

Tabelle 1. Elektrolyse von Oxalsäuremonoäthylester in Gegenwart verschiedener Olefine.

Ver- such	Olefin	Produkt	Produktverteilung [a] in Abhängigkeit von der Stromdichte $i$ (A/cm <sup>2</sup> )		
1	Butadien [b]		$i = 0.025$ (70%) [c]	$i = 0.25$ (66%)	$i = 0.66$ (24%)
		3-Hexendisäure-diäthylester	6%	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. Salnin 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 <sup>2</sup> )	
1	Butadien		$i = 0.218$ (35% [a]; 17% [b])	
		4-Octendisäure-dimethylester	28.5%	
		3-Vinylhexendisäure-dimethylester	19.5%	
		4,8-Dodecadiendisäure-dimethylester	26%	
		7-Vinyl-4-decendisäure-dimethylester	22.5%	
		3,4-Divinylkorksäure-dimethylester	3.5%	
2	Styrol		$i = 0.03$ (58%; 7%)	$i = 0.26$ (42%; 12%)
		4-Phenylbutansäure-methylester (8)	15.5%	15%
		1-Phenyl-1-butensäure-methylester (9)	12.5%	16%
		3-Phenylhexendisäure-dimethylester (10)	6%	6%
		4,5-Diphenyloctendisäure-dimethylester (11)	66%	63%
3	Isopren		$i = 0.218$ (64%; 14%)	
		3-Methyl-3-vinylbutendisäure-dimethylester	1.5%	
		3-(1-Propen-2-yl)hexendisäure-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 zylinderförmigen Platinnetzanode (wirksame Oberfläche: 2.3 cm<sup>2</sup>) 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. Ebersson 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<sup>[\*]</sup>,  
Jochen Hollaender<sup>[\*\*]</sup> und Hans-Paul Becker<sup>[\*\*\*]</sup>

Kürzlich wurden N,N'-Bis(trimethylsilyl)tetrahydro-4,4'-dipyridyle (1) beschrieben<sup>[1]</sup>. 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

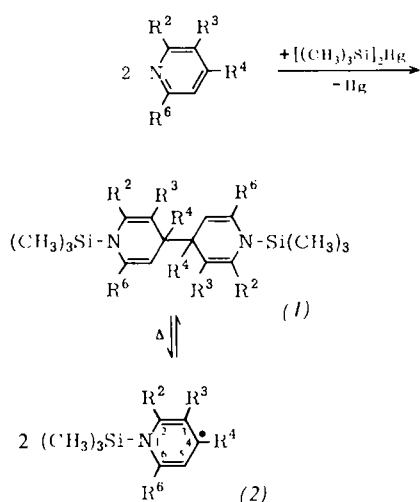
[\*\*] Dr. J. Hollaender  
z.Z. Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Bochum  
463 Bochum-Querenburg

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

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl/Li}^{[1,2]}$  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  $\Delta\text{H}$  für  $(1) \rightleftharpoons 2$  berechnen (Tabelle 1). Sie entsprechen den Dissoziationsenergien für (1). Anhand von Literaturwerten<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup>).

1,4-Dihydropyridyl ist äußerst unbeständig und konnte nur bei  $-196^\circ\text{C}$  vermessen<sup>[4]</sup> werden. Entsprechende *N*-Alkyl-Derivate ließen sich nicht darstellen<sup>[5]</sup>; dagegen sind deren in 4-Stellung mit konjugationsfähigen  $\pi$ -Elektronensystemen (z. B. CN, COOR, COR) substituierten Derivate relativ beständig<sup>[3,6]</sup>. 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.  $\text{CDCl}_3$  beim Mischen mit (1) in Substanz oder in  $\text{CCl}_4$ -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  $60^\circ\text{C}$ ) 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 $\rho$						Temp. ( $^\circ\text{C}$ ) [b]	g-Faktor	$\Delta\text{H}$ (kcal/mol)
		N	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6			
(2a)	a	4.20	6.26	1.38	11.55	1.38	6.26	110	2.0037	30 bei $104\text{--}122^\circ\text{C}$
	$\rho$	0.131	0.278	−0.061	0.513	−0.061	0.278			
(2b)	a	3.70	6.11 [a]	1.65	11.49	1.70	6.28	170	2.0040	[c]
	$\rho$	0.116	0.218	−0.073	0.510	−0.076	0.279			
(2c)	a	4.16	6.52	1.44 [a]	11.03	1.23	5.90	118	2.0039	$\geq 24$ bei $113\text{--}131^\circ\text{C}$
	$\rho$	0.130	0.290	−0.051	0.492	−0.055	0.262			
(2d)	a	3.86	6.24	1.57	12.30 [a]	1.57	6.24	90	2.0040	29 bei $86\text{--}104^\circ\text{C}$
	$\rho$	0.121	0.278	−0.070	0.439	−0.070	0.278			
(2e)	a	4.28	4.69	0.18	1.98 [a]	0.18	4.69	20		ca. 10 bei $20^\circ\text{C}$ [d]
	$\rho$	0.134	0.208	−0.008	0.105	−0.008	0.208			

[a]  $a_{\text{CH}_3}$  oder  $a_{\text{CN}}$ .

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

[c] Konnte nicht ermittelt werden, da vermutlich im Gleichgewicht  $\alpha$ - und  $\gamma$ -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  $150^\circ\text{C}$  erhitzen. Ab  $70^\circ\text{C}$  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 verwendeten (in G):  $Q_N = 32$ ,  $Q_{\text{CH}} = -22.5$ ,  $Q_{\text{CN}} = 18.8$ ,  $\frac{1}{2} B_{\text{CH}-\text{CH}_3} = 28$ .

[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).