

# Zur oxidativen Dimerisierung von CH-Säuren

Reinhold Peek, Marlies Streukens, Hans Günter Thomas\*, André Vanderfuhr und Ulrich Wellen

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen, Germany

Eingegangen am 7. Oktober 1993

**Key Words:** Electrochemistry / Oxidation, anodic / CH Acids / Dehydrodimerization

## Oxidative Dimerization of CH Acids

Anodic oxidation of alkyl- (**1**) and acylmalonic acid esters (**7**) yields the dehydrodimers **4** and **8**, respectively. Preparative electrolyses are performed in acetonitrile in the presence of a base to generate the carbanion corresponding to the CH acid. The carbanions are oxidized to the radicals which dime-

rise on the electrode surface. The yields of the preparative electrolyses and the formation of the dehydrodimers **4** and **8** are discussed in terms of the CH acidity and enolization of the starting materials.

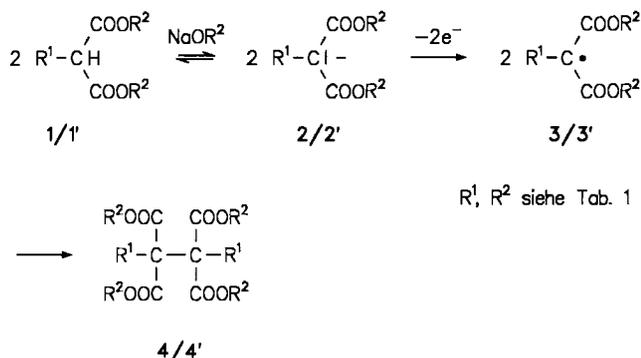
Wir berichteten<sup>[1]</sup> über die Dehydrodimerisierung monoalkylierter Malonsäure-diethylester, die durch Untersuchungen<sup>[2]</sup> in den nachfolgenden Jahren ergänzt und z.T. abgeschlossen wurden.

Nach unserer Methode wird in Acetonitril an inerten Elektroden in einer ungeteilten Zelle gearbeitet. Das Gleichgewicht zwischen CH-Säure und ihrem konjugaten Anion stellen wir mit festem Alkoholat, das suspendiert im umgepumpten Kreislaufsystem vorliegt, ein. Oxidationsempfindliche Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohole<sup>[3]</sup> führen zu Nebenprodukten oder verhindern die Dimerisierung.

Bei der anodischen Oxidation von CH-Säuren kann man auch unter Verwendung von Iodiden als Mediatoren<sup>[4]</sup>, d.h. beim Übergang zur indirekten Elektrolyse, gute Ausbeuten erhalten. Dieses Verfahren versagt jedoch bei alkylierten  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen wie auch die Methode der gekoppelten Elektrodenreaktionen<sup>[5]</sup> vermutlich aufgrund der zu geringen CH-Acidität solcher alkylierter  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen.

## Ergebnisse

Elektrolysiert man die Alkylmalonsäure-dialkylester **1/1'** nach Anionisierung zu **2/2'** mit in Acetonitril suspendiertem Natriumalkoholat, erhält man nach Oxidation zur Radikalstufe **3/3'** die Dehydrodimere **4/4'**.



Tab. 1. Anodische Dimerisierung von Malonestern **1** und **1'** zu ihren Dehydrodimeren **4** und **4'**

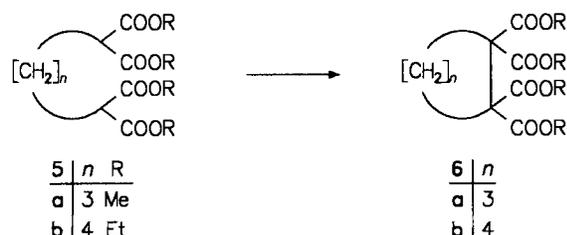
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		Lit.
<b>1a</b>	Me	Me	<b>4a</b>	[6]
<b>1b</b>	Et	Me	<b>4b</b>	[7]
<b>1'b</b>	Et	Et	<b>4'b</b>	[1,8]
<b>1c</b>	Pr	Me	<b>4c</b>	[6]
<b>1d</b>	Bu	Me	<b>4d</b>	[9]
<b>1'd</b>	Bu	Et	<b>4'd</b>	[8,9]
<b>1e</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Me	<b>4e</b>	[6]
<b>1f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Me	<b>4f</b>	[6]
<b>1'f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Et	<b>4'f</b>	[1]
<b>1'g</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Et	<b>4'g</b>	[1]
<b>1'h</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Et	<b>4'h</b>	[6]
<b>1'i</b>	Ph	Et	<b>4'i</b>	[10]
<b>1'k</b>	Bzl	Et	<b>4'k</b>	[6]
<b>1'l</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	<b>4'l</b>	[6]
<b>1m</b>	Allyl	Me	<b>4m</b>	[6]
<b>1'm</b>	Allyl	Et	<b>4'm</b>	[6]
<b>1n</b>	CH <sub>2</sub> COOR <sup>2</sup>	Me	<b>4n</b>	[6]
<b>1'n</b>	CH <sub>2</sub> COOR <sup>2</sup>	Et	<b>4'o</b>	[11,12]
<b>1o</b>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	Me	<b>4o</b>	[6]
<b>1'p</b>	CH <sub>2</sub> CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Et	<b>4'p</b>	[6]

Sterisch besonders anspruchsvolle Malonester wie *tert*-Butylmalonsäure-dimethylester, Adamantylmalonsäure-dimethylester sowie Ethylmalonsäure-di-*tert*-butylester konnten nicht dimerisiert werden. Stets wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Nach Auskunft der Voltammetrie an rotierenden Platinstifelektroden liegen die Halbwellenpotentiale der letzten drei Verbindungen aber mit 0.54 V vs. Ag/AgCl ähnlich niedrig wie die der übrigen alkylierten Malonester (0.52–0.56 V) in Tab. 1, die alle Ergebnisse zusammenfaßt.

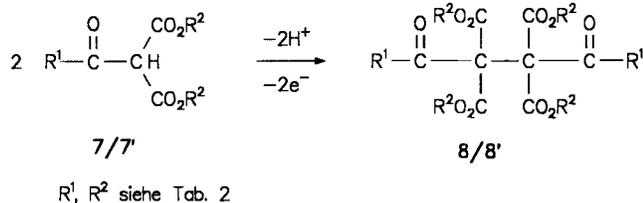
Auch Tetraester wie **5** konnten unter Cyclisierung<sup>[13]</sup> mit ca. 35% Ausbeute anodisch zu **6** oxidiert werden.

Als alkylierte Acetessigester wurden  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha$ -Allylacetessigsäure-ethylester elektrolysiert. Methylacetes-

sigester wurde bereits mit Bleidioxid<sup>[14]</sup> in der Grenzphase Benzol/PbO<sub>2</sub>-Aufschlammung erfolgreich dimerisiert. 2,3-Diacetyl-2,3-dimethylbernsteinsäure-diethylester konnte mit 20prozentiger Ausbeute säulenchromatographisch von nicht identifizierten Nebenprodukten abgetrennt werden; Allylacetessigester ergab ebenfalls das Dehydromere nach säulenchromatographischer Reinigung. Die Dehydromeren fielen als Diastereomerenpaare an, die nicht aufgetrennt und charakterisiert werden konnten.



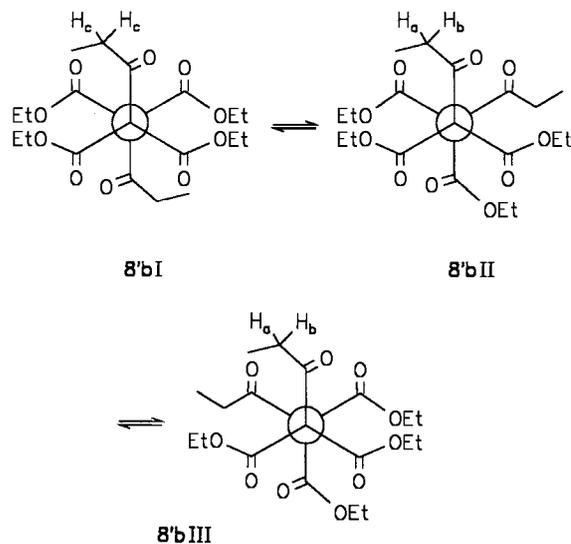
Im Gegensatz zu alkylierten Malon- und Acetessigestern ließen sich acylierte Malon- und Acetessigester in Acetonitril schon unter Verwendung von Triethylamin als Base durch Elektrolyse dehydromerisieren. Es wurde bei Temperaturen von  $-40^{\circ}\text{C}$  gearbeitet. Das durch die Säure/Base-Reaktion entstandene Triethylammoniumsalz der CH-Säure diente als Leitsalz. Das Ende der Elektrolyse, die bei konstanter Stromstärke an Platinelektroden geführt werden konnte, kündigte sich hier durch starken Anstieg der Klemmenspannung an. Die acylierten Malonester 7/7' wurden zu 8/8' dehydromerisiert (Tab. 2).



Tab. 2. Anodische Dimerisierung von acylierten Malonestern 7 und 7' zu ihren Dehydromeren 8 und 8'

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		Lit.
7a	Me	Me	8a	[2]
7'a	Me	Et	8'a	[6]
7b	Et	Me	8b	[15]
7'b	Et	Et	8'b	[15]
7c	Pr	Me	8c	[15]
7'c	Pr	Et	8'c	[15]
7d	iPr	Me	8d	[15]
7'd	iPr	Et	8'd	[15]
7e	Bu	Me	8e	[15]
7'e	Bu	Et	8'e	[15]
7f	iBu	Me	8f	[15]
7'f	iBu	Et	8'f	[15]
7g	tBu	Me	8g	[15]
7h	Ph	Me	8h	[15]
7'h	Ph	Et	8'h	[15]
7i	OMe	Me	8i	[16-18]
7'i	OEt	Et	8'i	[16-18]

Exemplarische NMR-Untersuchungen an der Verbindung 8'b belegen, daß bei den Dehydromeren 8/8' der acylierten Malonester eine Rotationsbehinderung bezüglich der zentralen C-C-Bindung besteht. In Lösung liegt bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen einem *anti*-Konformer 8'bI und zwei *gauche*-Konformeren 8'bII und 8'bIII vor, wobei sich die Bezeichnungen *anti* und *gauche* auf die Stellung der Ketogruppen beziehen.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz) zeigt für die Methylen-Protonen  $\alpha$ -ständig zur Ketofunktion im *anti*-Konformer (H<sub>c</sub>) ein Quartett ( $J = 7.2$  Hz), was bei der Enantiotopie der Kerne zu erwarten ist. Im *gauche*-Konformer sind diese Methylen-Protonen (H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub>) diastereotop; es ergeben sich demnach zwei Dublett/Quartett-Signale ( $J = 18.4/7.1$  Hz).

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125 MHz) lassen sich für das *anti*-Konformer zwei Carbonyl-Signale erkennen, eins für die Ketogruppe und eins für die Esterfunktionen. den *gauche*-Konformeren sind insgesamt drei Carbonylsignale zuzuordnen, ein Signal für die Ketogruppe und, aufgrund der nicht mehr gegebenen chemischen Äquivalenz der Ester-carbonylkohlenstoffatome, zwei Signale für die Esterfunktionen.

Zusammenfassend ergeben sich für die beiden Konformere drei Signale der Estergruppen, die gleich intensiv sind, und zwei Signale der Ketogruppen im Intensitätsverhältnis von etwa 2:1. Dieses Intensitätsverhältnis findet sich bei den übrigen Signalen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wieder.

Da von den übrigen Verbindungen 8/8' nur Routinespektren geringerer Auflösung vorliegen, wird bei den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten auf die Angabe der Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten verzichtet, während bei den <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten nur jeweils die intensiveren Signale aufgeführt werden.

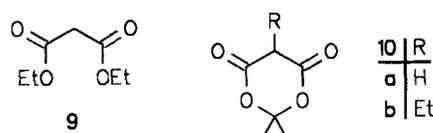
## Diskussion

Beim Studium der Oxidierbarkeit der Carbanionen von CH-Säuren zu Radikalen, die auf der Oberfläche einer Anode dimerisieren können, muß man der lokalen Konzen-

tration der Radikale auf der Anodenoberfläche oder in einer dünnen Reaktionsschicht vor der Anode eine entscheidende Rolle zubilligen. Dies ergibt sich schon aus der Reaktion 2. Ordnung für die Dimerisierung.

Die Oberflächenkonzentration von Radikalen hängt von Parametern wie Potential, Stromdichte, Adsorption oder Chemisorption, dann von der kinetischen und thermodynamischen Acidität (diese ist wieder eine Folge des vorliegenden Substitutionsmusters) der eingesetzten CH-Säure ab und nicht zuletzt davon, ob an glatten oder rauen Oberflächen gearbeitet wird.

Vergleicht man die Acidität der in Tab. 3 aufgeführten CH-Säuren über ihren  $pK_s$ -Wert mit den Ausbeuten bei der präparativen Elektrolyse, so erkennt man, daß kein Zusammenhang zwischen Acidität und Dimerisierungserfolg besteht. Über  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten gefundene Linearitäten für  $pK_s$ -Werte in Lösung<sup>[21]</sup> zeigen ebenfalls keine Vergleichbarkeit mit den C-C-Dimerisierungserfolgen. Eine geringe mesomere Ladungsverteilung, die über den Enolisierungsgrad der CH-Säure abschätzbar ist, ist bei vergleichbarer Acidität eher ein Indiz, wie man Tab. 4 entnehmen kann.



Tab. 3.  $pK_s$ -Werte<sup>[19,20]</sup> zur anodischen Dimerisierung eingesetzter CH-Säuren, die sich von Malonestern als typischen  $\beta$ -Dicarboxylverbindungen ableiten

Verbindung	9	1a	7i	1'i	10a	10b
$pK_s$ -Wert	13	15	11	–	5	5
Ausbeute (%) an Dimer bei gleichem Stromaufwand	> 90	20	95	50	–	50

Tab. 4. Zusammenhang von Enolisierungsgrad<sup>[22,23]</sup> und Ausbeute an Dimer bei der anodischen Oxidation von CH-Säuren

	Dihydroresorcin	Malonester	Acetessigester	Triacetyl-methan
Enol-Gehalt (%)	95	< 0.1	< 9	> 85
Ausbeute an Dimer (%)	0	90	10	2

Daraus ist ersichtlich, daß geringer Enolgehalt bei CH-Säuren und damit geringe mesomere Ladungsverteilung im konjugaten Anion der C-C-Dimerisierung förderlich ist. Literaturbeispiele<sup>[24]</sup> und eigene Untersuchungen bestätigen gleichermaßen diesen Sachverhalt. So führt die anodische Oxidation acylierter Acetylacetone und acylierter Acetes-

sigester nicht oder nur in geringer Ausbeute zu den erwarteten C-C-verknüpften Dehydrodimeren, sondern aufgrund von Ketalisierungs-gleichgewichten<sup>[25]</sup>, bedingt durch den hohen Enolisierungsgrad der  $\beta$ -Tricarboxylverbindungen, zu bicyclischen Verbindungen, die durch C-O-Kupplung entstehen<sup>[25]</sup>. Die Bis(alkylsulfonyl)methane sind hingegen trotz hoher Acidität und nicht vorhandener Enolisierbarkeit anodisch nicht dimerisierbar. UV-spektroskopische Untersuchungen belegen, daß die negative Ladung des konjugaten Anions in die Nähe des Schwefels lokalisiert wird<sup>[26]</sup>.

Vergleicht man die Werte der Peakpotentiale der Einelektronen-Oxidation von Malonester, Alkyl- und Acylmalonester miteinander, stellt man fest, daß gegenüber Malonester (0.95 V) Alkylmalonester ein Oxidationspotential von nur 0.5 V, Acylmalonester aber von < 1.8 V haben. Bei den  $pK_s$ -Werten dieser Verbindungen mit  $13^{[19]}$  für Malonester,  $15^{[19]}$  für alkylierte Malonester und  $10^{[21]}$  für acylierte Malonester ist eine gegenläufige Reihenfolge erkennbar. Demnach ist das konjugate Anion der schwächeren CH-Säure leichter oxidierbar. Die freie Bildungsenthalpie des Radikals  $\Delta G(R^\bullet)$  in Lösung setzt sich additiv aus den  $\Delta G$ -Beträgen, die aus den  $E_{1/2}$ - und  $pK_s$ -Werten zu berechnen sind, zusammen. Ein Vergleich der Radikale über die  $\Delta\Delta G(R^\bullet)$ -Werte zeigt aufgrund des relativ hohen Oxidationspotentials der acylierten Malonester, daß diese die bei weitem geringste thermodynamische Stabilität aufweisen; aber auch hier ist kein Bezug zu den Dimerisierungserfolgen erkennbar.

Faßt man die Kriterien für eine erfolgreiche Dimerisierung von  $\beta$ -Di- und  $\beta$ -Tricarboxylverbindungen zusammen, so kann man sagen, daß eine so charakterisierte CH-Säure mit guter Ausbeute anodisch oxidativ in ihr Dehydrodimer übergeht, wenn 1. eine ausreichende CH-Acidität,  $pK_s > 20$ , vorliegt, 2. keine oder nur geringe Enolisierungstendenz der CH-Säure besteht und somit im Carbanion die negative Ladung am C-Atom konzentriert ist, 3. keine sterisch besonders anspruchsvollen Substituenten verwendet werden, 4. eine hohe Radikalkonzentration auf der Anodenoberfläche erreicht wird.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, unkorrigiert wie auch Siedepunkte und Druckangaben. – GC: Pye Unicam GCV der Fa. Philips, Säule 2 m Glas, ID 2 mm, Chromosorb G-AW 100–120 mesh, belegt mit 10% Silicon SE 30. – Elementaranalysen: Micro-Verbrennungsapparatur der Fa. Heraeus, Typ CHN-O-Rapid. – IR: Perkin-Elmer IFTS 1750. – NMR: Varian T-60, Varian EM 390, Varian CFT-20, TMS interner Standard. – SC: Säule 50 cm, ID 25 mm, Kieselgel 100–200 mesh der Fa. Macherey/Nagel. – Lösungsmittel: Acetonitril wurde über Phosphor-pentoxid getrocknet und destillativ gereinigt. – Gleichstromquelle: Gerät 6274 B DC Power supply der Fa. Hewlett Packard.

*Darstellung der Ausgangsverbindungen:* Die in die Elektrolysen eingesetzten Verbindungen 1/1' und 7/7' wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) A zur Elektrolyse der alkylierten Malonester 1/1' sowie 5a und 5b:* Die Elektrolysen wurden in ungeteilten Becherglaszellen bei einer Klemmenspannung von

Tab. 5. Charakteristische Eigenschaften der Dehydrodimeren 4 und 4'

Nr.	An- satz (mol)	Aus- beute g (%)	Schmp. [°C] (Umkrist. aus) (Sdp. [°C/Torr])	Summen- formel (Molmasse)	Elementaranalyse	
					C	H
4a	0.44	13.0 (20.5)	68 (Pentan)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> (290.27)	ber. 49.65 gef. 49.45	6.25 6.03
4b	0.75	9.5 (4.0)	94 (Hexan)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> (318.32)	ber. 52.83 gef. 53.00	6.97 6.91
4'b	0.5	51.5 (54.8)	(129/0.5)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> (374.43)	ber. 57.74 gef. 57.67	8.08 8.07
4c	0.5	20.0 (23.1)	79 (Hexan)	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> (346.38)	ber. 55.48 gef. 55.67	7.57 7.66
4d	0.5	34.0 (36.3)	56 (Hexan)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> (374.43)	ber. 57.74 gef. 57.68	8.07 8.34
4'd	0.5	41.2 (38.1)	(105-115/0.1)	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>8</sub> (430.54)	ber. 61.37 gef. 61.64	8.90 8.94
4e	0.5	27.6 (27.4)	20-22 (120/0.03)	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> (402.48)	ber. 59.68 gef. 59.85	8.51 8.75
4f	0.5	40.0 (37.2)	(118-130/0.02)	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>8</sub> (430.54)	ber. 61.38 gef. 61.16	8.90 8.87
4'f	0.5	24.9 (20.4)	(145-165/0.1)	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> (486.65)	ber. 64.17 gef. 64.47	9.53 9.52
4'g	0.5	33.0 (25.6)	(178-188/0.1)	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> O <sub>8</sub> (514.70)	ber. 65.34 gef. 65.38	9.79 9.64
4'h	0.5	34.2 (26.4)	(165-175/0.01)	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> O <sub>8</sub> (542.75)	ber. 66.39 gef. 66.01	10.03 10.92
4'i	0.5	58.8 (50.0)	91	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> (470.52)	ber. 66.37 gef. 66.53	6.43 6.20
4'k	0.5	90.0 (72.2)	62 (Aceton/ Hexan)	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> (498.57)	ber. 67.45 gef. 67.48	6.87 6.79
4'l	0.37	32.5 (33.1)	92 (Cyclohexan)	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>10</sub> (530.57)	ber. 63.39 gef. 63.21	6.46 6.53
4m	0.5	25.0 (29.2)	64 (Methanol)	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> (342.35)	ber. 56.14 gef. 55.87	6.48 6.44
4'm	0.5	40.0 (30.1)	(100-120/0.05)	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> (398.45)	ber. 60.29 gef. 60.49	7.59 8.00
4n	0.5	50.0 (49.2)	141 (Benzin/ Essigester)	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub> (406.34)	ber. 47.29 gef. 47.40	5.46 5.28
4'n	0.5	43.3 (27.0)	(156/0.05)	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>12</sub> (490.50)	ber. 53.87 gef. 54.04	6.99 6.97
4o	0.5	30.0 (27.6)	100 (Methanol)	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub> (434.40)	ber. 49.77 gef. 49.86	6.03 6.21
4'p	0.28	31.6 (50.0)	51 (Pentan)	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> O <sub>12</sub> (550.64)	ber. 56.71 gef. 56.41	8.42 8.63

maximal 50 V durchgeführt. Es wurde an vier zylindrischen Graphitrohren, die ineinandergesteckt und bipolar geschaltet wurden, gearbeitet. Bei einer Länge von 25 cm, einem äußeren Durchmesser von 12 cm und einem Abstand von 3–5 mm von Elektrode zu Elektrode betrug die Oberfläche ca. 0.25 m<sup>2</sup>. Die dabei erzielten Stromdichten lagen zwischen 0.4 und 2.4 mA/cm<sup>2</sup>. Die Elektrolytlösung mit einem Gesamtvolumen von ca. 0.8 l wurde am Kopf des Elektrolysegefäßes abgesaugt und nach Passieren einer um die Apparatur gewickelten Kühlschlange am Boden wieder zugeführt. Durch Eintauchen des Gefäßes in ein Wasserbad wurde die Temperatur zwischen 15 und 30°C gehalten.

Als Lösungsmittel wurde getrocknetes Acetonitril verwendet. Die benötigte Base wurde aus Natrium und aus dem in der Estergruppe enthaltenen wasserfreien Alkohol hergestellt und als Salz im Elektrolytlösungsmittel suspendiert. Die zugefügte Menge lag in der Regel bei 10 g (0.15–0.2 mol). Es wurden allgemein 0.5 mol, maximal 120 g Carbonylverbindung elektrolysiert. Um ein Vollsaugen der Elektroden mit der elektroaktiven Substanz zu vermeiden, wurde die Apparatur zuerst mit dem Lösungsmittel gefüllt, und letzte Spuren Wasser wurden elektrolytisch zersetzt; dann wur-

Tab. 6. IR- und NMR-Daten der Dehydrodimeren 4 und 4'

Nr.	IR [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR δ (CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz)
4a	(KBr): 2958 (CH); 1730 (CO)	1.68 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> ); 3.76 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )
4b	(CHCl <sub>3</sub> ): 2969, 2941 (CH); 1724 (CO)	1.0 (t, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 2.13 (q, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.8 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )
4'b	(CHCl <sub>3</sub> ): 2960, 2940 (CH); 1730 (CO)	0.95 (t, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.3 (t, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 2.0 (q, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.1 (q, 8 H, OCH <sub>2</sub> )
4c	(CHCl <sub>3</sub> ): 3021, 2865 (CH); 1724 (CO)	0.75-1.11 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.11-1.65 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 1.85-2.19 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.77 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )
4d	(CHCl <sub>3</sub> ): 3021, 2950, 2865, (CH); 1724 (CO)	0.78-1.01 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.16-1.47 (m, 8 H, CH <sub>2</sub> ); 1.86-2.13 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.71 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )
4'd	(CHCl <sub>3</sub> ): 2970, 2940 (CH); 1730 (CO)	0.8-1.6 (m, 26 H, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2.0 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.1 (q, 8 H, OCH <sub>2</sub> )
4e	(CHCl <sub>3</sub> ): 3021, 2941, 2857 (CH); 1724 (CO)	0.76-1.03 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.03-1.50 (m, 12 H, CH <sub>2</sub> ); 1.83-2.18 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.74 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )
4f	(CHCl <sub>3</sub> ): 3012, 2941, 2924, 2841 (CH); 1721 (CO)	0.68-1.03 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.15-1.48 (m, 16 H, CH <sub>2</sub> ); 1.85-2.20 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.76 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )
4'f	(CHCl <sub>3</sub> ): 2950, 2920, 2840 (CH); 1720 (CO)	0.71-1.05 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.15-1.45 (m, 28 H, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1.85-2.20 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.2 (q, 8 H, OCH <sub>2</sub> )
4'g	(CHCl <sub>3</sub> ): 2950, 2920, 2840 (CH); 1750 (CO)	0.73-1.05 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.15-1.45 (m, 32 H, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1.85-2.20 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.2 (q, 8 H, OCH <sub>2</sub> )
4'h	(CHCl <sub>3</sub> ): 2941, 2907, 2833 (CH); 1724 (CO)	0.83-1.03 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.13-1.50 (m, 36 H, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1.83-2.23 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.18 (q, 8 H, OCH <sub>2</sub> )
4'i	(CHCl <sub>3</sub> ): 3012, 2976 (CH); 1724 (CO)	1.23 (t, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 4.27 (q, 8 H, CH <sub>2</sub> ); 7.42 (mc, 10 H, Ar)
4'k	(CHCl <sub>3</sub> ): 3003, 2958 (CH); 1715 (CO)	1.09 (t, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 3.73 (s, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.01 (q, 8 H, CH <sub>2</sub> ); 7.1-7.53 (m, 10 H, Ar)
4'l	(CHCl <sub>3</sub> ): 3021, 2985, 2932, 2907 (CH); 1730 (CO)	1.27 (t, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 3.8 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 4.27 (q, 8 H, CH <sub>2</sub> )
4m	(KBr): 3049, 2985, 2941 (CH); 1630 (C=C); 1724 (CO)	2.91 (d, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.76 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> ); 4.93-6.23 (m, 6 H, CH=CH <sub>2</sub> )
4'm	(CHCl <sub>3</sub> ): 3049, 2985, 2941 (CH); 1630 (C=C); 1724 (CO)	1.29 (t, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 2.90 (d, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.18 (q, 8 H, OCH <sub>2</sub> ); 4.86-6.25 (m, 6 H, CH=CH <sub>2</sub> )
4n	(KBr): 3021, 2950, (CH); 1745 (CO)	3.06 (s, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.66 (s, 6 H, OCH <sub>3</sub> ); 3.83 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )
4'n	(CHCl <sub>3</sub> ): 2994, 2941 (CH); 1739 (CO)	1.28 (t, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.33 (t, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 3.06 (s, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.17 (q, 4 H, OCH <sub>2</sub> ); 4.28 (q, 4 H, CH <sub>2</sub> )
4o	(KBr): 2999, 2941 (CH); 1739 (CO)	2.48 (s, 8 H, CH <sub>2</sub> ); 3.7 (s, 6 H, OCH <sub>3</sub> ); 3.8 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )
4'p	(CHCl <sub>3</sub> ): 2967, 2920 (CH); 1730 (CO)	1.19 (t, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 1.3 (t, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 2.46 (d, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.5 (q, 8 H, CH <sub>2</sub> ); 4.23 (q, 8 H, CH <sub>2</sub> ); 5.03 (t, 2 H, CH)

den Alkoholat und Carbonylverbindung zugesetzt. Durch stufenweise Reduzierung der Stromstärke von 6 auf 1 A konnte ohne Überschreitung von maximal 50 V die Aufnahme einer Ladungsmenge von 2 F/mol erreicht werden. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Elektroden mit Acetonitril gespült und anschließend in Methanol ausgekocht. Die Elektrolytlösung wurde zur Entfernung der Alkoholatsuspension abfiltriert, das Acetonitril entfernt und der Rückstand mit Ether versetzt. Nach erneutem Filtern wurde mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde im Hochvakuum destilliert oder umkristallisiert. Abweichungen von diesem generellen Verfahren sind in Tab. 5 zu finden. Die spektroskopischen Daten der Elektrolyseprodukte 4/4' sind in Tab. 6 aufgeführt.

**1,1,2,2-Cyclopentantetracarbonsäure-tetraethylester (6a):** Nach der AAV A werden 88 g (0.244 mol) **5a** elektrolysiert. Nach der beschriebenen Aufarbeitung wird das Produkt durch mehrfache Destillation über eine Spaltrohrkolonne isoliert; Ausb. 26.1 g (30%), Sdp. 136°C/0.1 Torr. – IR (kapillar):  $\tilde{\nu} = 2976 \text{ cm}^{-1}$ , 1730 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.27$  (t,  $J = 7$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71–2.2 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.18 (q,  $J = 7$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2$ ). –  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (358.4): ber. C 56.97, H 7.31; gef. C 57.09, H 7.33.

**1,1,2,2-Cyclohexantetracarbonsäure-tetramethylester (6b):** Nach der AAV A werden 80 g (0.25 mol) **5b** elektrolysiert. Nach Aufarbeitung kristallisierte das Produkt; Ausb. 28.0 g (35%), Schmp. 89°C (Cyclohexan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ , 2940, 2850, 1720 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.53$ –1.83 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.2–2.5 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.83 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (318.3): ber. C 52.83, H 6.97; gef. C 52.70, H 6.90.

**2,3-Diacetyl-2,3-dimethylbernsteinsäure-diethylester:** Nach der AAV A werden 90 g (0.62 mol) 2-Methylacetessigsäure-ethylester elektrolysiert. Nach destillativer Abtrennung von 63 g Ausgangsverbindung wird der Rückstand durch Filtration mit Kieselgel gereinigt. Gaschromatographisch bestimmte Ausb. 18 g (20%). Durch zweifache SC (Chloroform) wird eine analysenreine Probe isoliert. – IR (kapillar):  $\tilde{\nu} = 2967 \text{ cm}^{-1}$ , 1724, 1703 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.28$  (t,  $J = 7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.56 (2 s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.21 (q,  $J = 7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (286.3): ber. C 58.73, H 7.74; gef. C 58.87, H 7.90.

**2,3-Diacetyl-2,3-diallylbernsteinsäure-diethylester:** Nach der AAV A werden 85 g (0.5 mol) 2-Allylacetessigsäure-ethylester elektrolysiert. Nach Abdestillieren von 42 g Ausgangsverbindung wird durch Filtration mit Kieselgel gereinigt. Gaschromatographisch bestimmte Ausb. 9.3 g (11%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.30$  (t,  $J = 7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.23 (2 s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.84 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.26 (q,  $J = 7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.87–6.2 (m, 6H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 297 (3) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ], 169 (14) [ $1/2 \text{ M}^+$ ], 43 (100) [ $\text{COCH}_3$ ].

**AAV B zur Elektrolyse der Tricarbonylverbindungen 7/7':** Alle Elektrolysen wurden in ungeteilten 300-ml-Doppelwand-Becherglaszellen durchgeführt. Das Gefäß wurde mit einem Schliffdeckel verschlossen, der mit Öffnungen für ein Trockenrohr, Innenthermometer, Gaseinleitung und Stromzuführung versehen war; die Durchmischung der Elektrolyse-Lösung wurde durch einen leistungsfähigen Magnetrührer mit dreieckigem Magnetrührkern gewährleistet. Es wurde mit Methanol, das über einen Kryostaten im Kreislauf geführt wurde, auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Ansatzgröße betrug 0.1 mol. Als Elektroden dienten 2 ineinandergestellte Platin-Netz-Zylinder (Länge 4 cm, Durchmesser 3 cm), die durch Glasstäbe voneinander isoliert waren. Als Lösungsmittel wurde 250 ml getrocknetes Acetonitril, als Base frisch destilliertes Triethylamin verwendet. Es wurde zunächst ohne Zugabe von Base und Ausgangsverbindung elektrolysiert, bis der Strom auf 10 mA zurückgegangen war. Dann wurde die zu elektrolysierende Verbindung zugegeben und das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Temperatur ( $-40^\circ\text{C}$ ) gebracht. Die Anfangsspannung wurde eingeregelt, ohne daß ein merklicher Stromfluß zu beobachten war. Nach Zugabe des Triethylamins wurde der Elektrolysestrom auf einen Wert im Bereich von 0.5–1.0 A eingestellt. Man elektrolysierte bei konstanter Stromstärke bis zur Aufnahme einer Ladungsmenge von 1.3 F/mol. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Elektrolysegemisch filtriert, evtl. ausgefallene Reaktionsprodukte wurden abgetrennt, und das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen; in einigen Fällen kristallisierte das Produkt schon an dieser Stelle aus und wurde abgetrennt und umkristalli-

siert. Ansonsten wurde die etherische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, um die Base oder das Leitsalz zu entfernen. Der in Methanol aufgenommene Rückstand blieb ca. 12 h bei  $-20^\circ\text{C}$  stehen. Beim Ausbleiben einer Kristallisation wurde das Methanol abdestilliert, noch vorhandene Ausgangsverbindung im Hochvakuum abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung in einer Chromatographiesäule über 30 g Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Elektrolyseprodukt erneut zum Kristallisieren in Methanol stehengelassen. Kristallisierte das Produkt nicht aus, wurde je nach Siedepunkt des öligen Rohprodukts entweder in einer Kugelrohr-Apparatur oder über eine Spaltrohrkolonne im Hochvakuum destilliert. Man erhielt klare Öle. Ließ der Siedepunkt des öligen Rohprodukts eine destillierte Aufarbeitung nicht zu, wurde durch SC das Produkt in reiner Form als klares Öl erhalten. Abweichungen von diesem generellen Verfahren sind in Tab. 7 beschrieben. Die spektroskopischen Daten der Elektrolyseprodukte sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 7. Charakteristische Eigenschaften der Dehydromeren **8** und **8'**

Nr.	Ausbeute g (%)	Schmp. [°C] (Umkrist. aus (Sdp. [°C/Torr]))	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse	
				C	H
<b>8a</b>	19.1 (55.2)	220 (Methanol)	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ (346.28)	ber. 48.56 gef. 48.61	5.24 5.27
<b>8'a</b>	15.7 (78.0)	(153/0.06)	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ (402.40)	ber. 53.73 gef. 53.83	6.51 6.78
<b>8b</b>	11.8 (50.0)	158 (Methanol)	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ (374.34)	ber. 51.34 gef. 51.43	5.92 5.87
<b>8'b</b>	16.2 (75.3)	65–66 (Ethanol)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (430.44)	ber. 55.80 gef. 56.05	7.02 7.15
<b>8c</b>	13.1 (65.1)	91–92 (Methanol)	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ (402.39)	ber. 53.72 gef. 53.88	6.51 6.56
<b>8'c</b>	14.6 (64.0)	45 (Methanol)	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ (458.49)	ber. 57.63 gef. 57.41	7.47 7.45
<b>8d</b>	15.3 (76.0)	134 (Methanol)	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ (402.39)	ber. 53.72 gef. 53.78	6.51 6.61
<b>8'd</b>	15.1 (65.9)	103–104 (Methanol)	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ (458.49)	ber. 57.63 gef. 57.62	7.47 7.54
<b>8e</b>	17.4 (80.8)	59 (Methanol)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (430.44)	ber. 55.80 gef. 56.06	7.03 6.86
<b>8'e</b>	18.6 (76.5)	(183/0.06)	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$ (486.54)	ber. 59.24 gef. 59.26	7.87 7.77
<b>8f</b>	15.4 (71.6)	(180/0.1)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (430.44)	ber. 55.80 gef. 55.59	7.03 7.14
<b>8'f</b>	17.6 (72.3)	(186/0.1)	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$ (486.54)	ber. 59.24 gef. 59.17	7.87 7.84
<b>8g</b>	2.1 (9.8)	182–183 (Methanol/Aceton)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (430.44)	ber. 55.80 gef. 55.84	7.03 6.99
<b>8h</b>	11.8 (50.0)	198.5–200 (Methanol/Aceton)	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ (470.42)	ber. 61.27 gef. 61.20	4.72 4.68
<b>8'h</b>	12.1 (45.9)	130–131.5 (Methanol/Aceton)	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (526.52)	ber. 63.87 gef. 63.56	5.74 5.76
<b>8i</b>	17.9 (95.1)	253 (Acetonitril)	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ (378.28)	ber. 44.45 gef. 44.58	4.80 4.82
<b>8'i</b>	22.6 (98.0)	103 (Ethanol)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$ (462.44)	ber. 51.94 gef. 52.00	6.54 6.65

[1] H. G. Thomas, M. Streukens, R. Peek, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 45–48.

[2] R. Tänzler, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, **1986**.

[3] [3a] R. Brettle, J. G. Parkin, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1352–1355.

– [3b] T. D. Binns, R. Brettle, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 336–341.

[4] [4a] T. Okubo, S. Tstusumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 1794–1797. – [4b] R. E. W. Jansson, N. R. Tomow, *Elektrochim.*

Tab. 8. IR- und NMR-Daten der Dehydromereren **8** und **8'**

Nr.	IR [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR $\delta$ (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	<sup>13</sup> C-NMR $\delta$ (CDCl <sub>3</sub> , 75 MHz)
<b>8a</b>	(KBr): 3005, 2980 (CH); 1750 (CO)	2.33 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> CO); 3.85 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )	29.23 (CH <sub>3</sub> CO); 53.68 (OCH <sub>3</sub> ); 73.75 (quat. C); 166.58 (COOR); 195.88 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8'a</b>	(CDCl <sub>3</sub> ): 2980, 2940, 2905, 2880 (CH); 1740 (CO)	1.31 (12 H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 2.34 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> CO); 4.31 (8 H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	13.68 (CH <sub>3</sub> ); 29.31 (CH <sub>3</sub> CO); 62.76 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 73.69 (quat. C); 166.14 (COOR); 196.15 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8b</b>	(KBr): 3002, 2995, 2980, 2960, 2940 (CH); 1750, 1730 (CO)	1.12 (6 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 2.63 (4 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 3.84 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )	7.64 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 34.65 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 53.64 (OCH <sub>3</sub> ); 73.66 (quat. C); 166.81 (COOR); 198.82 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8'b</b>	(KBr): 2980, 2940, 2920 (CH); 1750, 1725 (CO)	1.12 (6 H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 1.30 (12 H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 2.63 (4H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 4.30 (8 H, OCH <sub>2</sub> )	7.55 (CH <sub>3</sub> ); 13.71 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 34.67 (CH <sub>2</sub> CO); 62.67 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 73.67 (quat. C); 166.41 (COOR); 199.01 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8c</b>	(KBr): 3000, 2980, 2960, 2910, 2890 (CH); 1755, 1730 (CO)	0.94 (6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.66 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 2.56 (4 H, RCH <sub>2</sub> CO); 3.84 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )	13.29 (CH <sub>3</sub> ); 16.53 (CH <sub>2</sub> ); 42.94 (RCH <sub>2</sub> CO); 53.56 (OCH <sub>3</sub> ); 73.68 (quat. C); 166.79 (COOR); 197.70 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8'c</b>	(KBr): 3005, 2990, 2960, 2880 (CH); 1770, 1745, 1735, 1720 (CO)	0.94 (6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.30 (12 H, CH <sub>3</sub> ); 1.68 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 2.59 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.30 (8 H, OCH <sub>2</sub> )	13.40, 13.72 (CH <sub>3</sub> ); 16.60 (CH <sub>2</sub> ); 43.03 (CH <sub>2</sub> ); 62.65 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 73.66 (quat. C); 166.40 (COOR); 197.97 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8d</b>	(KBr): 2990, 2960, 2880 (CH); 1770, 1745, 1735, 1720 (CO)	1.17 [12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 2.91 [2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 3.83 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )	19.98 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 39.72 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 53.44 (OCH <sub>3</sub> ); 74.33 (quat. C); 166.78 (COOR); 201.70 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8'd</b>	(KBr): 3000, 2980, 2940, 2880 (CH); 1765, 1740, 1725 (CO)	1.18 [12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 1.31 (12 H, CH <sub>3</sub> ); 2.97 [2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 4.30 (8 H, OCH <sub>2</sub> )	13.75 (CH <sub>3</sub> ); 20.08 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 39.48 (CH); 62.58 (OCH <sub>2</sub> ); 74.30 (quat. C); 166.39 (COOR); 201.81 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8e</b>	(CDCl <sub>3</sub> ): 3000, 2960, 2940, 2880 (CH); 1750 (CO)	0.90 (6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.34 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 1.62 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 2.58 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.83 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )	13.90 (CH <sub>3</sub> ); 21.84, 25.32 (CH <sub>2</sub> ); 40.81 (RCH <sub>2</sub> CO); 53.37 (OCH <sub>3</sub> ); 73.73 (quat. C); 166.83 (COOR); 197.86 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8'e</b>	(CDCl <sub>3</sub> ): 2980, 2960, 2880 (CH); 1750 (CO)	0.94 (6 H, CH <sub>3</sub> ); 1.30 (12 H, CH <sub>3</sub> ); 1.32 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 1.63 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 2.82 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 4.24 (8 H, OCH <sub>2</sub> )	13.74, 13.85 (CH <sub>3</sub> ); 22.03, 25.26 (CH <sub>2</sub> ); 40.86 (RCH <sub>2</sub> CO); 62.03 (CH <sub>2</sub> O); 73.70 (quat. C); 166.38 (COOR); 198.10 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8f</b>	(CDCl <sub>3</sub> ): 2960, 2880 (CH); 1750 (CO)	0.97 (12 H, CH <sub>3</sub> ); 1.23 (2 H, CH); 2.43 (4 H, CH <sub>2</sub> ); 3.83 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> )	23.29 (CH); 49.29 (CH <sub>2</sub> ); 51.99 (OCH <sub>3</sub> ); 73.75 (quat. C); 166.84 (COOR); 196.64 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8'f</b>	(CDCl <sub>3</sub> ): 2980, 2960, 2905, 2880 (CH); 1735 (CO)	0.95 (12 H, CH <sub>3</sub> ); 1.31 (12 H, CH <sub>2</sub> ); 1.34 (2 H, CH); 2.68 (4H, CH <sub>2</sub> ); 4.26 (8 H, OCH <sub>2</sub> )	13.98 (CH <sub>3</sub> ); 22.40 (CH <sub>2</sub> ); 38.13 (CH); 62.54 (OCH <sub>2</sub> ); 73.65 (quat. C); 166.42 (COOR); 198.82 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8g</b>	(KBr): 3000, 2980, 2960, 2930 (CH); 1740, 1720, 1710 (CO)	1.25 (18 H, CH <sub>3</sub> ); 3.81 (12 H, OCH <sub>3</sub> )	28.53 [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]; 47.87 [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]; 53.08 (OCH <sub>3</sub> ); 74.50 (quat. C); 167.08 (COOR); 201.85 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8h</b>	(KBr): 3060, 3010 (CH, arom.); 2980, 2940, 2900, 2880 (CH, aliph.); 1760, 1740, 1690 (CO); 1600, 1580 (C=C)	3.75 (s, 12 H, OCH <sub>3</sub> ); 7.30-7.80 (m, 10 H, Ar-H)	53.54 (OCH <sub>3</sub> ); 74.82 (quat. C); 127.78, 128.05, 131.60, 138.84 (Ar-H); 166.78 (COOR); 192.25 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8'h</b>	(KBr): 3080, 3060, (CH, arom.); 2980, 2950, 2940, 2905 (CH, aliph.); 1765, 1750, 1715, 1700 (CO); 1600, 1580 (C=C)	1.16 (12 H, CH <sub>3</sub> ); 4.22 (8 H, CH <sub>2</sub> ); 7.30-7.80 (m, 10 H, Ar-H)	13.57 (CH <sub>3</sub> ); 62.71 (OCH <sub>2</sub> ); 74.56 (quat. C); 127.81, 128.02, 131.31, 139.16 (Ar-H); 166.40 (COOR); 192.70 (R <sub>2</sub> CO)
<b>8i</b>	(KBr): 2960, 2850 (CH); 1760, 1730 (CO)	3.88 (s, 18 H, OCH <sub>3</sub> )	53.99 (OCH <sub>3</sub> ); 63.12 (quat. C); 164.93 (COOR)
<b>8'i</b>	(KBr): 2980, 2960, 2900 (CH); 1760, 1740 (CO)	1.29 (18 H, CH <sub>3</sub> ); 4.30 (12 H, CH <sub>2</sub> )	13.72 (CH <sub>3</sub> ); 62.71 (CH <sub>2</sub> ); 69.11 (quat. C); 164.60 (COOR)

*Acta* **1978**, *23*, 439–444.

[5] H. G. Thomas, E. Lux, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 965–968.

[6] R. Peek, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, **1980**.

[7] C. A. Bischoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1886**, *234*, 54–89.

[8] M. Streukens, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen, **1976**.

[9] Y. Ito, S. Fujii, T. Konoike, T. Saegusa, *Synth. Commun.* **1976**, *6*, 429–433.

[10] T. Suehiro, *Nippon Kagaku Zasshi* **1958**, *79*, 457–461; *Chem. Abstr.* **1960**, *54*, 4486d.

[11] C. A. Bischoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 1044–1046.

[12] C. A. Bischoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 2781–2788.

[13] D. A. White, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1177–1184.

[14] R. Brettell, D. Seddon, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1320–1323.

[15] U. Wellen, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen **1989**.

[16] S. P. Mulliken, *Am. Chem. J.* **1893**, *15*, 523–533.

[17] E. Phillippi, J. Hamisch, A. v. Wacek, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 895–902.

[18] F. Adickes, W. Bronnert, D. Lücker, *J. Prakt. Chem.* **1931**, *130*, 163–176.

[19] R. G. Pearson, R. C. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2439–2443.

[20] K. Pihlaja, M. Seilo, *Scand.* **1969**, *23*, 3003–3010.

[21] O. A. Reutov, I. P. Beletskaya, K. P. Butin, *C,H-Acids*, Pergamon Press, Oxford, **1978**, S. 66.

[22] J. P. Collmann, R. L. Marshall, W. L. Young, C. T. Sears, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1449–1455.

[23] J. L. Burdett, M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 939–941.

[24] J. M. Kern, P. Federlin, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *96*, 209–228.

[25] H. G. Thomas, G. Raabe, J. Simons, U. Wellen, *Synthesis* **1993**, 1113–1120.

[26] E. A. Fehnel, M. Carnack, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 231–237.

[333/93]