

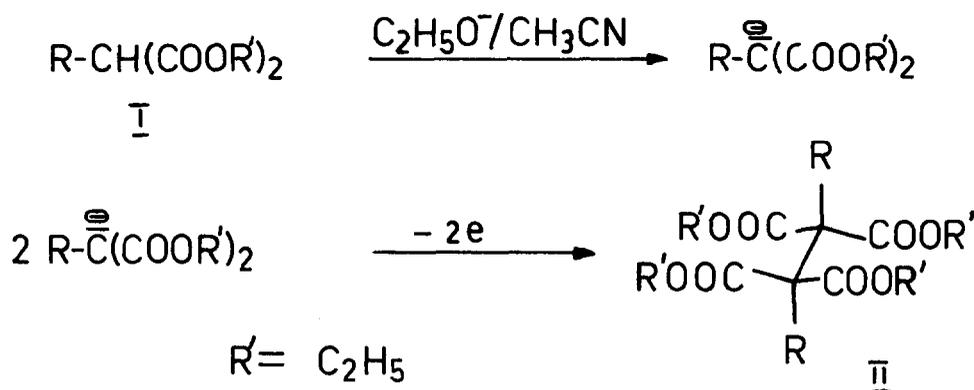
ANODISCHE DIMERISIERUNG MONOALKYLIERTER MALONSÄUREESTER

H. G. Thomas, M. Streukens und R. Peek

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

(Received in Germany 6 October 1977; received in UK for publication 10 November 1977)

Wir berichteten 1972 über die Vorteile der Kopplung der anodischen Dimerisierung von Malonsäure-diäthylester an den Hydrodimerisierungsprozeß von Acrylsäureester¹⁾. Wie wir bei weiteren Untersuchungen fanden, ist die gekoppelte Elektrodenreaktion für die monoalkylierten Malonsäureester I nicht verwendbar, da offensichtlich die Basizität des Acrylsäureesterradikalanions nicht zur Anionisierung alkylierter Malonsäureester in Acetonitril ausreicht. Erst auf Zusatz starker Basen wie Natriumäthanolat lassen sich diese Ester anodisch mit guten (auf den Umsatz berechneten) Ausbeuten zu den α,α' -dialkylierten Athantetracarbonsäureestern II umsetzen:



Butan-2,2,3,3-tetracarbonsäuretetraäthylester (II, R=CH₃) wurde nach früheren wenig erfolgreichen Versuchen^{2,3)} kürzlich mit befriedigender Ausbeute hergestellt⁴⁾. Allerdings läßt sich das hierbei angewendete Herstellungsverfahren offensichtlich nicht auf die homologen Alkylmalonsäureester übertragen.

Die erhaltenen Tetraester II sind gegen Nucleophile äußerst beständig. Aminolysen gelangen bisher nicht. Die Behandlung mit Kalilauge führte nach 90-stündigem Erhitzen z. B. beim Tetraester II, R = C₆H₁₃ zur α,α' -Di-n-hexyl-bernsteinsäure (Smp. 146 °C aus Aceton).

Für alle Ester I liegt das durch anodische Voltammetrie an einer rotierenden Platinelektrode ermittelte Oxidationshalbwellenpotential mit 0.54 ± 0.02 Volt um circa 0.3 V niedriger (gemessen gegen Ag/AgCl in Acetonitril) als bei unsubstituierten Malonsäureestern. Dem für die Ester I quasi gleich großen $E_{1/2}$ steht ein kontinuierlich mit zunehmender Kohlenstoffatom-Zahl des

Alkylsubstituenten abnehmender Grenzstrom i_L entgegen, wie aus nachstehender Abb. 1 ersichtlich wird:

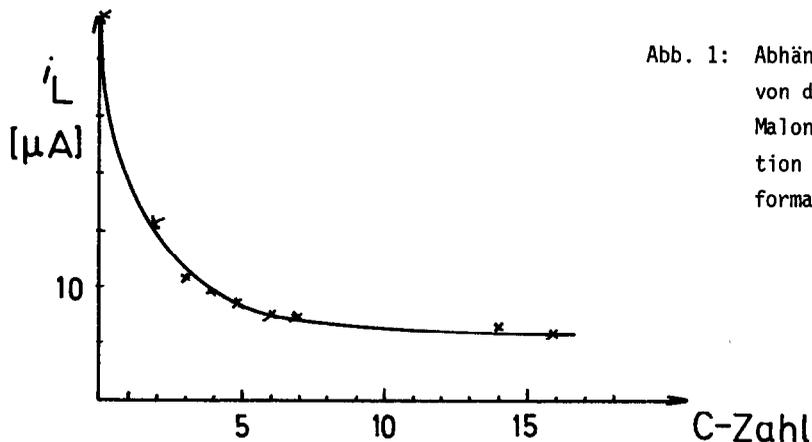


Abb. 1: Abhängigkeit des Grenzstroms i_L von der C-Zahl monoalkylierter Malonester äquimolarer Konzentration in Acetonitril-Dimethylformamid-Mischungen.

Wir interpretieren diesen Effekt dahingehend, daß der mit zunehmender Kettenlänge des Alkylsubstituenten größer werdende Platzbedarf der elektroaktiven Spezies, hier des Malonesteranions, die für die bimolekulare Dimerisierungsreaktion notwendige hohe stationäre Konzentration anodisch gebildeter Radikale auf der Elektrodenoberfläche zunehmend erschwert. Damit in Einklang stehen die bei präparativer Elektrolyse erzielten, im Verhältnis zu den Materialausbeuten niedrigen Stromausbeuten, wenn man etwa die Äthylmalonsäureesterdimerisierung mit der bei Heptylmalonsäureester (siehe Tabelle I) vergleicht.

Gemischte oxidative Dimere, z. B. aus Methylmalonsäureester und unsubstituierten Malonsäureestern erhält man trotz des niedrigeren Halbstufenpotentials des ersteren nur bei Anwendung eines molaren Unterschusses an Malonsäureester.

Eine typische Arbeitsweise bei präparativer Elektrolyse ist die folgende:

In einer Umlaufapparatur⁵⁾ mit ungeteilter Zelle wird eine 0,5 molare Lösung eines alkylierten Malonsäureesters in abs. Acetonitril nach Zusatz der 0,2 molaren Menge Natriumäthanolat an Graphitelektroden bei 2 - 3 A und einer Klemmenspannung von 10 - 40 V bis zur Aufnahme von 2 Faraday elektrolysiert. Die Temperatur der Elektrolyselösung soll 30 °C nicht überschreiten. Nach beendeter Elektrolyse wird das Elektrolysat durch Filtrieren von Feststoffen befreit, das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Behandeln der Ätherlösung mit geringen Mengen Essigsäure wird mit Wasser neutral gewaschen und die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird der flüssige Rückstand mittels Quecksilberdiffusionspumpe im Vakuum fraktioniert. Alle oxidativen Dimeren sind durch IR- und NMR-Analysen sowie C,H-Verbrennung belegt.

Tabelle I: Anodische Dimerisierung monoalkylierter Malonsäureester

Ausgangs- produkt	$E_{1/2}$	Lösgrn.	Reaktionsprodukt	Ausbeuten			Kp. °C/Torr	Fp. °C	Lit.
				MA (% d.Th.)	SA g/Ah %				
R $\text{HC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (vs Ag/AgCl) [V]			-tetracarbonsäure- tetraäthylester						
R = CH ₃	0,56	CH ₃ -CN	Butan-2,2,3,3-	25 (29) ⁺	1,11		100- 110/0,2	-	2,3 4,6
C ₂ H ₅	0,55	"	Hexan-3,3,4,4-	54,8	2,15	62	129/0,5	-	7
C ₃ H ₇	0,54	"	Octan-4,4,5,5-	32,5	1,24	16,5	126/0,4	43- 45	8
C ₄ H ₉	0,54	"	Decan-5,5,6,6-	38,1	1,87	47,2	110- 130/0,2	-	7,9
C ₅ H ₁₁	0,54	"	Dodecan-6,6,7,7-	21,7	1,15	13,5	133- 145/0,1	-	8
C ₆ H ₁₃	0,54	"	Tetradecan- 7,7,8,8-	20,4 (55) ⁺	1,18	12,8	145- 165/0,1	-	10
C ₇ H ₁₅	0,53	"	Hexadecan- 8,8,9,9-	25,6 (80) ⁺	1,4	14	178- 188/0,01	-	10
C ₁₄ H ₂₉	0,52	CH ₃ CN/DMF 1:1	Triacontan- 15,15,16,16-	< 1	< 1	< 1	200- 210/0.01	-	10
C ₁₆ H ₃₃	0,52	"							

MA: Materialausbeute, SA: Stromausbeute, Ah: Amperestunde, +: MA bezogen auf Umsatz

Literatur

- 1) H. G. Thomas, E. Lux
Tetrahedron Lett. 1972, 965
- 2) T. Okubo, S. Tsutsumi
Bull. Chem. Soc. Jpn. 37, 1794 (1964)
- 3) R. Brettle, J. G. Parkin
J. Chem. Soc. C 1352 (1967)
- 4) D. A. White
J. Electrochem. Soc. 124, 1177 (1977)
- 5) H. G. Thomas
Chem. Ber. 108, 967 (1975)
- 6) H. G. Thomas und R. Peek
unveröffentlicht
- 7) M. Streukens
Diplomarbeit TH Aachen, Mai 1976
- 8) H. G. Thomas und U. Sevenich
unveröffentlicht
- 9) auch hergestellt durch Oxidation von Butylmalonsäureester mit Ag_2O
(Y. Ito, S. Fujii, T. Konoike, T. Saegusa, Synth. Commun. 6 (6), 429 (1976))
- 10) R. Peek
Diplomarbeit TH Aachen, Mai 1977

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.