

Aus der zeitlichen Verfolgung der Isomerisierung (2) \rightarrow (3) (Umsatz bis 10%) bei 102.5°C ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten^[14] k_{2a3a} und k_{2b3b} zu 1.3×10^{-4} bzw. $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und damit die freien Aktivierungsenergien zu $\Delta F^* = 28.8$ bzw. 29.0 kcal/mol bestimmen.

Die Wanderung des Kohlenstoffatoms C-9 entlang der Peripherie des Achtrings verläuft mit hoher Stereoospezifität. Eine *exo-endo*-Isomerisierung der Verbindungen (2) bis (5) ist unter den Thermolysebedingungen auch nach mehrjähriger Reaktionsdauer nicht zu beobachten. Die stereochemische Integrität von C-9 bleibt bis zur Temperatur von 180°C gewahrt, bei der sich (1) in (6) umlagert. Aus den Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung (1) \rightarrow (6) (bei 180.2°C: $k_{1a6a} = 0.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{1a6b} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{1b6a} = 4.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{1b6b} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)^[14] und den erwähnten Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung (2) \rightarrow (3) lässt sich extrapoliieren, daß die Stereochemie an C-9 selbst nach 10^4 Reaktionsschritten nicht verloren geht.

Die beobachtete Stereochemie entspricht einer Inversion am Kohlenstoffatom C-9 und erfüllt damit die stereochemischen Voraussetzungen für einen Orbital-Symmetrie-kontrollierten Prozeß^[15]. Für den einstufigen Verlauf der entarteten Umlagerung (1) \rightarrow (1') wird im Übergangszustand die Überlappung aller acht an der Isomerisierung beteiligten Orbitale gefordert. Der Übergangszustand setzt daher die weitgehende Einebnung von mindestens sieben Kohlenstoffatomen (C-1 bis C-7) voraus und sollte eine größere konformative Spannung als der Grundzustand aufweisen. Seine Geometrie hat ähnliche konformative Voraussetzungen wie das Homotropylium-Kation^[16], so daß für die Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes die Beteiligung einer polaren Homotropylium-Struktur nicht auszuschließen ist.

Außer durch die stereochemischen Ergebnisse wird der synchrone Charakter der Umlagerung (1) \rightarrow (1') durch den energetischen Parameter wahrscheinlich gemacht. Der Unterschied der freien Aktivierungsenergien für die Öffnung der Cyclopropanbindung (C-1)–(C-9) in den Reaktionen (1) \rightarrow (1') und (1) \rightarrow (6) beträgt ca. 7 kcal/mol und legt damit einen aromatischen Übergangszustand^[17] nahe.

Eingegangen am 6. Juli 1972 [Z 678]

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Professor W. R. Roth danke ich für anregende Diskussionen.

[2] Eine Übersicht findet man bei J. C. Barborak, T.-M. Su, P. v. R. Schleyer, G. Boche u. G. Schneider, J. Amer. Chem. Soc. 93, 279 (1971).

[3] P. Radlick, W. Fenical u. G. Alford, Tetrahedron Lett. 1970, 2707.

[4] A. G. Anastassiou u. R. C. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3083 (1971).

[5] L. A. Paquette u. M. J. Epstein, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5936 (1971).

[6] T. J. Katz, C. R. Nicholson u. C. A. Reilly, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3832 (1966).

[7] E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1979 (1966); A. G. Anastassiou, R. P. Cellura u. E. Ciganek, Tetrahedron Lett. 1970, 5267.

[8] D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969).

[9] F.-G. Klärner, Tetrahedron Lett. 1971, 3611.

[10] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).

[11] E. J. Corey u. G. H. Posner, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3911 (1967); 90, 5615 (1968); G. M. Whitesides, W. F. Fischer, Jr., J. San Filippo, Jr., R. W. Bashe u. H. O. House, ibid. 91, 4871 (1969); G. H. Posner u. C. E. Whitten, Tetrahedron Lett. 1970, 4647; C. P. Casey u. R. A. Boggs, ibid. 1971, 2455; G. H. Posner u. D. J. Brunelle, ibid. 1972, 293.

[12] Von den hier beschriebenen Verbindungen liegen ^1H -NMR-, IR-, UV- und Massenspektren vor, die im Einklang mit den diskutierten Strukturen sind.

[13] J. K. M. Sanders u. D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 93, 641 (1971).

[14] Alle angegebenen Geschwindigkeitskonstanten wurden NMR-spektroskopisch mit einer Fehlergrenze von $\pm 10\%$ ermittelt.

[15] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[16] J. L. von Rosenberg, Jr., J. E. Mahler u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2842 (1962); S. Winstein, C. G. Kreiter u. J. I. Brauman, ibid. 88, 2047 (1966).

[17] M. J. S. Dewar, Tetrahedron Suppl. 8, 75 (1966); Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).

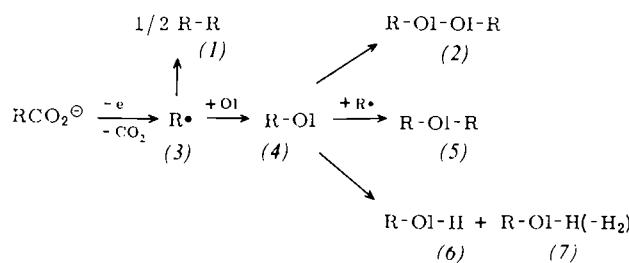
Einstufige Synthese von 1,n-Dicarbonsäurediestern durch Kolbe-Elektrolyse von Oxalsäure- und Malonsäurehalbester in Gegenwart von Olefinen^{[**][1]}

Von Hans Schäfer und Rudolf Pistorius^[1]

Durch Kolbe-Elektrolyse werden aus Carboxylaten Radikale in großer Strukturvielfalt zugänglich. Sie werden präparativ fast ausschließlich für die Darstellung von Dimeren genutzt^[2], während ihre Addition an Doppelbindungen kaum beschrieben worden ist^[3]. Im Rahmen unserer Arbeiten über die anodische Funktionalisierung von Olefinen haben wir begonnen, das präparative Potential der Addition von Kolbe-Radikalen eingehender zu untersuchen.

Bei der Elektrolyse von Oxalsäuremonoäthylester und Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von Mono- und Diolefinen erhielten wir die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Ester. Die Addukte wurden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und durch C, H-Analysen, NMR-, IR- und Massenspektrometrie oder durch Vergleich mit authentischen Substanzen charakterisiert.

Die Produktbildung lässt sich wie folgt deuten: Die anodisch erzeugten Radikale (3) dimerisieren zu (1)



und/oder addieren sich an das Olefin (OI) zu (4), das zum Dimeren (2) kombiniert, mit (1) zu (5) kuppelt oder untergeordnet zu (6) und (7) disproportioniert.

Nach den bisherigen Befunden werden aus Dienen und Styrol Dimere vom Typ (2) einstufig mit guter Ausbeute zugänglich, während die Ausbeuten mit unkonjugierten Monoolefinen noch unbefriedigend sind. Das Verhältnis (2) : (5) (Tabelle 1, Versuche 1 und 2) und das der (2)-Isomeren (Tabelle 1, Versuch 2) lässt sich durch die Stromdichte beeinflussen, was präparativ von zusätzlichem Interesse ist.

Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von Styrol:

Eine Lösung von 80 ml Styrol, 30 g (0.26 mol) Malonsäuremonomethylester und 8 g (51 mmol) Kalium-

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Elektrolyse von Oxalsäuremonoäthylester in Gegenwart verschiedener Olefine.

Ver- such	Olefin	Produkt	Produktverteilung [a] in Abhängigkeit von der Stromdichte i (A/cm^2)		
1	Butadien [b]	3-Hexendisäure-diäthylester	$i = 0.025$ (70%) [c]	29%	60%
		3,7-Decadiendisäure-diäthylester	50%	34%	18%
		6-Vinyl-3-octendisäure-diäthylester	37%	31%	12%
		3,4-Divinyladipinsäure-diäthylester	7%	6%	5%
		2-Vinylbernsteinsäure-diäthylester			5%
2	Isopren	$i = 0.85$ (64%)	$i = 0.21$ (65%)	$i = 0.148$ (50%)	
		3-Methyl-3-hexendisäure-diäthylester	37%	12%	8%
		3,8-Dimethyl-3,7-decadiendisäure-diäthylester	24%	20%	39%
		3,7-Dimethyl-3,7-decadiendisäure-diäthylester	22%	59%	46%
		3,6-Dimethyl-6-vinyl-3-octendisäure-diäthylester	17%	9%	7%
3	Isobuten	2,2-Dimethylbernsteinsäure-diäthylester	$i = 0.32$ (9%)		
4	Cyclohexen	$i = 0.35$ (9%)			
		cis-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester	45%		
		trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester	55%		

[a] Gaschromatographisch mit Hilfe von Eichgemischen der Addukte ermittelt.

[b] Siehe auch: R. V. Lindsey u. M. L. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2073 (1959); M. J. Fioshin, L. A. Mirkind, L. A. Mirkind, L. A. Salmin u. A. G. Konienko, Zh. Vses. Khim. Obshchest. 10, 238 (1965); Chem. Abstr. 63, 15858 (1965).

[c] Prozentangaben in Klammern = Gesamtausbeute bezogen auf eingesetzten Oxalsäuremonoäthylester.

Tabelle 2. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart verschiedener Olefine.

Ver- such	Olefin	Produkt	Produktverteilung in Abhängigkeit von der Stromdichte i (A/cm^2)		
1	Butadien	$i = 0.218$ (35% [a]; 17% [b])			
		4-Octendisäure-dimethylester	28.5%		
		3-Vinylhexandisäure-dimethylester	19.5%		
		4,8-Dodecadiendisäure-dimethylester	26%		
		7-Vinyl-4-decendisäure-dimethylester	22.5%		
2	Styrol	3,4-Divinylkorksäure-dimethylester	3.5%		
		4-Phenylbutansäure-methylester (8)	15.5%	15%	
		1-Phenyl-1-butenäure-methylester (9)	12.5%	16%	
		3-Phenylhexandisäure-dimethylester (10)	6%	6%	
		4,5-Diphenyloctandisäure-dimethylester (11)	66%	63%	
3	Isopren	$i = 0.218$ (64%; 14%)			
		3-Methyl-3-vinylbutandisäure-dimethylester	1.5%		
		3-(1-Propen-2-yl)hexandisäure-dimethylester	0.5%		
		4,7-Dimethyl-7-vinyl-4-octendisäure-dimethylester	18% [c]		
		4,9-Dimethyl-4,8-dodecadiendisäure-dimethylester	49.5%		

[a] Gesamtausbeute bezogen auf eingesetzten Malonsäuremonomethylester.

[b] Ausbeute an Bernsteinsäuredimethylester (12).

[c] Zusätzlich wurden 25.5% isomerer Dimere isoliert, deren Struktur nicht ermittelt werden konnte.

monomethylmalonat wird bei 0°C an einer zylindrischen Platinnetzanode (wirksame Oberfläche: 2.3 cm^2) mit 0.6 A bei einer Klemmenspannung von 60 V bis zu einem Verbrauch von 0.336 F elektrolysiert. Die Destillation des Rohproduktes liefert bei 40 bis 135°C/0.2 Torr 9.4 g, woraus gaschromatographisch bei 200°C (Säule: 8 m, 10% Apiezon M auf Chromosorb P) die Verbindungen (8) bis (10) und (12) abgetrennt wurden. Der Destillationsrückstand (15.5 g) bestand zu 93% aus sublimierbarem (11).

Eingegangen am 28. Juni 1972 [Z 676]

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: H. Schäfer u. A. AlAzrak, Chem. Ber. 105, 2398 (1972).

[2] L. Eberson u. H. Schäfer, Fortschr. Chem. Forsch. 21, 1 (1971), Tabelle 11.

[3] [2], Tabelle 7; M. Chkir u. D. Lelandais, Chem. Commun. 1971, 1369.

N-Silyl-1,4-dihydropyridyle, eine neue Klasse stabiler Radikale

Von Bernd Schroeder, Wilhelm P. Neumann^[*], Jochen Hollaender^[**] und Hans-Paul Becker^[***]

Kürzlich wurden *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)tetrahydro-4,4'-dipyridyle (1) beschrieben^[1]. In gleicher Weise oder auch

[*] Dipl.-Chem. B. Schroeder und Prof. Dr. W. P. Neumann
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Str. 6

[**] Dr. J. Hollaender
z. Z. Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Bochum
463 Bochum-Querenburg

[***] Dr. H.-P. Becker
z. Z. Catholic University of America
Washington, D. C. 20017 (USA)

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.