

Elektrochemische Reduktion und Oxidation von Allenen¹⁾

Günter Schlegel und Hans J. Schäfer*

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

Eingegangen am 24. Juni 1982

Die Allene **1**–**3** werden bei -2.17 V (gKE) (**1**), -3.12 V (**2**) und kathodischer als -3.30 V (**3**) an Quecksilber reduziert; an Glaskohlenstoff werden sie bei 1.25 , 1.65 V (**1**), 1.75 V (**2**) und über 2.25 V (**3**) oxidiert. – Bei der präparativen Reduktion entstehen aus **1**, je nach Aufarbeitung, 86% 1,1,3,3-Tetraphenyl-1-propen (**6a**) oder bis 50% des Aldehyds **9**, ein Formylierungsprodukt des umgelagerten Radikalions; beim Carboxylieren des Elektrolyten bilden sich 54% der Carbonsäure **8**. Das Allen **2** wird zu 30% (*E*)-1-Phenyl-1-propen (**10**) hydriert und zu 30% 2,3-Dimethyl-1,4-diphenylbutan (**11**) hydrodimerisiert. **3** läßt sich kaum noch reduzieren. Die anodische Oxidation von **1** führt in Methylenchlorid/Methanol zu 61–73% 2-Chlor-1,1,3-triphenylinden (**13**), dessen Bildung vermutlich Chlor bewirkt, das elektrochemisch aus Methylenchlorid erzeugt wird. In Methanol/Dioxan entsteht kein **13**, sondern 71% des Indanons **16**. Die Oxidation von **2** und **3** verläuft unselektiv; durch Folgeoxidationen bilden sich zahlreiche Produkte in niedriger Ausbeute.

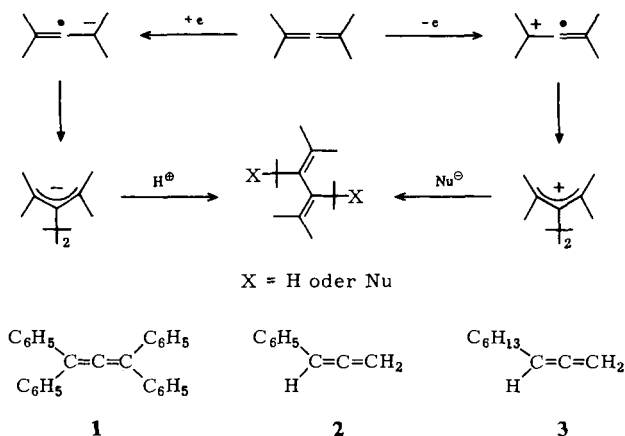
Electrochemical Reduction and Oxidation of Allenes¹⁾

The allenes **1**–**3** are reduced on mercury at -2.17 V (sce) (**1**), -3.12 V (**2**), and below -3.30 V (**3**); they are oxidized on glassy carbon at 1.25 , 1.65 V (**1**), 1.75 V (**2**), and above 2.25 V (**3**). In the preparative reduction **1** forms, depending on the workup, 86% of 1,1,3,3-tetraphenyl-1-propene (**6a**) or up to 50% of aldehyde **9**, a formylation product of the rearranged radical anion intermediate; on carboxylation of the electrolyte 54% of carboxylic acid **8** are formed. The allene **2** is hydrogenated to give 30% of (*E*)-1-phenyl-1-propene (**10**) and hydrodimerized to form 30% of 2,3-dimethyl-1,4-diphenylbutane (**11**). **3** is nearly inert to reduction. The anodic oxidation of **1** yields in methylene dichloride/methanol 61–73% of 2-chloro-1,1,3-triphenylindene (**13**), which is probably formed by chlorine, that is electrochemically generated from methylene chloride. In methanol/dioxane **13** is not obtained but 71% of indanone **16** are produced. The oxidation of **2** and **3** is unselective; due to follow-up oxidations many products are formed in low yield.

Die elektrochemische Oxidation und Reduktion von Olefinen ist gut untersucht²⁾, dagegen wurde über das Verhalten von Allenen kaum berichtet³⁾. Entsprechend der anodischen oder kathodischen C–C-Verknüpfung von Olefinen²⁾ könnten Allene durch Kupplung ihrer intermediären Radikationen zu Bisallyl-Kationen bzw. -Anionen führen, die zu 1,3-Dienen dimerisieren (Schema 1).

Von den Allenen **1**–**3**, die zu unterschiedlich reaktiven Radikationen führen sollten, wurde ein Überblick über das anodische und kathodische Reaktionsverhalten kumulierter Doppelbindungen erwartet.

Schema 1



1. Ergebnisse

1 gewann man durch Bromierung–Dehydrobromierung aus 1,1,3,3-Tetraphenyl-1-propen (**6a**), das durch Addition von Chlordiphenylmethan an 1,1-Diphenylethen zugänglich war. Abweichend von Lit.⁴⁾ waren dazu längere Reaktionszeiten und Chloroform als Lösungsmittel erforderlich. **2** wurde durch α -Eliminierung aus 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan hergestellt⁵⁾, das man durch phasentransferkatalysierte Cyclopropanierung⁶⁾ von Styrol erhielt. Entsprechend ließ sich **3** aus 1-Octen gewinnen.

Die Reduktions- und Oxidationspotentiale der Allene **1–3** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

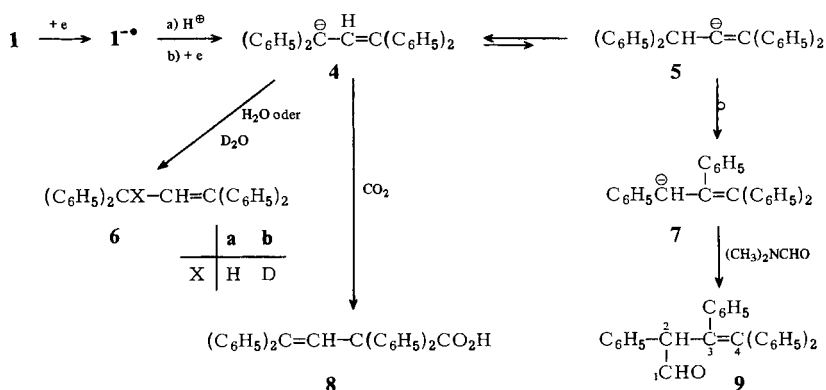
 Tab. 1. Reduktions- und Oxidationspotentiale von **1–3**

Allen	Reduktionspotentiale: $E_{1/2}$ (V, gKE) ^{a)}	Oxidationspotentiale: E_p (V, gKE) ^{b)}	
		an Platin	an Glaskohlenstoff
1	-2.17 (-2.16) ^{c)}	1.45, 1.95	1.25, 1.65 1.25, 1.65 ^{d)}
2	-3.12	–	1.75 ^{d)}
3	< -3.32	2.65	(2.25) ^{e)} (2.05) ^{d,e)}

a) Ermittelt durch Differential-Puls-Polarographie (E. P. Parry und R. A. Osteryoung, Anal. Chem. **37**, 1634 (1965)) gegen die Marple-Elektrode (Ch. W. Manning und W. C. Purdy, Anal. Chem. Acta **51**, 124 (1970)), Potentialdifferenz zur gesättigten Kalomel-Elektrode (gKE) -0.72 V in 0.15M TBA · ClO₄/Dimethylformamid. – b) Ermittelt durch cyclische Voltammetrie gegen Ag/0.01 Ag⁺ (R. C. Larson, R. T. Iwamoto und R. N. Adams, Anal. Chim. Acta **25**, 371 (1961)), Potentialdifferenz zur gKE +0.25 V in 0.1 M TBA · ClO₄/Acetonitril. – c) $E_{p,c}$ aus cycl. Voltammetrie: R. Dietz, M. E. Peover und R. Wilson, J. Chem. Soc. B **1968**, 75. – d) Wie b), doch Elektrolyt 0.1 M TBA · ClO₄, Acetonitril/Methanol (10:1, v/v). – e) Kein Peakpotential registrierbar, Stromanstieg.

Wenn **1** in Tetrabutylammonium-perchlorat (TBA · ClO₄)/Dimethylformamid bei -2.22 V (gKE) bis zum Verbrauch von 2 Faraday-Äquivalenten an Quecksilber elektrolysiert wird, so erhält man bei sofortiger Hydrolyse 86% **6a**^{3a)}. Läßt man jedoch den dunkelroten Katholyten vor der Hydrolyse 0.5 – 14 Tage stehen, so gewinnt man bei sorgfältigem Feuchtigkeitsschluß reproduzierbar 32 – 50% **9**, wobei sich der Anteil an **6a** bis auf 10% vermindert. Bei der Deuterolyse sofort nach der Reduktion werden 72% **6b** gefunden, die nur wenig **6a** enthalten, ein Hinweis, daß C-2 in **1^{•-}** bereits während der Elektrolyse zu **4** protoniert wird. Diese hohe Reaktivität von **1^{•-}** wurde bereits früher bei voltametrischen Untersuchungen^{3a)} beobachtet. **9** könnte durch Umprotonierung von **4** zu **5**, dessen Grovenstein-Zimmermann-Umlagerung⁷⁾ zu **7** und Reaktion mit Dimethylformamid⁸⁾ entstehen (Schema 2).

Schema 2

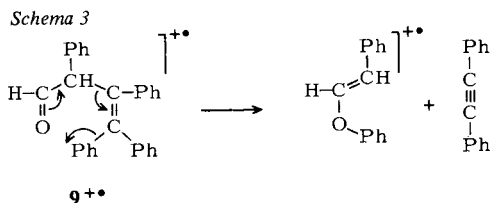


Die erfolgreiche Addition an Dimethylformamid reizte zur Umsetzung mit weiteren Elektrophilen. Allerdings mußten diese hinreichend elektrophil sein und kathodischer als **1** (-2.17 V) reduziert werden, was ihre Zahl erheblich einschränkte. Aceton ($E_p = -2.84$ V, gKE)⁹⁾ lieferte selbst bei 60-fachem Überschuß keine Addukte, sondern 70% **6a**. Beim Einleiten von Kohlendioxid in den Elektrolyten konnte jedoch die Carbonsäure **8** mit 54% Ausbeute erhalten werden.

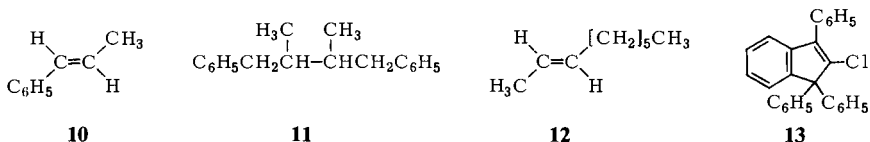
Mit chemischen Reduktionsmitteln entstehen zum Teil vergleichbare Produkte. So bilden sich mit Natrium in Diethylether 90% **6a**, beim Carboxylieren gewinnt man eine Carbonsäure, der die Struktur **8** zugeordnet wurde^{10a)}. Auch in Diethylether findet man bei der Deuterolyse **6b**, folglich deprotoniert **1^{•-}** selbst dieses inerte Lösungsmittel^{10b)}. Bei der Reduktion von **1** in flüssigem Ammoniak bildet sich fast quantitativ 1,1,3,3-Tetraphenylpropan¹¹⁾.

Für die Struktur von **9** sprechen das IR-Spektrum mit Banden bei 1710 für die unkonjugierte Aldehydgruppe und bei 1645 cm⁻¹ für die zu den Aromaten konjugierte Doppelbindung. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 9.9$ das Dublett des Aldehydprotons, das mit derselben Kopplungskonstante wie das Wasserstoffatom an C-2 aufgespalten ist ($J = 2.8$ Hz). Eine Kopplungskonstante dieser Größenordnung ist nur mit der Struktur -CH-CHO vereinbar, nicht mit der eines konjugierten Aldehyds¹²⁾. Für das Methin-Proton von **9** ergibt sich nach den *Shoolery*-

Regeln¹³⁾ eine chemische Verschiebung von 4.8 ppm, die auch gefunden wird. Das Massenspektrum zeigt neben dem schwachen Molekül-Ion ein Bruchstück bei $m/e = 196$ (58%), das sich aus $9^{+\bullet}$ durch Fragmentierung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand bilden kann¹⁴⁾ (Schema 3).



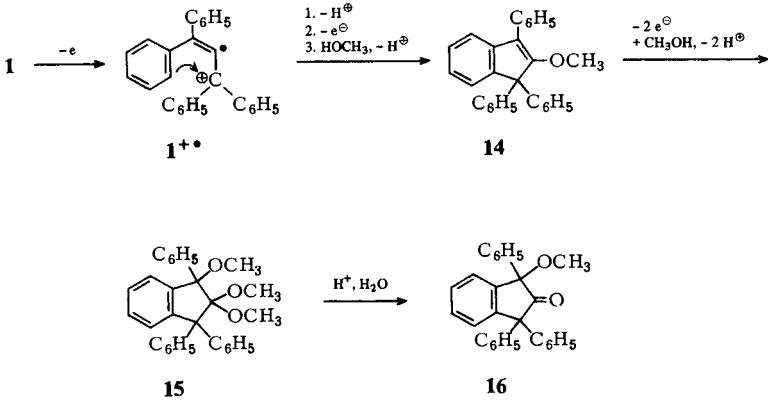
Die Reduktion von **2** bei -3.02 V (gKE) in TBA · ClO₄/Dimethylformamid bis zum Verschwinden der Ausgangsverbindung lieferte 34% (*E*)-1-Phenyl-1-propen (**10**) und 30% 2,3-Dimethyl-1,4-diphenylbutan (**11**). Als deren Bildung zeitlich verfolgt wurde, zeigte sich, daß zunächst **10** und erst später **11** entstand. Da sich **10** mit Lithium/Naphthalin zu **11** hydrodimerisieren läßt¹⁵⁾, bildet sich **11** möglicherweise nicht direkt aus **2**, sondern durch eine Folgereduktion aus **10**. Die Produkte der chemischen Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak weichen stark von denen der Elektrolyse ab. Hier wurden 59% 1-Phenylpropan und 13% 3-Phenyl-1-propen erhalten¹⁶⁾.



Das schwer reduzierbare **3** ließ sich erwartungsgemäß bei -3.0 V kaum umsetzen. Man erhielt nur 4% (*E*)-2-Nonen (**12**), 60% **3** wurden zurückgewonnen. Chemisch reduktiv mit Natrium in flüssigem Ammoniak sind die Ausbeuten mit 74% **12** und 6% (*Z*)-2-Nonen erheblich besser¹⁶⁾.

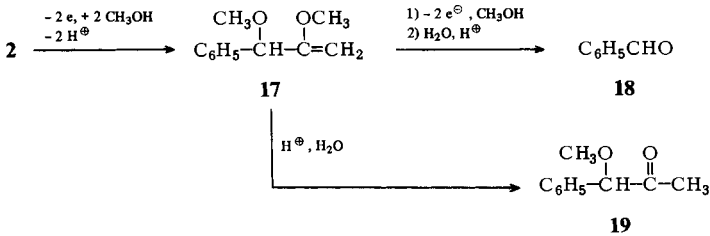
Die Oxidation von **1** in TBA · ClO₄/Acetonitril, Methylenchlorid (als Lösungsvermittler) gelang nicht, da sich die Glaskohlenstoff-Anode nach wenigen Minuten belegte. Durch Zusatz von 5% Methanol ließ sich die Passivierung unterbinden, jetzt gewann man nach 5.5 Faraday-Äquivalenten bei 1.65 V (gKE) in geteilter Zelle 61% 2-Chlor-1,1,3-triphenylindan (**13**). Da Chlor mit **1** zu **13** reagiert¹⁷⁾ und aus dem Perchlorat-Anion anodisch Chlor entstehen kann¹⁸⁾, wurde im Elektrolyten das ClO₄[⊖]-gegen das BF₄[⊖]-Anion ausgetauscht. Aber auch hier entstanden 73% **13**. Demnach mußte Methylenchlorid die Chlorierung verursachen. Es kann im Kathodenraum Chlorid-Ionen bilden, die nach Diffusion durch das Diaphragma anodisch zu Chlor oxidiert werden. Tatsächlich bleibt bei der Elektrolyse in TBA · ClO₄/Methanol, Dioxan die Bildung von **13** aus, bei +1.45 V entstehen nach Durchgang von 8.2 Faraday-Äquivalenten 71% Indanon **16**. Für seine Bildung wäre der in Schema 4 gezeigte Weg denkbar. Das Radikalkation $1^{+\bullet}$ greift intramolekular einen Phenylring an¹⁹⁾. Das verbleibende Radikal methanolytisch nach seiner Oxidation zu **14**, an dessen olefinische Doppelbindung in einer Folgeoxidation zwei Methoxygruppen zum Acetal **15** addiert werden, das zu **16** hydrolysiert wird.

Schema 4



Interessanterweise entsteht das entsprechende 1-Hydroxyindanon bei der Oxidation von **1** mit *m*-Chlorperbenzoesäure²⁰. **2** wird bei 1.65 V (gKE) in Acetonitril/TBA · ClO₄ nach Durchgang von 4 Faraday-Äquivalenten kaum umgesetzt. Nach Zusatz von 10% Methanol wird **2** unter sonst gleichen Bedingungen völlig umgesetzt. Es entstehen etwa 20(!) Produkte, von denen als Hauptprodukte 7% Benzaldehyd (**18**) und 7.3% 1-Methoxy-1-phenyl-2-propanon (**19**) isoliert wurden. Sie könnten durch anodische Addition von Methanol an **2** zu **17** und dessen Hydrolyse bzw. Glycoetherspaltung²¹) entstehen (Schema 5).

Schema 5



3 liefert bei +1.95 V in Acetonitril nur Polymere. Nach Zusatz von 20% Methanol bilden sich über 30(!) Verbindungen, von denen sich wegen ihrer ähnlichen Retentionszeit in der Gaschromatographie keine isolieren ließ. Die durch GC/MS-Kopplung erhaltenen Massenspektren ließen bei keiner Komponente des Gemisches eine eindeutige Strukturzuordnung zu. In Methanol/LiClO₄ verläuft die Oxidation etwas selektiver. Allerdings ist hier der Umsatz nur gering. Nach drei Faraday-Äquivalenten wurden 80–90% nicht umgesetztes **3**, 3% 3-Methoxy-1-nonin, 3% Heptansäure-methylester und eine weitere nicht identifizierte Substanz isoliert. Nach Lit.^{3b)} entstehen aus **3** unter gleichen Bedingungen 45% Heptansäure-methylester als Hauptprodukt, doch fehlen dort genauere experimentelle Angaben.

2. Diskussion

Von den Allenen **1**–**3** wird **1** am leichtesten reduziert. Das entspricht der Erwartung, wenn man die LUMO-Eigenwertkoeffizienten χ einer Doppelbindung in **1**–**3** als Maß für die Reduzierbarkeit des Allens nimmt²². Sie betragen für 1,1-Diphenylethen (aus **1**): $\chi = -0.565$, für Styrol (aus **2**): $\chi = -0.662$ und für Ethen (aus **3**): $\chi = -1.00$ ²³. Das Reduktionspotential von **1** liegt zwischen dem von Tetraphenylethen (-2.02 V²⁴) und 1,1-Diphenylethen (-2.30 V²⁴), letzteres gleicht dem von 1,1-Diphenyl-1,2-propadien (-2.33 V²⁵). Erstaunlicherweise ist das Reduktionspotential von **2** um fast 0.7 V kathodischer als das von Styrol (-2.45 V²⁴). Die erhoffte C–C-Verknüpfung trat nur bei **2** ein, wobei nicht auszuschließen ist, daß hier das intermediäre Arylolefin **10** hydrodimerisiert. **1** läßt sich reduktiv acylieren, möglicherweise können **1** und andere leicht reduzible Allene^{3c}) mit weiteren Elektrophilen acyliert oder alkyliert werden². Alkylsubstituierte Allene sind kathodisch nicht mehr reduzierbar, wohl aber chemisch mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

An der Anode hat **1**, wie erwartet, das niedrigste Oxidationspotential^{22,23}; **3** wird leichter oxidiert als das entsprechende Monoolefin 1-Octen (2.95 V^{26a}), aber schwerer als konjugierte Diene, z. B. 1,3-Butadien (1.95 V^{26b}). Die Selektivität der Produktbildung unterscheidet sich für **1** deutlich von der für **2** und **3**. Beim leichter oxidierbaren **1** entsteht in hoher Ausbeute im wesentlichen nur **16**. Bei dem schwerer oxidierbaren **2** und insbesondere **3** sind die gebildeten Enoether leichter zu oxidieren als die Edukte, so daß durch Folgeoxidationen eine Vielzahl von Produkten in kleiner Ausbeute anfällt, was die präparative Brauchbarkeit der Allen-Oxidation erheblich einschränkt. Die Oxidation von **1**–**3** in reinem Acetonitril gelang wegen Belegung der Anode oder Polymerisation der Allene nicht. An anderer Stelle wird allerdings über die Acetamidierung von **3** und weiteren aliphatisch substituierten Allenen berichtet²⁷. Oxidative Dimere der Allene wurden in keinem Falle gefunden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung der Arbeit und Herrn Dr. H. Luftmann für Hilfen bei der Interpretation der Massenspektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 177, 441. – ¹H-NMR-Spektren: Varian HA 100, Jeol PMX 60 (δ -Werte, TMS als innerer Standard). – Massenspektren: MAT SM 1 (Varian), Varian GC/MS-System MAT 111. – Gaschromatographische Analyse: Varian Modell 1440, Schreiber BD 8 (Kipp und Zonen), Minigrator Autolab (Spectra Physics), 1.7-m-Glassäule, 4% SE 30, Chromosorb WAW. – Gaschromatographische Trennungen: Varian 90 P, Kontron-Schreiber, 3-m-Glassäule, 15% SE 30, Chromosorb WAW. – Schmelzpunkte: Mikroheiztisch Optische Werke Reichert AG, Wien. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium M. Beller, Göttingen, sowie CHN-Analyser Typ 240 (Perkin-Elmer). – Über die Polarographie, Voltmetrie und präparative Elektrolyse siehe Lit.^{28a,b}). Als Bezugslektrode diente für Reduktionen die Marple-Elektrode, für Oxidationen die Ag/0.01 M Ag⁺-Elektrode. – Alle Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt, Diethylether und Tetrahydrofuran trocknete man über Natrium. Für die Oxidation wurde analysenreines Methanol und Acetonitril (Merck) benutzt. Dimethylformamid wurde wie folgt gereinigt²⁹: Zunächst wurde die Hauptmenge des enthaltenen Wassers mit trockenem Benzol abdestilliert, dann 3 h mit Phosphorpentoxid gerührt, dekantiert

und 2 h mit KOH-Plätzchen gerührt, wieder dekantiert und unter Stickstoff bei 45°C/15 Torr destilliert.

Darstellung der Allene 1–3

1,1,3,3-Tetraphenyl-1,2-propadien (1): 1,1,3,3-Tetraphenyl-1-propen (**6a**) wurde aus Chlor-diphenylmethan und 1,1-Diphenylethen gewonnen⁴). Zu 1.0 g (2.89 mmol) **6a** in 3 ml Chloroform wurden 0.156 ml (0.46 g, 3.0 mmol) Brom in 0.27 ml Chloroform getropft. Nach etwa 2 h Stehenlassen verschwand die Bromfarbe. Man destillierte das Lösungsmittel ab und kochte das verbliebene gelbgrüne Öl 90 min mit 2.55 g KOH in 20 ml Ethanol. Nach Abkühlen goß man in 250 ml Wasser, saugte den Feststoff ab, wusch mit 150 ml Wasser und kristallisierte aus 100 ml Alkohol/Aceton (2:1) zu 0.75 g (2.17 mmol, 75%) **1** (farblose Nadeln) um, Schmp. 170–170.5°C (nach Sublimation bei 150°C/10⁻² Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.3 (m). – IR (KBr): 3030–3080, 1910–1940 (C=C=C), 1590 cm⁻¹.

C₂₇H₂₀ (344.5) Ber. C 94.15 H 5.85 Gef. C 94.19 H 5.81

1-Phenyl-1,2-propadien (**2**) und 1,2-Nonadien (**3**) wurden nach Lit.⁵) gewonnen.

Präparative Elektrolysen von 1–3

a) Kathodische Reduktionen

1: 5.0 mmol (1.72 g) **1** wurden in 100 ml 0.2 M Tetrabutylammonium-perchlorat (TBA · ClO₄)/Dimethylformamid bei –2.22 V (gKE) und 10°C bis zum Verbrauch von 9.87 mF elektrolysiert. Zur Aufarbeitung wurde der Katholyt mit 300 ml Wasser versetzt, mit Ether extrahiert (3 × 150 ml), die Etherauszüge wurden gewaschen (2 × 100 ml Wasser) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand (1.6 g) lieferte nach Filtrieren über Kieselgel (Petrolether/CH₂Cl₂, 3:1) 1.49 g (4.3 mmol, 86%) **6a**.

Wenn der Katholyt erst nach 14 h Stehenlassen hydrolysiert und aufgearbeitet wird, erhält man nach SC über Kieselgel (Petrolether/Methylenchlorid, 3:1) 0.50 g (29%) **6a** und 0.60 g (32%) **9**. Nach 14 d Stehenlassen des Katholyten bei 5°C werden 0.17 g (10%) **6a** und 0.95 g (51%) **9** gewonnen.

Zur Deuterolyse werden 0.344 g (1.0 mmol) **1** bis zum Verbrauch von 1.69 mF elektrolysiert und mit 2 ml D₂O hydrolysiert. Durch SC erhält man 0.25 g (0.72 mmol, 72%) **6b**, das etwas **6a** enthält.

2,3,4,4-Tetraphenyl-3-butenal (9): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.9 (d, 1H), 7.2–7.8 (m, 20H), 4.8 (d, 1H, 2-H). – IR (Film): 3010, 3035, 2795, 2695 (CHO), 1710 (C=O), 1645 (C=C), 1600 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 373 (M⁺ – 1, 2%), 196 (58), 167 (100), 105 (63), 77 (20). – Die Elementaranalyse lieferte wegen der Zersezlichkeit der Verbindung und nicht abtrennbarer Verunreinigungen keine korrekten Werte.

3-Deuterio-1,1,3,3-tetraphenyl-1-propen (6b): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.2 (20H), 6.5 (s, >0.8H), 6.5 (d, <0.2H), 4.74 (d, <0.2H).

1 und Aceton: 0.40 g (1.16 mmol) **1** wurden wie oben mit 5 ml (68 mmol) Aceton (6 h Rückfluß über P₂O₅) bis zum Verbrauch von 2.5 mF elektrolysiert. Man erhielt 0.28 g (0.81 mmol, 70%) **6a** und 0.080 g **1**.

1 und Kohlendioxid: 0.34 g (1.0 mmol) **1** wurden unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxid wie oben bei –2.1 V (gKE) bis zum Verbrauch von 2.2 mF elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung verblieben 0.28 g, die durch SC an Kieselgel (CH₂Cl₂/Essigester, 15:1) in 0.21 g (0.54 mmol, 54%) **8** und 10 mg (3%) **6a** aufgetrennt wurden.

2,2,4,4-Tetraphenyl-3-butensäure (8): Schmp. 195°C (Ether/Petrolether, 3:1). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.3 (m, 20H), 5.4 (s, 1H); (CDCl₃): δ = 8.6 (m, 1H, CO₂H), 7.3 (m, 20H),

5.4 (s, 1H). – IR (KBr): 3000, 3035 (aromat. CH), 1675 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): $m/e = 390$ (14%, M^+), 344 (48), 330 (54), 165, 167 (48), 43 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (390.5) Ber. C 86.12 H 5.67 Gef. C 86.11 H 5.62

2: 0.29 g (2.5 mmol) **2** wurden in 30 ml 0.15 M TBA · ClO_4 / Dimethylformamid bei -3.0 V (gKE) bis zum Verbrauch von 5.2 mF elektrolysiert. Danach war gaschromatographisch kein **2** mehr nachweisbar. Nach der Hydrolyse wurde ausgeethert (3×50 ml) und die Etherphase mit verd. Salzsäure (2×50 ml) und Wasser (2×50 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und der Ether abgedampft. Der Rückstand wurde über eine Spaltrohrkolonne bei 0.01 Torr destilliert. Bei $27-30^\circ\text{C}/0.01$ Torr destillierten 0.10 g (0.85 mmol, 34%) **10**, aus dem Spalt der Kolonne wurden 90 mg (0.38 mmol, 30%) **11** isoliert.

(*E*)-1-Phenyl-1-propen (**10**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.25$ (m, 5H), 6.2–6.3 (m, 2H), 1.8 (d, 3H). – IR (Film): 3000, 2930, 1650, 1590 cm^{-1} ³⁰. – MS (70 eV): $m/e = 118$ (68%), 117 (100), 91 (24).

2,3-Dimethyl-1,4-diphenylbutan (**11**): $n_D^{20} = 1.5430$ (Lit.³¹) $n_D^{21} = 1.5419$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.1$ (m, 10H), 2.5 (d, 4H), 1.8 (m, 2H), 0.9 (d, 6H). – MS (70 eV): $m/e = 238$ (11%), 147 (10), 105 (34), 91 (100).

3: 0.50 g (4.0 mmol) **3** wurden wie vorstehend bei -3.0 V (gKE) bis zum Verbrauch von 8.5 mF elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Destillation und präparative Gaschromatographie (SE 30, 60°C , isotherm) 20 mg (0.16 mmol, 4%) **12** und 0.30 g **3**.

(*E*)-2-Nonen (**12**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.5$ (m, 2H), 2.0 (m, 2H), 1.7 (m, 3H), 0.9–1.5 (m, 11H). – IR (Film) ³⁰: 3000, 2840–2940, 1650 (C=C), 970 cm^{-1} (*trans*-HC=CH). – MS (70 eV): $m/e = 126$ (M^+ , 14%), 97 (15), 70 (39), 69 (41), 56 (70), 55 (100), 43 (66).

b) Anodische Oxidationen

1 in Methylchlorid: 1.72 g (5.0 mmol) **1** wurden in 100 ml einer 0.1 M Lösung von TBA · ClO_4 in Acetonitril/Methylchlorid/Methanol (60:35:5) bei +1.65 V (gKE) und 10°C an einer Glaskohlenstoff-Anode (10 cm^2) in einer geteilten Zelle (Pt-Kathode) bis zum Verbrauch von 27.3 mF elektrolysiert. Danach wurde das Solvens abdestilliert und der Rückstand 45 min mit 150 ml Wasser und 150 ml Ether gerührt. Man extrahierte die wäßrige Phase mit Ether (50 ml), wusch die organischen Phasen mit Wasser (150 ml), trocknete (MgSO_4) und dampfte den Ether ab. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes (1.5 g) an Kieselgel (Petrolether/Methylchlorid, 3:1) ergab 1.16 g (3.1 mmol, 61%) **13**, Schmp. 170°C (aus Ethanol) (Lit.¹⁷) 167°C .

2-Chlor-1,1,3-triphenylinden (**13**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.1-7.5$ (m, 19H). – IR (KBr): 1590 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 378$ (25%), 343 (100), 265 (56).

1 in Dioxan: 1.0 g (2.9 mmol) **1** wurden in 90 ml einer 0.25 M Lösung von Lithiumperchlorat in Methanol/Dioxan (5:1) bei 1.45 V (gKE) und 5°C wie vorstehend bis zum Verbrauch von 23.8 mF elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung und Filtrieren über Kieselgel erhielt man 0.80 g (2.5 mmol, 71%) **16**, Schmp. $168-172^\circ\text{C}$ (aus Ether/Petrolether, 1:2) (Lit.²⁰) 168°C .

1-Methoxy-1,3,3-triphenyl-2-indanon (**16**): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.5$ und 7.15 (m, 4 + 15H), 3.2 (s, 3H) [Lit.²⁰: $\delta = 7.1$ (m, 19H), 3.18 (s, 3H)]. – IR (KBr): 3025, 3040, 2825, 1750 (C=O), 1590, 1080 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 362$ (60%), 347 (42), 331 (43), 105 (100).

2 in Acetonitril/Methanol: 0.58 g (5.0 mmol) **2** wurden in 100 ml einer 0.15 M Lösung von TBA · ClO_4 in Acetonitril/Methanol (9:1) bei 1.65 V (gKE) und 0°C wie oben bis zum Verbrauch von 23 mF elektrolysiert. Nach Aufarbeitung und vorsichtigem Abdestillieren des Solvens verblieben 0.34 g Rohprodukt, das im GC 20 Produkte zeigte. Zwei Hauptprodukte, 35 mg (6.6%)

Benzaldehyd (**18**) und 60 mg (7.3%) **19**, wurden durch Kugelrohrdestillation und präparative GC (SE 30, 85 °C, isotherm) isoliert.

1-Methoxy-1-phenyl-2-propanon (19): $n_D^{21} = 1.508$ (Lit.³²) $n_D^{19.3} = 1.5085$. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.37$ (m, 5H), 4.7 (s, 1H), 3.3 (s, 3H), 2.05 (s, 3H). – IR (Film): 2910, 2815, 1715 (C=O), 1095 cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/e = 121$ (100%), 91 (12), 77 (28).

3 in Methanol/LiClO₄: 2.48 g (20 mmol) **3** wurden in 90 ml einer 0.15 M Lösung von LiClO₄ in Methanol wie oben bei 1.81 V (gKE) bis zum Verbrauch von 25.8 mF elektrolysiert. Nach Aufarbeiten verblieben 2.1 g einer Flüssigkeit, die gaschromatographisch zu 80–90% aus **3** bestand. Durch Kugelrohrdestillation und präparative GC (SE 30, 70–150 °C, 2°/min) gewann man 35 mg (2.9%) 3-Methoxy-1-nonin, 35 mg (31%) Methyl-heptanoat und 0.05 g nicht identifizierte Verbindung.

3-Methoxy-1-nonin: $n_D^{21} = 1.495$. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.9$ (dt, 1H), 3.34 (s, 3H), 2.4 (d, 1H), 0.9–1.8 (m, 13H). – IR (Film): 3290 (C≡C–H), 2100 (C≡C), 1095 cm⁻¹ (C–O).

Methyl-heptanoat: $n_D^{21} = 1.411$ (Lit.³³) 1.4108. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.7$ (s, 3H), 2.35 (t, 2H), 0.9–1.7 (m, 1H). – IR (Film): 2920, 1735 cm⁻¹ (C=O)³³. – MS (70 eV): $m/e = 113$ (10%), 101 (11), 87 (31), 74 (100).

Nicht identifizierte Substanz: $n_D^{21} = 1.439$. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.4$ (s), 3.5–3.9 (m), 3.3 (s, OCH₃), 0.9–1.8 (m). – IR (Film): 2915, 2820, 1720 (C=O), 1620, 1090 (C–O). – MS (70 eV): $m/e = 113$ (9%), 107 (37), 105 cm⁻¹ (100).

- 1) Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 28. Mitteilung; 27. Mitteil.: U. Feldhues und H. J. Schäfer, *Synthesis* **1982**, 145. – Vorläufige Mitteil.: G. Schlegel und H. J. Schäfer, IX. Scandinavian Meeting at Sandbjerg 1981, Abstract S. 51.
- 2) H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **93**, 978 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 911 (1981).
- 3) ^{3a}) R. Dietz, M. E. Peover und R. Wilson, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 75; R. Dietz und B. E. Larcombe, ebenda **1970**, 1369. – ^{3b}) B. Zinger und J. Y. Becker, *Electrochim. Acta* **25**, 791 (1980). – ^{3c}) S. Patai, *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Part. 1, S. 431, J. Wiley, New York 1980.
- 4) W. Tadron, A. B. Sakla und A. A. Helmy, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2687.
- 5) L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1683 (1963).
- 6) E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **89**, 521 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 493 (1977).
- 7) U. Schöllkopf in *Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/1, S. 234, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- 8) E. Evans, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4691; R. Engels und H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **90**, 483 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 460 (1978).
- 9) A. Albisson, G. Mousset und J. Simonet, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **272**, 646 (1971).
- 10) ^{10a}) W. Schlenk und E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **463**, 228 (1928). – ^{10b}) P. Dowd, *Chem. Commun.* **1965**, 568.
- 11) Ch. B. Wooster und J. F. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1133 (1934).
- 12) E. Pretsch, P. D. Th. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Tab. H 120, Springer Verlag, Berlin 1976.
- 13) Lit.¹²), Tab. H 15.
- 14) J. H. Bowie, R. Grigg, D. H. Williams, S. O. Lawesson und G. Schroll, *Chem. Commun.* **1965**, 403.
- 15) K. Suga, S. Watanabe, T. Fujita und M. Kuniyoshi, *Yukagaku* **18**, 878 (1969) [*Chem. Abstr.* **72**, 66508q (1970)].
- 16) G. Nagendrappa, R. K. Srivastava und D. Devaprabhakara, *J. Org. Chem.* **35**, 347 (1970).
- 17) D. Vorländer und P. Weinstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 1123 (1923).
- 18) G. Cauquis und D. Serve, *J. Electroanal. Chem.* **27**, 1 (1970).
- 19) V. D. Parker und L. Ebersson, *Chem. Commun.* **1969**, 340.
- 20) A. Oku, K. Shimada und F. Mashio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 275 (1973).
- 21) T. Shono, Y. Matsumura, T. Hashimoto, K. Hibino, H. Hamaguchi und T. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2546 (1975).

- 22) *E. Heilbronner* und *H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1, S. 336, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 23) Lit.²²⁾, Bd. 3, S. 109, 117.
- 24) *P. G. Grodzka* und *P. J. Elving*, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 231 (1963).
- 25) *H. Doupeux*, *P. Martinet* und *J. Simonet*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2299.
- 26) ^{26a)} *M. Fleischmann* und *D. Pleicher*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6255. – ^{26b)} *H. Balthes*, *E. Steckhan* und *H. J. Schäfer*, *Chem. Ber.* **111**, 1294 (1978).
- 27) *J. Y. Becker* und *B. Zinger*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 395 (1982).
- 28) ^{28a)} *C. van der Stouwe* und *H. J. Schäfer*, *Chem. Ber.* **114**, 946 (1981). – ^{28b)} *D. Koch*, *H. Schäfer* und *E. Steckhan*, *Chem. Ber.* **107**, 3640 (1974).
- 29) *Organikum*, S. 784 ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 30) *Ch. J. Pouchert*, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, S. 13, G. Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 1970.
- 31) *F. Langer* und *F. Wesseley*, *Monatsh. Chem.* **86**, 887 (1955).
- 32) *Beilstein*, Bd. 8, E III, S. 401.
- 33) Lit.³⁰⁾ S. 280, B.

[200/82]