

Anodische Hydroxylierung und Acetamidierung von konjugierten Dienen¹⁾

Herbert Baltes, Ludwig Stork und Hans J. Schäfer*

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

Eingegangen am 18. Mai 1978

Die anodische Oxidation von 2,4-Hexadien (1), 1,3-Butadien (2) und 1,3-Cyclohexadien (3) in Acetonitril/Wasser/Natriumperchlorat führt zu einem Gemisch aus Diolen, 2-Oxazolinen und 3-Pyrrolinen. Sorbinsäure-methylester (5) liefert 4,5-Epoxy-(E)-2-hexensäure-methylester (26); 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (4) wird zu Benzaldehyd (24) und Zimtaldehyd (25) gespalten. Die Produktverhältnisse werden vom Leitsalz beeinflusst. In Gegenwart von Tetrafluoroborat entstehen nahezu ausschließlich Diole, während die Elektrolyse in Acetamid/Acetonitril zu 2-Oxazolinen und 3-Pyrrolinen führt. Als Zwischenprodukte werden Radikalkationen (31) angenommen.

Anodic Hydroxylation and Acetamidation of Conjugated Dienes¹⁾

Anodic oxidation of 2,4-hexadiene (1), 1,3-butadiene (2), and 1,3-cyclohexadiene (3) in acetonitrile/water/sodium perchlorate yields diols, 2-oxazolines, and 3-pyrrolines. Methyl sorbate (5) forms methyl 4,5-epoxy-(E)-2-hexenoate (26); 1,4-diphenyl-1,3-butadiene (4) is cleaved to benzaldehyde (24) and cinnamaldehyde (25). The product distribution is influenced by the supporting electrolyte. With tetrafluoroborate nearly exclusively diols are obtained, whilst in acetamide/acetonitrile 2-oxazolines and 3-pyrrolines are formed. As intermediates radical cations (31) are assumed.

Enolether²⁾, Arylolefine³⁾ und konjugierte Diene⁴⁾ reagieren anodisch mit Methanol zu dimethoxylierten Monomeren und Dimeren. Aus Arylolefinen entstehen in einem wasserhaltigen Elektrolyten 2,5-Diphenyltetrahydrofuran-Derivate⁵⁾.

In gleicher Weise sollten sich andere Nucleophile anodisch addieren lassen. Hier wird das anodische Verhalten von konjugierten Dienen in Acetonitril/Wasser und Acetonitril/Acetamid untersucht.

1. Voltammetrische Untersuchungen

Tab. 1. Peakpotentiale (E_p) der konjugierten Diene 1–5 und von Acetamid (6)

	E_p (V) an Platin ^{a)}	Glas-C ^{a)}
2,4-Hexadien (1)	1.38	1.38
1,3-Butadien (2)	2.04	2.00 ^{b)}
1,3-Cyclohexadien (3)	1.35	1.34
1,4-Diphenyl-1,3-butadien (4)	1.06	1.07
Sorbinsäure-methylester (5)	2.02	1.88
Acetamid (6)	2.45 ^{c)}	2.52

^{a)} 0.01 M Dien in Acetonitril (0.1 M NaClO₄), Durchfahrsgeschwindigkeit: 80 mV/s, $T = 20^\circ\text{C}$, Referenzelektrode: Ag/0.1 M AgNO₃/CH₃CN.

^{b)} E. Steckhan, Dissertation, Univ. Göttingen 1971.

^{c)} Vgl. auch J. E. O'Donnell und C. K. Mann, J. Electroanal. Chem. 13, 157 (1967).

Die Peakpotentiale (E_p) der Diene **1–5** und von Acetamid (**6**) wurden an einer stationären Glaskohlenstoff- und an einer Platin-Scheibenelektrode in Acetonitril (0.1 M NaClO₄) bestimmt (Tab. 1).

Die Fußpotentiale (E_s) einiger Elektrolyte sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Fußpotentiale (E_s) einiger Elektrolyte an Glaskohlenstoff^{a)}

Elektrolyt	E_s [V]
0.1 M NaClO ₄ /CH ₃ CN	2.5
0.1 M TBAClO ₄ /CH ₃ CN ^{b)}	2.5
0.1 M NaBF ₄ /CH ₃ CN	ca. 2.4
0.1 M TBABF ₄ /CH ₃ CN ^{b)}	2.5
0.1 M NaClO ₄ /CH ₃ CN/H ₂ O (8:2, v/v)	1.7
0.1 M NaClO ₄ /CH ₃ CN/H ₂ O (9:1, v/v)	1.7–1.8

^{a)} Stromdichte 0.1 mA/cm²; Durchfahrgeschwindigkeit: 80 mV/s; $T = 20^\circ\text{C}$; Referenzelektrode: Ag/0.1 M AgNO₃/CH₃CN.

^{b)} TBA: Tetrabutylammonium.

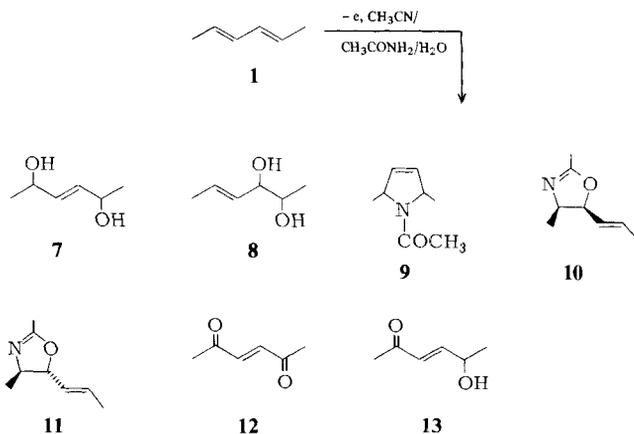
2. Präparative anodische Oxidation der Diene **1–5**

Die Elektrolyse von 2,4-Hexadien (**1**) bei 1.0 bis 1.2 V in wäßrigem Acetonitril lieferte (*E*)-3-Hexen-2,5-diol (**7**) (Reaktionsbedingungen und Stromausbeuten s. Tab. 3), (*E*)-4-

Tab. 3. Reaktionsbedingungen und Stromausbeuten bei der anodischen Hydroxylierung und Acetamidierung von 2,4-Hexadien (**1**)

Reaktionsbedingungen		Stromausbeuten (%)					
Solvens	Leitsalz	7	8	9	10+11	12	13
CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) ^{a)}	NaClO ₄	15	4	3	6	ca. 1	ca. 1
CH ₃ CN/H ₂ O (8:2)	NaClO ₄	17	5	4	6	2	ca. 1
CH ₃ CN/H ₂ O (99:1)	NaClO ₄	14	3	9	10	4	3
CH ₃ CN/H ₂ O (9:1)	NaBF ₄	17	4	ca. 1	2	ca. 1	ca. 1
CH ₃ CN/0.2 mol 6	NaClO ₄	–	–	8	18	–	–

^{a)} Stets v/v.

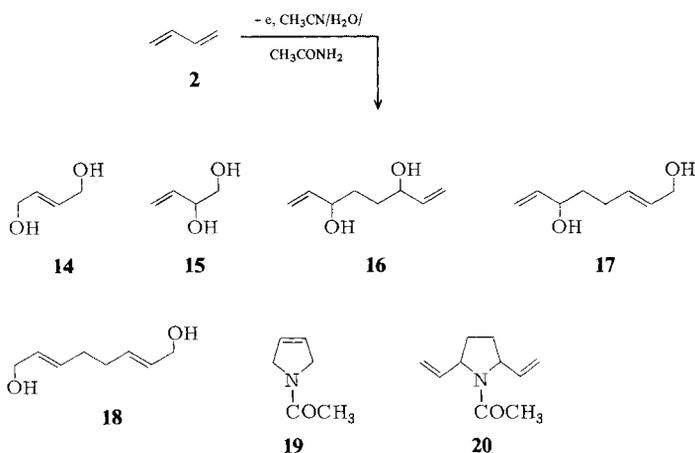


Hexen-2,3-diol (**8**)⁶⁾, 1-Acetyl-2,5-dimethyl-3-pyrrolin (**9**), *cis*-(**10**) und *trans*-2,4-Dimethyl-5-((*E*)-1-propenyl)-2-oxazolin (**11**).

Untergeordnet entstanden (*E*)-3-Hexen-2,5-dion (**12**) und (*E*)-5-Hydroxy-3-hexen-2-on (**13**). Die Produktverteilung ließ sich durch Variation der Reaktionsbedingungen beeinflussen: In Acetonitril/Acetamid entstanden ausschließlich **9**–**11**, während ein Elektrolyt aus Acetonitril/Wasser-Natriumtetrafluoroborat die Entstehung von **7** und **8** begünstigte.

Nach der anodischen Oxidation von 1,3-Butadien (**2**) ließen sich folgende Produkte nachweisen: (*E*)-2-Buten-1,4-diol (**14**), 3-Buten-1,2-diol (**15**), 1,7-Octadien-3,6-diol (**16**), (*E*)-2,7-Octadien-1,6-diol (**17**), (*E,E*)-2,6-Octadien-1,8-diol (**18**), 1-Acetyl-3-pyrrolin (**19**) und 1-Acetyl-2,5-divinylpyrrolidin (**20**).

Das Produktspektrum konnte auch hier durch Variation von Solvens, Leitsalz und Zugabe von Acetamid beeinflusst werden (s. Tab. 4).

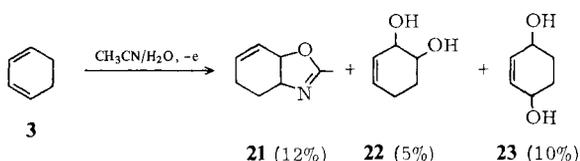


Tab. 4. Reaktionsbedingungen und Stromausbeuten bei der anodischen Hydroxylierung und Acetamidierung von 1,3-Butadien (**2**)

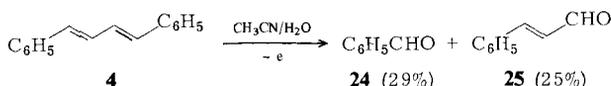
Reaktionsbedingungen		Stromausbeuten (%)						
Solvens	Leitsalz	14	15	16	17	18	19	20
CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) ^{a)}	NaClO ₄	2	2	3	4	4	9	5
CH ₃ CN/H ₂ O (8:2)	NaClO ₄	2	2	2	2	2	7	3
CH ₃ CN/H ₂ O (99:1)	NaClO ₄	2	2	2	2	2	10	6
CH ₃ CN/H ₂ O (6:4)	TBAPF ₄ ^{b)}	9	5	5	5	5	<1	<1
CH ₃ CN/H ₂ O (8:2)	NaBF ₄	9	6	5	4	5	<1	<1
CH ₃ CN/0.2 mol 6	NaClO ₄	—	—	—	—	—	12	8

^{a)} Stets v/v. — ^{b)} TBA = Tetrabutylammonium.

1,3-Cyclohexadien (**3**) wurde in Acetonitril/Wasser (9:1, v/v) bei einem Anodenpotential von 1.5 V oxidiert zu: 12% 3a,4,5,7a-Tetrahydro-2-methylbenzoxazol (**21**), 5% 3-Cyclohexen-1,2-diol (**22**) (*cis/trans* = 1:1) und 10% 2-Cyclohexen-1,4-diol (**23**) (*cis/trans* = 1:1).

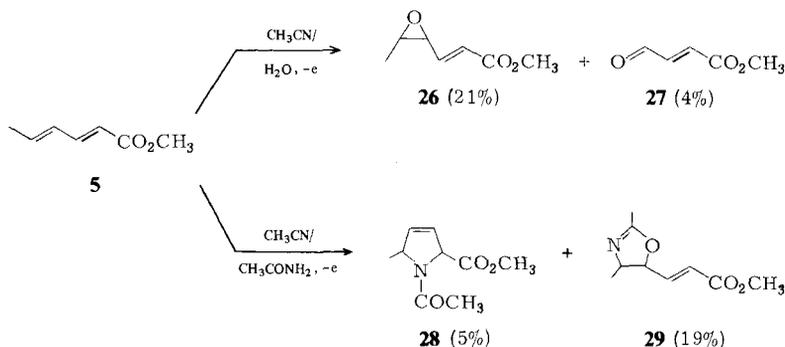


Die Elektrolyse von 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**4**) in Acetonitril/Wasser/Methylenchlorid (2:1:7, v/v/v) führte zu 29% Benzaldehyd (**24**) und 25% Zimtaldehyd (**25**).



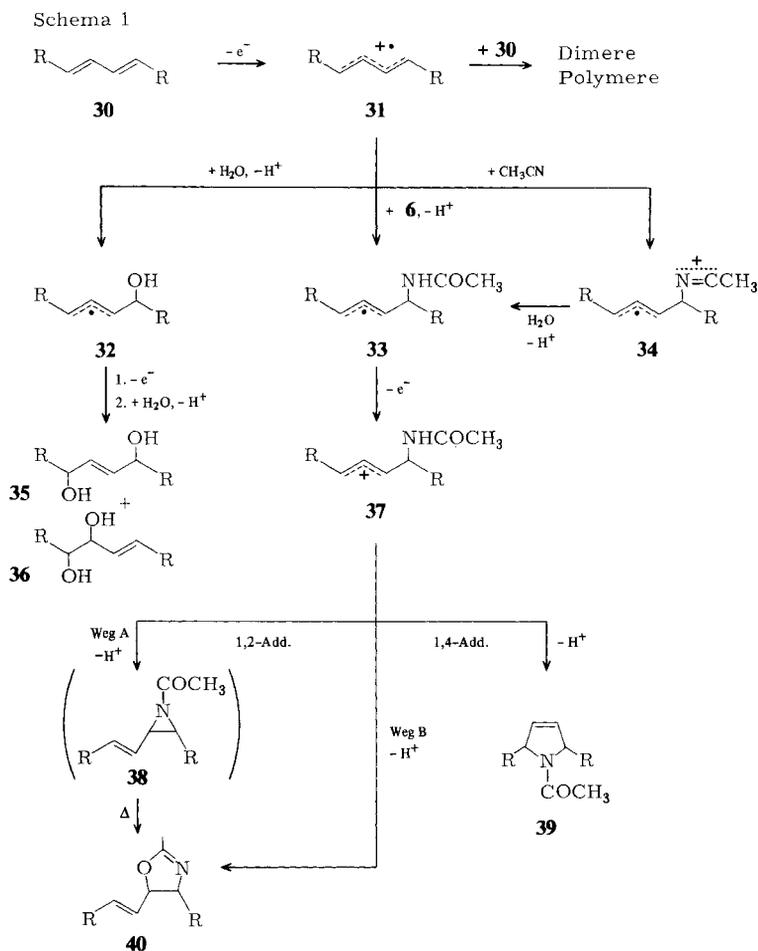
Sorbinsäure-methylester (**5**) wurde in wässrigem Acetonitril bei 1.4 bis 1.6 V oxidiert; es entstanden 21% 4,5-Epoxy-(*E*)-2-hexensäure-methylester (**26**) (*cis/trans* = 1:1) und 4% Fumaraldehydsäure-methylester (**27**).

In einem Elektrolyten aus 100 ml Acetonitril, 0.2 mol Acetamid und 0.05 mol Natriumperchlorat führte die Elektrolyse von **5** zu 5% 1-Acetyl-5-methyl-3-pyrrolin-2-carbonsäure-methylester (**28**) (*cis/trans* = 1:1) und 19% (*E*)-3-(2,4-Dimethyl-2-oxazolin-5-yl)-2-propensäure-methylester (**29**) (*cis/trans* = 1:1).



3. Diskussion

Als erstes Zwischenprodukt der anodischen Dien-Oxidation wurde bereits früher ein Radikalkation wahrscheinlich gemacht⁴⁾. Als Folgereaktionen erscheinen plausibel: **31** (Schema 1) reagiert mit Wasser, Acetonitril, Acetamid oder nicht umgesetztem Dien **30** zu den Allylradikalen **32**–**34**, die zu den 1,2- bzw. 1,4-Addukten **36**, **40** bzw. **35**, **39** weiteroxidiert werden. Die Entstehung von **40** läßt sich durch direkten Angriff des Carbonylsauerstoffes auf das Allyl-Kation (Weg B)⁷⁾ oder durch Umlagerung eines primär entstandenen, unter den Reaktionsbedingungen jedoch instabilen *N*-Acetylaziridins (**38**) (Weg A)⁸⁾ erklären.



Wie bei der anodischen Methoxylierung⁴⁾ entstehen Dimere nur bei **2** nennenswert. Endständig disubstituierte Butadiene dimerisieren aus sterischen Gründen nicht oder nur in geringem Maße. **12** und **13** lassen sich durch Weiteroxidation von **7** erklären⁹⁾; **24**, **25** und **27** dürften durch anodische Glycolspaltung entstanden sein¹⁰⁾.

Da Wasser wesentlich nucleophiler ist als Acetonitril¹¹⁾, sollten in Acetonitril/Wasser-Gemischen ausschließlich hydroxylierte Produkte entstehen. Tatsächlich überwiegen jedoch in Gegenwart von Natriumperchlorat selbst bei relativ hohen Wasserkonzentrationen (s. Tab. 3 und 4) die Acetamide. Andererseits entstehen in Gegenwart von Natrium- oder Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat nahezu ausschließlich Dirole. *Mayeda* und *Miller* fanden den gleichen Effekt bei der Oxidation von Hexamethylbenzol¹²⁾. Sie deuten ihn mit einer wasserarmen Doppelschicht beim Perchlorat-Anion und einer wasserreichen beim stark hydratisierten Tetrafluoroborat-Anion. Acetamide konnten gezielt in Acetonitril/Acetamid hergestellt werden.

4. Konstitutionsbeweise

Die Konstitutionen der Verbindungen ergeben sich eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten im experimentellen Teil. Von **12**¹³⁾, **13**¹⁴⁾, **14**¹⁵⁾, **22**¹⁶⁾, **23**¹⁷⁾ und **27**¹⁸⁾ sind die spektroskopischen Daten teilweise beschrieben; sie stimmen in allen Fällen mit den gefundenen Werten überein. Die Konstitutionen von **8**, **9** und **19**¹⁹⁾ wurden durch unabhängige Synthesen bewiesen.

24–26 wurden durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert. Methylierung²⁰⁾ von **14–18** führte zu den entsprechenden, bereits beschriebenen⁴⁾ Dimethoxybutenen und -octadienen.

Herrn Dr. H. Luftmann sind wir für die Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren besonders verbunden. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines

IR-Spektren: Spektrophotometer 177 der Firma Perkin-Elmer. – Massenspektren: GC/MS-System MAT 111 und Spektrometer SM 1 der Firma Varian. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Geräte T 60 und HA 100. Die δ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard. OH-Signale wurden durch D₂O-Austausch unterdrückt. – ¹³C-NMR: Bruker Spektrometer WH 90. – Die gaschromatographischen Analysen und Trennungen wurden mit den Geräten Varian 2740 und 90 P durchgeführt. Folgende GC-Säulen wurden verwendet: Säule A: 3-m-Glassäule, \varnothing 2 mm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb W-DMCS, Mesh 60/80 (analytisch); Säule B: 3-m-Glassäule, \varnothing 2 mm, 4% Carbowax 20 M, 2% KOH, auf Chromosorb W-DMCS, Mesh 60/80 (analytisch); Säule C: 3-m-Glassäule, \varnothing 2 mm, 3% OV 225 auf Chromosorb W-DMCS, Mesh 60/80 (analytisch); Säule D: 3-m-Glassäule, \varnothing 2 mm, 5% SE 30 auf Chromosorb W-DMCS, Mesh 60/80 (analytisch); Säule E: 3-m-Glassäule, \varnothing 8 mm, 15% Carbowax 20 M auf Chromosorb W, Mesh 45/60 (präparativ); Säule F: 3-m-Glassäule, \varnothing 8 mm, 20% SE 30 auf Chromosorb W, Mesh 45/60 (präparativ). – Alle analytischen Gaschromatogramme wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Säule A: Temperaturbereich 60–280°C, Aufheizgeschwindigkeit 8°C/min; Säule B: 60–180°C, 8°C/min; Säule C und D: 60–260°C, 8°C/min.

Zur präparativen Flüssigkeitschromatographie (pSC) wurden Kieselgel-Fertigsäulen (Größe B, Firma Merck, Darmstadt) verwendet, kombiniert mit einer Pumpe Pro-Minent electronic und einem Duramat-Pulsationsdämpfer der Firma CfG, Heidelberg. Die Registrierung erfolgte bei 254 nm mit dem Gerät Spectrochrome II der Firma Gilson.

Über die zur Voltammetrie und präparativen Elektrolyse verwendeten Geräte, Zellen und Reagentien siehe Lit.²⁾, dort S. 3652. Die Elektrolysezellen waren 150 ml fassende Glasgefäße mit Kühlmantel, seitlichem Schliffansatz für Rückflußkühler und Teflonstopfen mit Bohrungen für Thermometer und Elektrodenzuführungen. Als Stromquellen dienten elektronische Potentiostaten Modell 68 FR 0.5 der Firma Bank Elektronik, Göttingen, und Modell TN 250–1250 \pm 10 V der Firma Heri, München (präparative Elektrolysen). Als Anodenmaterial für die präparativen Elektrolysen wurde Graphit P 127 (5 \times 30 \times 70 mm) der Firma Sigrì, Meitingen, verwendet.

Alle Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt und gegebenenfalls getrocknet. Die eingesetzten Diene wurden vor jedem Ansatz frisch destilliert.

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

Die Elektrolysen wurden wie folgt aufgearbeitet (im folgenden als „übliche Aufarbeitung“ bezeichnet): Eventuell vorhandener Feststoff wurde abfiltriert, die Lösung gegebenenfalls neutralisiert, im Rotationsverdampfer eingengt und mit 100 ml gesättigter wäßriger Natriumchlorid-

Lösung versetzt. Nach Etherextraktion (24 h) wurde die Etherphase über $MgSO_4$ getrocknet und der Ether abgezogen. Das Rohprodukt wurde anschließend – wie im einzelnen beschrieben – destilliert (15-cm-Vigreux-Kolonnen und Kugelrohr-Destillation), gaschromatographisch untersucht und gegebenenfalls derivatisiert.

Alle Ausbeuten beziehen sich auf den verbrauchten Strom und wurden gaschromatographisch ermittelt.

Präparative Elektrolysen

2,4-Hexadien (**1**) in Acetonitril/Wasser: 0.1 mol (8.2 g) **1**, 0.05 mol (6.12 g) $NaClO_4$, 80 ml Acetonitril und 20 ml Wasser wurden als Emulsion in einer ungeteilten Zelle an einer Graphit-P 127-Anode und einer Pt-Kathode bei $0^\circ C$, einem Potential von 1.0–1.2 V und einer Stromdichte von 30 mA/cm² bis zu einem Stromverbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 6.1 g Rohprodukt. Die Destillation ergab drei Fraktionen:

1. Siedebereich $60-120^\circ C/18$ Torr: 2.3 g; diese Fraktion enthielt **7-13**. **7-11** ließen sich durch pGC (Säule E, $100^\circ C$: **7** und **8**; Säule F, $90^\circ C$: **9-11**) abtrennen, **12** und **13** über pSC (Chloroform/Aceton 95:5).

2. Siedebereich $60-80^\circ C/0.01$ Torr: 2.0 g, **7-13**.

3. Siedebereich $80-150^\circ C/0.01$ Torr: 0.8 g, dimere Diole und einige nicht identifizierte Verbindungen.

Die Elektrolyse wurde wiederholt unter Variation des Leitsalzes und des Acetonitril/Wasser-Verhältnisses (s. Tab. 3). Alle Stromausbeuten wurden gaschromatographisch (Säule A) ermittelt.

(*E*)-3-Hexen-2,5-diol (**7**): ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.7 (m, 2H, CH=CH), 4.2–4.4 (m, 2H, –CHO), 1.24 (d, 6H, CH_3). – IR (Film): 975 (*trans*-CH=CH), 3300 (O–H) cm^{-1} . – MS (70 eV): *m/e* = 98 (5%), 83 (14), 71 (8), 45 (9), 43 (100).

4-Hexen-2,3-diol (Diastereomerengemisch) (**8**): ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.4–5.7 (m, 2H, CH=CH), 4.2–4.4 (m, 1H, –CHO), 3.6–3.9 (m, 1H, –CHO), 1.70 und 1.71 (2d, 3H, CH_3), 1.10 und 1.11 (2d, 3H, CH_3). – IR (Film): 980 (*trans*-CH=CH), 3300 (O–H) cm^{-1} . – MS (70 eV): *m/e* = 98 (4%), 83 (15), 71 (28), 45 (39), 43 (100).

7 und **8** ließen sich nur unvollständig voneinander trennen. Zum eindeutigen Beweis der Konstitution wurde **8** durch eine unabhängige Synthese dargestellt (Epoxidierung von **1** mit Peressigsäure mit anschließender Verseifung); ¹H-NMR-, IR- und MS-Daten stimmten überein.

1-Acetyl-2,5-dimethyl-3-pyrrolin (Diastereomerengemisch) (**9**): ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.5–5.7 (m, 2H, CH=CH), 4.5–4.7 (m, 2H, –CHN), 2.08 (s, 3H, CO CH_3), 1.30 (2d, 6H, CH_3). – IR (Film): 1190 (C–O), 1645 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): *m/e* = 139 (13%, M^+), 124 (30), 97 (3), 96 (10), 82 (100), 43 (18). Die Konstitution von **9** wurde durch eine unabhängige Synthese bewiesen: Cyclisierung von 2,5-Hexandion zu 2,5-Dimethylpyrrol, Reduktion zum Pyrrolin und Acetylierung.

cis-2,4-Dimethyl-5-((*E*)-1-propenyl)-2-oxazolin (**10**): ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.5–5.8 (m, 2H, CH=CH), 4.8–5.0 (m, 1H, –CHO), 4.0–4.4 (m, 1H, –CHN), 1.94 (s, 3H, CH_3), 1.72 (d, 3H, CH_3), 1.07 (d, 3H, CH_3). – IR (Film): 975 (*trans*-CH=CH), 1230 (C–O), 1660 (C=N) cm^{-1} . – MS (70 eV): wie **11**.

trans-2,4-Dimethyl-5-((*E*)-1-propenyl)-2-oxazolin (**11**): ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.5–5.8 (m, 2H, CH=CH), 4.2–4.5 (m, 1H, –CHO), 3.7–3.9 (m, 1H, –CHN), 1.94 (s, 3H, CH_3), 1.72 (d, 3H, CH_3), 1.22 (d, 3H, CH_3). – IR (Film): 975 (*trans*-CH=CH), 1225 (C–O), 1660 (C=N) cm^{-1} . – MS (70 eV): *m/e* = 139 (2%, M^+), 124 (1), 98 (6), 69 (100).

CHN-Analyse des Isomerengemisches **9-11**:

$C_8H_{13}NO$ (139.2) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06 Gef. C 68.82 H 9.27 N 10.03

Mehrere Produkte in der 3. Fraktion besitzen ähnliche Retentionszeiten (Säule A und C) und ähnliche Massenspektren (GC/MS). Sie lassen sich als Gemisch der isomeren bzw. der diastereo-

meren dimeren Dirole (Molmasse 198) deuten: MS (70 eV): $m/e = 180$ (1–8%, $M^+ - H_2O$), 165 (1–3, 180 – CH_3), 162 (1–2, 180 – H_2O), 110 (35–60, allylischer Bruch), 95 (100, allylischer Bruch).

2,4-Hexadien (1) in Acetonitril/Acetamid (6): 0.1 mol (8.2 g) **1**, 0.05 mol (6.12 g) $NaClO_4$, 0.2 mol (11.8 g) **6** und 100 ml Acetonitril wurden bei 1.1–1.2 V Anodenpotential und einer Stromdichte von 30 mA/cm² bis zu einem Stromverbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung ergab die Destillation des Rohproduktes (13 g) zwei Fraktionen: 1. Siedebereich 60–120°C/18 Torr: 2.8 g, **9–11** (Säule A und B, GC/MS). – 2. Siedebereich 80–150°C/0.01 Torr: 7.4 g, überwiegend **6** (Säule A, GC/MS). – Der Destillationsrückstand (ca. 2.2 g) bestand überwiegend aus **6** (Säule A). Die Stromausbeuten wurden gaschromatographisch (Säule A) bestimmt.

1,3-Butadien (2) in Acetonitril/Wasser: 0.2 mol (10.8 g) **2**, 0.05 mol (6.12 g) $NaClO_4$, 90 ml Acetonitril und 10 ml Wasser wurden bei –20°C, einem Potential von 1.6–1.9 V und einer Stromdichte von 30 mA/cm² bis zu einem Stromverbrauch von 0.2 F an Graphit-P 127 oxidiert. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (5.6 g) destilliert:

1. Siedebereich 80–110°C/18 Torr: 1.5 g; daraus ließen sich über pGC (Säule E, 110–150°C) **14**, **15**, **19** und **20** isolieren.

2. Siedebereich 75–165°C/0.2 Torr: 2.5 g, **16**, **18** und **20** (pGC, Säule E, 130–150°C).

Im Destillationsrückstand ließen sich neben wenig **16–18** drei Nebenprodukte (< 1% Stromausb.) – vermutlich dimere Diacetamide, Molmasse 224 – nachweisen (Säule A und GC/MS).

Die dimeren Dirole **16–18** ließen sich nicht unzersetzt durch pGC abtrennen und konnten direkt nur durch GC/MS nachgewiesen werden. Nach Methylierung²⁰⁾ (0.44 g des Gemisches beider Fraktionen, 10 ml absol. Ether, 10 ml Diazomethan/Ether-Lösung, wenig $AlCl_3$) und Acetylierung (1.84 g des Gemisches beider Fraktionen, 4 g Acetanhydrid, 30 ml Pyridin, 6 h Rückfluß) ließen sich die Diacetate von **14**, **15**, **17**, **18** und die Methylether von **14–18** nachweisen (analytisch: Säule D und GC/MS, pGC: Säule F, 120–150°C).

Der Versuch wurde mit anderen Leitsalzen ($NaBF_4$, Bu_4NBF_4) und anderen Acetonitril/Wasser-Verhältnissen wiederholt (s. Tab. 4). Die Stromausbeuten bestimmte man gaschromatographisch (Säule A).

(E)-2-Buten-1,4-diol (14): ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.75 (m, 2H, $CH=CH$), 4.2 (d, 4H, CH_2O). – IR (Film): 980 (*trans*- $CH=CH$), 3300 (O–H) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 88$ (1%, M^+), 70 (25), 57 (100), 43 (18), 42 (62). Die IR-Banden stimmen mit den Literaturdaten überein²¹⁾. **14** ist ferner durch die Acetyl- und Methyl-derivate eindeutig charakterisiert.

3-Buten-1,2-diol (15): ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.7–6.0 (m, 1H, $-CH=$), 5.1–5.5 (m, 2H, $=CH_2$), 4.2 (m, 1H, $-CHO$), 3.55 (m, 2H, CH_2O). – IR (Film): 930, 980 ($CH_2=CH$), 3350 (O–H) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 88$ (1%, M^+), 70 (9), 57 (100), 43 (8). **15** ist durch die Acetyl- und Methyl-derivate eindeutig charakterisiert.

1,7-Octadien-3,6-diol (16): MS (70 eV): $m/e = 124$ (3%), 122 (2), 109 (19), 106 (11), 91 (28), 79 (30), 70 (58), 67 (68), 57 (100).

(E)-2,7-Octadien-1,6-diol (17): MS (70 eV): $m/e = 124$ (2%), 122 (2), 106 (8), 93 (14), 91 (16), 79 (20), 70 (52), 57 (33), 54 (100), 43 (42).

(E,E)-2,6-Octadien-1,8-diol (18): MS (70 eV): $m/e = 142$ (1%, M^+), 124 (9), 107 (29), 106 (24), 91 (42), 79 (100), 71 (18), 70 (30), 67 (54), 57 (80), 41 (96).

16–18 sind weiter durch ihre Methyl- und Acetyl-derivate charakterisiert.

1-Acetyl-3-pyrrolin (19): ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.8 (d, 2H, $CH=CH$), 4.23 (s, 4H, CH_2O), 2.08 (s, 3H, CH_3). – IR (Film): 1250 (C–O), 1620 (C=C), 1640 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 111$ (70%, M^+), 96 (3), 69 (99), 68 (100), 43 (74).

C_6H_9NO (111.2) Ber. C 64.86 H 8.50 Gef. C 64.70 H 8.17

1-Acetyl-2,5-divinylpyrrolidin (20) (Diastereomerenmischung): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 5.6–5.9 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{}$), 4.9–5.2 (m, 4H, $=\text{CH}_2$), 4.3–4.7 (m, 2H, $-\text{CHN}$), 1.88 (s, 3H, COCH_3), 1.6–2.1 (m, 4H, CH_2). – IR (Film): 930, 990 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1240 (C–O), 1650 (C=O), 3080 ($=\text{CH}_2$) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 165 (10%, M^+), 150 (13), 123 (35), 122 (30), 111 (30), 96 (100), 43 (72).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ (165.3) Ber. C 72.27 H 9.39 N 8.26 Gef. C 72.69 H 9.15 N 8.48

(E)-1,4-Diacetoxy-2-buten (14), OAc statt OH): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 5.75 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.46 (d, 4H, CH_2O), 1.97 (s, 6H, COCH_3). – IR (Film): 975 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$), 1370 (C–O), 1740 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 113 (5%), 112 (8), 70 (55), 43 (100).

3,4-Diacetoxy-1-buten (15), OAc statt OH): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 5.6–5.9 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.1–5.5 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{}$), 5.36 (m, 1H, $-\text{CHO}$), 3.8–4.3 (m, 2H, CH_2O), 1.99 und 1.95 (2s, 6H, COCH_3). – IR (Film): 975 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1370 (COCH_3), 1740 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 142 (1%), 113 (4), 112 (5), 99 (19), 82 (16), 73 (5), 70 (31), 43 (100).

(E)-3,8-Diacetoxy-1,6-octadien (17), OAc statt OH): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 5.5–5.9 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{}$, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.1 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.25 (m, 1H, CHO), 4.40 (d, 2H, CH_2O), 1.96 und 1.97 (2s, 6H, COCH_3), 2.0–2.2 (m, 2H, CH_2), 1.6–1.9 (m, 2H, CH_2). – IR (Film): 975 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$), 1370 (COCH_3), 1740 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 167 (4%), 166 (3), 124 (2), 113 (3), 112 (9), 106 (18), 99 (8), 70 (28), 43 (100).

(E,E)-1,8-Diacetoxy-2,6-octadien (18), OAc statt OH): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 5.6 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.41 (d, 4H, CH_2O), 2.16 (m, 4H, CH_2), 1.96 (s, 6H, COCH_3). – IR (Film): 975 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$), 1370 (COCH_3), 1745 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 167 (4%), 166 (3), 124 (2), 113 (8), 112 (18), 106 (14), 91 (13), 70 (28), 43 (100).

$^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Daten der Methylderivate von **14**–**18** sind bereits an anderer Stelle beschrieben⁴¹. **19** wurde als Referenzsubstanz aus *cis*-2-Buten-1,4-diol synthetisiert.

1,3-Butadien (2) in Acetonitril/Acetamid (**6**): 0.2 mol (10.8 g) **2**, 0.05 mol (6.12 g) NaClO_4 , 0.2 mol (11.8 g) **6** und 100 ml Acetonitril wurden bei einem Potential von 1.6–1.9 V und einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 bis zum Verbrauch von 0.2 F an einer Graphit-P 127-Anode elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (13.1 g) destilliert:

1. Siedebereich 35–70°C/18 Torr: 2.1 g; **19**, wenig **20** (Säule B und C, GC/MS).

2. Siedebereich 80–115°C/18 Torr: 6.1 g; Hauptprodukt dieser Fraktion war **6** neben **20** (Säule B, GC/MS).

Die Stromausbeuten wurden gaschromatographisch (Säule A und B) bestimmt (s. Tab. 4).

1,3-Cyclohexadien (3) in Acetonitril/Wasser: 0.1 mol (8.0 g) **3**, 0.05 mol (6.12 g) NaClO_4 , 90 ml Acetonitril und 10 ml Wasser wurden an Graphit-P 127 bei einem Potential von 1.5 V, einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 und einer Temperatur von 0°C bis zu einem Stromverbrauch von 0.1 F oxidiert. Die Destillation des Rohproduktes (9.0 g) ergab zwei Fraktionen:

1. Siedebereich 60–120°C/18 Torr: 3.4 g; neben dem Diels-Alder-Dimeren von **3** ließen sich aus dieser Fraktion über pGC (Säule E, 80–120°C) **21**–**23** isolieren.

2. Siedebereich 60–90°C/0.01 Torr: 2.9 g; **22** und **23**.

22 und **23** sind 1:1-*cis/trans*-Gemische (Säule A und D, GC/MS). Die Stromausbeuten wurden gaschromatographisch ermittelt (Säule A): **21**: 12%, **22**: 5%, **23**: 10%.

3a,4,5,7a-Tetrahydro-2-methylbenzoxazol (21): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 5.8–5.9 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.6–4.9 (m, 1H, $-\text{CHO}$), 4.2–4.4 (m, 1H, CHN), 1.7–2.2 (m, 4H, CH_2), 1.94 (s, 3H, CH_3). – IR (Film): 1230 (C–O), 1670 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 137 (52%, M^+), 122 (3), 109 (68), 96 (100), 94 (63), 68 (68), 43 (78). Die spektroskopischen Daten des Hydrierungsproduktes stimmen mit den beschriebenen²²⁾ überein.

3-Cyclohexen-1,2-diol (**22**) (1:1-*cis/trans*-Gemisch): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 5.6–5.9 (m, 2H, CH=CH), 4.1–4.3 (m, 1H, CHO), 3.7–3.9 (m, 1H, CHO), 1.7–1.9 (m, 2H, CH_2), 2.1–2.4 (m, 2H, CH_2). – IR (Film): 910 (CH=CH), 3080 (–CH=), 3350 (O–H) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 114 (1%, M^+), 96 (13), 78 (6), 70 (100), 54 (14).

2-Cyclohexen-1,4-diol (**23**) (1:1-*cis/trans*-Gemisch): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 5.7–5.9 (m, 2H, CH=CH), 4.0–4.2 (m, 2H, CHO), 1.7–1.9 (m, 4H, CH_2). – MS (70 eV): m/e = 113 (5%), 112 (8), 96 (12), 70 (100), 55 (38).

1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**4**) in Acetonitril/Wasser: 0.05 mol (10.3 g) **4**, 0.05 mol (6.12 g) NaClO_4 , 10 ml Wasser, 70 ml CH_2Cl_2 und 20 ml Acetonitril wurden unter Stromkontrolle (Stromdichte 30 mA/cm^2) an Graphit-P127 bis zu einem Stromverbrauch von 0.05 F elektrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation des Rohproduktes (12.1 g): Siedebereich 60–120°C/18 Torr: 2.4 g; **24** und **25** (Säule C, GC/MS). – Der Destillationsrückstand bestand überwiegend aus **4** (Säule C, GC/MS). Die Stromausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Säule C); die MS-Daten von **24**, **25** stimmten mit den beschriebenen²³⁾ überein.

Sorbinsäure-methylester (**5**) in Acetonitril/Wasser: 0.1 mol (12.6 g) **5**, 0.05 mol (6.12 g) NaClO_4 , 90 ml Acetonitril und 10 ml Wasser wurden bei einem Potential von 1.4–1.6 V, einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 und einer Temp. von 0°C bis zu einem Stromverbrauch von 0.1 F oxidiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 14.2 g Rohprodukt, das destilliert wurde:

1. Siedebereich 40–110°C/18 Torr: 5.2 g; neben **5** enthielt diese Fraktion **26** und **27** (Säule A, isoliert über pGC, Säule E, 70–110°C).

2. Siedebereich 60–100°C/0.2 Torr: 5.1 g; überwiegend **5** (GC/MS).

Die Bestimmung der Stromausbeuten erfolgte gaschromatographisch (Säule A): 21% **26**, 4% **27**.

4,5-Epoxy-(E)-2-hexensäure-methylester (**26**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6.5–6.8 (m, 1H, –CH=), 6.0 (d, 1H, –CH=), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 2.8–3.4 (2m, 2H, CHO), 1.33 und 1.23 (2d, 3H, CH_3). – IR (Film): 975 (*trans*-CH=CH), 1650 (C=C), 1720 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 126 (8%), 111 (23), 98 (58), 83 (100), 59 (84).

Die spektroskopischen Daten von **26** stimmten mit denen authentischer Substanz und beschriebenen Werten²⁴⁾ überein.

Fumaraldehydsäure-methylester (**27**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ (ppm) = 9.71 (d, 1H, CH=O), 6.92 (dd, 1H, –CH=), 6.58 (d, 1H, –CH=), 3.78 (s, 3H, OCH_3). – MS (70 eV): m/e = 114 (8%, M^+), 99 (10), 83 (75), 82 (53), 55 (100). – IR (Film): 1730 (C=O), 1745 (CO_2CH_3), 990 (*trans*-CH=CH) cm^{-1} .

Sorbinsäure-methylester (**5**) in Acetonitril/Acetamid (**6**): 0.1 mol (12.6 g) **5**, 0.2 mol (11.8 g) **6**, 0.05 mol (6.12 g) NaClO_4 und 100 ml Acetonitril wurden bei einem Potential von 1.5 V und einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 bis zum Verbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 20.2 g Rohprodukt. Destillation:

1. Siedebereich 40–110°C/18 Torr: 10.0 g; Hauptprodukt **5**, Nebenprodukte **28** und **29** (analytisch: Säule C, GC/MS; pGC: Säule F, 120°C).

2. Siedebereich 60–110°C/0.2 Torr: 8.2 g; Hauptprodukt **6** (Säule C, GC/MS).

Die Stromausbeuten wurden gaschromatographisch ermittelt (Säule C): 5% **28**, 19% **29**.

1-Acetyl-5-methyl-3-pyrrolin-2-carbonsäure-methylester (**28**) (Diastereomergemisch): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ (ppm) = 5.3–5.7 (m, 2H, CH=CH), 4.9–5.2 (m, 1H, CHO), 4.2 (m, 1H, CHO), 3.43 (s, 3H, OCH_3), 1.64 (s, 3H, COCH_3), 1.43 (d, 3H, CH_3). – IR (Film): 1210 (C–O), 1650 (C=O, Amid), 1730 (C=O, Ester) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 183 (23%, M^+), 151 (18), 141 (100), 126 (63), 109 (24), 82 (48), 81 (52).

(*E*)-3-(2,4-Dimethyl-2-oxazolin-5-yl)-2-propensäure-methylester (**29**) (*cis/trans* = 1:1): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6.7–7.0 (dd, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.8–6.2 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 4.8–5.1 (m, 1H, CHO), 4.1–4.5 (m, 1H, CHN), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 1.96 (s, 3H, COCH_3), 1.36 und 1.17 (2d, 3H, CH_3). – IR (Film): 985 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$), 1170, 1220 (C–O), 1660 (C=N), 1725 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 183 (< 1%, M^+), 168 (< 1), 152 (14), 139 (100), 110 (42), 98 (92), 83 (79), 43 (73).

CH-Analyse des Isomerengemisches **28** und **29**:

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (183.2) Ber. C 59.00 H 7.15 Gef. C 58.81 H 7.04

Literatur

- ¹⁾ Anodische Oxidation organischer Verbindungen. 22. Mitteil.: 21. Mitteil.: *H. Balthes, E. Steckhan und H. J. Schäfer*, Chem. Ber. **111**, 1294 (1978).
- ²⁾ *D. Koch, H. Schäfer und E. Steckhan*, Chem. Ber. **107**, 3640 (1974).
- ³⁾ *R. Engels, H. J. Schäfer und E. Steckhan*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 204.
- ⁴⁾ s. 21. Mitteil.¹⁾.
- ⁵⁾ *E. Steckhan und H. J. Schäfer*, Angew. Chem. **86**, 480 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 472 (1974); *H. Sternerup*, Acta Chem. Scand., Ser B **28**, 579 (1974).
- ⁶⁾ 1:1-Gemisch der Diastereomeren.
- ⁷⁾ *S. H. Pines*, J. Org. Chem. **38**, 3854 (1973).
- ⁸⁾ Für die Umlagerung von *N*-Acetylaziridinen zu Oxazolinen bei Temperaturen < 100°C sind zahlreiche Beispiele beschrieben: *P. E. Fanta*, Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings, *A. Weissberger* Ed., Part 1, S. 524, Wiley Interscience, New York 1964; *P. E. Fanta und E. N. Walsh*, J. Org. Chem. **31**, 59 (1966); *J. A. Frump*, Chem. Rev. **71**, 483 (1971).
- ⁹⁾ *E. A. Mayeda*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4012 (1975).
- ¹⁰⁾ *W. Kemula, Z. R. Grabowski und H. M. Kalinowski*, Collect. Czech. Chem. Commun. **25**, 3306 (1960); *T. Shono, Y. Matsumura, T. Hashimoto, K. Hibino, H. Hamaguchi und T. Aoki*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2546 (1975).
- ¹¹⁾ *R. E. Sioda*, J. Phys. Chem. **72**, 2322 (1968); *H. J. Shine und Y. Murata*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1872 (1969); *V. D. Parker und L. Ebersson*, ebenda **92**, 7488 (1970).
- ¹²⁾ *E. A. Mayeda und L. L. Miller*, Tetrahedron **28**, 3375 (1972); *K. Nyberg*, Chem. Commun. **1969**, 774.
- ¹³⁾ *G. O. Schenk*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **77**, 661 (1944); *Ch. Grundmann*, Liebigs Ann. Chem. **536**, 35 (1938).
- ¹⁴⁾ *J. G. Tishchenko und L. S. Stanishestski*, J. Gen. Chem. USSR **33**, 134 (1963) [Chem. Abstr. **59**, 2636 h (1963)].
- ¹⁵⁾ *W. Strohmeier und K. Grünter*, J. Organomet. Chem. **90**, C 45 (1975).
- ¹⁶⁾ *H. Z. Sable, K. A. Powell, H. Katchian, C. B. Niewoehner und S. B. Kadlec*, Tetrahedron **26**, 1509 (1970).
- ¹⁷⁾ *C. Kaneko, A. Sugimoto und S. Tanaka*, Synthesis **1974**, 876.
- ¹⁸⁾ *S. H. Schroeter, R. Appel, R. Brammer und G. O. Schenk*, Liebigs Ann. Chem. **697**, 42 (1966).
- ¹⁹⁾ *M. Cardellini, M. Cingolani, F. Liberatore und F. Morlachi*, Ann. Chim. (Rome) **58**, 914 (1968).
- ²⁰⁾ *L. F. Fieser und M. Fieser*, Reagents for Organic Synthesis, S. 193, J. Wiley and Sons, New York 1967; *E. Müller, R. Heischkeil und M. Bauer*, Liebigs Ann. Chem. **677**, 55 (1964).
- ²¹⁾ DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße.
- ²²⁾ *R. A. Bannard, N. C. Gibson und J. H. Parkkari*, Can. J. Chem. **49**, 2064 (1971).
- ²³⁾ Index of Mass Spectral Data, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1969.
- ²⁴⁾ ^{24a)} *Y. Suhara und T. Minami*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1968 (1966). – ^{24b)} *I. Dyong und N. Jersch*, Chem. Ber. **109**, 896 (1976).

[191/78]