

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%		
		$i = 0.03$ (58%; 7%)	$i = 0.26$ (42%; 12%)		
		4-Phenylbutansäure-methylester (8)	15.5%	15%	
		1-Phenyl-1-butenäure-methylester (9)	12.5%	16%	
		3-Phenylhexandisäure-dimethylester (10)	6%	6%	
3	Isopren	4,5-Diphenyloctandisäure-dimethylester (11)	66%	63%	
		$i = 0.218$ (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

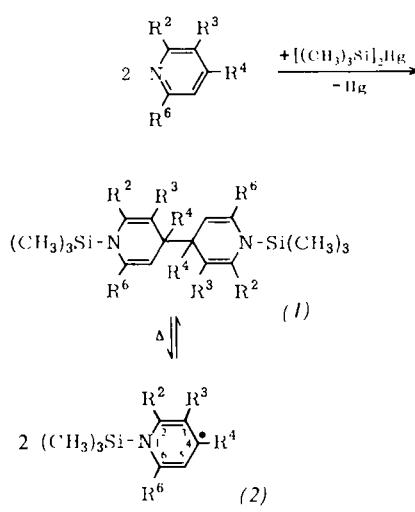
[**] Dr. J. Hollaender
z. Z. Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Bochum
463 Bochum-Querenburg

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

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{Li}^{[1,2]}$ stellten wir die Verbindungen (1a) bis (1g) dar.

Wir fanden jetzt, daß diese Verbindungen beim Erhitzen unter Luftausschluß reversibel zu recht stabilen Radikalen



- (a), $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = \text{H}$
 (b), $\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = \text{H}$
 (c), $\text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = \text{H}$
 (d), $\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^6 = \text{H}$
 (e), $\text{R}^4 = \text{CN}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^6 = \text{H}$
 (f), $\text{R}^2 = \text{R}^6 = \text{CH}_3, \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$
 (g), $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{R}^3 = \text{R}^6 = \text{H}$

Durch Verfolgung der Intensität einer scharfen ESR-Linie ließen sich die Enthalpien ΔH für (1) \rightleftharpoons (2) berechnen (Tabelle 1). Sie entsprechen den Dissoziationsenergien für (1). Anhand von Literaturwerten^[3] errechneten wir die Spindichten (Tabelle 1). Bemerkenswert sind die hohen Dichten an C-2, C-4 und C-6 sowie die niedrige Dichte am Stickstoffatom (vgl. 1,4-Dihydropyridyl^[4]).

1,4-Dihydropyridyl ist äußerst unbeständig und konnte nur bei -196°C vermessen^[4] werden. Entsprechende *N*-Alkyl-Derivate ließen sich nicht darstellen^[5]; dagegen sind deren in 4-Stellung mit konjugationsfähigen π -Elektronensystemen (z. B. CN, COOR, COR) substituierten Derivate relativ beständig^[3,6]. Die Stabilisierung von (2) dürfte dagegen auf dem starken Elektronensog der Silylgruppe beruhen. Daß die Elektronendichte am N zumindest in den Verbindungen vom Typ (1) gering ist, folgt aus der fehlenden Verschiebung der N—H- und C—D-Banden in den IR-Spektren von Pyrrol bzw. CDCl_3 beim Mischen mit (1) in Substanz oder in CCl_4 -Lösung.

Verbindet man das bekannte mit dem neuen Stabilisierungsprinzip für Pyridyl-Radikale, indem man 4-Cyanpyridin in Benzol mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$ umsetzt, so entsteht sofort das sehr luftempfindliche, sonst aber stabile Radikal (2e) in tiefgrüner Lösung. Es dimerisiert offenbar bei Raumtemperatur überhaupt nicht, denn Temperaturänderung (20 bis 60°C) beeinflußt die Intensität des ESR-Signals nicht.

Eingegangen am 7. Juli 1972 [Z 679]

Tabelle 1. Eigenschaften der 1,4-Dihydropyridyl-Radikale (2a) bis (2e).

	ESR-Spektren, Kopplungskonstanten a (G) und Spindichten ρ					Temp. ($^\circ\text{C}$) [b]	g-Faktor	ΔH (kcal/mol)		
	N	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6				
(2a)	a ρ	4.20 0.131	6.26 0.278	1.38 -0.061	11.55 0.513	1.38 -0.061	6.26 0.278	110	2.0037	30 bei 104–122 $^\circ\text{C}$
(2b)	a ρ	3.70 0.116	6.11 [a] 0.218	1.65 -0.073	11.49 0.510	1.70 -0.076	6.28 0.279	170	2.0040	[c]
(2c)	a ρ	4.16 0.130	6.52 0.290	1.44 [a] -0.051	11.03 0.492	1.23 -0.055	5.90 0.262	118	2.0039	≥ 24 bei 113–131 $^\circ\text{C}$
(2d)	a ρ	3.86 0.121	6.24 0.278	1.57 -0.070	12.30 [a] 0.439	1.57 -0.070	6.24 0.278	90	2.0040	29 bei 86–104 $^\circ\text{C}$
(2e)	a ρ	4.28 0.134	4.69 0.208	0.18 -0.008	1.98 [a] 0.105	0.18 -0.008	4.69 0.208	20	ca. 10 bei 20 $^\circ\text{C}$ [d]	

[a] a_{CH_3} oder a_{CN} .

[b] (2a) bis (2d) in Dekalin, (2e) in Benzol.

[c] Konnte nicht ermittelt werden, da vermutlich im Gleichgewicht α - und γ -verknüpfte Tetrahydropyridyl-Derivate vorliegen.

[d] Geschätzt (praktisch 100-prozentige Dissoziation).

(2) dissoziieren. So kann man z. B. (2a) 3 Std. in Dekalin ohne Zersetzung auf 150°C erhitzen. Ab 70°C sind gut aufgelöste ESR-Spektren zu erhalten (Tabelle 1). Sie entsprechen den Erwartungen. Beispielsweise stimmt für (2a) das mit den Kopplungskonstanten simulierte Strichspektrum gut mit dem gemessenen Spektrum überein; von den 54 erwarteten Linien sind die 46 intensivsten leicht auffindbar, bei (2b) bzw. (2c) von 192 67 bzw. 98, bei (2d) von 108 92.

[1] H.-P. Becker u. W. P. Neumann, J. Organomet. Chem. 20, P 3 (1969); 37, 57 (1972).

[2] In Analogie zu R. A. Sulzbach, J. Organomet. Chem. 24, 307 (1970).

[3] Übersicht: K. Scheffler u. H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Heidelberg 1970. Wir verwenden (in G): $Q_N = 32$, $Q_{\text{CH}} = -22.5$, $Q_{\text{CN}} = 18.8$, $\frac{1}{2} B_{\text{CH}-\text{CH}} = 28$.

[4] C. J. Chachaty, J. Chim. Phys. 64, 608 (1967).

[5] E. Weitz, Angew. Chem. 66, 658 (1954).

[6] E. M. Kosower u. E. J. Poziomek, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5515 (1964); M. Itoh u. S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 369 (1966).