

## Zur kathodischen Addition von aktivierten Olefinen an 1,3-Diene. Ein neuer Weg zu $\delta,\epsilon$ -ungesättigten Carbonsäureestern und Ketonen

Hans Günter Thomas\* und Franz Thönnessen

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 1. Dezember 1978

---

1,3-Diene (**1a–d**) lassen sich kathodisch mit aktivierten Olefinen, z. B.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern und Ketonen (**2a–g**), zu den  $\delta,\epsilon$ -ungesättigten Estern und Ketonen (**3, 4, 6, 7, 9, 17–21**) gemischt hydrodimerisieren. Die Reaktion läuft nach einem Radikalkupplungsmechanismus gleichzeitig auf der Kathode gebildeter Radikalanionen beider Reaktionspartner ab. Voraussetzung für das Gelingen ist eine Differenz der Halbwellenpotentiale der Synthesebausteine von höchstens 0,6 Volt.

### Concerning the Cathodical Addition of Activated Olefins to 1,3-Dienes. A New Synthesis of $\delta,\epsilon$ -Unsaturated Carbonic Acid Esters and Ketones

Conjugated olefins (**1a–d**) are cathodically combined with activated olefins such as  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters and ketones (**2a–g**) by mixed hydrodimerisation giving  $\delta,\epsilon$ -unsaturated esters and ketones (**3, 4, 6, 7, 9, 17–21**). The reaction follows a radical coupling mechanism involving radical ions of both reaction species generated upon the electrode surface at the same time. The synthesis will only succeed if the building blocs do not differ more than 0.6 volt in their half wave potentials.

---

Anodische Additionen an 1,3-Diene, speziell an Butadien, sind hinreichend literaturbekannt<sup>1–12)</sup>.

Im kathodischen Bereich bilden sich aus den 1,3-Dienen **1a–e** Radikalanionen bei Potentialen, bei denen auch solche Olefine (**2a–g**) reduziert werden, die für sich alleine einer Hydrodimerisierung unterliegen können (vgl. Tab. 1).

Wir versuchten, die ausschließliche Hydrodimerisierung der aktivierten Olefine durch das Angebot der Radikalanionen der 1,3-Diene zu unterlaufen und konnten so die Olefine **2** in Ausbeuten von 1–60% mit den 1,4-Systemen **1** der Tab. 1 in einer gemischten Hydrodimerisierung umsetzen. Gemischte Hydrodimerisierungen diesen Typs sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben; bekannt ist lediglich die reduktive Kupplung von Aceton mit Butadien<sup>13,14)</sup>. Die Funktionalisierung der Diene mit polarisierten Olefinen ist hinsichtlich der Ausbeute von sterischen wie elektronischen Einflüssen sowie den Konzentrationen beider Reaktionspartner abhängig:

Butadien (**1a**) reagiert z. B. mit 3,3-Diphenylacrylsäure-ethylester (**2d**) gar nicht, mit Acrylsäure-ethylester (**2a**) nur in geringem Umfang, mit Crotonsäure-ethylester (**2b**) mit 9proz. Ausbeute und mit 3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester (**2c**) mit ca. 60proz. Ausbeute zum 1:1-Produkt (Tab. 2). Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist mit der Annäherung der

Werte der Halbwellenpotentiale der Reaktionspartner eine auffällige Steigerung der Ausbeute verbunden.

Tab. 1. Kathodische Halbwellenpotentiale von 1,3-Dienen und aktivierten Olefinen<sup>\*)</sup>

1,3-Dien	$-E_{1/2}$ (SCE) [V]	<b>1</b>
Butadien	2.66	<b>1a</b>
Isopren	2.63	<b>1b</b>
Piperylen	2.50	<b>1c</b>
2,3-Dimethylbutadien	2.75	<b>1d</b>
Cyclopentadien	> 2.8	<b>1e</b>
Aktiviertes Olefin	$-E_{1/2}$ (SCE) [V]	<b>2</b>
Acrylsäure-ethylester	2.11	<b>2a</b>
Crotonsäure-ethylester	2.32	<b>2b</b>
3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester	2.46	<b>2c</b>
3,3-Diphenylacrylsäure-ethylester	1.70 (1. Stufe) 2.10 (2. Stufe)	<b>2d</b>
3-Buten-2-on	1.89	<b>2e</b>
Mesityloxid	2.15	<b>2f</b>
Phoron	1.86	<b>2g</b>

<sup>\*)</sup> Formeln siehe Schema 3.

Tab. 2. Gemischte Elektrolysen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester mit Butadien

$\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester	Reaktionsprodukte		MA <sup>*)</sup> %	SA <sup>*)</sup> %	Bemerkung
Acrylsäure-ethylester ( <b>2a</b> )	<i>trans</i> -5-Heptensäure-ethylester <sup>15)</sup>	<b>3</b>	a) <sup>1)</sup> 1.2 b) <sup>2)</sup> —	1.0 —	PGC <sup>*)</sup>
	<i>trans</i> -5-Decendisäure-diethylester	<b>4</b>	a) <sup>1)</sup> 5.1 b) <sup>2)</sup> 5.8	2.5 6.5	PGC PGC
	Adipinsäure-diethylester <sup>16)</sup>	<b>5</b>	a) <sup>1)</sup> 18.0 b) <sup>2)</sup> 53.7	7.5 60.0	PGC PGC
Crotonsäure-ethylester ( <b>2b</b> )	<i>trans</i> -3-Methyl-5-heptensäure-ethylester	<b>6</b>	a) <sup>1)</sup> 12.3 c) <sup>3)</sup> —	8.7 —	PGC
	<i>trans</i> -3,8-Dimethyl-5-decendisäure-diethylester	<b>7</b>	a) <sup>1)</sup> 1.2 c) <sup>3)</sup> 7.9	0.4 7.9	PGC PGC
	3,4-Dimethyladipinsäure-diethylester <sup>17)</sup>	<b>8</b>	a) <sup>1)</sup> 14.2 c) <sup>3)</sup> 68.7	5.0 68.7	PGC PGC
3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester ( <b>2c</b> )	<i>trans</i> -3,3-Dimethyl-5-heptensäure-ethylester	<b>9</b>	d) <sup>4)</sup> 58.0	34.3	Sdp. 104 bis 106 °C/ 25 Torr

<sup>\*)</sup> MA = Materialausbeute, SA = Stromausbeute, PGC = Präparative Gaschromatographie.

<sup>a)</sup> Dimethylformamid (wasserfrei), Ester während der Elektrolyse zugetropft. — <sup>b)</sup> Dimethylformamid + 10% Wasser. — <sup>c)</sup> Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid/Isopropylalkohol (2 : 1). — <sup>d)</sup> Statt Tetrabutylammoniumiodid wie in <sup>a-c)</sup> hier Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz in wasserfreiem Dimethylformamid.

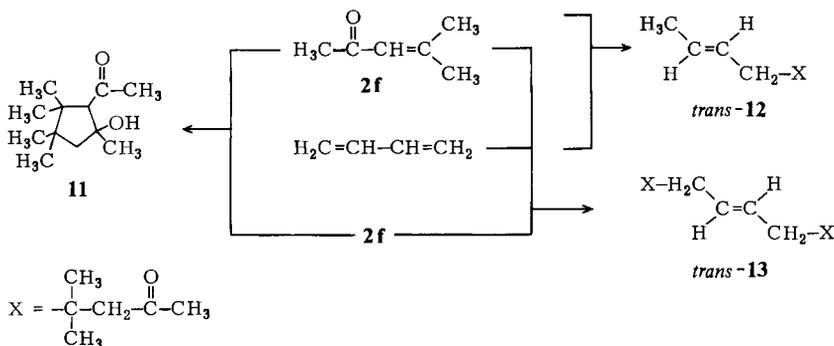
	R-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -R'	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH}_2\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
	R	R'
3	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	H	CH(CH <sub>3</sub> )/CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	CH(CH <sub>3</sub> )/CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
9	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

**5:** R = H  
**8:** R = CH<sub>3</sub>

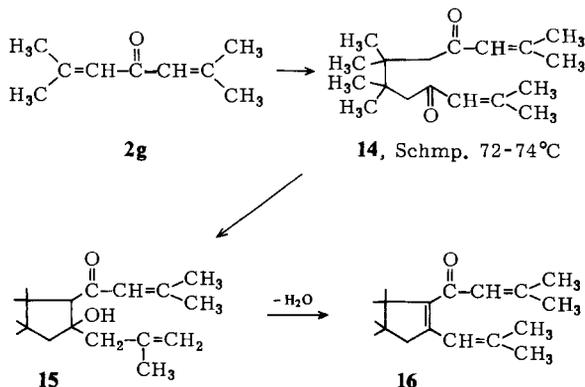
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-[\text{CH}_2]_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$   
**10**

Bei der elektrochemischen Reaktion von Butadien (**1a**) mit 3-Buten-2-on (**2e**) wird nur das Hydrodimerisierungsprodukt 2,7-Octandion (**10**) mit einer Materialausbeute von 6.7% erhalten. Mesityloxid (**2f**) dagegen liefert *trans*-4,4-Dimethyl-6-octen-2-on (**12**) mit 25proz. Ausbeute, da aus sterischen Gründen der alternative Weg der Hydrodimerisierung von Mesityloxid selbst benachteiligt ist. Man findet nur in geringer Menge als Nebenprodukt 1-(5-Hydroxy-2,2,3,3,5-pentamethylcyclopentyl)ethanon (**11**) sowie *trans*-4,4,9,9-Tetramethyl-6-dodecen-2,11-dion (**13**) als Bis-Additionsprodukt (s. Schema 1).

Schema 1. Elektrochemische Umsetzung von Butadien mit Mesityloxid (**2f**)



Schema 2. Hydrodimerisierung von Phoron

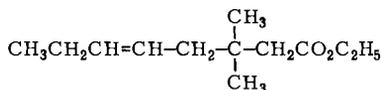
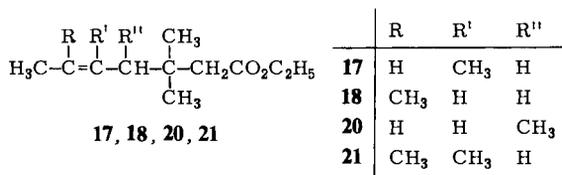


Nach Schema 2 liefert Phoron (**2g**) aufgrund der zu hohen Differenz der entsprechenden Halbwellenpotentiale (0.8 V) an isolierbaren Produkten nur das Hydrodimerisierungsprodukt **14** sowie dessen intramolekulares Aldol-Additions- (**15**) und Aldolkondensationsprodukt (**16**), das sogenannte Desoxiphoron<sup>18)</sup>.

Außer Butadien lassen sich Isopren (**1b**), Piperylen (**1c**) und 2,3-Dimethylbutadien (**1d**) elektrochemisch mit 3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester (**2c**) zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern umsetzen. Die Ausbeuten liegen unter 20%. 1,3-Cyclopentadien (**1e**) konnte nicht zur Reaktion gebracht werden. Tab. 3 faßt diese Ergebnisse zusammen.

Tab. 3. Gemischte Elektrolysen der konjugierten Diene **1b–d** mit 3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester (**2c**) in Dimethylformamid als Lösungsmittel und mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz

1,3-Dien	Reaktionsprodukte	MA %	SA %	Bemerkung
Isopren ( <b>1b</b> )	3,3,5-Trimethyl-5-heptensäure-ethylester ( <b>17</b> )	17.6	18.6	Trennung der Isomeren durch PGC
	3,3,6-Trimethyl-5-heptensäure-ethylester ( <b>18</b> )	8.7	9.2	
Piperylen ( <b>1c</b> )	<i>trans</i> -3,3-Dimethyl-5-octensäure-ethylester ( <b>19</b> )	3.2	3.2	s. o.
	<i>cis</i> - und <i>trans</i> -3,3,4-Trimethyl-5-heptensäure-ethylester ( <b>20</b> )	1.4	1.4	
2,3-Dimethylbutadien ( <b>1d</b> )	3,3,5,6-Tetramethyl-5-heptensäure-ethylester ( <b>21</b> )	17.0	17.0	



**19**

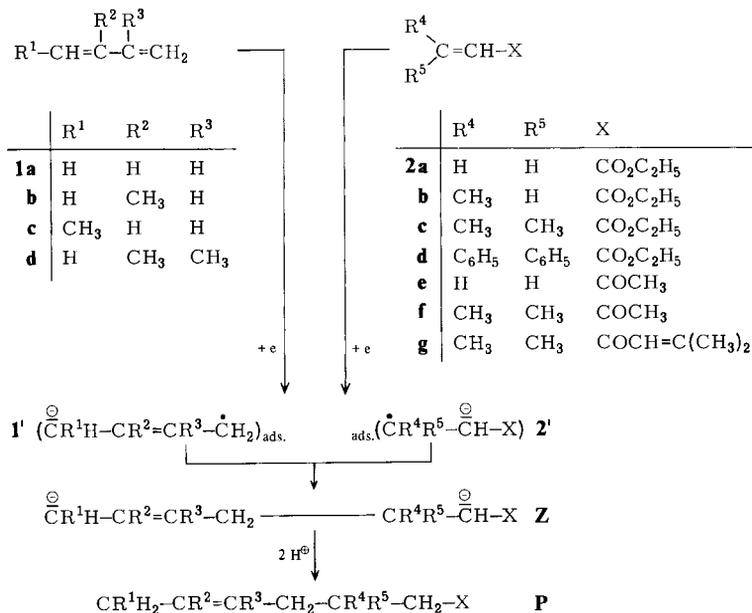
### Mechanismus der gemischten Hydrodimerisierung

Von den in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen zur Interpretation der Hydrodimerisierung – Anion-Mechanismus<sup>16,19,20)</sup>, Radikal-Substrat-Mechanismus<sup>21)</sup>, Radikal-Kupplungs-Mechanismus<sup>22)</sup> – möchten wir, wie nachstehend ausgeführt, für die gemischte Hydrodimerisierung den Radikal-Kupplungs-Mechanismus als zutreffend annehmen.

Wie aus Schema 3 ersichtlich, werden die Diene **1** und aktivierten Olefine **2** unabhängig zu den an der Kathode adsorbierten Radikalanionen **1'** und **2'** reduziert; sie erliegen unter Desorption auf der Elektrodenoberfläche der Dimerisierung und bilden dianionische,

resonanzstabilisierte Reaktionszwischenprodukte **Z**, die außerhalb der Helmholtzschicht durch Aufnahme zweier Protonen zu den gemischten Dimeren **P** reagieren.

Schema 3. Mechanismus der gemischten Hydrodimerisierung von 1,3-Dienen mit aktivierten Olefinen



Folgende experimentellen und elektroanalytischen Befunde machen das Reaktionsschema 3 wahrscheinlich:

### 1. Cyclische Voltammetrie

Ein Dien wie 2,3-Dimethylbutadien (**1d**) verhindert die Hydrodimerisierung von Dimethylacrylester **2c** vollständig. Die Strom-Spannungskurve setzt sich für alle Konzentrationen der Komponenten additiv aus den Meßwerten der Einzelverbindungen zusammen.

### 2. DC-Polarographie

Die polarographischen Wellen für Dien und polarisiertes Olefin lassen sich leicht nebeneinander beobachten. Sie sind in der Stufenhöhe nur von der Konzentration der einzelnen Verbindung abhängig (s. Abb. 1).

Ein Anion-Mechanismus sowie auch der Radikal-Substrat-Mechanismus sollten bei *gemeinsamer* Polarographie von Dien und Olefin im Grenzfall zur Verdopplung der Stufenhöhe (2 Elektronen) der leichter reduzierbaren Komponente<sup>2,3)</sup> und zur Verringerung der Stufenhöhe der schwerer reduzierbaren Verbindung führen. Dies aber wird nicht beobachtet.

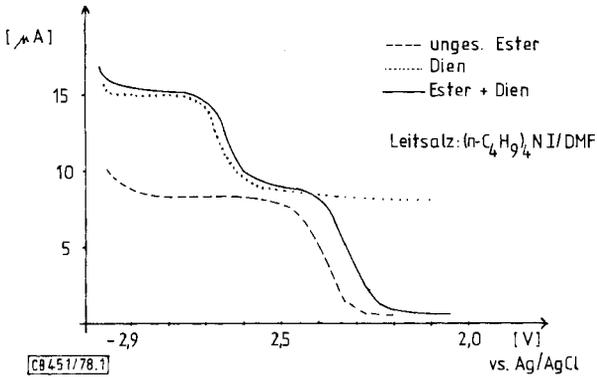
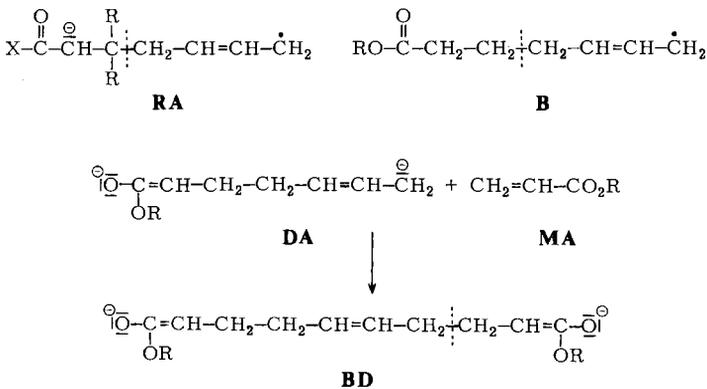


Abb. 1. DC-Polarogramme von 3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester (**2c**) und 2,3-Dimethylbutadien (**1d**)

3. a) Der leicht bis zum Dianion reduzierbare Diphenylacrylester **2d** ( $E_{1/2} -2.10$  V) reagiert unter präparativen Bedingungen nicht mit Butadien ( $E_{1/2} -2.60$  V), wohl aber der beim gleichen Potential nur bis zum Radikalanion reduzierbare Acrylester **2a** (S. 2786) ( $E_{1/2} -2.11$  V). Dies spricht eindeutig gegen einen Anion-Mechanismus (nucleophile Addition).

b) Diphenylacrylsäureester, Phoron und Butenon mit Halbwellenpotentialen zwischen  $-1.70$  und  $-1.89$  V bilden zwar relativ leicht Radikalanionen; eine radikalische Addition (Radikal-Substrat-Mechanismus) an Butadien kann aber ausgeschlossen werden, da gemischte Hydromerere nicht gefunden werden.

Ein zweiter Beweis gegen einen Radikal-Substrat-Mechanismus ist darin zu sehen, daß Zwischenstufen mit radikalischem Charakter, etwa der Art **RA**, nicht aufzutreten scheinen. Denn deren Abreaktion ist von den analogen Zwischenprodukten einer oxidativen Addition an Butadien her gut bekannt<sup>1, 3, 5, 24</sup>, z. B. Typ **B** (aus Bernsteinsäurehalbester und Butadien).



Hier beobachtet man nämlich neben einer 1,2-Addition auch Zwischenstufenverdopplung durch Dimerisierung sowie zweifache radikalische Addition an das 1,3-Dien.

c) Ein Anion-Mechanismus spielt nur in folgendem Zusammenhang eine Rolle: Liegt ein guter Michael-Acceptor **MA** wie Acrylester vor, so reagiert das durch die Radikal-Kupplung gebildete Dianion **DA** in Konkurrenz zur vollständigen Protonierung mit einer Acrylsäureestermolekel und bildet ein bisfunktionalisiertes Dien **BD**.

### Anwendungsbreite der gemischten Hydrodimerisierung

1,3-Diene und aktivierte Olefine lassen sich nur dann gemischt hydrodimerisieren, wenn die zu kombinierenden Partner ein vergleichbares Reduktionspotential aufweisen. In der Kombination Acrylester-Butadien sind mit 0.55 V Potentialdifferenz die Grenzwerte erreicht.

1,3-Cyclopentadien läßt sich nicht einsetzen, da es nicht innerhalb der durch das Elektrolytssystem gesteckten Grenzen reduziert werden kann.

Von der präparativen Seite her erfährt die gemischte Hydrodimerisierung in der z. T. leicht erfolgenden Passivierung der Elektroden eine starke Einschränkung. Durch mechanische, kontinuierliche Reinigung der Kathodenoberfläche konnten wir jedoch in einem Modellfall dieses nachteilige Verhalten beheben.

### Experimenteller Teil

Die Elektrolyseapparatur wurde an anderer Stelle beschrieben<sup>2,5)</sup>. Als Gleichstromquelle diente das Gerät 6274 B DC Power supply von Hewlett Packard. Bei allen Elektrolysen wurde bei konstanter Stromstärke gearbeitet. Die angegebenen Spannungswerte beziehen sich auf die Klemmenspannung.

*Allgemeine Vorschrift:* In der Regel wurde 1/2 mol des aktivierten Olefins **2** eingesetzt. Das Dien **1** war im Überschuß vorhanden, meistens wurden 200 g eingesetzt. 2–5 g Leitsalz genügte, um ausreichenden Stromfluß zu garantieren.

Zur Versuchsdurchführung wurde das Lösungsmittel auf  $-20^{\circ}\text{C}$  vorgekühlt, Dien und Leitsalz wurden zugegeben und je nach Wahl der Bedingungen das aktivierte Olefin zugetropft bzw. in einer Portion zugegeben.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Elektroden mit Methanol ausgekocht und der Rückstand wurde nach Einengen mit der Elektrolytlösung vereinigt. Diese wurde mit der gleichen Menge Wasser gewaschen und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen und Einengen wurde fraktioniert. Falls durch Destillation keine ausreichende Trennung möglich war, erfolgte die Isolierung der Produkte mittels präparativer Gaschromatographie.

Die Ausbeuteberechnung erfolgte nach quantitativer Auswertung von Gaschromatogrammen. Die Materialausbeute (MA) bezieht sich auf umgesetztes aktiviertes Olefin, die Stromausbeute (SA) auf die nach dem Faradayschen Gesetz zu erwartende Produktmenge.

Die Produkte wurden an Hand ihrer IR- und NMR-Spektren identifiziert, neue Verbindungen darüber hinaus durch C,H-Verbrennungsanalyse in ihrer Zusammensetzung bestätigt.

Folgende Geräte wurden benutzt: GC, analytisch: Pye-Unicam GCV, Integrator Autolab-Minigrator-Spectra. – GC, präparativ: Hupe-Busch APG 402. – IR: Modell III G Leitz. – NMR: Varian A 60 (TMS als innerer Standard). – Cyclische Voltammetrie: Voltage Scan Generator 72 (Wenking), Bipotentiostat (Tacussel), EAI-Plotter 1130.

#### *Gemischte Elektrolysen von Acrylsäure-ethylester (2a) und Butadien (1a)*

a) 200 g (3.7 mol) Butadien und 40 g **2a**, das während der Dauer der Elektrolyse zugetropft wurde, wurden bei einer Stromstärke von 3 A elektrolysiert, bis 22 A · h umgesetzt waren. Die

Klemmenspannung stieg von 6 V zu Beginn bis 14 V gegen Ende des Versuchs an. Lösungsmittel war DMF, Leitsalz Tetrabutylammoniumiodid (5 g). Die bei 84–86°C/16 Torr siedende Fraktion (1.4 g) enthielt 53% *trans*-5-Heptensäure-ethylester (**3**) (0.75 g), der mittels PGC auf einer UCC-Säule bei einer Temp. von 95°C isoliert wurde. Ausb. 0.75 g, MA 1.2%, SA 1%.

IR (kapillar): 3020 (CH=C), 970 (*trans*-CH=CH), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2 (t, *J* = 7 Hz; 3H, Ester-CH<sub>3</sub>), 1.6–2.4 (m, 9H, CH<sub>3</sub>, 2-, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 4.2 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.4 (m, 2H, CH=CH).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.18 H 10.30

Bei 78–80°C/1.4 Torr gingen 7.4 g *Adipinsäure-diethylester*<sup>26)</sup> (**5**) über (MA 18.0%, SA 7.5%), identifiziert durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit einer authent. Probe.

Die oberhalb 135°C/1.2 Torr siedenden Fraktionen enthielten insgesamt 2.65 g (MA 5.1%, SA 2.5%) *trans*-5-Decendisäure-diethylester (**4**). – IR (kapillar): 3020 (CH=C), 970 (*trans*-CH=CH), 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.3 (t, *J* = 7 Hz; 3H, Ester-CH<sub>3</sub>), 1.5–2.3 (m, 6H, 2-, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 4.1 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.4 (m, 1H, CH=C).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (256.3) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.47 H 9.27

b) Wird die Gesamtmenge **2a** (in diesem Fall 50 g ± 0.5 mol) zu Beginn des Versuchs gegeben und setzt man dem Lösungsmittel DMF 10% Wasser zu, so steigt die Ausb. an **5** auf 27.1 g (MA 53.7%, SA 60.0%). **4** entsteht mit 5.8% MA und 6.5% SA (3.7 g). **3** wird nicht gefunden.

#### *Crotonsäure-ethylester (2b) und Butadien*

a) 57 g (0.5 mol) **2b** und 200 g (3.7 mol) Butadien werden in Hexamethylphosphorsäuretriamid/Isopropylalkohol (2:1) unter Zusatz von 5 g Tetrabutylammoniumiodid bei –15°C elektrolisiert. Die Elektrolyse wird nach 13.5 A · h beendet, wobei die Klemmenspannung von 13 auf 40 V bei einer Stromstärke von 3 A steigt. Die Destillation liefert folgende Schnitte:

Fraktion 1: bis 70°C/0.1 Torr 63 g

F 2: 70–90°C/0.1 Torr 55 g

F 3: 90–120°C/0.1 Torr 10 g

Die Trennung auf dem präparativen Gaschromatographen (UCC-Säule, 185°C) liefert zwei Produkte:

1. *3,4-Dimethyladipinsäure-diethylester*<sup>27)</sup> (**8**): IR (kapillar): 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9 (d, *J* = 6 Hz; 6H, 3-, 4-CH<sub>3</sub>), 1.3 (t, *J* = 7 Hz; 6H, Ester-CH<sub>3</sub>), 1.8–2.2 (m, 6H, O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH), 4.1 (q, *J* = 7 Hz; 4H, Ester-CH<sub>2</sub>).

Der Ester **8** ist in F 1 zu 26.1% (16.4 g), in F 2 zu 41.6% (22.9 g) und in F 3 zu 1.6% (0.15 g) enthalten. Die Gesamtausb. beträgt 39.45 g. MA 68.7%, SA 68.7%.

2. *trans*-3,8-Dimethyl-5-decendisäure-diethylester (**7**): IR (kapillar): 3020 (CH=C), 965 (*trans*-CH=CH), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.8 (m, 6H, 3-, 8-CH<sub>3</sub>), 1.2 (t, *J* = 7 Hz; 6H, Ester-CH<sub>3</sub>), 1.6–2.2 (m, 10H, C=CCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 4.1 (q, 4H, *J* = 7 Hz; CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.4 (m, 2H, CH=CH).

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (284.4) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.36 H 9.88

**7** ist in F 1 zu 2.7% (1.7 g), in F 2 zu 6.8% (3.75 g) und in F 3 zu 1.2% (0.1 g) enthalten. Ausb. 5.55 g (MA 7.9%, SA 7.9%).

b) In wasserfreiem DMF als Lösungsmittel und bei Zutropfen des Crotonsäureesters während der Dauer der Elektrolyse entsteht **8** mit 14.2% MA und 5.0% SA (4.9 g), **7** mit 1.2% MA und 0.4% SA. Daneben bilden sich 6.2 g (MA 12.3%, SA 8.7%) *trans*-3-Methyl-5-heptensäure-ethylester (**6**), Sdp. 77–81°C/13 Torr; IR (kapillar): 3020 (CH=C), 970 (*trans*-CH=CH), 1720 cm<sup>-1</sup>

(C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9$  (m, 3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 1.3 (t,  $J = 7$  Hz; Ester- $\text{CH}_3$ ), 1.6 (d, weitere Feinstruktur durch allylische Kopplung, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ), 1.9–2.2 (m, 5H,  $\text{C}=\text{CCH}_2\text{-CHCH}_2\text{O}_2\text{C}$ ), 4.1 (q,  $J = 6$  Hz;  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 5.4 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (170.2) Ber. C 70.54 H 10.60 Gef. C 70.44 H 10.77

*Gemischte Elektrolyse von 3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester (2c) und Butadien*: 44 g (0.34 mol) **2c** und 200 g (3.7 mol) Butadien werden in wasserfreiem DMF mit 3 g Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz bei 3 A elektrolysiert, bis 18 A · h umgesetzt sind. Die Klemmenspannung ist nahezu konstant bei 6–7 V. Die fraktionierte Destillation gibt 21.2 g (MA 58.0%, SA 34.3%) *trans*-3,3-Dimethyl-5-heptensäure-ethylester (**9**), Sdp. 92–93°C/20 Torr,  $n_D^{20} = 1.4362$ .

IR (kapillar): 3020 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 970 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0$  (s, 6H, 3- $\text{CH}_3$ ), 1.2 (t,  $J = 7$  Hz; 3H, Ester- $\text{CH}_3$ ), 1.6 (d, Feinstruktur, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ), 2.0 (d, Feinstruktur, 2H,  $\text{C}=\text{CCH}_2$ ), 2.1 (s, 2H, 2- $\text{H}_2$ ), 4.1 (q,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 5.4 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94 Gef. C 71.49 H 10.96

*Elektrolyse von Methylvinylketon (2e) und Butadien*: Bei einem Ansatz von 30.5 g (0.44 mol) 3-Buten-2-on (**2e**) und 200 g (3.7 mol) Butadien wurden 2.1 g 2,7-Octandion<sup>28)</sup> (**10**) (MA 6.7%, SA 3.6%) erhalten, Schmp. 42–43°C<sup>29)</sup>. — IR (KBr): 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.6$  (m, 4H, 4-, 5- $\text{H}_2$ ), 2.1 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.4 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ).

*Elektrolyse von Mesityloxid (2f) und Butadien*: Ansatz: 38 g (0.39 mol) Mesityloxid, 200 g (3.7 mol) Butadien, Leitsalz Tetrabutylammoniumperchlorat (2 g), Lösungsmittel wasserfreies DMF. Bei einer konstanten Stromstärke von 3 A stieg die Klemmenspannung von 8 auf 58 V, 23 A · h wurden umgesetzt. Destillation:

F 1: 54–60°C/20 Torr 4.0 g	F 4: 132–150°C/10 Torr 3.5 g
F 2: 67–80°C/20 Torr 6.2 g	F 5: 150–160°C/8 Torr 9.1 g
F 3: 80°C/20 Torr 8.2 g	F 6: 135–140°C/0.4 Torr 3.1 g

*trans*-4,4-Dimethyl-6-octen-2-on (**12**) war in F 1 zu 33% (1.3 g) und in F 2 zu 87% (5.4 g) erhalten. Fraktion 3 war reines Produkt. Ausb. 14.9 g, MA 25%, SA 23%. — IR (kapillar): 3010 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 970 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0$  (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.6 (d mit Feinstruktur, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ), 2.0 (d mit Feinstruktur, 2H,  $\text{C}=\text{CCH}_2$ ), 2.05 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.3 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 5.4 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (154.2) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 77.66 H 11.66

*trans*-4,4,9,9-Tetramethyl-6-dodecen-2,11-dion (**13**) wurde aus F 5 durch PGC (Apiezonssäule, 215°C) isoliert, F 4 enthält 20% (0.7 g), F 5 60% (5.5 g) und F 6 40% (1.2 g). Ausb. 7.4 g, MA 15.5%, SA 7.1%. — IR (kapillar): 3040 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 980 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0$  (s, 12H, 4,9- $\text{CH}_3$ ), 1.9–2.1 (m + s, 10H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.3 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 5.4 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (252.4) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.38 H 11.22

*1-(5-Hydroxy-2,2,3,3,5-pentamethylcyclopentyl)ethanon*<sup>30)</sup> (**11**) war in F 4 zu 20% (0.7 g) enthalten, die Reinisolierung erfolgte durch PGC (NPGS-Säule, 200°C). MA 2.9%, SA 1.3%. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3400 (OH), 1690 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0$  (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 1.05 (2 s, *cis*- und *trans*- $\text{CH}_3\text{CCCO}$ ), 1.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{COH}$ ), 1.9 (2 s, 2H, *cis*- und *trans*- $\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$ ), 2.3 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.9 (s, 1H,  $\text{CHCO}$ ), 5.2 (OH, verschwindet beim Behandeln mit  $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.57 H 11.18

*Elektrolyse von Phoron (2g) und Butadien*: 69 g (1/2 mol) **2g** und 200 g (3.7 mol) Butadien werden in wasserfreiem DMF mit 2 g Tetrabutylammoniumperchlorat bei 3 A elektrolysiert, bis 18 A · h umgesetzt sind. Die Klemmenspannung steigt im Laufe der Elektrolyse von 7.5 auf 11 V. Eine destillative Auftrennung des Elektrolyserückstandes ist nicht möglich. Nach der ersten Destillation kristallisiert aus einer zwischen 150 und 170°C/0.1 Torr übergehenden Fraktion ein Feststoff aus, der nach Abnutschen und Auspressen auf einer Tonplatte bei 72–74°C schmilzt und aufgrund seiner IR- und NMR-Spektren als 2,6,6,7,7,11-Hexamethyl-2,10-dodecadien-4,9-dion (**14**) identifiziert werden kann. Ausb. 3.6g, MA 5.3%, SA 3.8%.

IR (KBr): 3000 (CH=C), 1590 (C=C), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>C), 2.0 (s, 6 H, *trans*-11-CH<sub>3</sub>), 2.2 (s, 6 H, *cis*-11-CH<sub>3</sub>), 2.4 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>CO), 6.2 (m, 2 H, CH=C).

Nach der 2. Destillation war das Dodecadien **14** nicht mehr nachweisbar, stattdessen war die Ausbeute an **15** und **16** gestiegen.

„Desoxiphoron“ = 3-Methyl-1-[4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-1-cyclopenten-1-yl]-2-buten-1-on<sup>18)</sup> (**16**) wurde mittels PGC (NPGS-Säule, 190°C) isoliert. Ausb. 1.5 g, MA 2.3%, SA 1.7%. – IR (kapillar): 1650 (C=O), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.95 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>C), 1.05 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>CC=C), 1.6 (s mit Feinstruktur, CH<sub>3</sub>C=C), 1.7 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>C=C), 1.85 (s mit Feinstruktur, 3 H, *trans*-CH<sub>3</sub>C=CCO), 2.1 (s mit Feinstruktur, 3 H, *cis*-CH<sub>3</sub>C=CCO), 2.2 (s mit Feinstruktur, 2 H, CH<sub>2</sub>C=C), 5.8 (s mit Feinstruktur, 1 H, CH=C), 6.2 (s mit Feinstruktur, 1 H, COCH=C).

1-[5-Hydroxy-2,2,3,3-tetramethyl-5-(2-methyl-2-propenyl)cyclopentyl]-3-methyl-2-buten-1-on (**15**) kristallisierte aus einer Fraktion der 2. Destillation aus; der Feststoff wurde durch Auspressen auf einer Tonplatte gereinigt. Ausb. 1.35 g, MA 2.0%, SA 1.4%. – IR (KBr): 3350 (OH), 3080 (CH<sub>2</sub>=C), 1660 (C=O), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>C), 0.95 (6 H, CH<sub>3</sub>CCCO), 1.75 (s mit Feinstruktur, 3 H, CH<sub>3</sub>C=C), 1.8, 1.85 (2 s, 2 H, CH<sub>2</sub>COH), 1.9 (s mit Feinstruktur, 3 H, *trans*-CH<sub>3</sub>C=CCO), 2.1 (s mit Feinstruktur, 3 H, *cis*-CH<sub>3</sub>C=CCO), 2.2 (2 s, 2 H, CH<sub>2</sub>C=C), 2.9 (s, 1 H, CHCO), 4.7 (s mit Feinstruktur, 2 H, C=CH<sub>2</sub>), 6.0 (s mit Feinstruktur, 1 H, CH=C), 6.2 (1 H, OH, verschwindet mit D<sub>2</sub>O).

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86 Gef. C 77.40 H 10.74

*Umsetzungen von 3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester (2c) mit Isopren (1b), Piperylen (1c) und 2,3-Dimethylbutadien (1d)*

Elektrolysebedingungen: Lösungsmittel absol. DMF, –15°C, Leitsalz je 2 g Tetrabutylammoniumperchlorat

Verbindung	<b>2c</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
Einsatzmenge	64 g (0.5 mol)	100 g (2.5 mol)	123 g (1.8 mol)	200 g (3.0 mol)
Spannung/Strom		7–34 V/3 A	9–30 V/3 A	8–30 V/3 A
Stromarbeit		17 A · h	24 A · h	21 A · h

Die Aufarbeitung der Elektrolyserückstände erfolgt durch fraktionierte Destillation und Reindarstellung der Reaktionsprodukte durch präparative Gaschromatographie (Ausbeuten s. Tab. 3).

3,3,5-Trimethyl-5-heptensäure-ethylester (**17**): IR (kapillar): 3020 (Schulter, CH=C), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O, Ester), keine Entscheidung, ob *cis*- oder *trans*-Konfiguration. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 1.0$  (s, 6H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.3 (t, 3H,  $J = 7$  Hz; Ester-CH<sub>3</sub>), 1.6 (s + d, 6H, CH<sub>3</sub>C=C), 2.0 (s, 2H, C=CCH<sub>2</sub>), 2.2 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 4.1 (q, 2H,  $J = 7$  Hz; CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.3 (m, 1H, CH=C).

C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (198.3)	Ber.	C 72.68	H 11.18
	17	Gef. C 72.51	H 11.07
	18	Gef. C 72.69	H 10.99
	19	Gef. C 73.69	H 10.99
	20	Gef. C 72.62	H 10.91

*3,3,6-Trimethyl-5-heptensäure-ethylester (18)*: IR (kapillar): 3020 (Schulter, CH=C), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O, Ester). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.0$  (s, 6H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.3 (t, 3H,  $J = 7$  Hz; Ester-CH<sub>3</sub>), 1.6 (s mit Feinstruktur, 3H, CH<sub>3</sub>C=C), 1.7 (s mit Feinstruktur, 3H, CH<sub>3</sub>C=C), 2.0 (d mit Feinstruktur, 2H, C=CCH<sub>2</sub>), 2.2 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 4.1 (q, 2H,  $J = 7$  Hz; CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.2 (m, 1H, CH=C).

*trans-3,3-Dimethyl-5-octensäure-ethylester (19)*: IR (kapillar): 3020 (Schulter, CH=C), 970 (*trans*-C=C), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O, Ester). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.0$  (s + t, 9H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.2 (t, 3H,  $J = 7$  Hz; Ester-CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C=C), 2.2 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 4.2 (q, 2H,  $J = 7$  Hz; CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.4 (m, 2H, CH=CH).

*cis- und trans-3,3,4-Trimethyl-5-heptensäure-ethylester (20)*: IR (kapillar): 3010 (Schulter, CH=C), 1720 (C=O, Ester), 1660 (C=C), 970 (*trans*-C=C), 700 cm<sup>-1</sup> (*cis*-C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.0$  (2 s, 9H, 3-, 4-CH<sub>3</sub>), 1.3 (t, 3H,  $J = 7$  Hz; Ester-CH<sub>3</sub>), 1.6 (m, 3H, CH<sub>3</sub>C=C), 2.2 (2 s, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.7 (m, 1H, C=CCH), 4.2 (q, 2H,  $J = 7$  Hz; CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.4 (m, 2H, CH=CH). — Das Isomerengemisch läßt sich nur auf einer Kapillarsäule gaschromatographisch trennen.

*3,3,5,6-Tetramethyl-5-heptensäure-ethylester (21)*:  $n_D^{20} = 1.4591$ . — IR (kapillar): 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O, Ester). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.0$  (s, 6H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.3 (t, 3H,  $J = 7$  Hz; Ester-CH<sub>3</sub>), 1.6 (s, 9H, CH<sub>3</sub>C=C), 2.2 (s, 2H, C=CCH<sub>2</sub>), 2.3 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 4.2 (q, 2H,  $J = 7$  Hz; CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (212.3)	Ber.	C 73.53	H 11.93	Gef.	C 73.57	H 11.17
--	------	---------	---------	------	---------	---------

## Literatur

- <sup>1</sup> H. Schäfer und E. Steckhan, *Angew. Chem.* **81**, 532 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 518 (1969).
- <sup>2</sup> M. Zhurinov, L. Mirkind und M. Fioshin, *Sov. Elektrochem.* **8**, 429 (1972).
- <sup>3</sup> M. Katz, Oe. Saygin und H. Wendt, *Electrochim. Acta* **19**, 193 (1974).
- <sup>4</sup> T. Shono und A. Ikeda, *Chem. Lett.* **1976**, 311.
- <sup>5</sup> H. Schäfer und Al. Azrak, *Chem. Ber.* **105**, 2398 (1972).
- <sup>6</sup> H. Schäfer und H. Küntzel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3333.
- <sup>7</sup> H. Kolbe, *Liebigs Ann. Chem.* **69**, 257 (1849).
- <sup>8</sup> R. Lindsay und M. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5325 (1959).
- <sup>9</sup> W. Smith und H. G. Gilde, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2073 (1959).
- <sup>10</sup> M. Fioshin, A. Kamneva, L. Mirkind, L. Salmin und A. Korniyenko, *Pet. Chem. USSR* **2**, 5325 (1963).
- <sup>11</sup> M. Fioshin, L. Salmin, L. Mirkind und A. Korniyenko, *Zh. Vses. Khim. Ova.* **10**, 594 (1965) [*Chem. Abstr.* **64**, 1949e (1966)].
- <sup>12</sup> M. Fioshin, A. Kamneva, L. Mirkind, A. Korniyenko und L. Salmin, *Khim. Prom.* **42**, 804 (1966) [*Chem. Abstr.* **66**, 43 109 x (1967)].
- <sup>13</sup> R. Palland und M. Nicholas, *Chem. Rev. C* **267**, 1834 (1968).
- <sup>14</sup> S. M. Makarochkina und A. Tomilov, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 2566 (1974) [*Chem. Abstr.* **82**, 97610c (1975)].
- <sup>15</sup> N. A. LeBel, M. E. Post und J. J. Whang, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3759, und zwar 3764 (1964).
- <sup>16</sup> M. M. Baizer und J. D. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 223 (1964).
- <sup>17</sup> M. L. Bouguerra und J. Wiemann, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **263**, 782 (1966).
- <sup>18</sup> L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* **180**, 9 (1876).
- <sup>19</sup> M. Baizer, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 973.

- <sup>20)</sup> *F. Beck*, Chem.-Ing.-Tech. **37**, 607 (1965).  
<sup>21)</sup> *M. Figeys* und *H. Figeys*, Tetrahedron **24**, 1097 (1968).  
<sup>22)</sup> *E. Lamy*, *L. Nadjó* und *J. Saveant*, J. Elektroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **42**, 189 (1973).  
<sup>23)</sup> *D. Tyssee* und *M. Baizer*, J. Org. Chem. **39**, 2823 (1974).  
<sup>24)</sup> *M. Zhurinov*, *L. Mirkind* und *M. Fioshin*, Sov. Elektrochem. **8**, 429 (1972).  
<sup>25)</sup> *H. G. Thomas*, Chem. Ber. **108**, 971 (1975).  
<sup>26)</sup> *M. Baizer* und *J. Anderson*, J. Electrochem. Soc. **111**, 223 (1964).  
<sup>27)</sup> *M. Ort* und *M. Baizer*, J. Org. Chem. **31**, 1646 (1966).  
<sup>28)</sup> *J. Wiemann* und *M. Bouguerra*, Ann. Chim. (Paris) **3**, 215 (1967).  
<sup>29)</sup> Handbook of Chemistry and Physics, *R. C. Weast* (editor), 58th Edition, S. C406, CRC Press, Inc., Cleveland (Ohio) 1977/78.  
<sup>30)</sup> *J. Wiemann* und *M. Bouguerra*, Ann. Chim. (Paris) **2**, 35 (1967).

[451/78]