

80–85 °C/10⁻² Torr sublimiert. Ausb.: 2,6 g (45 %) (7),
Fp » 117 °C.

Eingegangen am 8. April 1968 [Z 762]

[*] 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^[*]

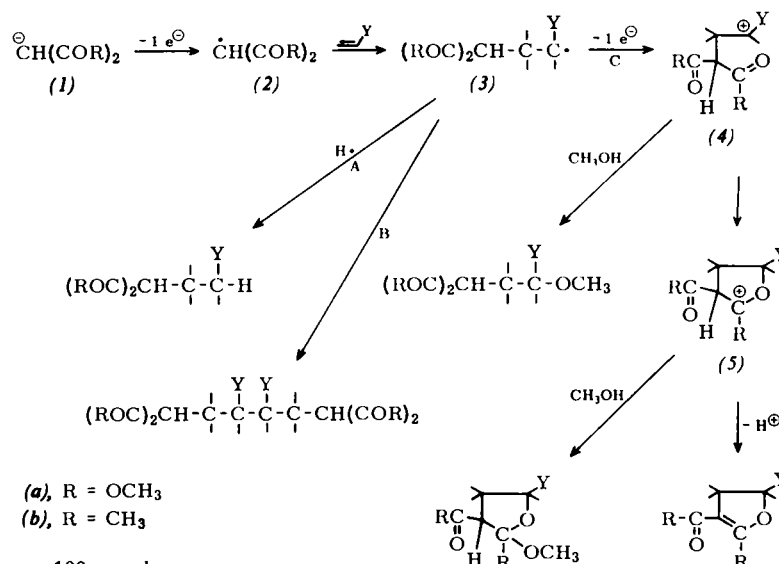
Gegenwärtig prüfen wir an einer Auswahl organischer
Anionen, ob sich diese oxidativ – über Radikale als Zwi-
schenstufe – an nicht aktivierte Olefine anlagern lassen.

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

Anion	Olefin	Produkt	Ausb. (%) [a]
(1a)	Cyclohexen	2-Cyclohexenylmalonsäure- dimethylester	12
		Cyclohexylmalonsäure- dimethylester	8
(1a)	Vinyläthyl- äther	3-Äthoxy-3-methoxypropan-1,1- dicarbonsäure-dimethylester	37
(1a)	Styrol	2,2-Dimethoxy-5-phenyltetrahy- drofuran-3-carbonsäure-methyl- ester	43
		3,4-Diphenylhexan-1,1,6,6-tetra- carbonsäure-tetramethylester	15
(1b)	Vinyläthyl- äther	4-Acetyl-2-äthoxy-5-methyl- 2,3-dihydrofuran [b]	36
(1b)	Styrol	4-Acetyl-5-methyl-2-phenyl- 2,3-dihydrofuran	30
		1-Phenylpentan-4-on	6 [c]
		5,6-Diphenyldecan-2,9-dion	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 Rotationsver-
dampfer 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 Wasser-
stoffatom 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 intramole-
kular den Sauerstoff der Carbonylgruppe unter Bildung eines
Alkoxyethyl-Kations (5), das anschließend solvolysiert
oder deprotoniert wird.

Unter Zugrundelegung dieser Arbeitshypothese versuchen
wir die Produktverteilung durch Variation des Anodenpo-
tentials 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 er-
gibt mit Toluolsulfonsäure in 97 % wäßrigem Methanol das
2-Oxo-Derivat (IR: $\nu_{C=O} = 1780, 1740$ cm⁻¹). Aus dem De-
stillationsrückstand 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 - tetramethyl-
ester, 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 wei-
tere Lit.); Kupplung von Natrium-acetylacetonat: S. P. Mulliken,
J. Amer. chem. Soc. 15, 529 (1893).