

EPR-UNTERSUCHUNGEN AN CARBONSÄUREESTERN—I OXALSÄUREESTER-RADIKALANIONEN (DIALKOXYSEMIDIONE)

J. VOSS

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

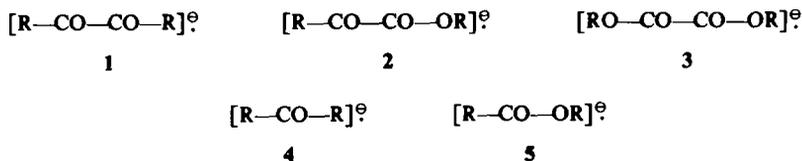
(Received in Germany 30 March 1971; Received in the UK for publication 16 April 1971)

Zusammenfassung—Oxalsäuredialkyl- und -diphenylester werden durch *interne Elektrolyse* zu den entsprechenden Radikalanionen $3a-3p$ ("Dialkoxysemidionen") reduziert.—Die EPR-Spektren dieser Spezies, d.h. die HFS-Kopplungskonstanten der α -ständigen Protonen werden im Hinblick auf die Spindichte Verteilung und Konformation interpretiert. Es wird gezeigt, dass primäre Alkylgruppen zeitgemittelte Diederwinkel Θ zwischen der Richtung der $\alpha-C-H$ -Bindung und der z-Achse des π -Elektronensystems von $42-47^\circ$, abhängig von der Größe des β -Substituenten, aufweisen, während die C-H-Bindung sekundärer Reste um ungefähr 60° aus der z-Richtung herausgedreht ist.

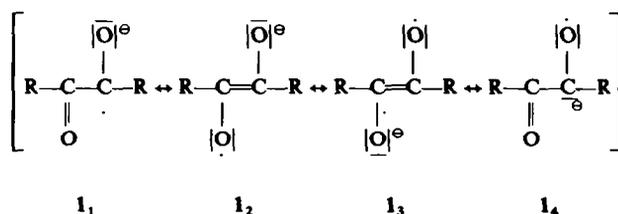
Abstract—Dialkyl- and Diphenyloxalates are reduced to the corresponding radical anions $3a-3p$ ("dialkoxysemidiones") by *internal electrolysis*. The EPR-spectra of this species, i.e. the HFS-coupling constants arising from the α -protons are interpreted with respect to spin density distribution and conformation. It is shown that primary alkyl groups exhibit time-averaged dihedral angles Θ between the direction of the $\alpha-C-H$ -bond and the z-axis of the π -electron system of $42-47^\circ$, dependent on the size of the β -substituent whereas the C-H-bond of secondary groups is rotated out of the π -orbital axis to an extent of about 60° .

EINLEITUNG

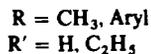
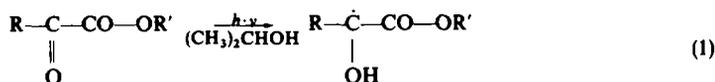
VON α -Dicarbonylverbindungen abgeleitete Radikalanionen **1** sind insbesondere im Arbeitskreis von G. A. Russell, der auch die Bezeichnung "Semidione" für diese Verbindungsklasse prägte, mit Hilfe der EPR-Spektroskopie eingehend untersucht worden.¹ Ihre Stabilität ist gegenüber den Ketylen **4** einerseits und den α -Ketoester-Radikalanionen **2** andererseits erhöht, was darauf zurückzuführen ist, dass bei **1** im



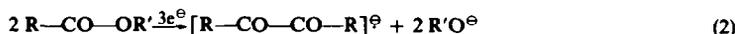
Gegensatz zu **4** eine ausgeprägte Elektronendelokalisierung (**1**₁-**1**₄) möglich ist und bei **2** wegen des induktiven Effekts der Alkoxygruppe die Aufnahme eines Elektrons erschwert ist. α -Ketocarbonsäurederivate vom anionischen Typ **2** wurden von



G. A. Russell und Mitarbeitern^{2,3} beschrieben. Photolytisch nach Gl. (1) aus α -Ketoestern erhaltene paramagnetische Spezies wurden dagegen als neutrale (protonierte) Radikale **6** identifiziert.⁴

**6**

Uns schien es interessant, zu untersuchen, wie sich eine weitere destabilisierende Alkoxygruppe, nämlich in den Oxalsäurederivaten **3**, auswirken würde. Dazu sei bemerkt, dass bislang nur von aromatischen,⁵ insbesondere mit stark elektronenziehenden Resten wie NO_2 -^{6,7,8} oder weiteren CO_2R -Gruppen versehenen,⁹ oder ungesättigten¹⁰ Estern abgeleitete Radikalanionen **5** beschrieben sind, während aliphatische Ester, z.B. auch Malonester, keine Ketye, sondern gemäss Gl. (2) die

**1**

dimeren Semidione **1** bilden.¹¹ Es war aber offen, ob die zusätzliche Äthoxycarbonylgruppe in α -Stellung ausreichen würde, um **3** gegenüber **5** zu stabilisieren.

Bei der Photolyse von Oxalsäuredimethyl- und -diäthylester in Propanol-(2) entstehen Gemische paramagnetischer Verbindungen, die unter anderen die gesuchten Radikalanionen enthalten.¹² Wir haben die Methode der *internen Elektrolyse*¹³ herangezogen, um das Verhalten der Oxalsäureester systematisch zu untersuchen.

Bildung von Dialkoxysemidionen

Alle von uns eingesetzten Oxalsäuredialkyl- sowie Oxalsäurediphenylester (vgl.

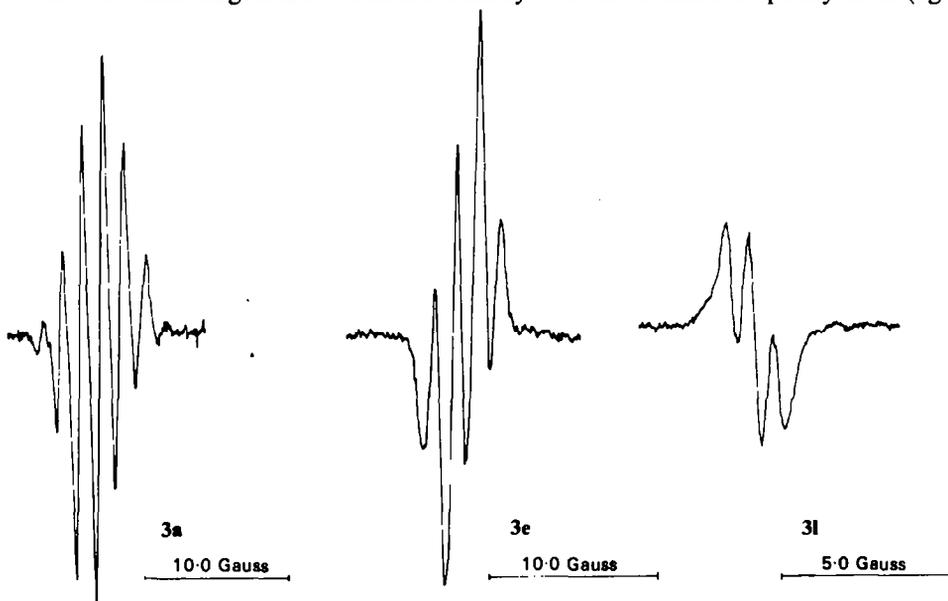
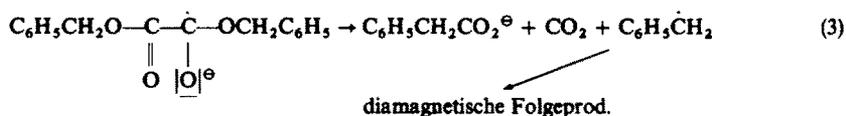


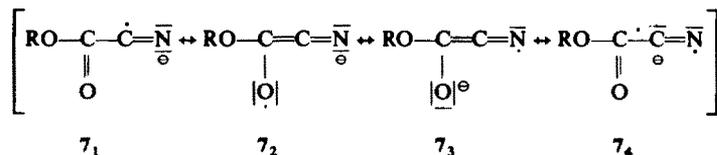
Abb. 1. EPR-Spektren der Radikalanionen von Oxalsäuredimethyl-(**3a**)-methyl-tert-butyl-(**3e**) und -dicyclohexylester (**3l**)

Tab. 1) ergaben bei der Einelektronenreduktion an der Quecksilberkathode in Dimethylformamid bei Raumtemperatur Radikale, deren EPR-Spektren den erwarteten Semidionen entsprechende Aufspaltungen zeigten (vgl. Tab. 1 und Abb 1). Die Elektrolyse musste bei verhältnismässig hohem Reduktionspotential von -2.7 bis -3.0 V gegen die interne Silberelektrode durchgeführt werden, um ausreichende Radikalkonzentrationen zu erreichen—ein Hinweis auf die geringe Reduzierbarkeit der Substrate und/oder die verminderte Stabilität der Produkte. Der Elektrolyt verfärbte sich dabei nicht.

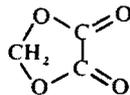
Kein Signal erhielten wir dagegen bei der Elektrolyse des Diallyl- und Dibenzylesters (der auch in Acetonitril ohne Erfolg untersucht wurde). Wir führen dies darauf zurück, dass die zunächst gebildeten Radikalanionen besonders leicht (z.B. nach Gl. (3)) zerfallen, weil die abgespaltenen Allyl- und Benzylradikale



mesomeriestabilisiert sind. Auch von wasserfreier Oxalsäure, Oxalsäuremonoäthylester sowie dem zu 79% in der sauren Enolform vorliegenden¹⁴ α -Ketobernsteinsäurediäthylester (Oxalessigester) liessen sich unter den von uns angewandten Bedingungen keine Radikalanionen erhalten, was auf Zersetzung durch Protonierung zurückgehen dürfte. Beim Radikalanion des Oxalsäureäthylester-nitrils **7** ist offenbar



die zur Stabilisierung notwendige Elektronendelokalisierung eingeschränkt, d.h., die Grenzformeln 7_1 – 7_4 spielen eine zu geringe Rolle, so dass wir wiederum keine Radikale nachweisen konnten. Im Methylenoxalat **8** schliesslich dürfte die starke Ringspannung, die eine Einebnung des konjugierten Bindungssystems verhindert, die Ursache dafür sein, dass kein stabiles Radikalanion entstand.



8

In manchen Fällen, z.B. bei **3b**, **3d**, **3i** und **3o**, traten während der Elektrolyse paramagnetische Nebenprodukte auf. Ihre schwachen EPR-Spektren waren schlecht reproduzierbar und sehr von Elektrolysedauer und Klemmenspannung abhängig, und die g -Werte wichen erheblich von denen der Hauptsignale ab. Aus diesen Gründen nehmen wir an, dass es sich um unspezifische Zersetzungsprodukte handelt, aber nicht um *cis-trans*-Isomere, wie sie bei **1** beobachtet werden¹ (vgl. Abschnitt 4). Dafür spricht auch, dass beim Äthylenoxalat **3o** eine solche Isomerisierung gar nicht möglich ist. Eine begründete Zuordnung der Nebenlinien zu bestimmten Strukturen können wir jedoch bislang nicht treffen.

Diskussion der EPR-Spektren

TABELLE 1. EPR-PARAMETER DER UNTERSUCHTEN OXALESTER-RADIKALANIONEN 3a-3p

| $R^1-O-CO-CO-O-R^2$ R ¹ R ² | Nr. | H ^a | a ^{H,b} | N ^c | g-Wert |
|---|-----|----------------|------------------|----------------|--------|
| CH ₃ CH ₃ ^d | 3a | 10.2 | 1.48 | (6) | 2.0043 |
| C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ ^d | 3b | 7.1 | 1.34 | (4) | 2.0045 |
| n-C ₃ H ₇ n-C ₃ H ₇ | 3c | 7.1 | 1.35 | (4) | 2.0045 |
| (CH ₃) ₃ CCH ₂ (CH ₃) ₃ CCH ₂ | 3d | 8.3 | 1.63 | (4) | 2.0046 |
| CH ₃ (CH ₃) ₃ C | 3e | 6.3 | 1.38 | (3) | 2.0047 |
| CH ₃ (CH ₃) ₂ CH | 3f | 8.0 | 1.45 | (3) | 2.0045 |
| | | | 0.9 | (1) | |
| (CH ₃) ₂ CH (CH ₃) ₂ CH | 3g | 3.8 | 0.71 | (2) | 2.0045 |
| sek-C ₄ H ₉ sek-C ₄ H ₉ | 3h | 3.5 | 0.60 | (2) | 2.0043 |
| c-C ₄ H ₇ c-C ₄ H ₇ | 3i | 4.8 | 1.28 | (2) | 2.0044 |
| c-C ₅ H ₉ c-C ₅ H ₉ | 3k | 3.8 | 0.90 | (2) | 2.0045 |
| c-C ₆ H ₁₁ c-C ₆ H ₁₁ | 3l | 3.6 | 0.63 | (2) | 2.0044 |
| c-C ₇ H ₁₃ c-C ₇ H ₁₃ | 3m | 3.5 | 0.64 | (2) | 2.0045 |
| (CH ₃) ₃ C (CH ₃) ₃ C | 3n | 5.5 | — | — | 2.0048 |
| Äthylenoxalat | 3o | 2.2 | — | (4) | 2.0045 |
| C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ | 3p | 11.5 | — | — | 2.0050 |

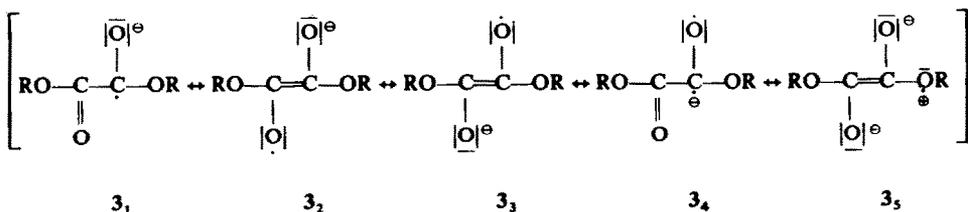
^a Signalbreite (Gauss).

^b Kopplungskonstante (Gauss).

^c Anzahl der α -ständigen Protonen.

^d Zeldes und Livingston¹² fanden in Aceton/Propanol-(2)/Natriumacetat für 3a: a^H = 1.70 G, g = 2.0042 und für 3b: a^H = 1.54 G, g = 2.0042 (Mittelwerte).

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Gesamtbreite der Spektren gering ist. Kopplung tritt nur mit α -ständigen Protonen ein. Oxalsäuredi-tert.-butyl- (3n) und -diphenylester (3p) geben demgemäss Singulett, die allerdings stark verbreitert sind. Aus der geringen Signalbreite und dem Kopplungsverhalten kann man schliessen, dass die Spindichte, wie zu erwarten, überwiegend im funktionellen C₂O₄[⊖]-System und allenfalls in der α -Stellung lokalisiert ist. Das geht noch deutlicher aus dem geringen Betrag der Kopplungskonstanten hervor, der 1.63 Gauss (bei 3d) nicht übersteigt, und kann durch die zu 1₁-1₄ analogen mesomeren Grenzformeln 3₁-3₅... veranschaulicht werden. Die Ladungstrennung in der Oxeniumgrenzformel 3₅ und



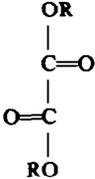
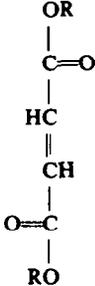
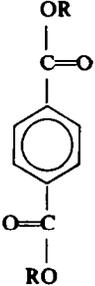
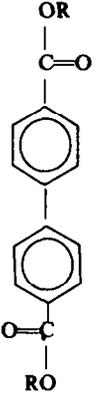
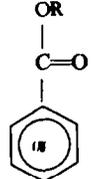
die damit verbundene energetische Benachteiligung macht es plausibel, dass der konjugative Elektronentransport in die Alkoxygruppe gering ist.

Im einzelnen zeigt sich, dass bei den Estern sekundärer Alkohole (3f-3m) die

Kopplungskonstanten für die Methinprotonen nur etwa halb so gross sind wie die für Methylen- und Methylprotonen primärer Derivate (3a–3e) (die Fehlergrenze beträgt etwa ± 0.05 Gauss).

Die "Dialkoxysemidion"-Radikalanionen 3 ordnen sich zwanglos in die Verbindungsreihen 1, 2 und 5 ein. Ihre Stabilität liegt zwischen der der α -Ketoester-Radikalanionen 2 und der Ketyle 5. Gut vergleichbar sind sie mit ihren Vinylogen 9¹⁰ und Phenylogen 10⁹ und 11,¹⁵ die ganz ähnliche Kopplungskonstanten (Spindichteverteilungen) in den Estergruppen aufweisen (vgl. Tabelle 2). Man sieht,

TABELLE 2. VERGLEICH DER KOPPLUNGSKONSTANTEN a^H (GAUSS) α -STÄNDIGER PROTONEN BEI OXALSÄUREESTERN UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

| R |  |  |  |  |  |
|-----------------------------------|---|---|---|---|---|
| | 3 | 9 ^a | 10 | 11 | 5 |
| CH ₃ | 1.48 | 1.17 | 0.78 | 0.51 | 0.94 |
| CH ₂ CH ₃ | 1.34 | 1.10 | 0.78 | 0.51 | 0.89 |
| CH(CH ₃) ₂ | 0.71 | ? | 0.42 | 0.28 | 0.40 |

^a Fumarsäureester; ähnliche Werte gaben die Maleinsäureester.¹⁰

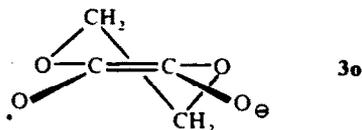
dass auch bei den Vergleichsverbindungen die Methinprotonen nur etwa halb so grosse Aufspaltungen zeigen wie die Methyl- und Methylenprotonen. Bei der Gegenüberstellung der Dialkoxysemidione 3 mit den Dialkylsemidionen 1 und verwandten Radikalanionen (vgl. Schema 1) zeigt sich, dass die Kopplungskonstanten

SCHEMA 1. Vergleich der Kopplungskonstanten a^H (Gauss) von Dialkoxysemidionen 3 mit denen anderer Semidione

| | |
|---|--|
| MeCH ₂ O—CO—CO—OCH ₂ Me (3b) | Me ₂ CHO—CO—CO—OCHMe ₂ (3g) |
| 1.34 | 0.71 |
| Ph—CO—CO—OCH ₂ Me ³ | |
| 0.78 | |
| MeCH ₂ —CO—CO—CH ₂ CH ₂ Me ¹⁶ | Me ₂ CHCH ₂ —CO—CO—CH ₂ CHMe ₂ ^{1,17} |
| 0.22 | 0.28 |
| Ph—CO—CO—CH ₂ CH ₂ Me ³ | Ph—CO—CO—CH ₂ CHMe ₂ ³ |
| 0.11 | 0.14 |

der α -Protonen in **3** erheblich grösser sind als die der β -Protonen in **1**, mit denen sie verglichen werden müssen.

Keine Hyperfeinstruktur bewirken die vier α -Protonen des Äthylenoxalats (1,4-Dioxandions-(2,3)) **3o**, das sich somit völlig analog dem Cyclohexansemidion



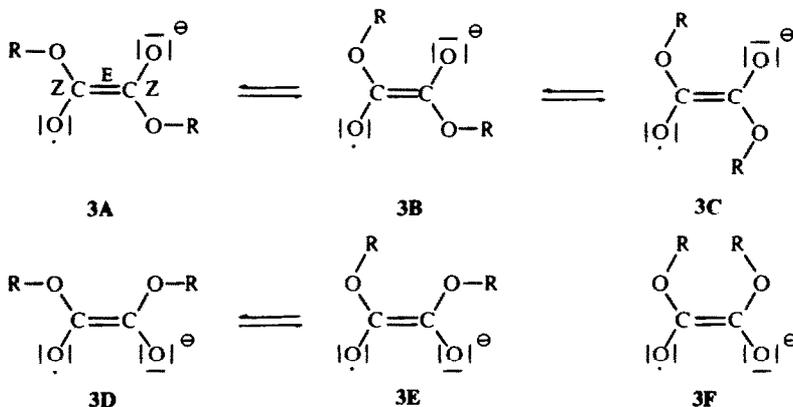
verhält, bei dem für die β -Protonen keinerlei Aufspaltung gefunden werden konnte,¹⁸ was offenbar in beiden Fällen darauf zurückzuführen ist, dass die Methylengruppen in der vorliegenden Halbsesselform völlig aus der Ebene des π -Elektronensystems herausgedrängt sind.

Die g -Werte der Radikale **3a–3p** unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander (vgl. Tab. 1; der experimentelle Fehler beträgt etwa ± 0.0001). Erkennbare Abweichungen treten nur bei den tert.-Butylderivaten **3e** und **3a** sowie etwas ausgeprägter beim Diphenylderivat **3p** auf. Sie könnten auf eine Spindichtevergrößerung an den Sauerstoffatomen hindeuten, jedoch sollte dieser Effekt nicht überinterpretiert werden, da er nur sehr geringfügig ist.

Konfiguration und Konformation der Dialkoxysemidione

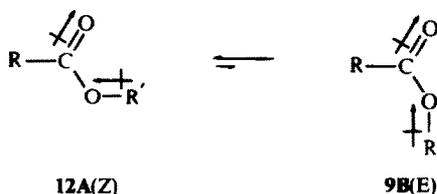
Bei den Dialkoxysemidionen können sechs koplanare Konfigurationen **3A–3F** vorliegen (vgl. Schema 2), da sowohl die zentrale C—C- als auch die C—O-Bindung

SCHEMA 2. Mögliche koplanare Konfigurationen bei Dialkoxysemidionen

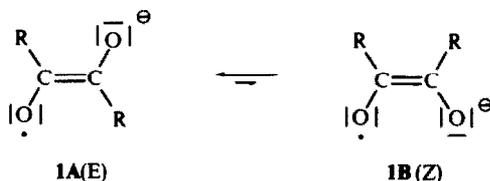


partiellen Doppelbindungscharakter aufweist. Eine dieser sechs Konfigurationen ist bevorzugt, so dass sich im EPR-Spektrum stets ein Hauptsignal zeigt und Nebenlinien, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Masse auftreten (vgl. Abschnitt 2). Wir halten aus folgenden Gründen die $Z/E/Z$ -Konfiguration¹⁹ **3A** für die hauptsächlich vorliegende: Wegen der beobachteten Äquivalenz der Reste R scheiden die asymmetrischen Formen **3B** und **3E** aus. Bei **3C** und mehr noch **3F** kann eine sterische Behinderung zwischen Rest R und dem benachbarten Sauerstoffatom oder dem

zweiten Rest R angenommen werden. Abgesehen davon liegen Ester ganz allgemein in der Z-Konfiguration **12A** vor,^{20–23} die meist sterisch und wegen der Kompensation der partiellen Dipolmomente auch elektrostatisch begünstigt ist, was für die analog gebauten **3A** und **3D** ebenfalls zutreffen dürfte.



Zwischen **3A** und **3D** ist schwieriger zu unterscheiden. Es sollte aber auch hier die Form mit dem geringeren Gesamtdipolmoment, **3A**, elektrostatisch begünstigt sein. Bei den Semidionen **1** wird die E-Form **1A** als die stabilere angesehen, die stets

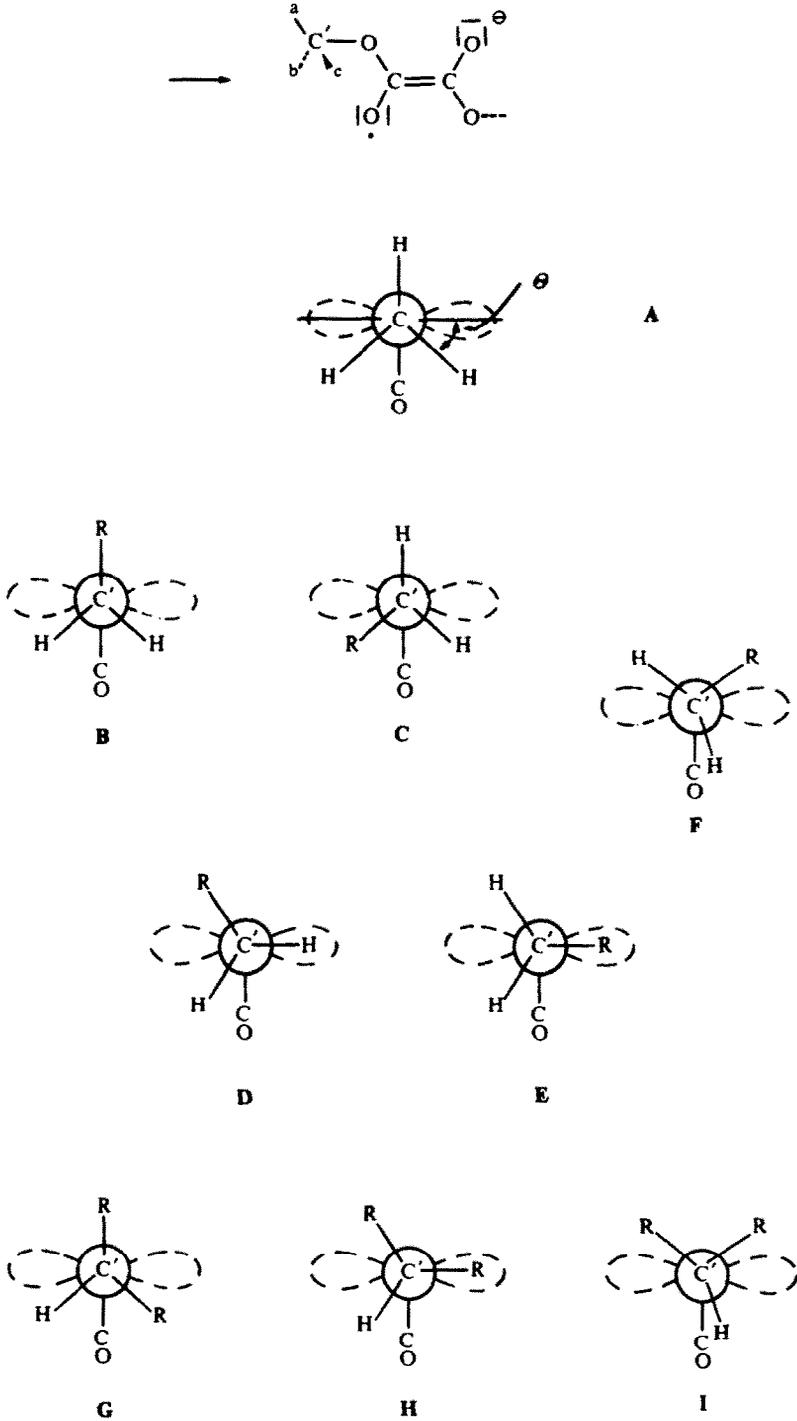


völlig überwiegt.¹⁷ Die Begründung hierfür, nämlich sterische Hinderung in **1B**, ist zwar auf **3** nur bedingt zu übertragen, da die hinderlichen Reste R in **3D** einander abgewandt sind. Man kann aber annehmen, dass die Rotationsschwelle der C—C-Bindung höher ist als die der C—O-Bindungen. Dann ist die Lebensdauer der Gruppe von E-Formen (**3A–C**) und der Gruppe von Z-Formen (**3D–F**) jeweils grösser als die der Einzelformen innerhalb dieser Gruppen. Insgesamt ist aber die E-Gruppe energetisch begünstigt, weil keine störenden Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten auftreten können, und **3A** wäre damit die stabilste Form überhaupt.

Für Oxalsäuredimethylester, der mindestens im Hinblick auf sterische Faktoren sicher mit den hier beschriebenen Anionen verglichen werden kann, hat die röntgenographische Untersuchung ebenfalls das ausschliessliche Vorliegen der Z/E/Z-Konfiguration, analog **3A**, ergeben.²⁴

Den signifikanten Unterschied zwischen den Kopplungskonstanten bei Estern primärer und sekundärer Alkohole führen wir auf unterschiedliche Konformationen zurück. Niedrige Spindichten und damit kleinere Kopplungskonstanten sind zu erwarten, wenn die α -Protonen stärker in die Knotenebene des π -Orbitals, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, also hier die Molekülebene selbst, geraten.¹ Aus der *Newman-Projektion A* (Schema 3) ist ersichtlich, dass bei den Methylderivaten (**3a**, **3e** und **3f**) die Rotation um die C'—O-Bindung nicht behindert ist, da keine Reste ausser H an der Carbonylgruppe vorbei bewegt werden müssen. Es ergibt sich dann bekanntlich* ein zeitgemittelter Diederwinkel Θ zwischen der C—H-Bindung und der π -Orbitalachse von 45° ($\cos^2 \Theta = 0.5$).

* vgl. Fussnote (19) in l.c.³



SCHEMA 3. Newman-Projektionen der verschiedenen Dialkoxysemidion-Typen (Blick in Pfeilrichtung)

Bei primären Alkylderivaten kann folgende Abschätzung vorgenommen werden: Ist der Rest R klein (**3b**, **3c**), so tragen die Konformationen B–F zur Population bei. D und E gehen aus Symmetriegründen doppelt ein; C und F werden dagegen wegen sterischer Wechselwirkung nur einfach gerechnet, obwohl auch sie doppelt vorkommen. Der mittlere Diederwinkel Θ wird dann $330^\circ : 7 = 47^\circ$. Für R = tert-Butyl (**3d**) kann C ganz vernachlässigt und E mit halbem Gewicht gerechnet werden; es ergibt sich $\Theta = 210^\circ : 5 = 42^\circ$. Bei den sekundären Alkylgruppen sind die Formen G–I zu berücksichtigen und zwar H mit doppeltem statistischem Gewicht. G rechnen wir wegen der ungünstigeren sterischen Anordnung nur einmal. Dann wird $\Theta = 240^\circ : 4 = 60^\circ$. Man erkennt, dass Methinprotonen am weitesten in die Knotenebene des π -Orbitals gedrängt werden, während die Methylenprotonen im Neopentylester **3d** am besten zur Kopplung in der Lage sind.

Die Diederwinkel können mit den Kopplungskonstanten korreliert werden. Dazu ziehen wir die für Semidione **1** verwendete Gl. (4)^{1, 3, 25, 26} in der abgewandelten

$$a_{C-CH}^H = B \cdot \rho_{C-CH} \cdot \cos^2 \Theta \quad (4)$$

$$a_{O-C'H}^H = B' \cdot \rho_{O-C'H} \cdot \cos^2 \Theta \quad (5)$$

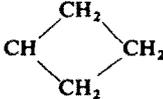
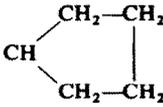
Form (5) heran. Für **3a** erhält man aus $a_{OCH_3}^H$, und dem eindeutigen Diederwinkel Θ von 45° nach Gl. (5):

$$B' \cdot \rho_{O-C'H} = \frac{1.48}{0.5} = 2.96$$

Unter der Annahme, dass in erster Näherung die Spindichte $\rho_{O-C'H}$ von der Substitution am C' unabhängig ist (B' ist ohnehin eine Konstante), lassen sich nach Gl. (6) die zeitgemittelten Diederwinkel berechnen. In Tabelle 3 sind für

$$\cos^2 \Theta = \frac{a_{O-C'H}^H}{2.96} \quad (6)$$

TABELLE 3. GEGENÜBERSTELLUNG VON ABGESCHÄTZTEN UND NACH GL. (6) BERECHNETEN DIEDERWINKELN

| R—O—CO—CO—O—R | | Diederwinkel Θ | |
|---|-----------|-----------------------|------------|
| | | n. Schema 3 | n. Gl. (6) |
| R = CH ₃ | 3a | 45° | (45°) |
| CH ₂ CH ₃ | 3b | 47° | 47° |
| CH ₂ CH ₂ CH ₃ | 3c | 47° | 47° |
| CH ₂ C(CH ₃) ₃ | 3d | 42° | 42° |
| CH(CH ₃) ₂ | 3g | 60° | 60° |
| CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | 3h | 60° | 63° |
|  | 3i | 60° | 49° |
|  | 3k | 60° | 57° |

charakteristische Verbindungen abgeschätzte und nach Gl. (6) errechnete Winkel einander gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist für die Regelfälle unerwartet gut. Die auffällende Abweichung beim Cyclobutylester **3i** kann als Hinweis auf eine durch die Ringspannung erhöhte Spindichte am O- und C'-Atom angesehen werden. Auch beim Cyclobutylbenzol-Radikalanion beobachtet man eine anomal grosse Kopplungskonstante für das A-Proton. In diesem Fall zeigt die MO-Rechnung, dass die Spindichte am betreffenden C-Atom gegenüber andern Cycloalkylderivaten erhöht ist.²⁷

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich herzlich für die Gewährung einer Sachbeihilfe sowie Fr. Brigitte Reuter für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der untersuchten Verbindungen. Oxalsäuredimethyl- (**3a**), -diäthyl- (**3b**), -di-n-propyl- (**3c**),²⁸ -diisopropyl- (**3g**),²⁸ -dicyclohexyl- (**3l**),²⁹ -di-tert.-butyl- (**3n**),³⁰ -diphenyl- (**3p**),³¹ -dibenzyl-,³¹ -diallyl-³² und -monoäthylester³³ sowie Methylene- (**8**)³⁴ und Äthylenoxalat (**3o**),³⁵ ferner Oxalsäuremonoäthylester-nitril (**7**)³⁶ und Oxalessigester³⁷ waren im Handel erhältlich oder wurden nach den jeweils zitierten Literaturvorschriften hergestellt und wiesen authentische physikalische Daten auf.

Zur Darstellung der übrigen Ester diente:

Methode A: 0.22 Mol des entsprechenden Alkohols wurden in 50 ml trockenem Pyridin und 50 ml Äther gelöst; unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss

TABELLE 4. DARSTELLUNG VON OXALSÄUREDIALKYLESTERN

| $\begin{matrix} R^1 & O & -CO- & CO- & OR^2 \\ & R^1 & & & R^2 \end{matrix}$ | Nr. | Meth. | Ausb. | Kp./Torr (Fp.) ^a | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analysen | | |
|--|------------------------|-------|-------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------|--|
| | | | | | | C | H | |
| $(CH_3)_3CCH_2$ $(CH_3)_3CCH_2$ | 3d | A | 49% | 48°/0.1 (34–36°) | $C_{12}H_{22}O_4$ (230.3) | Ber. 62.61 Gef. 62.80 | 9.63 9.60 | |
| CH_3 $(CH_3)_3C$ | 3e | A | 37% | 36°/0.1 | $C_7H_{12}O_4$ (160.2) | Ber. 52.49 Gef. 52.26 | 7.55 7.41 | |
| CH_3 $(CH_3)_2CH$ | 3f | A | 31% | 75°/18 | $C_6H_{10}O_4$ (146.1) | Ber. 49.32 Gef. 49.39 | 6.90 7.07 | |
| sek-C ₄ H ₉ sek-C ₄ H ₉ | 3h ^c | B | 87% | 43°/0.1 | $C_{10}H_{18}O_4$ (202.3) | Ber. 59.37 Gef. 59.50 | 8.97 8.94 | |
| cyclo-C ₄ H ₇ cyclo-C ₄ H ₇ | 3i ^d | A | 50% | 93–95°/0.7 (30–31.5°) | $C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) | Ber. 60.60 Gef. 60.80 | 7.12 7.11 | |
| cyclo-C ₅ H ₉ cyclo-C ₅ H ₉ | 3k | B | 87% | 89°/0.1 | $C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) | Ber. 63.69 Gef. 63.94 | 8.02 7.85 | |
| cyclo-C ₇ H ₁₃ cyclo-C ₇ H ₁₃ | 3m | B | 7% | 120°/0.1 (18–23°) | $C_{16}H_{26}O_4$ (282.4) | Ber. 68.05 Gef. 68.23 | 9.28 9.26 | |

^a nach Umkristallisieren aus Petroläther 30–50°.

^b Russische Autoren haben **3f** vom Kp. 177–178°/749 Torr durch partielle Umesterung von Oxalsäuredimethylester mit Isopropylalkohol in Gegenwart von CuCl erhalten.⁴²

^c **3h** ist in einer analytischen Untersuchung⁴³ ohne Angaben über Synthese und Eigenschaften erwähnt.

^d **3i** wurde in reinem Pyridin (1 Std. bei 100°) dargestellt.

tropfenweise mit 0.1 Mol Oxalylchlorid³⁸ oder (bei 3e und 3f) 0.11 Mol Oxalsäuremonomethylester-chlorid³⁹ versetzt; sodann 3 Std. zum Rückfluss erhitzt, nacheinander mit verd. Salzsäure, Wasser und Natriumbikarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Ester durch Destillation gewonnen.

Methode B: 0.1 Mol wasserfreie Oxalsäure wurden mit 1 g konz. Schwefelsäure und 0.25 Mol des entsprechenden Alkohols in 100 ml Benzol am Wasserabscheider gekocht; nach beendeter Reaktion das Gemisch mit Wasser und Natriumbikarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Ester destillativ gewonnen.

Die benötigten Alkohole waren käuflich ausser *Neopentylalkohol*, der durch Reduktion von Pivalinsäure mit LiAlH_4 ,⁴⁰ und *Cyclobutanol*, das durch Reduktion von käuflichem Cyclobutanon mit LiAlH_4 ⁴¹ gewonnen wurde.

Einzelheiten gehen aus Tabelle 4 hervor.

Die Identität der unbekanntesten Ester folgt aus den Elementaranalysen, den IR-Spektren (CO-Banden bei $1738\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ und $1761\text{--}1777\text{ cm}^{-1}$) und den NMR-Spektren, die alle geforderten Signale im richtigen Intensitätsverhältnis bei der erwarteten chemischen Verschiebung aufwiesen.

Messungen. IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät 257, NMR-Spektren mit dem Spektrometer T60 von Varian aufgenommen. Die interne Elektrolyse der Ester erfolgte in der früher beschriebenen Weise¹³ mit Hilfe der Elektrolysezelle ER Z-EZ (Bruker-Physik AG.) in Dimethylformamid, das während des Versuchs von ketyl-gereinigtem Stickstoff durchperlt wurde. Das EPR-Gerät war ein ER 402 der Bruker-Physik AG. Die Registrierung und Kalibrierung der Spektren wurde wie unter l.c.¹³ angegeben durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ Zusammenfassende Darstellung: G. A. Russell, *Radical Ions* (hrsg. von E. T. Kaiser und L. Kevan), S.87–150. Interscience, New York, London, Sydney (1968)
- ² G. A. Russell, R. D. Stephens und E. R. Talaty, *Tetrahedron Letters* 1139 (1965)
- ³ G. A. Russell, E. Th. Strom, E. R. Talaty und S. A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1998 (1966)
- ⁴ T. Fujisawa, B. Monroe und G. S. Hammond, *Ibid.* **92**, 542 (1970)
- ⁵ M. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 1822 (1967)
- ⁶ A. H. Maki und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1852 (1961)
- ⁷ P. L. Kolker und W. A. Waters, *Proc. Chem. Soc. London* 55 (1963)
- ⁸ M. Hirayama und T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1502 (1968)
- ⁹ M. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 2234 (1967)
- ¹⁰ S. F. Nelsen, *Tetrahedron Letters* 3795 (1967)
- ¹¹ G. A. Russell und Ph. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6781 (1967)
- ¹² H. Zeldes und R. Livingston, *J. Phys. Chem.* **74**, 3336 (1970)
- ¹³ J. Voss und W. Walter, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 1 (1970)
- ¹⁴ W. D. Kumler, E. Kun und J. N. Shoolery, *J. Org. Chem.* **27**, 1165 (1962)
- ¹⁵ M. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 2530 (1967)
- ¹⁶ E. Th. Strom, G. A. Russell und R. D. Stephens, *J. Phys. Chem.* **69**, 2131 (1965)
- ¹⁷ G. A. Russell und R. D. Stephens, *Ibid.* **70**, 1320 (1966)
- ¹⁸ E. R. Talaty und G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4867 (1965)
- ¹⁹ J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, *Ibid.* **90**, 509 (1968)
- ²⁰ G. W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry", S. 235 ff. John Wiley and Sons, Inc., New York und Hall, Ltd., London (1955)
- ²¹ J. M. O'Gorman, W. Shand Jr. und V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4222 (1950)
- ²² R. F. Curl Jr., *J. Chem. Phys.* **30**, 1529 (1959)

- ²³ M. Oki und H. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 2558 (1970)
- ²⁴ M. W. Dougill und G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **6**, 831 (1953)
- ²⁵ Ch. H. Heller und H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **32**, 1535 (1960)
- ²⁶ G. A. Russell und K. Y. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4381 (1965)
- ²⁷ F. Gerson, G. Moshuk und M. Schwyzer, *Helv. Chim. Acta* **54**, 361 (1971)
- ²⁸ A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* 624 (1948)
- ²⁹ R. Willstätter und D. Hatt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 1464 (1912)
- ³⁰ H. J. Backer und J. D. H. Homan, *Rec. Trav. Chim.* **58**, 1048 (1939)
- ³¹ C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 3437 (1902)
- ³² D. A. Kardashev, N. S. Leznov und V. P. Nuzhdina, *Khimicheskaya Prom.* **1945/2**, 5; *C.A.* **40**, 455, (1946)
- ³³ R. Anschütz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **16**, 2412 (1883)
- ³⁴ K. Serck-Hanssen, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2900 (1969)
- ³⁵ W. H. Carothers, J. A. Arvin und G. L. Dorrough, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3292 (1930)
- ³⁶ A. Weddige, *J. Prakt. Chem.* (2) **10**, 193 (1874)
- ³⁷ W. Wislicenus, *Liebigs Ann. Chem.* **246**, 306 (1888)
- ³⁸ H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 3558 (1908)
- ³⁹ Ph. L. Southwick und L. L. Seivard, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2532 (1949)
- ⁴⁰ R. F. Nystrom und W. G. Brown, *Ibid.* **69**, 2548 (1947)
- ⁴¹ J. D. Roberts und Ch. W. Sauer, *Ibid.* **71**, 3925 (1949)
- ⁴² Ya. Ivashchenko und S. D. Moshchitskii, *Ukr. Khim. Zh.* **35**, 1182 (1969); *C.A.* **72**, 42702 (1970)
- ⁴³ C. Hennart und E. Merlin, *Anal. Chim. Acta* **17**, 534 (1957)