

- [*] Dr. G. Simchen
 Institut für Organische Chemie der Universität
 7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16
 [1] G. Simchen, Angew. Chem. 78, 674 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 663 (1966).
 [2] S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2354 (1886).
 [3] R. Lesser u. A. Schoeller, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2505 (1914).
 [4] J. A. Elvidge u. D. E. H. Jones, J. chem. Soc. (London) C 1967, 2059.
 [5] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IX, S. 942.

Oxidative Addition von Natrium-malonsäure-dimethylester und -acetylacetonat an Olefine [1]

Von H. Schäfer und A. Alazrak [*]

Gegenwärtig prüfen wir an einer Auswahl organischer Anionen, ob sich diese oxidativ – über Radikale als Zwischenstufe – an nicht aktivierte Olefine anlagern lassen.

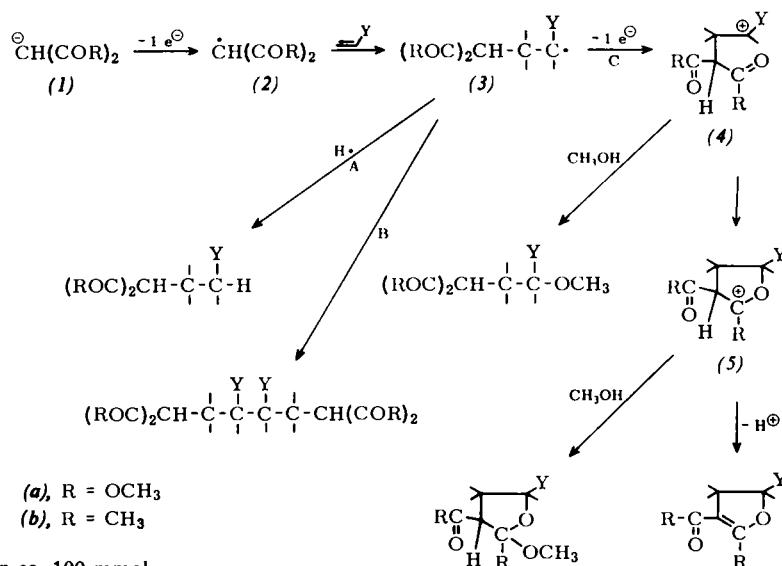
Als wir Natrium-malonsäuredimethylester (1a) oder -acetylacetonat (1b) in Gegenwart von Cyclohexen, Vinyläthyläther, Styrol und Butadien anodisch oxidierten, erhielten wir die in der Tabelle genannten Produkte [2]. Die Anodenspannung war potentiostatisch kontrolliert und lag stets niedriger als das polarographisch ermittelte Halbweltenpotential von (1a) ($E_{1/2} \approx +0,89$ V gegen Ag/AgCl) oder

Anion	Olefin	Produkt	Ausb. (%) [a]
(1a)	Cyclohexen	2-Cyclohexenylmalonsäure-dimethylester Cyclohexylmalonsäure-dimethylester	12 8
(1a)	Vinyläthyläther	3-Äthoxy-3-methoxypropan-1,1-dicarbonsäure-dimethylester	37
(1a)	Styrol	2,2-Dimethoxy-5-phenyltetrahydrofuran-3-carbonsäure-methyl-ester 3,4-Diphenylhexan-1,1,6,6-tetracarbonsäure-tetramethylester	43 15
(1b)	Vinyläthyläther	4-Acetyl-2-äthoxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran [b]	36
(1b)	Styrol	4-Acetyl-5-methyl-2-phenyl-2,3-dihydrofuran 1-Phenylpentan-4-on 5,6-Diphenyldecan-2,9-dion	30 6 [c] 10 [c]
(1b)	Butadien	trans,trans-Tetradeca-5,9-dien-2,13-dion [d]	40 [c]

[a] Bezogen auf Stromverbrauch. — [b]: IR: $\nu_{C=C} = 1598$ cm⁻¹. —

[c] Nach Esterspaltung des Rohproduktes. — [d] IR: $\nu_{C-H} = 965$ cm⁻¹.

(136 mmol) und 1,1 g Natrium (48 mmol) in 100 ml Styrol und 120 ml Methanol wird bei 20 °C, einer Anodenspannung von +0,65 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 0,02 A/cm² elektrolysiert. Nach einem Stromverbrauch von 16200 Cb destilliert man das Solvens im Rotationsverdampfer bei 60 °C weitgehend ab, versetzt den Rückstand mit 30 ml gesättigter NaCl-Lösung, extrahiert mit Äther und



(1b) ($E_{1/2} \approx +0,8$ V). Im allgemeinen wurden ca. 100 mmol (1a) oder (1b) in einer Zelle ohne Diaphragma und in einem Olefin/Methanol-Gemisch (1:2 bis 1:1 v/v) als Solvens bei Stromdichten von 0,01–0,05 A/cm² elektrolysiert.

Die Umsetzungen dürften mit der Bildung des Radikals (2) an der Anode beginnen, das sich an das Olefin zu einem neuen Radikal (3) addiert. (3) kann vom Solvens oder von überschüssigem Malonester oder Acetylaceton ein Wasserstoffatom ablösen (Weg A), sich dimerisieren (Weg B) oder an der Anode zum Kation (4) oxidiert werden, wenn dieses durch Y = Phenyl oder Äthoxy stabilisiert wird (Weg C). Dem Kation (4) stehen zwei Reaktionsmöglichkeiten offen: es greift elektrophil entweder Methanol an oder intramolekular den Sauerstoff der Carbonylgruppe unter Bildung eines Alkoxyethyl-Kations (5), das anschließend solvolytiert oder deprotoniert wird.

Unter Zugrundelegung dieser Arbeitshypothese versuchen wir die Produktverteilung durch Variation des Anodenpotentials und der Stromdichte zu beeinflussen.

2,2-Dimethoxy-5-phenyltetrahydrofuran-3-carbonsäure-methyl-ester: Eine Lösung von 18 g Malonsäuredimethylester

arbeitet wie üblich auf. Die Destillation liefert 9,9 g (43 %) 2,2-Dimethoxy-5-phenyltetrahydrofuran - 3 - carbonsäure-methylester ($K_p = 114$ –115 °C/0,05 Torr). Das Produkt ergibt mit Toluolsulfonsäure in 97 % wäßrigem Methanol das 2-Oxo-Derivat (IR: $\nu_{C=O} = 1780$, 1740 cm⁻¹). Aus dem Destillationsrückstand erhält man durch Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther ($K_p = 40$ –60 °C)/Äther (3:1 v/v) 3,4-Diphenylhexan-1,1,6,6-tetracarbonsäure - tetramethylester, Fp (des einen Diastereomeren) = 131,5–132,5 °C (aus Benzol/Petroläther). Eingegangen am 29. März 1968 [Z 769]

[*] Dr. H. Schäfer und Dipl.-Chem. A. Alazrak
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Windausweg 2

[1] 1. Mitteilung über die anodische Oxidation organischer Anionen.

[2] Anodische Dimerisierung von Natrium-malonester: R. Brettle u. J. G. Parkin, J. chem. Soc. (London) C 1967, 1352 (dort weitere Lit.); Kupplung von Natrium-acetylacetonat: S. P. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 15, 529 (1893).