

ELEKTROCHEMISCHE REDUKTIVE DIMERISIERUNG UND CLAISEN- UMLAGERUNG VON ACRYLSÄUREALLYLESTERN

T. Troll* und J. Wiedemann

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

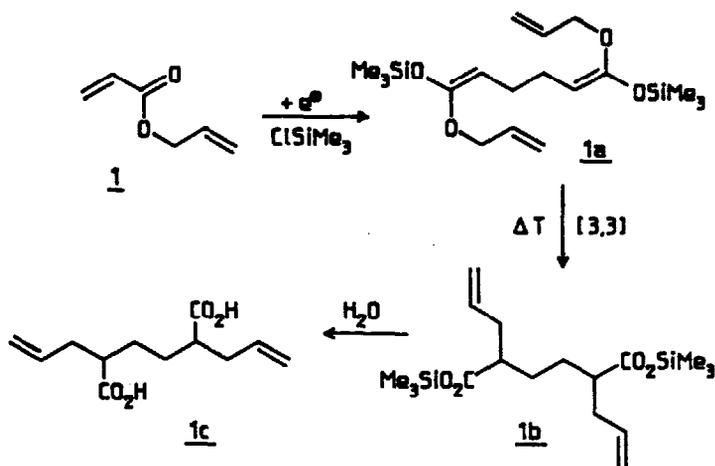
Abstract: The electrochemical reduction of substituted allyl acrylates in acetonitrile in the presence of chlorotrimethylsilane leads to bis-ketenacetals, which undergo Claisen rearrangements to 2,5-diallyl-adipic acid.

Die elektrochemische Reduktion von α,β -ungesättigten Carbonsäurederivaten führt je nach Bedingungen zu unterschiedlichen Produkten. Im Säuren erfolgt Sättigung der Doppelbindung, unter aprotischen Bedingungen wird eine Polymerisation ausgelöst¹ und unter partiell wässrigen Bedingungen gelingt es schließlich, gezielt Dihydrodimere darzustellen.² Wir haben die Reduktion von Acrylestern in wasserfreiem Acetonitril untersucht, wobei die kathodisch erzeugten Zwischenstufen durch Silylierung abgefangen werden.

Acrylsäureallylester zeigen im Cyclovoltammogramm (absol. Acetonitril, Tetraethylammonium-tetrafluoroborat, Quecksilber-Kathode) eine irreversible Stufe bei -2.10 bis -2.20 V (Peakpotentiale gegen SCE, 0.1 V/s). Die Reduktionspotentiale der entsprechenden Methacrylsäureester liegen etwa 100 mV negativer, während endständige Methylgruppen (3-Methylcrotonsäure-allylester) den Bereich für die Reduktion nochmals in negativer Richtung verschieben (-2.4 bis -2.5 V). Die Allylester konnten, soweit noch nicht in der Literatur beschrieben, nach Analogvorschriften dargestellt werden.³⁻⁷

Die präparativen Reduktionen (10-20 mMol) wurden in Acetonitril mit Tetraethylammoniumchlorid als Leitsalz und in Gegenwart von Chlortrimethylsilan (5-8-facher Überschuß) an einer Quecksilberkathode durchgeführt.

Das nach Dimerisierung und Silylierung aus Acrylsäureallylester 1 entstehende Bis-ketenacetal 1a konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Allyl-silyl-ketenacetale gehen jedoch nach Ireland⁸ bereits unter milden Bedingungen Claisen-



Umlagerung ein. Erhitzen der Lösung von **1a** (ca. 2h Rückfluß) nach dem elektrochemischen Schritt vervollständigt die Umlagerung zum Silylester **1b**. Nach hydrolytischer Aufarbeitung kann die Dicarbonsäure **1c** leicht durch Extraktion mit Base abgetrennt und isoliert werden. Der Reaktionsablauf ist im Formelschema dargestellt, weitere Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Nur in wenigen Fällen konnten die Dicarbonsäuren auch zum Teil kristallin erhalten werden (Tabelle: Eintrag 1,3,7). Überführung in die entsprechenden Dimethylester mit Diazomethan ergibt destillierbare, farblose Öle, die analytisch und spektroskopisch charakterisiert wurden.

Die Diastereomeren der jeweiligen Produkte unterscheiden sich nur wenig. Erst in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 250 MHz kann das Auftreten von Isomeren im Methyl-esterbereich erkannt werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dimethylesters der in kristalliner Form isolierten 2,5-Diallyladipinsäure (Tabelle: Eintrag 1) zeigt nur ein Signal im Esterbereich bei 3.66 ppm. Die aliphatischen Protonen ergeben zwei Multipletts um 1.45 ppm (4H) und 2.30 ppm (6H) und die olefinischen Protonen ebenfalls zwei Multipletts um 5.05 ppm (4H) und 5.70 ppm (2H). Bei Zugabe von Tris-(3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-(+)-campherato)europium spaltet das Ester-signal in drei Singulets auf (meso-Form: 3.86 ppm; Racemat: 3.95 und 3.97 ppm). Die Integration zeigt, daß die Diastereomeren in gleichen Anteilen vorliegen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dimethylesters der 2,5-Bis-(methylallyl)-adipinsäure (Tabelle: Eintrag 3) zeigt ein Multipllett von 1.40-1.76 ppm (10H, 2 CH_3 , 2 CH_2), drei weitere Multipletts für die übrigen aliphatischen Protonen um 2.10, 2.35 und 2.55 ppm (je 2H), ein Methylestersingulett (3.656 und 3.657 ppm, im Spektrum nicht mehr getrennt sichtbar) und zwei Multipletts im Olefinbereich um 4.68 ppm (2H) und 4.75 ppm (2H).

Tabelle: Reduktive Dimerisierung und Umlagerung von Acrylsäure-, Methacrylsäure- und 3-Methylcrotonsäureallylestern

Nr.	Edukt	Produkt	Ausbeute (%) kristallin (%) ^{a)}	Schmp. (°C)
1			68 6	100-103
2			62	Ø1
3			62 34	118-119
4 b)			65	Ø1
5			46	Ø1
6			49	Ø1
7			28 8	164-165
8			21	Ø1
9			26	Ø1

a) Ausbeute an kristallinem Produkt
b) (E/Z-Gemisch (ca.80/20) eingesetzt

Ausgehend von Methacrylsäureallylester werden im Verlauf der Umlagerung zwei quartär substituierte C-Atome aufgebaut (Tabelle: Eintrag 6). Das ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) des Dimethylesters zeigt ein Singulett für die Methylgruppen und ein Multipllett (1.3-2.4 ppm, 8H) für die CH_2 -Gruppen. Neben dem Singulett der Methyl-estergruppen (3.6 ppm, 6H) treten noch zwei Multipletts für die Olefinprotonen auf (4.3-5.2 ppm, 4H; 5.2-6.0 ppm, 2H).

Zwei benachbarte quartäre Zentren werden schließlich bei der Dimerisierung von 3-Methylcrotonsäureestern gebildet (Tabelle: Eintrag 7-9). Im ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) des Dimethylesters von 7 treten die Methylgruppen in Form mehrerer, nicht mehr getrennter Singulettts um 1.0 ppm (12H) auf. Auch der Esterbereich spricht für das Vorliegen von zwei Diastereomeren (3.61-3.65, Singulettts, 6H). Die übrigen aliphatischen Protonen ergeben ein Multipllett von 1.92 bis 2.77 ppm (6H) und die Olefinprotonen wieder zwei Multipletts (um 5.03 ppm, 4H und 5.7 ppm, 2H).

Bei dieser Reaktionsfolge werden insgesamt drei neue CC-Bindungen gebildet. Bei größerem sterischen Anspruch gehen die Ausbeuten allerdings zurück. Während der Umlagerung entstehen jeweils zwei oder vier Asymmetriezentren. Die Diastereoselektivität ist unter diesen Bedingungen sehr gering und kann anhand der spektroskopischen Daten nicht quantitativ angegeben werden. Weitere Untersuchungen zur Diastereoselektivität sowohl der Dimerisierung als auch der Umlagerung werden zur Zeit mit Zimtsäureallylestern durchgeführt.

Danksagung: Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. B.L. Funt, S.N. Bhadani, J. Polym. Sci. A-3 (1965) 4191.
2. M.M. Baizer, J.D. Anderson, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 223.
3. C.E. Rehberg, C.H. Fisher, J. Org. Chem. 12 (1947) 227.
4. M. Bortolussi, R. Bloch, J.M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. 11 (1975) 2727.
5. T. Mukaiyama, Angew. Chem. 91 (1979) 798; Int. Ed. Engl. 18 (1979) 707.
6. T. Mukaiyama, M. Usui, E. Shimadu, Chem. Lett. (1975) 1045.
7. B. Neises, W. Steglich, Angew. Chem. 90 (1978) 556; Int. Ed. Engl. 17 (1978) 522.
8. R.E. Ireland, R.H. Mueller, A.K. Willard, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 2868.