

ACYLALE DURCH ANODISCHE OXYDATION VON α -ALKOXY-CARBONSÄUREN

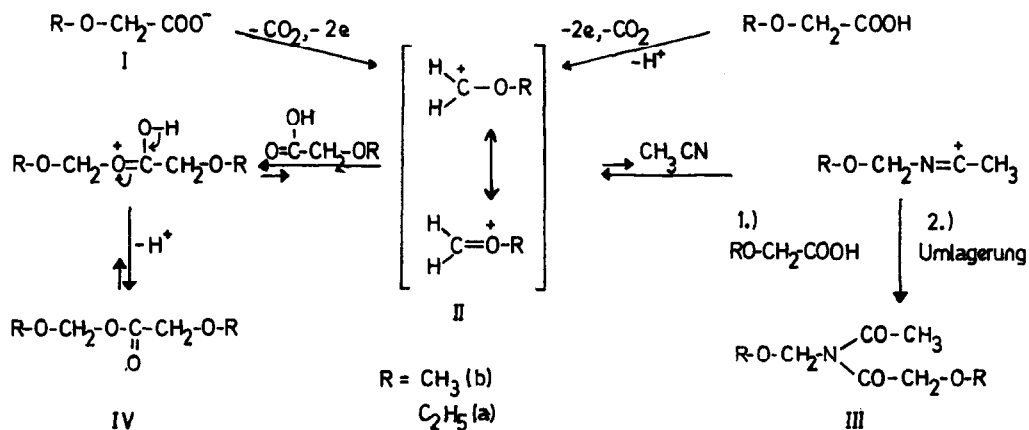
Hans Günter Thomas und Eberhard Katzer

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Received in Germany 19 November 1973; received in UK for publication 1 February 1974)

α -Alkylverzweigte aliphatische Carbonsäuren werden in wasserfreiem Acetonitril an Graphitanodenen¹⁾ leicht zu Carbokationen oxydiert, die ihrerseits durch Acetonitril als Imincarboniumionen abgefangen werden²⁾.

Elektrolysiert man die Anionen von α -Alkoxy-carbonsäuren I, so erhält man in wasserfreiem Acetonitril unter Annahme eines analogen Oxydationsverlaufes resonanzstabilisierte Alkoxy-carbeniumionen II. Diese Alkoxy-carbeniumionen reagieren im Falle der Äthoxy- und Methoxyessigsäure nur in geringem Umfange mit Acetonitril zu den erwarteten Diacylaminen III³⁾ ab. Statt dessen erfolgt in überraschend einheitlichem Reaktionsverlauf die Bildung der Acylale IV. Wir erklären die Bildung der Acylale, wie aus dem Schema ersichtlich, durch den elektrophilen Angriff der unsolvatisierten Alkoxy-carbeniumionen II auf die undissoziierte Ausgangssäure unter Bildung protonierter Acylale, die sich als starke Säuren durch Abgabe von Protonen zu den isolierten Verbindungen IV stabilisieren:



Bei früheren Versuchen zur Elektrolyse von α -Alkoxy-carbonsäuren hat man in wäßrigen Elektrolyten aus erklärlichen Gründen nur Gemische aus Aldehyden und um ein C-Atom verkürzte Carbonsäuren gefunden⁴⁾.

Wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht, ist die Elektrosynthese von Acylalen nicht auf Alkoxyessigsäuren beschränkt. Im Gegenteil, die Homologen der Alkoxyessigsäuren geben die besseren Ausbeuten und vollkommen einheitliche Reaktionsprodukte:

Tab.: Elektrolyse von α -Alkoxy-carbonsäuren in wasserfreiem Acetonitril

Ausgangssäure	Acylal	Sdp./10 Torr	Ausbeute
Äthoxyessigsäure	$C_2H_5-O-CH_2-COO-CH_2-O-C_2H_5$ ⁵⁾	81 - 82 °	66 %
Methoxyessigsäure	$CH_3-O-CH_2-COO-CH_2-O-CH_3$	62 - 65 °	47 %
Phenoxyessigsäure ⁶⁾	-	-	-
α -Äthoxyisobuttersäure	nicht rein isoliert		
α -Isobutoxy-propion-säure	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-COO-CH-CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{OCH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}_2 \end{array} $	103 - 107 °	78 %
α -Äthoxy-propionsäure	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COO-CH-CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	71 - 72 °	81 %

Literatur

- 1) Graphitelektroden der Firma Sigri, Meitingen, Bundesrepublik Deutschland
- 2) H. G. Thomas, Angew. Chem. **83**, 579 (1971)
- 3) Äthoxyessigsäure-essigsäure-N-äthoxymethyl-imid (III a), Sdp. $120 - 123^\circ$.
Methoxyessigsäure-essigsäure-N-methoxymethyl-imid (IIIa), Sdp. $116 - 118^\circ$.
NMR: δ (ppm): 5.2 (s, 2H); 4.5 (s, 2H); 3.5 (s, 3H); 3.0 (s, 3H); 2.45 (s, 3H).
- 4) G. E. Svadkowskaya, S. A. Voitkevich, Russ. Chem. Rev. **29**, 161 (1960);
- 5) Beilstein, Bd. 3, 3. Erg., S. 395
- 6) Kein Umsatz, da Anode nach kurzer Elektrolysedauer vollkommen verklebt. Der Belag läßt sich durch Umpolen nicht entfernen.

Der Firma Sigri Elektrographit GmbH, Meitingen, möchten wir für die Überlassung des Elektrodenmaterials unseren herzlichen Dank aussprechen.