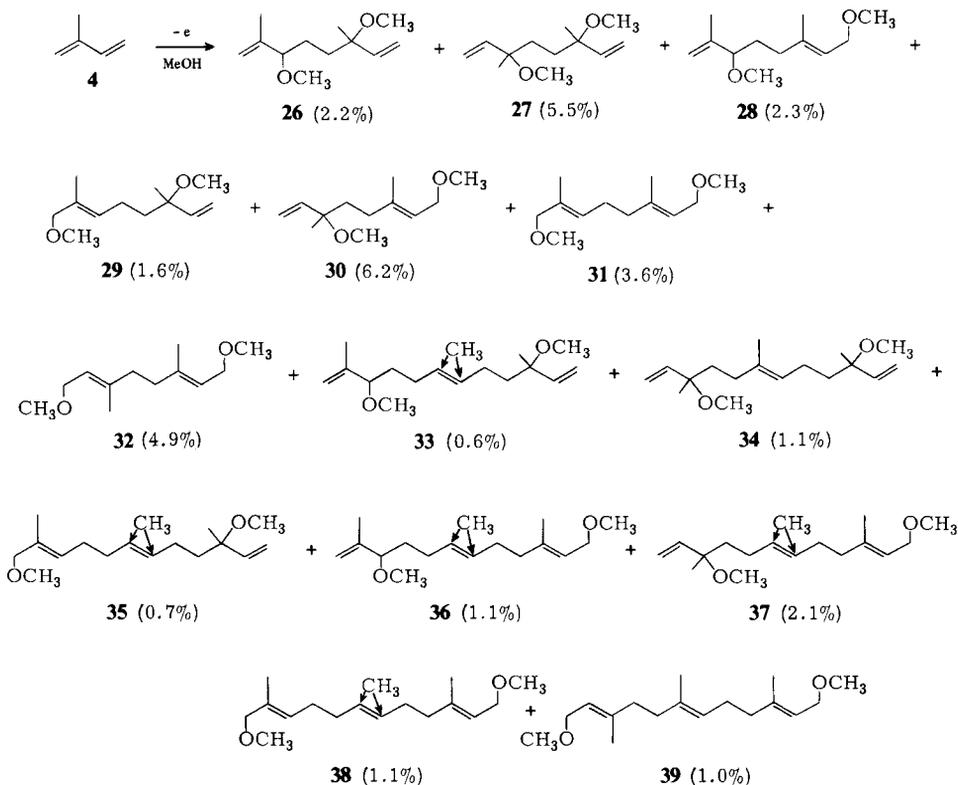
<sup>8)</sup> K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, 1. Aufl., S. 110, Springer, Berlin 1961.

<sup>9)</sup>  $n_\alpha$  = Zahl der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragenen Elektronen; für  $n_\alpha = 1$  siehe J. O. M. Bockris und A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Bd. 2, S. 1082, Plenum Press, New York 1970.

Tab. 2 zeigt die Produktausbeuten in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial, der Stromdichte, galvanostatisch und potentiostatisch kontrollierter Elektrolyse.

Es fällt auf, daß in den galvanostatisch kontrollierten Elektrolysen die Ausbeuten niedriger sind und der Monomerenanteil höher ist.

Isopren (**4**) wurde bei  $-25^{\circ}\text{C}$  in Methanol (Leitsalze:  $0.56\text{ M NaClO}_4$  und  $0.06\text{ M NaOCH}_3$ ) an Graphitelektroden bei  $+2.1\text{ V}$  und einer Stromdichte von  $25\text{ mA/cm}^2$  elektrolysiert. Durch Fraktionierung und gaschromatographische Trennung wurden in 26proz. Ausbeute die Dimethoxydimethyloctadiene **26–32** und in 7.7proz. Ausbeute sieben isomere Dimethoxytrimethyl-dodecatriene **33–39** (s. exp. Teil) erhalten. Der Destillationsrückstand, 29% des Rohproduktes, wurde Telomeren und Polymeren zugeordnet, da sein IR-Spektrum dem der Dimeren und Trimeren ähnelte.



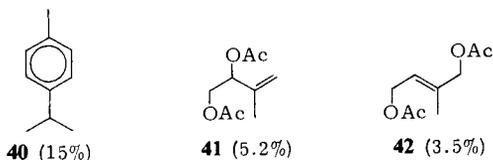
Wird Isopren in Eisessig ( $0.5\text{ M TBA} \cdot \text{ClO}_4$ ) bei  $+2.4\text{ V}$  oxidiert, so gewinnt man ein stark aromatisch riechendes Reaktionsgemisch, von dem sich nur 46% abdestillieren lassen. Das Destillat ließ sich gaschromatographisch in 10 Verbindungen auftrennen, von denen **40–42** identifiziert werden konnten.

<sup>10)</sup> Analog zur chemischen Kinetik gilt:

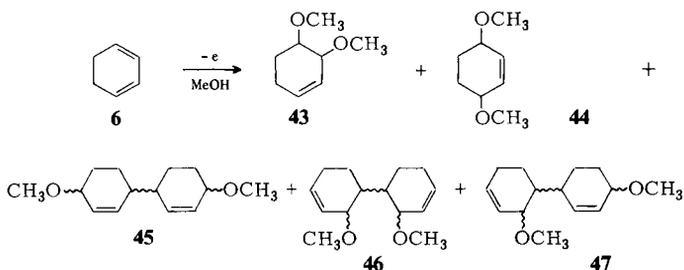
$$|i| = k[A_i]^{v_i} \text{ und } \log |i| = \log k + v_i \cdot \log [A_i],$$

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

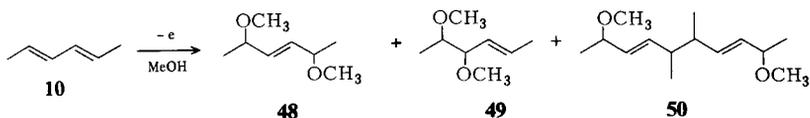
Bei der Elektrolyse in Methylenchlorid/Eisessig (5:1, v/v; TBA · PF<sub>6</sub>) lassen sich nur 15% des Rohproduktes als komplexes Gemisch abdestillieren. Die Verminderung der Nucleophilie des Elektrolyten fördert hier die Oligomerisierung.



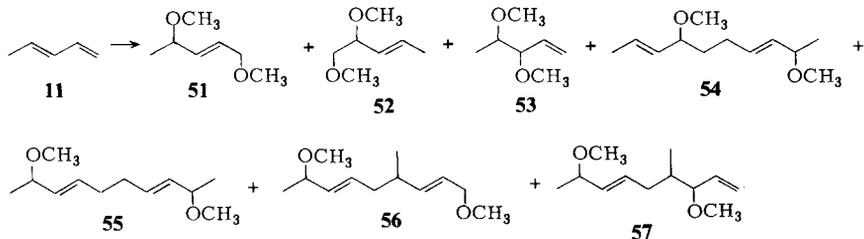
1,3-Cyclohexadien (**6**) lieferte in Methanol (0.6 M NaClO<sub>4</sub>, 0.05 M NaOCH<sub>3</sub>) bei -20°C und +1.4 V 13% **43**, 26% **44**<sup>11)</sup> sowie in 15% Ausbeute vier isomere Dimethoxybicyclohexenyl-Verbindungen der möglichen Konstitutionen **45**–**47**.



Aus 2,4-Hexadien (**10**) entstanden 47% **48**, 7% **49** und 6% **50**.



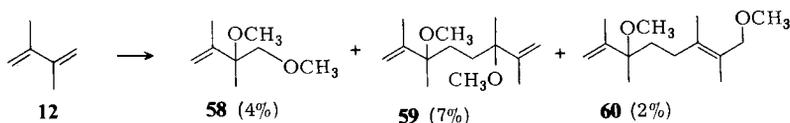
Ikeda<sup>11b)</sup> gewann bei der Oxidation von 1,3-Pentadien (**11**) an Kohlelektroden 42.5% 1,4-Dimethoxy-2-penten (**51**), 11% 4,5-Dimethoxy-2-penten (**52**) und 14.7% 3,4-Dimethoxy-1-penten (**53**). Hier konnten an Graphit P 127 (Stromdichte: 5–15 mA/cm<sup>2</sup>) neben 21% **51**, 3% **52** und 5% **53** vier Dimere in insgesamt 29% Stromausbeute isoliert werden: 12% **54**, 9% **55**, 5% **56** und 3% **57**. Alle disubstituierten Doppelbindungen sind *E*-konfiguriert.



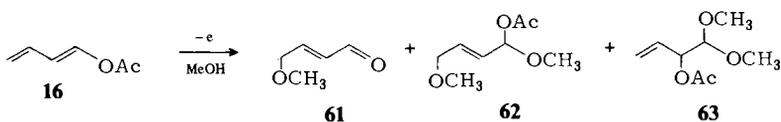
<sup>11)</sup> Siehe auch: <sup>11a)</sup> A. J. Baggaley und R. Brettell, J. Chem. Soc. C **1968**, 2055. — <sup>11b)</sup> A. Ikeda, Dissertation, Kyoto University 1974; T. Shono und A. Ikeda, Chem. Lett. **1976**, 311.

Eine höhere Stromdichte verschob die Ausbeuten zugunsten der dimethoxylierten Monomeren (s. exp. Teil).

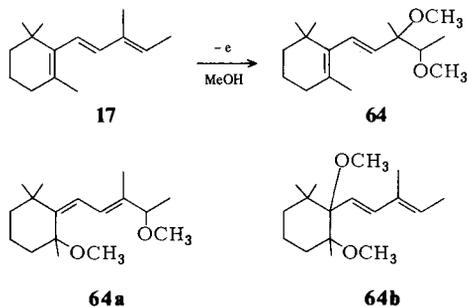
Die Elektrolyse von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**12**) ergab bei +1.8 V ein sehr umfangreiches Produktgemisch, von dem lediglich **58–60** aufgeklärt werden konnten. Die Variation der Stromdichte veränderte das Produktspektrum nur unwesentlich.



Die anodische Oxidation von 1-Acetoxy-1,3-butadien (**16**) führte zu 13% **61**, 11% **62** und 8% **63**. Die Elektrolyse bei niedrigerer Stromdichte erbrachte ein nur geringfügig geändertes Produktverhältnis; Dimere ließen sich in keinem Falle nachweisen.



$\beta$ -Jonylidenethan (**17**) ergab bei der Elektrolyse in Methanol/Benzol (0.14 M NaOCH<sub>3</sub>, 0.25 M NaClO<sub>4</sub>) bei -10°C 73% **64**.



**64** zeigt im UV-Spektrum die langwelligste Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 242$  nm, wodurch es als konjugiertes Dien ausgewiesen ist<sup>12)</sup>. Das isomere **64a** läßt sich ausschließen, da im IR-Spektrum die hierfür zu erwartende intensive Bande bei  $730\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ ) fehlt. Eine Unterscheidung zwischen **64** und **64b** ermöglicht das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgrund der Intensitäten und chemischen Verschiebungen der Signale für die Methyl-Gruppen an gesättigten und ungesättigten C-Atomen. Da das Produkt Signale für CH<sub>3</sub>-Gruppen an gesättigten Kohlenstoffatomen bei  $\delta = 1.25$  (s), 1.15 (m) und 1.0 (s) zeigte, und ein Signal für nur eine Methyl-Gruppe an einer Doppelbindung bei 1.67 (s) auftrat, ist **64b** auszuschließen, da bei dieser Verbindung zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen an ungesättigte C-Atome gebunden sind.

<sup>12)</sup> O. Grummit und Z. Mandel, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1054 (1956).

### 3. Diskussion

Charakteristisch ist die spezifisch endständige C–C-Verknüpfung der monomeren Diene zu unverzweigten Dimeren. Die Produkte können somit nicht über Methoxy-Radikale, aus der anodischen Oxidation von Methanol, entstanden sein. Hier hätte man wie bei der anodischen Addition anionisierter 1,3-Dicarbonylverbindungen an Butadien<sup>13)</sup> additive Dimere mit Vinylseitenketten finden müssen. Auch die elektrochemische Reaktionsordnung  $\nu(10) = 0.98$  spricht gegen diesen Verlauf. Nimmt man dagegen die Oxidation des Diens zu einem Radikalkation an, so lassen sich die Werte der Oxidationspotentiale und die Produkte zwanglos erklären.

Die Peakpotentiale  $E_p$  der Diene verschieben sich mit zunehmender Alkylierung kathodisch und lassen sich mit den Ionisierungspotentialen korrelieren (Abb. 3).

Demnach wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital des Diens auf die Anode übertragen. Eine endständige Methyl-Gruppe senkt  $E_p$  stärker [ $11: \Delta E_p$  (bezogen auf **3**) = 0.52 V] als eine mittelständige (**4**:  $\Delta E_p = 0.25$  V).

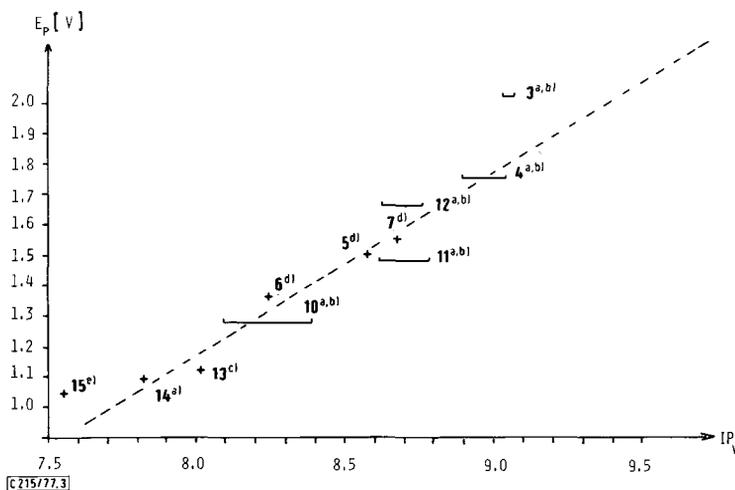


Abb. 3. Korrelation von Peakpotentialen  $E_p$  und Ionisierungspotentialen IP verschiedener Diene. (a) M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973). – (b) R. Sustmann und R. Schubert, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2739. – (c) Wir danken Herrn Dr. P. Bruckmann und Herrn Dipl.-Chem. H. Friege für Messung und Auswertung des Spektrums. – (d) P. Bischof und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1677 (1970). – (e) B. S. Hudson, J. N. A. Ridyard und J. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1126 (1976).

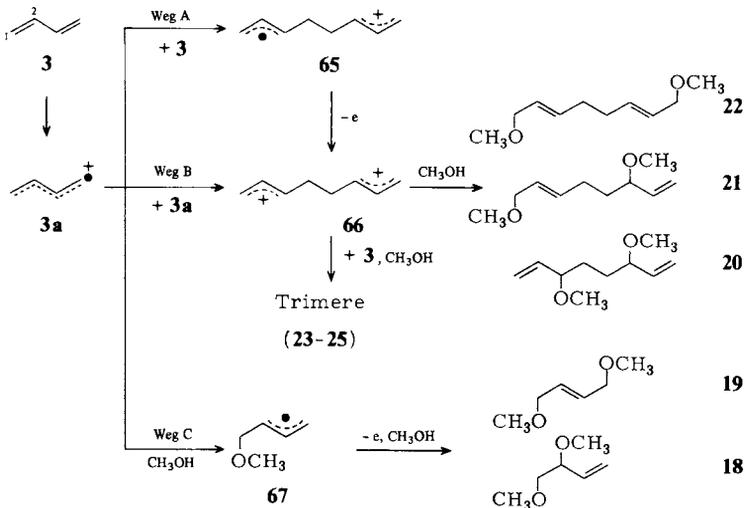
Das durch 1e-Oxidation aus **3** gebildete Radikalkation **3a** kann sich elektrophil an **3** zum 1,4-Radikalkation **65** addieren (Weg A, Schema 1), das zum Dikation oxidiert wird, oder radikalisch zu **66** dimerisieren (Weg B, Schema 1).

Aus dem Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0.4$  folgt, daß sowohl für Weg A als auch für B die Oxidation zum Radikalkation geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist<sup>14)</sup>. Die C–C-Verknüpfung über Weg A bzw. B erfolgt endständig, weil dort die positive Ladungsdichte und freie Valenz am größten, die Atomlokalisierungsenergie am kleinsten ist.

<sup>13)</sup> H. Schäfer und A. AlAzrak, *Chem. Ber.* **105**, 2398 (1972).

<sup>14)</sup> Lit. <sup>3)</sup>, S. 214.

Schema 1



Die endständige Verknüpfung über Weg A bzw. B ergibt sich aus den Reaktivitätsdaten von 3 und 3a.

Auf Weg A wird das elektrophilere C-1 von 3a das C-1 von 3 angreifen; auf Weg B kuppelt das reaktivere C-1 von 3a. Weg A erscheint aufgrund der Konstitutionen der Isopren-Dimeren, in Analogie zur anodischen Kupplung von Arylolefinen<sup>3)</sup> und der Erhöhung der Dimerenausbeute mit steigender Butadienkonzentration<sup>15)</sup> wahrscheinlicher.

Tab. 3. Elektronendichten  $q_r$ , freie Valenzen  $F_r$  und Atomlokalisierungsenergien  $L_r$  von 4<sup>a)</sup> und 4a

Atom $r$	$q_r$	$F_r$	Atomlokalisierungsenergien			
			$L_{rr}^{+\cdot}(\beta)^b)$	$L_{rn}^{+\cdot}(\beta)^b)$	$L_{re}(\beta)^c)$	$L_{rr}(\beta)^c)$
4	1	1.197	0.538		1.396	1.638
	4	0.970	0.517		1.650	1.650
4a	1	0.719	0.801	0.849	1.091	
	4	0.687	0.676	1.103	1.103	

<sup>a)</sup> Störparameter für CH<sub>3</sub>: -0.5.

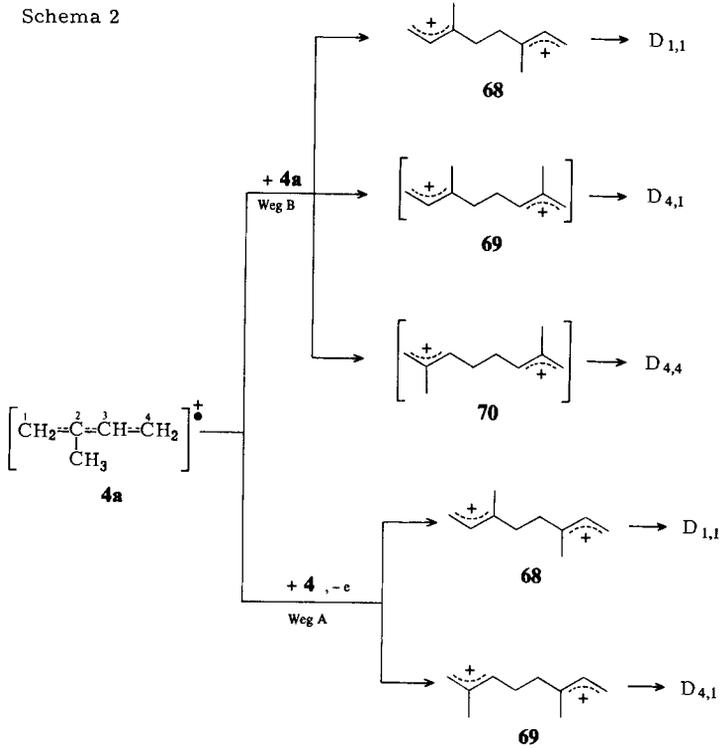
<sup>b)</sup> Atomlokalisierungsenergien für den Angriff eines Radikals (r) bzw. Nucleophils (n) auf das Radikalkation.

<sup>c)</sup> Atomlokalisierungsenergie für den Angriff eines Radikals (r) bzw. Elektrophils (e) auf das Olefin.

Wegen der ähnlichen Elektronendichten  $q_r$  und Atomlokalisierungsenergien  $L_{rn}^{+\cdot}$  (Tab. 3) sollte 4a nach Weg A ähnlich günstig an C-1 und C-4 als Elektrophil reagieren. Isopren sollte dabei bevorzugt an C-1 angegriffen werden (höchste  $q_r$ , kleinste  $L_{re}$ ); d.h. hier wären über die Dikationen 68 und 69 Dimere mit C-1-C-1- ( $D_{1,1}$ ) und C-4-C-1-Verknüpfung ( $D_{4,1}$ ) zu erwarten (Schema 2). Über Weg B sollte 4a bevorzugt an C-1 (höchste  $F_r$ , niedrigste  $L_{rr}^{+\cdot}$ ), ungünstiger an C-4 hauptsächlich zu 68 kuppeln.

<sup>15)</sup> M. Katz, O. Saygin und H. Wendt, *Electrochim. Acta* **19**, 193 (1974).

Schema 2



Bei der Isoprendimerisierung wurden ausschließlich methanolisiertes **68** (D<sub>1,1</sub>) und **69** (D<sub>4,1</sub>) im Verhältnis 1.7 zu 1 gefunden. Bei der radikalischen Kombination zweier Radikale ähnlicher Polarität sind die Produktverhältnisse der Gl. (2) zu erwarten. Demnach hätten ca. 5% C-4–C-4-verknüpfte Dimere (D<sub>4,4</sub>) entstehen müssen. Verbindungen dieser Struktur konnten gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden (Nachweisgrenze ≤ 2%).

$$\frac{D_{4,1}}{(D_{4,4} \cdot D_{1,1})^{1/2}} = 2^{16)} \quad (2)$$

Da das Produktverhältnis **20** : **21** : **22** = 1 : 1 : 1 beträgt, solvolysiert **66** gleich schnell an C-1 (C-8) und C-3 (C-6); d. h. es treten relativ freie Allyl-Kationen auf<sup>17)</sup>.

Die C–C-Verknüpfung über Weg A oder B (Schema 1) muß vor der Methanolyse eintreten. Würde **3a** vor der C–C-Verknüpfung solvolysieren, so müßte die Methoxy-Gruppe vorwiegend an C-1 eintreten und die entstehenden Allyl-Radikale hauptsächlich an C-4, daneben aber auch an C-2 kuppeln; d. h. neben **19** müßte ein verzweigtes Isomeres als Nebenprodukt entstehen. Aus **12** bilden sich bevorzugt Produkte mit endständiger Doppelbindung. Dies dürfte nicht die Reaktivität der Allyl-Kationen widerspiegeln, sondern durch Folgeoxidationen der isomeren Allylether bedingt sein. Diese tetraalkyl-substituierten Ethylene sind leicht oxidabel ( $E_{1/2} <$

<sup>16)</sup> W. A. Pryor, Free Radicals, S. 14, Mc Graw Hill Book Company, New York 1966.

<sup>17)</sup> 1- bzw. 3-Butenylchloride ethanolisieren unter S<sub>N</sub>1-Bedingungen (Ag<sup>+</sup> katalysiert) zu einem 1:1-Gemisch der entsprechenden Ether; ohne Ag<sup>+</sup>-Katalyse überwiegt zu 85% das thermodynamisch günstigere 1-Ethoxy-2-buten: R. H. DeWolfe und W. G. Young, Chem. Rev. **56**, 753 (1956), dort S. 794, 798.

+1.2 V) und werden bei +1.8 V zu Folgeprodukten oxidiert. Dafür sprechen die geringen Ausbeuten und das umfangreiche Produktspektrum.

Die dimethoxylierten Monomeren **18**, **19** dürften durch Methanolyse von **3a** zu **67** und dessen anschließende Oxidation gebildet werden (Weg C, Schema 1). Methyl-Gruppen erschweren sterisch die Dimerisierung zugunsten der Methanolyse, und zwar endständige stärker (Monomere/Dimere für **10**: 96/4, **11**: 50/50) als solche in 2-Stellung (**12**: 30/70). **11** kuppelt zu 72% am unsubstituierten C-1 und nur zu 28% am methyl-substituierten C-4. Bemerkenswert ist die regiospezifische Addition von Methanol an die sterisch weniger abgeschirmte, endständige Doppelbindung in **17**.

Das Verhältnis Monomere/Dimere wird, wie auch *Wendt* und Mitarbb.<sup>15)</sup> zeigten, beträchtlich vom Anodenmaterial beeinflusst (s. Tab. 2). Anoden mit glatter Oberfläche wie Platin, Gold und glasartiger Kohlenstoff fördern die Bildung von Monomeren, während porösere Materialien: Graphit P 127 oder Kohletuch die Dimeren begünstigen. Qualitativ läßt sich der Befund über die geringeren realen Stromdichten an den porösen Oberflächen deuten. Dadurch verarmt der Reaktionsort vor der Anode weniger an Dien als an den glatten Anodenoberflächen mit der höheren realen Stromdichte, und die Dimerisierung des Radikalkations (Weg A, Schema 1) vermag besser mit der Methanolyse (Weg C) zu konkurrieren.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* sei für die großzügige Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Habilitandenstipendiums an H. J. Schäfer und der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für das Doktorandenstipendium an E. Steckhan herzlichst gedankt. Herrn Prof. Dr. G. Spiteller und Herrn Dr. H. Luftmann danken wir für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren, Herrn Prof. Dr. R. Zahradnik, Institut für Physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Wissenschaften, Prag, für die HMO-Daten.

## Experimenteller Teil

### Allgemeines

IR-Spektren: Beckman-Spektrophotometer IR 8, Perkin-Elmer-Spektrophotometer 421 und 177. — Massenspektren: Atlas-Massenspektrometer CH 4, SM 1 und Varian GC/MS-System MAT 111. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian-Geräte A 60 und HA 100 ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard).

Die *gaschromatographischen Analysen* und Trennungen wurden mit den Geräten Wilkens-Aerograph A-90-P2, Perkin-Elmer F 6, Varian 90 P und 2740 durchgeführt. Folgende GC-Säulen wurden verwendet: Säule A: V2A-Stahl  $\varnothing$   $\frac{1}{8}$  Zoll, Länge 6 m, 10% SE 30/Chromosorb W, 60/80 mesh (analytisch); Säule B: Glas  $\varnothing$   $\frac{1}{8}$  Zoll, Länge 4 m, 5% SE 30/Chromosorb W, 60/80 mesh (analytisch); Säule C: Glas  $\varnothing$   $\frac{1}{8}$  Zoll, Länge 2 m, 5% Ethylenglycolsuccinat/Chromosorb W (analytisch); Säule D: Glas  $\varnothing$   $\frac{1}{4}$  Zoll, Länge 4 m, 25% SE 30/Chromosorb P (präparativ); Säule E: Glas  $\varnothing$   $\frac{1}{4}$  Zoll, 15% Ethylenglycolsuccinat/Chromosorb P (präparativ); Säule F: Kupfer  $\varnothing$  4 mm, Länge 1.5 m, 15% Apiezon-M/Kieselgur 0.15–0.3 mm (analytisch); Säule G: wie F doch  $\varnothing$  8 mm, Länge 5 m (präparativ).

Über die zur *Voltmetrie* und *präparativen Elektrolyse* verwendeten Geräte, Zellen und Reagentien, siehe Lit.<sup>2)</sup>, dort S. 3652. Die Elektrolysezellen waren ummantelte, zylindrische Glasgefäße mit einem Fassungsvermögen zwischen 50 und 200 ml ohne Diaphragma. Die für die präparativen Elektrolysen angegebenen Potentiale gelten für den Abgriff auf der Vorderseite

der Anode. Folgende Anodenmaterialien wurden verwendet: Graphit P 127 (5 × 30 × 70 mm) und glasartiger Kohlenstoff Sigradur® (3 × 25 × 75 mm) Sigri, Meitingen; Kohletuch Union Carbide; Platin- und Goldblech auf Teflonrahmen gehalten (0.05 × 30 × 70 mm) Heraeus.

Alle Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt, Methanol mit Magnesiumalkoholat entwässert. Die eingesetzten Diene wurden vor jedem Ansatz frisch destilliert.

Die Analysen führte das mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Göttingen aus. Molmassebestimmung: Osmometer 301-A, Mechrolab, Inc.

*Allgemeine Aufarbeitung* der Ansätze in Methanol/NaClO<sub>4</sub> als Elektrolyt, im folgenden als übliche Aufarbeitung bezeichnet: Das Solvens wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen bis Sdp. 60°C/40 Torr vorsichtig abdestilliert, der Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen und etherunlösliche Stoffe abfiltriert. Die Etherphase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether verdampft. Vom Rückstand destilliert man das überschüssige Olefin über eine Vigreux-Kolonnen ab. Das zurückgebliebene Rohprodukt wurde, wie im einzelnen beschrieben, weiter aufgetrennt.

Alle Ausbeuten beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf den Stromverbrauch.

## Oxidation verschiedener Diene

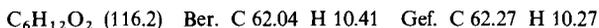
### 1,3-Butadien (3)

Eine Lösung von 8.0 g NaClO<sub>4</sub> und 60 g 3 (über LiAlH<sub>4</sub> in die Zelle destilliert) in 120 ml Methanol wurde bei -16°C, einer Anodenspannung von +1.7 V und einer Stromdichte von 35 mA/cm<sup>2</sup> bis zum Verbrauch von 0.38 F an Graphit P 127 elektrolysiert. 43 g 3 wurden zurückgewonnen; die Destillation des Rohproduktes (28 g) ergab Fraktion 1: Sdp. 85–100°C/14 Torr, 14 g, und Fraktion 2: Sdp. 95–105°C/0.01 Torr, 7 g. Aus Fraktion 1 wurden gaschromatographisch (Säule D, 180°C) 20–22, aus Fraktion 2 (Säule D, 240°C) 23–25 abgetrennt.

An Platin entstanden unter sonst gleichen Bedingungen 7.7 g Rohprodukt, das sich destillativ in Fraktion 1: Sdp. 30–50°C/15 Torr, 2.6 g 18, 19 (gaschromatographisch, Säule D, 120°C), und Fraktion 2: Sdp. 40–80°C/0.01 Torr, 2.7 g 20–22 (Säule D, 180°C), auftrennen ließ. Die Ausbeuten (s. Tab. 2) wurden mit Eichgemischen der abgetrennten Verbindungen aus den Elektrolyselösungen bestimmt (Säule A, 90–240°C, 4°C/min).

*3,4-Dimethoxy-1-buten (18)*: IR (Film): 930, 995 (CH=CH<sub>2</sub>); 1100 cm<sup>-1</sup> (C–OCH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.5–5.9 (1H, m, CH=C), 4.9–5.3 (2H, m, CH<sub>2</sub>=C), 3.6–3.8 (1H, m, –CH–O), 3.30 (2H, m, CH<sub>2</sub>–O), 3.18 und 3.11 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 101 (<1%), 84 (5), 71 (100), 45 (40).

Die Elementaranalyse wurde von einem 18,19-Gemisch angefertigt.



*trans-1,4-Dimethoxy-2-buten (19)*: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.64 (2H, enges m, CH=CH), 3.8 (4H, enges m, CH<sub>2</sub>–O), 3.21 (6H, s, OCH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 116 (M<sup>+</sup>, 2%), 101 (2), 85 (10), 84 (14), 71 (100).

*3,6-Dimethoxy-1,7-octadien (20)*: IR (Film): 910, 985 (CH=CH<sub>2</sub>), 1090 cm<sup>-1</sup> (C–OCH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.0–6.0 (6H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 3.4 (2H, m, –CH–O), 3.2 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.55 (4H, CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 138 (2%), 106 (5), 71 (100).



*trans-3,8-Dimethoxy-1,6-octadien (21)*: IR (Film): 960 (*trans*-CH=CH), 910, 985 (CH=CH<sub>2</sub>), 1095 cm<sup>-1</sup> (C–OCH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.0–6.0 (5H, m, CH=CH<sub>2</sub>, CH=CH), 3.85

(2H, d, CH<sub>2</sub>-O), 3.4 (1H, dt, - $\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{O}$ ), 3.2 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>), 2.1 (2H, m, CH<sub>2</sub>-C=), 1.55 (2H, m, CH<sub>2</sub>). - MS (70 eV): *m/e* = 138 (5%), 123 (5), 85 (50), 84 (80), 71 (50), 55 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.3) Ber. C 70.53 H 10.65

Gef. C 70.69 H 10.67 Molmasse 174 (osmometr.)

*trans,trans-1,8-Dimethoxy-2,6-octadien (22)*: IR (Film): 960 (*trans*-CH=CH), 1110 cm<sup>-1</sup> (C-OCH<sub>3</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.55 (4H, enges m, CH=CH), 3.8 (4H, d, CH<sub>2</sub>-O), 3.2 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.15 (4H, CH<sub>2</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.3) Ber. C 70.53 H 10.65

Gef. C 70.81 H 10.63 Molmasse 172 (osmometr.)

**22** nimmt bei der Hydrierung 2 Moläquiv. Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt zeigt gaschromatographisch die gleiche Retentionszeit wie 1,8-Dimethoxyoctan.

*trans-3,10-Dimethoxy-1,6,11-dodecatrien (23)*: IR (Film): 930, 960, 990 (CH=CH<sub>2</sub>, *trans*-CH=CH), 1110 cm<sup>-1</sup> (C-OCH<sub>3</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.9-5.8 (8H, m, CH=CH<sub>2</sub>, CH=CH), 3.2-3.6 (2H, m, - $\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{O}$ ), 3.18 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.9-2.2 (4H, m, CH<sub>2</sub>-C=), 1.3 bis 1.7 (4H, m, CH<sub>2</sub>). - MS (70 eV): *m/e* = 192, 177, 163, 161 (<1%), 106 (15), 71 (100), 41 (50).

*trans,trans-3,12-Dimethoxy-1,6,10-dodecatrien (24)*: IR (Film): 930, 990 (CH=CH<sub>2</sub>), 960 (*trans*-CH=CH), 1105 cm<sup>-1</sup> (C-OCH<sub>3</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.0-5.8 (7H, m, CH=CH<sub>2</sub>, CH=CH), 3.8 (2H, d, CH<sub>2</sub>-O), 3.4 (1H, dt, - $\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{O}$ ), 3.2 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>), 2.1 (6H, s, CH<sub>2</sub>-C=), 1.5 (2H, m, CH<sub>2</sub>). - MS (70 eV): *m/e* = 193 (1%), 192 (1), 168 (1), 115 (90), 85 (70), 71 (55), 55 (90), 45 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (224.3) Ber. C 74.97 H 10.78

Gef. C 75.05 H 10.69 Molmasse 227 (osmometr.)

*all-trans-1,12-Dimethoxy-2,6,10-dodecatrien (25)*: IR (Film): 960 (*trans*-CH=CH), 1110 cm<sup>-1</sup> (C-OCH<sub>3</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.5 (6H, enges m, CH=CH), 3.8 (4H, d, CH<sub>2</sub>-O), 3.2 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.2 (8H, enges m, CH<sub>2</sub>-C=). - MS (70 eV): *m/e* = 192 (1%), 160 (4), 71 (100).

Das Hydrierungsprodukt ist gaschromatographisch identisch mit 1,12-Dimethoxydodecan.

#### Isopren (4)

a) *In Methanol*: Eine Lösung von 80 ml **4**, 10.0 g NaClO<sub>4</sub> und 0.2 g (9 mmol) Natrium in 140 ml Methanol wurde bei -25°C, einer maximalen Anodenspannung von +2.1 V und einer Stromdichte von 20-25 mA/cm<sup>2</sup> bis zum Verbrauch von 0.17 F elektrolysiert. Die Destillation des Rohproduktes (10.5 g) ergab zwei Fraktionen.

Fraktion 1: Sdp. 55-75°C/0.2 Torr, 4.4 g (26%) **26-32**. Die Produkte trennte man gaschromatographisch (Säule G, 155°C) ab. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Säule F): 2.2% 3,6-Dimethoxy-2,6-dimethyl-1,7-octadien (**26**), 5.5% 3,6-Dimethoxy-3,6-dimethyl-1,7-octadien (**27**), 2.3% 3,8-Dimethoxy-2,6-dimethyl-1,6-octadien (**28**), 1.6% 3,8-Dimethoxy-3,7-dimethyl-1,6-octadien (**29**), 6.2% 3,8-Dimethoxy-3,6-dimethyl-1,6-octadien (**30**), 3.6% 1,8-Dimethoxy-2,6-dimethyl-2,6-octadien (**31**) und 4.9% 1,8-Dimethoxy-3,6-dimethyl-2,6-octadien (**32**). Die analytischen Daten sind in Tab. 4 und 5 aufgeführt.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18

**26**: Gef. C 72.13 H 11.26

**27**: Gef. C 72.75 H 11.27

**28**: Gef. C 72.71 H 11.16

**30**: Gef. C 72.65 H 11.01

**31**: Gef. C 72.50 H 11.14

**32**: Gef. C 72.45 H 10.95

Tab. 4. IR-Spektroskopische Daten von 26–32 (v, Film, cm<sup>-1</sup>)

Verb.	C=C	C–OCH <sub>3</sub>	RCH=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CHR
26	1650	1100, 1080	1000, 915	900	–
27	1650	1080	1000, 915	–	–
28	1670, 1650	1100	–	900	950
29	1670, 1650	1100, 1080	1000, 915	–	950
30	1670, 1650	1100, 1080	1000, 915	–	950
31	1670	1120, 1090	–	–	950, 920
32	1670	1120, 1090	–	–	950, 920

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Daten von 26–32 (δ-Werte, CCl<sub>4</sub>, 60 MHz)

Verb.	RCH=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CHR	RO–CH <sub>2</sub> –C=	RO–CH–C=	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> (allyl.)	CH <sub>3</sub> –C=	CH <sub>3</sub> –C–	CH <sub>2</sub>
26	5.8–4.9 (3H, m)	4.8 (2H, s)	–	–	3.3 (1H, m)	3.1 u. 3.03 (6H, 2s)	–	1.57 (3H, s)	1.03 (3H, s)	1.4 (4H, m)
27	5.8–4.9 (6H, m)	–	–	–	–	3.02 (6H, s)	–	–	1.02 (6H, s)	1.42 (4H, s)
28	–	4.82 (2H, s)	5.2 (1H, m)	3.8 (2H, d)	3.35 (1H, m)	3.18 u. 3.1 (6H, 2s)	2.0 (2H, m)	1.6 (6H, s)	–	1.5 (2H, m)
29	5.84–4.9 (3H, m)	–	5.3 (1H, m)	3.64 (2H, s)	–	3.12 u. 3.06 (6H, 2s)	2.0 (2H, m)	1.56 (3H, s)	1.16 (3H, s)	1.5 (2H, m)
30	5.84–4.9 (3H, m)	–	5.24 (1H, m)	3.8 (2H, d)	–	3.17 u. 3.05 (6H, 2s)	1.9 (2H, m)	1.6 (3H, s)	1.16 (3H, s)	1.5 (2H, m)
31	–	–	5.24 (2H, m)	3.8 u. 3.66 (4H, d u. s)	–	3.18 u. 3.13 (6H, 2s)	2.06 (4H, m)	1.6 u. 1.56 (6H, 2s)	–	–
32	–	–	5.23 (2H, m)	3.78 (4H, d)	–	3.16 (6H, s)	2.1 (4H, s)	1.6 (6H, s)	–	–

Tab. 6. IR-Spektroskopische Daten von 33–39 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , Film)

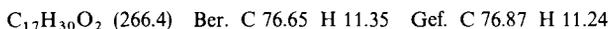
Verb.	C=C	C-OCH <sub>3</sub>	RCH=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CHR
33	1650, 1670	1100	1000, 915	900	—
34	1650, 1670	1100	1000, 915	—	—
35	1650, 1670	1100	1000, 915	—	950
36	1650, 1670	1100	—	900	950
37	1650, 1670	1110, 1090	1000, 915	—	950
38	1630, 1670	1110, 1090	—	—	920, 950
39	1670	1110, 1090	—	—	920, 950

Tab. 7. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Daten von 33–39 ( $\delta$ -Werte, CCl<sub>4</sub>, 60 MHz)

Verb.	RCH=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CHR	RO-CH <sub>2</sub> -C=	RO-CH-C=	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> (allyl.)	CH <sub>3</sub> -C=	CH <sub>3</sub> -C-	CH <sub>2</sub>
33	5.8–4.9 (3H, m)	4.8 (2H, s)	ca. 5.2 (1H, m)	—	3.3 (1H, m)	3.08 u. 3.03 (6H, 2s)	1.9 (4H, m)	1.56 u. 1.54 (6H, 2s)	1.13 (3H, s)	1.4 (4H, m)
34	5.8–4.8 (6H, m)	—	5.3 (1H, m)	—	—	3.02 (6H, s)	2.0 (4H, m)	1.53 (3H, s)	1.12 (6H, s)	1.5 (4H, m)
35	5.8–4.9 (3H, m)	—	5.2 (2H, m)	3.65 (2H, s)	—	3.16 u. 3.04 (6H, 2s)	2.0 (6H, m)	1.56 (6H, s)	1.14 (3H, s)	1.5 (2H, m)
36	—	4.8 (2H, s)	5.2 (2H, m)	3.8 (2H, d)	3.3 (1H, m)	3.13 u. 3.10 (6H, 2s)	2.0 (6H, m)	1.56 (9H, s)	—	1.5 (2H, m)
37	5.8–4.9 (3H, m)	—	5.2 (2H, m)	3.8 (2H, d)	—	3.17 u. 3.04 (6H, 2s)	2.04 u. 2.0 (6H, s u. m)	1.6 u. 1.56 (6H, 2s)	1.14 (3H, s)	1.5 (2H, m)
38	—	—	5.2 (3H, m)	3.8 u. 3.64 (4H, d u. s)	—	3.18 (6H, s)	2.04 (8H, m)	1.6 u. 1.56 (9H, 2s)	—	—
39	—	—	5.2 (3H, m)	3.8 (4H, d)	—	3.18 (6H, s)	2.04 (8H, s)	1.6 (9H, s)	—	—

Fraktion 2: Sdp. 100–120°C/0.01 Torr, 1.7 g (7.7%) **33–39**. Die Produkte trennte man gaschromatographisch (Säule G, 210°C) ab. Die gaschromatographische Ausbeutebestimmung (Säule F) ergab: 0.6% 3,10-Dimethoxy-2,6(oder 7),10-trimethyl-1,6,11-dodecatrien (**33**), 1.1% 3,10-Dimethoxy-3,6,10-trimethyl-1,6,11-dodecatrien (**34**), 0.7% 3,12-Dimethoxy-3,6(oder 7),11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien (**35**), 1.1% 3,12-Dimethoxy-2,6(oder 7),10-trimethyl-1,6,10-dodecatrien (**36**), 2.1% 3,12-Dimethoxy-3,6(oder 7),10-trimethyl-1,6,10-dodecatrien (**37**), 1.1% 1,12-Dimethoxy-2,6(oder 7),10-trimethyl-2,6,10-dodecatrien (**38**) und 1.0% 1,12-Dimethoxy-3,6,10-trimethyl-2,6,10-dodecatrien (**39**). Die analytischen Daten von **33–39** sind in Tab. 6 und 7 zusammengefaßt.

Für die Elementaranalyse wurde ein Gemisch aller sieben Isomeren **33–39** benutzt.



Es verblieb ein Destillationsrückstand von 29% des Rohprodukts: IR (Film): 1650, 1670 (C=C), 1100 (C–OCH<sub>3</sub>), 1000, 950, 915 cm<sup>-1</sup> (vinyl. CH).

Weitere Ansätze in Methanol s. Tab. 8.

Tab. 8. Weitere Oxidationsansätze von Isopren in Methanol

Ansatz-Nr.	Elektrodenmaterial (Oberfläche in cm <sup>2</sup> )	Methanol (in ml)	Isopren (in ml)	NaClO <sub>4</sub> (in g)	Na (in g)
II	Graphit P 127 (20)	36	52	2.5	0.05
III	Graphit P 127 (20)	55	5 <sup>a)</sup>	2.5	0.05
IV	Kohlegewebe (200)	40	30	4.0	0.10

Ansatz-Nr.	Anodenpotential	Stromdichte	Stromverbrauch	% Ausb. <sup>b)</sup> <b>26–32</b>	% Ausb. <sup>b)</sup> <b>33–39</b>
II	1.6–2.2 V	5 mA/cm <sup>2</sup>	0.056 F	29	7.4
III	1.8 V	50 mA/cm <sup>2</sup>	0.06 F	30	–
IV	1.6 V	1.5 mA/cm <sup>2</sup>	0.078 F	23	6.2

<sup>a)</sup> Weitere 5 ml wurden im Verlauf der Elektrolyse zugegropft.

<sup>b)</sup> Die Produktverhältnisse entsprachen etwa denen von Ansatz I.

b) *In Eisessig*: Eine Lösung von 25 ml **4** und 6.82 g (0.2 mol) Tetrabutylammonium-perchlorat in 42 ml Eisessig wurde bei einer Temp. des Elektrolyten von +20 bis +28°C (Kühltemp. –30°C), einer Anodenspannung von maximal +2.4 V und einer Stromdichte von 20–25 mA/cm<sup>2</sup> bis zum Verbrauch von 0.068 F elektrolysiert. Bei der Aufarbeitung wusch man die etherische Phase bis zur Neutralität mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Die Destillation des Rohprodukts (8.5 g) ergab zwei Fraktionen.

Fraktion 1: Sdp. 55–105°C/12 Torr, 1.0 g **40** und **41**. Die Produkte trennte man gaschromatographisch (G-Säule, 115°C) ab. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch zu 15% **40** und 5.2% **41** bestimmt.

*p*-Cymol (**40**): IR (Film): 3100, 3060, 3030, 820 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.98 (4H, s), 2.8 (2H, m), 2.27 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.16 (3H, s). – Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmt mit dem der authent. Substanz überein<sup>18)</sup>.

3,4-Diacetoxy-2-methyl-1-buten (**41**): IR (Film): 1740 (C=O), 1650 (C=C), 1230 (C–OAc), 900 cm<sup>-1</sup> (R<sub>2</sub>C=CH). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.95 (2H, d), 2.02 und 1.98 (6H, 2s), 1.78 (3H, s). Protonen an gesättigten C-Atomen bilden ABX-Spektrum mit X-Teil bei δ = 5.27 (1H, 4 Linien)

<sup>18)</sup> Varian NMR Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto 1962, Spektrum Nr. 268.

und AB-Teil bei  $\delta = 4.1$  (2H, 8 Linien) ( $J_{ab} = 12$  Hz,  $J_{ax} = 3.15$  Hz,  $J_{bx} = 6.85$  Hz). Die Elementaranalyse war unbefriedigend, da **41** bei der Isolierung Eisessig abspaltete.

Fraktion 2: Sdp.  $50-125^\circ\text{C}/0.2$  Torr, 2.5 g **42**, sowie 1-Acetoxy-3,7-dimethyl-2,6-octadien und mindestens sechs weitere Verbindungen. Gaschromatographisch (G-Säule,  $183^\circ\text{C}$ ) wurden 3.5% **42** und 0.1 g 1-Acetoxy-3,7-dimethyl-2,6-octadien abgetrennt.

*1,4-Diacetoxy-2-methyl-2-buten (42)*: IR (Film): 1740 (C=O), 1230 (C-OAc),  $950\text{ cm}^{-1}$  ( $R_2C=CH$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.55$  (1H, m,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 4.6 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 4.4 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 2.0 und 1.97 (6H, 2s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1.72 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). Das Spektrum war deckungsgleich mit dem von authent. **42**.

*Darstellung von 42*<sup>19)</sup>: 1 mol Isopren und 1 mol Brom werden in Chloroform bei  $-25^\circ\text{C}$  zu 122 g (0.54 mol) 1,4-Dibrom-2-methyl-2-buten umgesetzt. Das Dibromid wird zusammen mit 122 g Kaliumacetat in 85 ml Eisessig auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, anschließend wird auf Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Man erhält bei Sdp.  $110-132^\circ\text{C}/14$  Torr 74 g (44%) **42**.

*1-Acetoxy-3,7-dimethyl-2,6-octadien*: IR (Film): 1740 (C=O), 1650 (C=C), 1230 (C-OAc),  $950\text{ cm}^{-1}$  ( $R_2C=CHR$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.2$  (1H, m), 4.9 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 4.6 (1H, m), 2.0 (4H, m,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ), 1.98 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1.7 und 1.55 (6H, 2s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (196.3) Ber. C 73.42 H 10.27 Gef. C 73.12 H 10.15

Es verblieb ein Destillationsrückstand von 54% des Rohproduktes: IR (Film): 1740 (C=O), 1650 (C=C), 1230 (C-OAc),  $880\text{ cm}^{-1}$  (vinyl. CH).

c) *In Methylenchlorid/Eisessig*: Eine Lösung von 20 ml (0.19 mol) **4** und 5.0 g (13 mmol) Tetra-butylammonium-hexafluorophosphat in 30 ml Methylenchlorid und 6.0 g (0.1 mol) Eisessig wurde bei  $+8^\circ\text{C}$  (Kühltemp.  $-25^\circ\text{C}$ ), einem Anodenpotential von +1.4 V und einer Stromdichte von  $25\text{ mA/cm}^2$  bis zum Verbrauch von 0.05 F elektrolysiert. Bei der Aufarbeitung schüttelte man die etherische Phase bis zur Neutralität mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Die Destillation des Rohprodukts (12 g) ergab bei Sdp.  $50-160^\circ\text{C}/0.2$  Torr 1.8 g (15% des Rohprodukts): IR (Film): 1740 (C=O), 1650 (C=C), 1230 (C-OAc),  $900\text{ cm}^{-1}$  (vinyl. CH). Es verblieb ein Destillationsrückstand von 10.2 g (85% des Rohprodukts): IR (Film): 1700 (C=O), 1650 (C=C), 1230,  $880\text{ cm}^{-1}$  (vinyl. CH).

### 1,3-Cyclohexadien (6)

Eine Lösung von 19 ml (0.2 mol) **6**, 2.5 g (20 mmol)  $\text{NaClO}_4$  und 0.05 g (2 mmol) Natrium in 40 ml Methanol wurde bei  $-20^\circ\text{C}$ , einer Anodenspannung von maximal +1.4 V und einer Stromdichte von  $25\text{ mA/cm}^2$  bis zum Verbrauch von 0.065 F elektrolysiert. Aus dem Rohprodukt (7 g) trennte man gaschromatographisch (G-Säule,  $140^\circ\text{C}$ ) **43** und **44** ab, bei einer Säulentemp. von  $215^\circ\text{C}$  isolierte man vier isomere Dimethoxybicyclohexenyl-Verbindungen der möglichen Konstitutionen **45-47**. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch zu 13% **43**, 26% **44** und 15% **45-47** bestimmt.

*3,4-Dimethoxy-1-cyclohexen (43)*: IR (Film): 1100,  $1120\text{ cm}^{-1}$  (C-OCH<sub>3</sub>). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.58$  (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.5 (1H, m,  $=\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ ), 3.34 (6H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.2 (1H, m,  $-\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ ), 2.0 (2H, m,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ), 1.9-1.3 (2H, m).

*3,6-Dimethoxy-1-cyclohexen (44)*: IR (Film): 1100, 1080 (C-OCH<sub>3</sub>),  $930\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}=\text{CH}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.76$  (2H, d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.6 (2H, m,  $=\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ ), 3.25 (6H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.0-1.3 (4H, m).

IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **43** und **44** stimmten mit den in Lit.<sup>11)</sup> beschriebenen überein.

<sup>19)</sup> A. F. Shepard und J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4385 (1932).

*Dimethoxybicyclohexenyle 45–47*: IR (Film): 1650 (C=C), 1100, 1070  $\text{cm}^{-1}$  (C–OCH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 6.0–5.5$  (4H, m), 3.5–3.8 (2H, m), 3.25 (6H, s), 1.2–2.3 (10H, m).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222.3) Ber. C 75.64 H 9.97 Gef. C 75.81 H 9.89

#### 2,4-Hexadien (10)

16.4 g (0.2 mol) **10** in 150 ml 0.5 M methanolischer NaClO<sub>4</sub>-Lösung wurden bei einem Anodenpotential von 1.5 V und einer Stromdichte von 13 mA/cm<sup>2</sup> bei 0°C an einer Graphit-P127-Anode bis zu einem Stromverbrauch von 0.2 F elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung verblieben 14 g Rohprodukt. Die Destillation ergab zwei Fraktionen:

Sdp. 50–52°C/15 Torr, 9.1 g. Aus dieser Fraktion ließen sich gaschromatographisch (Säule D, 80°C) **48** und **49** abtrennen.

Sdp. 40–60°C/0.01 Torr, 3.6 g. Diese Fraktion enthielt neben **48** und **49** hauptsächlich **50**. **50** wurde ebenfalls gaschromatographisch (Säule D, 100°C) isoliert. Die Ausbeuten: **48** (47%), **49** (7%), **50** (6%) wurden direkt aus der Elektrolyse-Lösung bestimmt (Säule B, 70–200°C, 4°C/min).

3.2 g (22 mmol) der Fraktion 1 wurden über 0.2 g Palladium-Aktivkohle mit 0.51 (22 mmol) Wasserstoff 2.5 h hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators ließen sich gaschromatographisch (Säule D, 70°C) 2,5-Dimethoxy- und 2,3-Dimethoxyhexan abtrennen.

In einer weiteren Elektrolyse wurden 8.2 g (0.1 mol) **10** in 150 ml Elektrolyt-Lösung bei einem Potential von 1.5 V und einer Stromdichte von 35 mA/cm<sup>2</sup> bei 0°C bis zu einem Stromverbrauch von 0.13 F zu 49% **48**, 6% **49** und 2% **50** oxidiert.

*trans-2,5-Dimethoxy-3-hexen (48)*: IR (Film): 970 (*trans*-CH=CH), 1110  $\text{cm}^{-1}$  (C–OR). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 5.4$  (m, 2H, CH=CH), 3.6 (m, 2H, CH–O), 3.15 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.2 (d, 6H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 129 (10%), 113 (10), 97 (50), 85 (62), 59 (100).

*trans-4,5-Dimethoxy-2-hexen (49)*, Diastereomeren-Gemisch: IR (Film): 970 (*trans*-CH=CH), 1110 (C–OR), 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 5.4$  (m, 2H, CH=CH), 3.6 (m, 2H, CH–O), 3.25; 3.27 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.75 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.1 (d, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 113 (5%), 85 (83), 59 (100). CH-Analyse eines Gemisches von **48** und **49**:

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (144.2) Ber. C 66.03 H 11.17 Gef. C 66.51 H 11.12

*trans,trans-2,9-Dimethoxy-5,6-dimethyl-3,7-decadien (50)*: IR (Film): 965 (*trans*-CH=CH), 1100 (C–OR), 1665  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 5.3$  (m, 4H, CH=CH), 3.5 (m, 2H, CH–O), 3.15 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 2H, >CH), 1.15 (d, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.95 (d, 6H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 195, 179, 162, 147 (alle <1%), 113 (100), 81 (80).

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (226.4) Ber. C 74.28 H 11.57 Gef. C 74.29 H 11.63

*2,5-Dimethoxyhexan*: IR (Film): 1085  $\text{cm}^{-1}$  (C–OR). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 3.2$  (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.15 (m, 2H, CH–O), 1.4 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.1 (d, 6H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 131 (2%), 99 (11), 73 (11), 59 (100).

*2,3-Dimethoxyhexan*, Diastereomeren-Gemisch: IR (Film): 1085  $\text{cm}^{-1}$  (C–OR). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 3.2$ ; 3.25 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.1 (m, 2H, CH–O), 1.4 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.1 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 131 (1%), 87 (90), 59 (100).

#### 1,3-Pentadien (11)

6.85 g (0.1 mol) **11** in 150 ml 0.5 M methanolischer NaClO<sub>4</sub>-Lösung wurden an Graphit P 127 bei einem Potential von 1.6–1.7 V und einer Stromdichte von 5–15 mA/cm<sup>2</sup> bei 0°C bis zu einem Stromverbrauch von 0.1 F oxidiert. Die Destillation des Rohproduktes (5.5 g) ergab zwei Fraktionen:

Sdp. 39–47°C/15 Torr, 0.95 g. Aus dieser Fraktion ließen sich gaschromatographisch (Säule D, 90°C) **51–53** abtrennen.

Sdp. 30–55°C/0.01 Torr, 3.22 g, **54–57** (GC-Abtrennung, Säule E, 70°C).

Die quantitative Bestimmung erfolgte direkt aus der Elektrolyse-Lösung (Säule C, 50–200°C, 4°C/min): Stromausbeuten **51** (21%), **52** (3%), **53** (5%), **54** (12%), **55** (9%), **56** (5%), **57** (3%).

Eine zweite Elektrolyse mit 1.22 g (0.025 mol) **11** in 50 ml Elektrolyt-Lösung bei einem Potential von 1.5–1.6 V, einer Stromdichte von 20–26 mA/cm<sup>2</sup> und einem Stromverbrauch von 0.025 F brachte folgende Stromausbeuten: **51** (27%), **52** (5%), **53** (6%), **54** (5%), **55** (4%), **56** (2%), **57** (1%).

*trans*-1,4-Dimethoxy-2-penten (**51**): IR (Film): 970 (*trans*-CH=CH), 1110 cm<sup>-1</sup> (C–OR). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.5 (m, 2H, CH=CH), 3.8 (d, 2H, CH<sub>2</sub>–O), 3.65 (m, CH–O, 1H), 3.2 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.15 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.2 (d, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 115 (18%), 99 (9), 98 (7), 85 (100), 55 (42).

*trans*-4,5-Dimethoxy-2-penten (**52**): <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.1–5.8 (m, 2H, CH=CH), 3.2–3.7 (m, 3H, CH–O, CH<sub>2</sub>–O), 3.25 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.2 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.7 (d, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 99 (2%), 98 (2), 85 (100), 55 (50).

3,4-Dimethoxy-1-penten (**53**), Diastereomeren-Gemisch: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.0–5.9 (m, 3H, CH<sub>2</sub>=CH), 3.4 (m, 2H, CH–O), 3.28, 3.25, 3.22, 3.20 (4s, insges. 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.0 (2d, insges. 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 115 (1%), 99 (7), 71 (90), 59 (100).

Die spektroskopischen Daten für **51–53** stimmen mit den in Lit.<sup>11b)</sup> angegebenen überein.

*trans,trans*-4,9-Dimethoxy-2,7-decadien (**54**), Diastereomeren-Gemisch: IR (Film): 970 (*trans*-CH=CH), 1090 (C–OR), 1665 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.0–5.7 (m, 4H, CH=CH), 3.1–3.6 (m, 2H, CH–O), 3.10 und 3.11 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.7 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (d, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 183, 166, 151 (alle <1%), 134 (2), 98 (14), 85 (100), 55 (22).

*trans,trans*-2,9-Dimethoxy-3,7-decadien (**55**): IR (Film): 970 (*trans*-CH=CH), 1090 (C–OR), 1665 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.1–5.7 (m, 4H, CH=CH), 3.5 (m, 2H, CH–O), 3.1 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.15 (enges m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (d, 6H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 183 (1%), 166 (5), 151 (9), 134 (5), 99 (53), 98 (60), 67 (89), 59 (100).

*trans,trans*-1,8-Dimethoxy-4-methyl-2,6-nonadien (**56**), Diastereomeren-Gemisch: IR (Film): 970 (*trans*-CH=CH), 1090 (C–OR), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.1–5.6 (m, 4H, CH=CH), 3.75 (d, 2H, CH<sub>2</sub>–O), 3.5 (m, 1H, CH–O), 3.1 und 3.2 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.9–2.4 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.15 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.1 (d, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 183, 166, 151, 134 (alle <1%), 99 (65), 98 (37), 67 (100).

*trans*-3,8-Dimethoxy-4-methyl-1,6-nonadien (**57**), Diastereomeren-Gemisch: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.0–5.8 (m, 5H, CH<sub>2</sub>=CH, CH=CH), 3.5 (m, 2H, CH–O), 3.15 und 3.2 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.2 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.7 (m, 1H, CH), 1.15 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.9 (d, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 183, 166, 151, 134 (alle 1–2%), 98 (20), 71 (100). Die Elementaranalyse wurde von einem **53–57**-Gemisch angefertigt.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.72 H 11.08

#### 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**12**)

16.3 g (0.2 mol) **12** in 150 ml methanolischer NaClO<sub>4</sub>-Lösung wurden bei einem Potential von 1.8 V, einer Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> und einer Temp. von 0°C bis zu einem Stromverbrauch von 0.17 F an Graphit P 127 elektrolysiert. Die Destillation des Rohproduktes (11.4 g) ergab zwei Fraktionen:

Sdp. 50–100°C/15 Torr, 2,3 g. Neben vielen anderen Produkten in geringen Mengen enthielt diese Fraktion **58**, das gaschromatographisch (Säule D, 150°C) isoliert wurde.

Sdp. 50–100°C/0,01 Torr, 6,2 g. Aus dieser Fraktion ließen sich **59** und **60** abtrennen. Auch hier zeigte das Gaschromatogramm (Säule D, 220°C) sehr viele weitere Produkte.

Die quantitative Auswertung erfolgte direkt aus der Elektrolyse-Lösung (gaschromatographisch, Säule A, 70–240°C, 4°C/min). Stromausbeuten: **58** (4%), **59** (7%), **60** (2%).

In einem zweiten Versuch wurden 8,1 g (0,1 mol) **12** in 100 ml Elektrolyt-Lösung bei einem Potential von 1,7 V, einer Stromdichte von 30 mA/cm<sup>2</sup> und einem Stromverbrauch von 0,2 F oxidiert. Stromausbeuten: **58** (3%), **59** (7%), **60** (2%).

*3,4-Dimethoxy-2,3-dimethyl-1-buten (58)*: IR (Film): 895 (R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 1120 (C–OR), 1630 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4,7–4,9 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=), 3,2 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,18 (s, 2H, CH<sub>2</sub>–O), 2,95 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1,6 (enges m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,2 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/e = 144 (M<sup>+</sup>, <1%), 129, 113 (1), 99 (100), 69 (42), 41 (59), m\* = 48,2, 37.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (144,2) Ber. C 66,63 H 11,17 Gef. C 66,59 H 11,01

*3,6-Dimethoxy-2,3,6,7-tetramethyl-1,7-octadien (59)*: IR (Film): 895 (R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 1090 (C–OR), 1680 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4,7–4,9 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=), 3,0 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1,65 (enges m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,4 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,2 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/e = 194, 185, 179 (alle <1%), 153 (5), 121 (8), 99 (100), 69 (20), m\* = 47,9.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (226,4) Ber. C 74,28 H 11,57 Gef. C 74,16 H 11,66

*trans-3,8-Dimethoxy-2,3,6,7-tetramethyl-1,6-octadien (60)*: IR (Film): 885 (R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 1090 (C–OR), 1680, 1710 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4,7–5,0 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=), 3,75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>–O), 3,0 und 3,15 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1,7–2,1 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,6–1,8 (enges m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1,4–1,6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/e = 226 (M<sup>+</sup>, <1%), 211 (1), 194 (1), 179 (4), 162 (5), 147 (9), 99 (100), 69 (30), m\* = 47,9, 37.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (226,4) Ber. C 74,28 H 11,57 Gef. C 74,38 H 11,35

#### *1-Acetoxy-1,3-butadien (16)*

Die Elektrolyse von 22,4 g (0,2 mol) **16** in 150 ml methanolischer NaClO<sub>4</sub>-Lösung bei einem Potential von 1,6–1,7 V, einer Stromdichte von 23–27 mA/cm<sup>2</sup> und einer Temp. von 0°C bis zu einem Stromverbrauch von 0,17 F an einer Graphit-P 127-Anode ergab 18,1 g Rohprodukt, woraus destillativ drei Fraktionen erhalten wurden: Sdp. 28–45°C/15 Torr, 2,8 g **16**. Sdp. 45 bis 70°C/15 Torr, 6,5 g; aus dieser Fraktion ließen sich gaschromatographisch (Säule E, 80°C) **61**–**63** isolieren. Sdp. 30–80°C, 3,4 g, hauptsächlich **62** und **63**. Folgende Stromausbeuten wurden gaschromatographisch (Säule C, 40–140°C, 4°C/min) ermittelt: **61** (13%), **62** (11%), **63** (8%).

Eine zweite Elektrolyse mit 2,6 g (0,025 mol) **16** in 50 ml Elektrolyt-Lösung bei einem Potential von 1,7 V, einer Stromdichte von 13–17 mA/cm<sup>2</sup> bis zu einem Stromverbrauch von 0,025 F erzielte folgende Stromausbeuten: **61** (19%), **62** (11%), **63** (6%).

*trans-4-Methoxy-2-buten-1-al (61)*: IR (Film): 975 (*trans*-CH=CH), 1115 (C–OR), 1680 (C=O), 1640 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 9,5 (d, 1H, CH=O), 6,5–6,9 (m, 1H, –CH=), 6,0–6,4 (m, 1H, –CH=), 4,1 (enges m, 2H, CH<sub>2</sub>–O), 3,35 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/e = 100 (M<sup>+</sup>, 8%), 85 (25), 71 (80), 68 (18), 41 (100).

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (100,1) Ber. C 59,99 H 8,05 Gef. C 60,03 H 8,16

*trans-1-Acetoxy-1,4-dimethoxy-2-buten (62)*: IR (Film): 995 (*trans*-CH=CH), 1640 (C=C), 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5,0–5,9 (m, 3H, CH=CH, >CH), 3,5 (m, 2H,

$\text{CH}_2-\text{O}$ ), 3.35; 3.25 (2s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.03 (s, 3H,  $\text{CO}-\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 115$  (2%), 103 (5), 85 (4), 71 (30), 43 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  (174.2) Ber. C 55.16 H 8.10 Gef. C 54.96 H 8.08

*3-Acetoxy-4,4-dimethoxy-1-buten* (**63**): IR (Film): 975 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1740 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.1-6.0$  (m, 4H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{>CH}$ ), 4.2 (d, 1H,  $\text{>CH}$ ), 3.3–2.26 (2s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.03 (s, 3H,  $\text{CO}-\text{CH}_3$ ); Doppelresonanz (Frequenz-Sweep-Methode): Strahlt man die Resonanzfrequenz des C-1-Methinprotons ( $\delta = 4.2$ ) ein, erscheint ein s bei  $\delta = 5.3$ . – MS (70 eV):  $m/e = 143$ , 115 (<1%), 101 (5), 75 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  (174.2) Ber. C 55.16 H 8.10 Gef. C 55.31 H 8.13

#### *$\beta$ -Jonylidenethan* (**17**)

Eine Lösung von 10 ml (0.045 mol) **17**, 2.0 g (16 mmol)  $\text{NaClO}_4$  und 0.2 g (9 mmol) Natrium in 43 ml Methanol und 20 ml Benzol wurde bei  $-10^\circ\text{C}$ , einer Anodenspannung von maximal +1.5 V und einer Stromdichte von  $35\text{ mA/cm}^2$  bis zum Verbrauch von 0.06 F elektrolysiert. Bei der Destillation des Rohprodukts (7.8 g) erhielt man bei Sdp.  $69-84^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$  5.8 g (73%) **64**.

*2-(3,4-Dimethoxy-3-methyl-1-pentenyl)-1,3,3-trimethyl-1-cyclohexen* (**64**): IR (Film): 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1110 ( $\text{C}-\text{OCH}_3$ ),  $970\text{ cm}^{-1}$  (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.1-5.1$  (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.3 (3H, 2s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.18 (3H, 2s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.1 (1H, m), 1.67 (3H, s), 2.0 (2H, m), 1.5 {4H, m), 1.25 (3H, s), 1.15 (3H, m), 1.0 (6H, s). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 242\text{ nm}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (266.4) Ber. C 76.65 H 11.35 Gef. C 76.50 H 11.09

[215/77]