

[*] Prof. Dr. O. Glemser
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9
Dr. A. Šmalc
z. Zt. Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Göttingen
Ständige Adresse: Nuklearni institut Jožef Stefan
Ljubljana (Jugoslawien)

[1] A. J. Edwards, G. R. Jones u. R. J. C. Sills, Chem. Commun. 1968, 1527.

[2] R. J. Gillespie u. M. J. Morton, Chem. Commun. 1968, 1565.

[3] Auch im Massenspektrum anderer Hexafluoroarsenate, z. B. O_2AsF_6 und NF_4AsF_6 , werden die gleichen Bruchstücke von $[AsF_6]^-$ gefunden.

Oxidative Dimerisierung von Olefinen^[1]

Von H. Schäfer und E. Steckhan^[*]

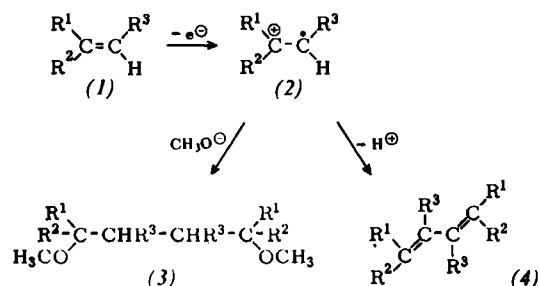
Organische Anionen, wie sie in den Alkalimetallsalzen von aliphatischen Nitro- oder 1,3-Dicarbonylverbindungen vorliegen, lassen sich an der Platinanode oxidativ an nicht aktivierte Doppelbindungen anlagern^[2,3]. Wir fanden jetzt, daß an Graphitelektroden diese Additionen fast völlig unterdrückt werden; hingegen entstehen die Dimeren der eingesetzten Olefine. Als wir Olefin/Methanol-Gemische (2:3 v/v) an Graphitelektroden ohne Zusatz alkalimetallorganischer Verbindungen mit Natriumjodid oder Natriumperchlorat/Natriummethanolat als Leitsalz elektrolysierten, erhielten wir bei Anodenspannungen von +0.5 bis +1.4 V (gegen Ag/AgCl) und bei –20 bis +20 °C die in der Tabelle genannten Produkte^[4].

Olefin	Produkt [a]	Ausbeute (%) [b]
Styrol	1,4-Diphenyl-1,4-dimethoxybutan	60
Vinyläthyläther	1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan	51
α -Methylstyrol	1,4-Diphenyl-1,4-dimethylbutadien	45
Butadien	<i>trans,trans</i> -1,8-Dimethoxy-2,6-octadien	13
	<i>trans</i> -1,6-Dimethoxy-2,7-octadien	13
	3,6-Dimethoxy-1,7-octadien	13
	<i>trans,trans</i> -1,10-Dimethoxy-2,6,11-dodecatrien	6,6
	<i>all-trans</i> -1,12-Dimethoxy-2,6,10-dodecatrien	5,5
1-Äthoxy-1-cyclohexen	2,2'-Bicyclohexanon [c]	27
Inden	1,1'-Dimethoxy-2,2'-bisindanyl [d]	38

[a] Die Produkte wurden durch ihr IR-, NMR- und Massenspektrum und durch C,H-Analyse sowie Vergleich mit authentischen Verbindungen charakterisiert. — [b] Bezogen auf Stromverbrauch. — [c] Nach saurer Hydrolyse des Rohproduktes. — [d] Daneben 19 % 1,2-Dimethoxyindan.

Mit dieser oxidativen Dimerisierung gelingt es, aus Olefinen einstufig — unter C–C-Verknüpfung und Einführung von Substituenten oder Doppelbindungen — 1,4-Dimethoxybutan- bzw. Butadienderivate herzustellen und Aldehyde oder Ketone über die Enoläther zu 1,4-Dicarbonylverbindungen zu koppeln^[5].

Als Primärschritt nehmen wir die Oxidation des Olefins (1) zu einem Radikalkation (2) an, wobei in unsymmetrischen Olefinen das einsame Elektron und die positive Ladung so lokalisiert sind, daß das Kation die größere Stabilisierung durch Substituenten erfährt. Aus (2) entstehen durch Dimerisierung zweier Radikale und S_N1 - bzw. E_1 -Reaktion der Carboniumionen die Butanderivate (3) und (4). Mit Butadien bilden sich durch Methanolyse der Allylkationen in 1- und 3-Stellung die isomeren Octadienderivate; eine 1,4-Addition von (2) an Butadien führt zu den Dodecatrienen.



1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan

Eine Lösung von 1.4 g NaJ in 120 ml Methanol und 80 ml Vinyläthyläther wird bei –5 °C, einer Stromdichte von 40 mA/cm² und einer Anodenspannung von +0.6 bis +0.9 V (gegen Ag/AgCl) in einer Umlaufapparatur ohne Diaphragma an Graphitelektroden^[6] bis zum Verbrauch von 0.232 Faraday elektrolysiert. Nach dem Abdestillieren des Solvens wird dem Rückstand 20 ml Wasser zugesetzt, mit Äther extrahiert und der Extrakt wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation ergibt 12.3 g 1,4-Diäthoxy-1,4-dimethoxybutan ($K_p = 93\text{--}95^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$). ¹H-NMR-Spektrum: δ (ppm gegen TMS): 4.3 (verbreitert, t, 1H); 3.5 und 3.45 (zwei q, 2H); 3.2 (s, 3H); 1.55 (m, 2H); 1.18 (t, 3H). Das Bisphenylhydrazon zeigt mit dem entsprechenden Derivat des Succinaldehyds keine Mischschmelzpunktsdepression.

Eingegangen am 16. April 1969 [Z 9]

[*] Dr. H. Schäfer und cand. chem. E. Steckhan
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] 3. Mitteilung über die anodische Oxidation organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — Als 2. Mitteilung gilt [3]. Der dort angegebene weniger umfassende Serientitel wird aufgegeben.

[2] H. Schäfer u. A. AlAzrak, Angew. Chem. 80, 485 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 474 (1968).

[3] H. Schäfer, Chemie-Ing.-Techn. 41, 179 (1969).

[4] Im Gegensatz zu unseren Befunden an Graphitelektroden werden bei der anodischen Oxidation von Olefin/Alkohol-Gemischen an Platinelektroden vorwiegend 1,2-dialkoxylierte Olefine erhalten, deren Bildung auf den Angriff anodisch erzeugter Alkoxy-Radikale auf das Substrat zurückgeführt wird: T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka u. S. Tsutsumi, Bull. chem. Soc. Japan 40, 162 (1967); N. L. Weinberg u. H. R. Weinberg, Chem. Reviews 68, 449 (1968).

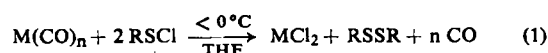
[5] Zu voltametrischen Untersuchungen der anodischen Kuppelung von 1,1-Bis(dimethylamino)äthylen: J. M. Fritsch u. H. Weingarten, J. Amer. chem. Soc. 90, 793 (1968); 3,4-Dimethoxypropenylbenzol: J. J. O'Connor u. I. A. Pearl, J. electrochem. Soc. 111, 335 (1964); 4,4'-Dimethoxystilben: V. D. Parker u. L. Ebersson, Chem. Commun. 1969, 340.

[6] Graphitsorte P 127 der Fa. Sigri, Meitingen bei Augsburg.

Eine neue Methode zur Knüpfung von S–S-Bindungen

Von E. Lindner und G. Vitzthum^[*]

Bei der Umsetzung einkerniger Carbonylkomplexe von Metallen der 6. und 8. Nebengruppe mit Organosulfenylchloriden erhält man in polaren Solventien organische Disulfide:



[M = Cr, Fe, Ni (n = 6, 5, 4); R = Alkyl, Aryl, Perhalogenalkyl]

Diese neue Methode hat gegenüber allen bisher bekannten Verfahren^[1] den Vorteil, daß sie allgemein anwendbar unter besonders milden Bedingungen — unterhalb 0 °C — zu hohen Ausbeuten (> 90 %) an Disulfid führt.