

GEKOPPELTE ELEKTRODENREAKTIONEN ORGANISCHER VERBINDUNGEN

IM APROTISCHEN LÖSUNGSMITTEL

Hans Günter Thomas und Erich Lux

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

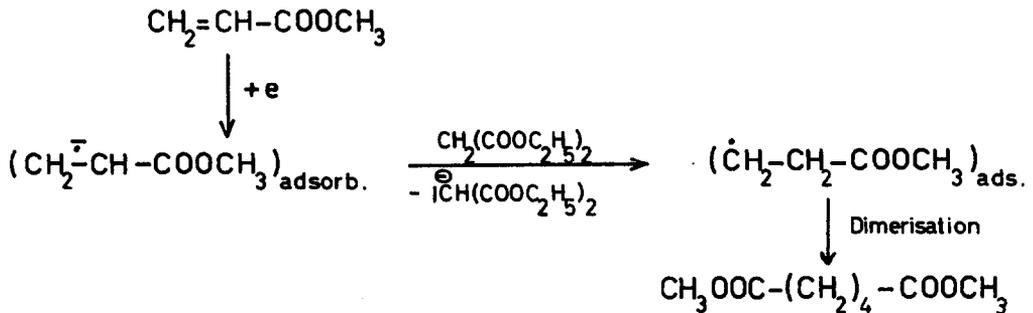
(Received in Germany 12 January 1972; received in UK for publication 1 February 1972)

Auf die Möglichkeit der oxydativen anodischen Dimerisierung organischer Anionen wurde in jüngerer Zeit mehrfach verwiesen (Lit. 1, 2, 3). Wir versuchten, die Anionen von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen im Sinne einer Michael-Addition unter den von Okubo und Tsutsumi (Lit. 1) angegebenen Bedingungen an geeignete Acceptoren zu addieren und machten dabei die überraschende Feststellung, daß sich bei Zusatz dieser Michael-Acceptoren die Ausbeuten an oxydativem Dimerisationsprodukt erheblich vergrößerten. Einen ersten Hinweis auf den unerwarteten Reaktionsverlauf erhielten wir aus der Produktanalyse, die eine dem auftretenden oxydativen Dimerisationsprodukt äquivalente Menge an Hydrodimerisierungsprodukt des Michael-Acceptors ergab. Da wir im protonenfreien Lösungsmittel arbeiteten, sahen wir im Ausbleiben der sonst stets beobachteten kathodischen Wasserstoffentwicklung einen Hinweis darauf, daß der Michael-Acceptor in anionisierter Form als Protonenacceptor der C,H-aciden Verbindung auftrat.

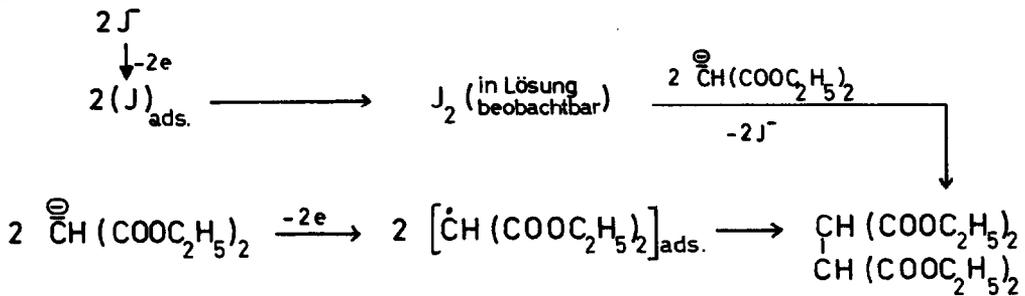
Im konkreten Fall der Elektrolyse von Malonester in Acetonitril in Gegenwart von Acrylsäuremethylester als Michael-Acceptor erhielten wir mit Kaliumjodid als Leitsalz unter Bedingungen, die eine Dimerisation wenig begünstigen sollten (sehr geringe Stromdichte, hohe Verdünnung), hohe Produktausbeuten an Malonesterdimerem und Adipinsäuredimethylester. Diese Art der Kopplung zweier wichtiger an Kathode und Anode gebundener organischer Syntheseprozesse ist unseres Wissens bisher noch nicht näher untersucht worden und verdient unseres Erachtens auch im Hinblick auf eine technische Verwendung einige Bedeutung.

Im Formelschema stellt sich der besprochene Prozess folgendermaßen dar:

Kathode:

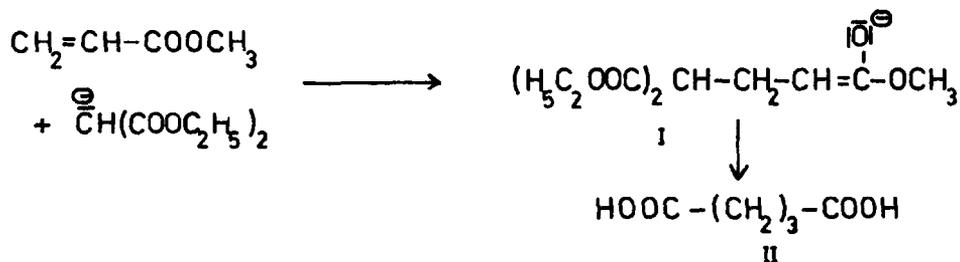


Anode:



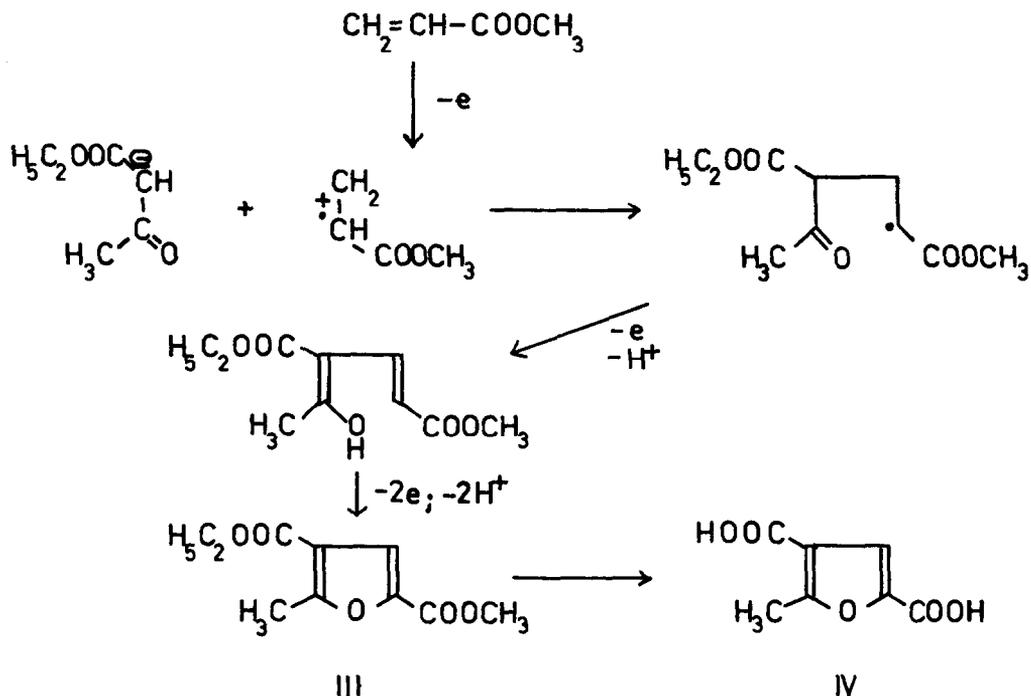
Wir halten den Anteil an oxydativem Dimerisationsprodukt, der durch Oxydation auf der Elektrodenoberfläche direkt zustande kommt (Lit. 4), aus folgenden Gründen für vergleichsweise klein:

Verwendet man anstelle von Kaliumjodid als Leitsalz Lithiumperchlorat, so findet man den dimeren Malonester nur in Spuren, statt dessen aber das Produkt der Michael-Addition. Die Ausbeute an Adipinsäuredimethylester bleibt hierbei unverändert. Die Anionisierung des Malonesters erfolgt also in gleicher Weise, doch durch die Anreicherung des gleichionigen, nicht entladbaren Anions Perchlorat in der Anodenhelmholtzschicht bzw. durch Adsorption direkt auf der Elektrodenoberfläche, ist die Durchtrittsreaktion des Malonesteranions gehemmt. Es wird durch Acrylester abgefangen, bevor es oxydiert werden kann. Erhalten wird der Propantricarbonsäureester I, der durch Verseifung und Decarboxylierung in Glutarsäure (II) überführt und so identifiziert werden konnte.



In Falle der anodischen Oxydation des Malonesteranions in Gegenwart von Perchlorationen konnten wir den Anodenvorgang noch nicht vollständig interpretieren. Es wurde nebenbei eine nicht unerhebliche Menge nicht destillier- oder kristallisierbarer Substanz erhalten.

Bei der Übertragung der Reaktion auf Acetessigester wurde im analogen Fall der Oxydation in Gegenwart von Perchlorationen gefunden, daß kein Dimerisationsprodukt auftritt, statt dessen aber eine Verbindung, die möglicherweise von der Oxydation des Acrylesters (Lit. 5) herzuleiten ist, etwa nach folgendem Schema:



Das Furanderivat III  $C_{10}H_{12}O_5$

IR:  $cm^{-1}$

1745, 1755  $-COOCH_3$ ,  $-COOC_2H_5$

1550, 1660

NMR: ppm 1,4 (t); 4,4 (q)  $-COOC_2H_5$

3,9 (s)  $-COOCH_3$

2,7 (s)  $-CH_3$

7,45 (s)  $-CH=$

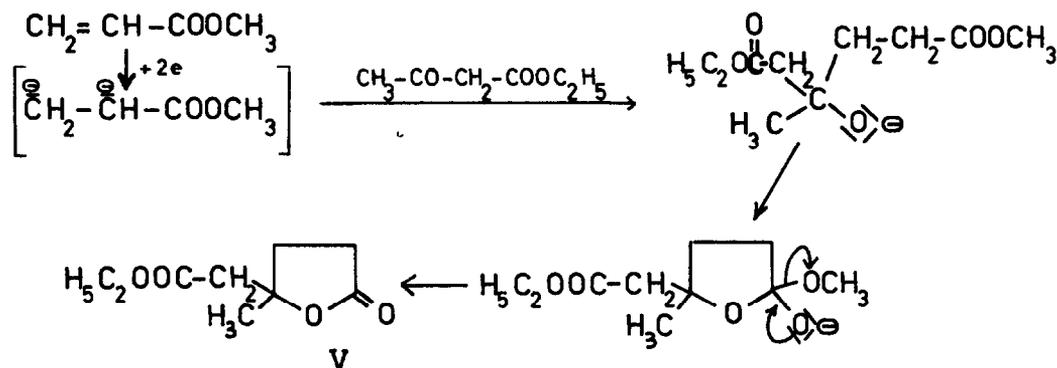
Analyse: ber. C 56,60 H 5,70 M.G. 212

gef. C 56,60 H 5,74 M.G. 212 (Massenspektrometer)

ließ sich zur bekannten Dicarbonsäure IV (Lit. 6) verseifen.

(Lit. Fp. 270 - 272 °C/gef. Fp. 270 °C)

Als kathodisches Reaktionsprodukt des Acrylesters erhielten wir in Gegenwart von Acetessigester neben Adipinsäuredimethylester das Lacton V (Lit. 7), dessen Bildungsweise wir durch das nachfolgende Reaktionsschema erklären.



Die Identifizierung erfolgte hier anhand von IR, NMR und C,H-Verbrennung im Vergleich mit einer authentischen Probe.

#### Literatur:

- 1) T. Okubu, S. Tsutsumi, Bull. Soc. Chem. Japan **37**, 1794 (1964)
- 2) K. M. Johnston, J. D. Stride, Chem. Commun. **1966**, 325
- 3) R. Brettle, J. G. Parkin, J. Chem. Soc. C **1967**, 1352
- 4) Verg. die direkte Oxydation von Natriumacetessigester mit Jod: E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920] S. 48
- 5) Denkbar wäre auch eine Oxydation der Doppelbindung im Acrylester zum Dikation. Vergl. hierzu S. Hünig u.a., Tetrahedron Letters **1969**, 2271
- 6) A. P. Dunlop, F. N. Peters, in "The Furans", S. 576, Reinhold Publishing Corp., 330 West Forty-second Street, New York 36, USA 1953
- 7) P. Duden, R. Freytag, Ber. **36**, 953 (1903)