

in der Reaktionslösung mit einer zweiten Carbonylverbindung (5) zu (7) umsetzen (Tabelle 1).

Die Reaktivität von (4) wird entscheidend von den Resten R¹ und R² bestimmt. Die Verbindungen (4f) und (4g), die aus der Umsetzung von (1) mit Benzil bzw. Fluorenon resultieren, gehen wegen der verstärkten Delokalisierung der negativen Ladung am Ylid-C-Atom keine Wittig-Reaktion mehr ein. – Für alle in Tabelle 1 angeführten Verbindungen liegen korrekte molekulspektroskopische Daten und Elementaranalysen vor.

Eingegangen am 22. April 1974 [Z 29]

[1] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 273 (1974).

Die präparative Elektrolyse von Styrol (1) bei kontrolliertem Potential (E = +1.2 bis +1.6 V gegen Ag/AgCl) an Graphit-Elektroden liefert in wäßrigem Acetonitril oder einer Dichlormethan/Wasser-Suspension die Produkte (4) bis (10) (Tabelle 1). Ihre Bildung ist über das intermediäre Dikation (3) und dessen Deprotonierung oder Solvolyse zwanglos deutbar.

2,5-Diphenyl-tetrahydofuran (5)^[3]

40 ml Styrol werden in einem Elektrolyten aus 100 ml Dichlormethan, 20 ml Wasser und 30 g Tetrabutylammonium-hydrogensulfat an Graphit-Elektroden (P127, Fa. Sigri, Meitingen) bei +25°C, einem Anodenpotential von +1.6 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 25 mA/cm² bis zum

Tabelle 1. Ergebnisse der hydroxylierenden anodischen Dimerisierung von Styrol in wäßrigen Elektrolyten. Bedingungen: Bei einem Potential von +1.2 bis +1.6 V gegen Ag/AgCl wird bei Stromdichten zwischen 20 und 30 mA/cm² bis zum Umsatz von 0.1 F elektrolysiert. Die Verbindungen (4)–(10) wurden durch C,H-Analyse und/oder IR-, NMR- und Massenspektrum sowie Vergleich mit authentischen Verbindungen charakterisiert.

Produkte	Elektrolyt		
	CH ₃ CN/Styrol/H ₂ O = 5:2:1 (v/v/v), TEA-pTS [a] (0.6 M)	CH ₃ CN/Styrol/H ₂ O = 5:2:1 (v/v/v), TBA-HSO ₄ [a] (0.4 M)	CH ₂ Cl ₂ /Styrol/H ₂ O [b] = 5:2:1 (v/v/v), TBA-HSO ₄ [a] (0.5 M)
	Ausb. [%] [c]	Ausb. [%] [c]	Ausb. [%] [c]
(4)	8.5	14	1.5
(5)	38	40	52
(6)	4	9	1(14)[d]
(7)	—	—	2.6
(8)	—	—	5.5
(9)	12	12	—
(10)	3.5	4	—

[a] TEA-pTS = Tetraäthylammonium-p-toluolsulfonat; TBA-HSO₄ = Tetrabutylammonium-hydrogensulfat.

[b] In CH₂Cl₂/Styrol/H₂O = 6:2:1 (v/v/v) TEA-pTS (0.56 M) werden hauptsächlich Styrol-Telomere und -Polymere gebildet. Die Anode wird stark passiviert. Im hier verwendeten Elektrolyten tritt dagegen keine Passivierung auf.

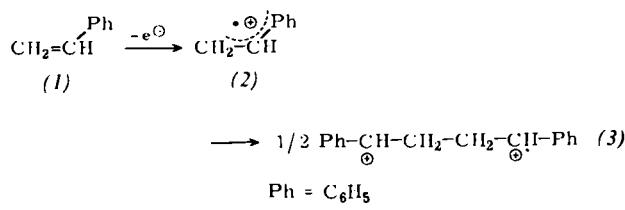
[c] Bezogen auf den Stromverbrauch.

[d] Zusätzlich wurden 14% des Dehydratisierungsproduktes von (6) – 1-Phenyl-1,2-dihydronaphthalin – isoliert.

Hydroxylierende Dimerisierung von Styrol an der Anode^{[1][**]}

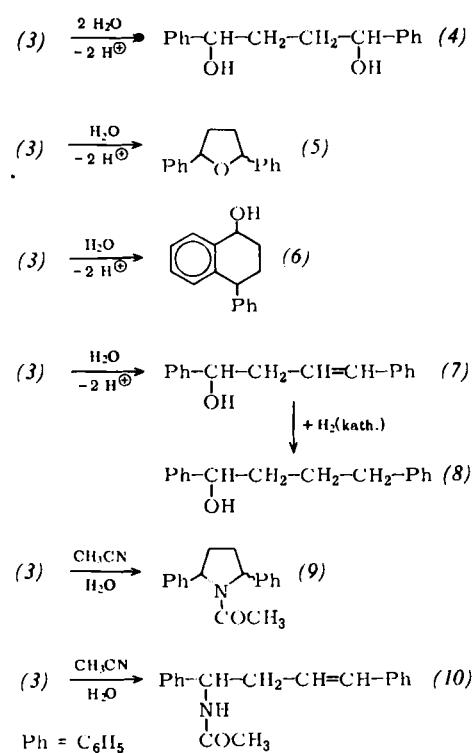
Von Eberhard Steckhan und Hans Schäfer^[*]

Die Dimerisierung und Funktionalisierung elektronenreicher Olefine an der Graphit-Anode wurde bisher überwiegend in methanolischer Lösung ausgeführt. Dabei entstehen in guten Ausbeuten bevorzugt 1,4-dimethoxylierte Butan-Derivate^[2].



Wir untersuchen augenblicklich die Möglichkeit, andere funktionelle Gruppen durch Variation des Nucleophils einzuführen. Die Elektrolyse in wäßrigen Elektrolyten sollte zur Bildung von substituierten 1,4-Butandiolen und Tetrahydofuranen führen.

Verbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Nach Extraktion des Elektrolyten mit Äther und Dichlormethan und Abdestillieren



[*] Dr. E. Steckhan und Prof. Dr. H. J. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

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

des Lösungsmittels und des unumgesetzten Styrols verbleiben 19 g Rohprodukt. Das Rohprodukt enthält noch geringe Mengen an Olefin und Leitsalz. 2.35 g davon werden säulenchromatographisch über 270 g Kieselgel (Laufmittel: Petroläther/Äther 3:1, v/v) getrennt. Als zweite Fraktion werden 720 mg (5) eluiert, $K_p = 190 - 193^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 28]

[1] Auszugsweise vorgetragen auf dem XXIVth IUPAC Congress, Hamburg, September 1973. Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 12. Mitteilung. – II. Mitteilung: D. Koch u. H. Schäfer, Angew. Chem. 85, 264 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 245 (1973).

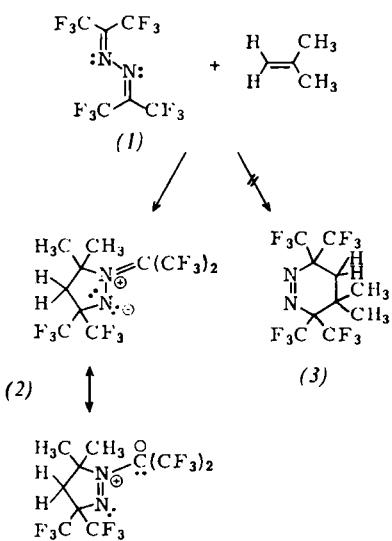
[2] H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969); H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech. 42, 164 (1970); H. Schäfer u. E. Steckhan, ibid. 44, 186 (1972); Tetrahedron Lett. 1970, 3835.

[3] Tetrahydrofuran-Derivate sind Ausgangsverbindungen für eine Vielzahl präparativ interessanter Verbindungen: W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 596, 86 (1955).

Das 1:1-Zwischenprodukt der „criss-cross“-Cycloaddition von Isobutyle an Hexafluoracetonazin^{[1][2][3]}

Von Klaus Burger und Willy Thenn^[4] sowie Alfred Gieren^[5]

Hexafluoracetonazin (1)^[2,3] reagiert mit elektronenreichen Olefinen zu „criss-cross“-Cycloaddukten (1,3:2,4-Addition)^[4] vom Typ der 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octane. Kürzlich wurde die 1:1-Zwischenstufe der Reaktion von (1) mit Isobutylen isoliert und ihr die Struktur (3) eines Diels-Alder-Adduktes zugeschrieben^[5]. Der Strukturvorschlag und die daraus abgeleiteten mechanistischen Interpretationen sind jedoch nicht korrekt. Isobutyle reagiert mit äquimolaren Mengen (1) bei zweitägigem Schütteln bei Raumtemperatur im geschlossenen Rohr zu (2), das noch etwas 2:1-Addukt enthält. Die Abtrennung gelingt durch Kristallisation. Mit zunehmen-



der Reaktionstemperatur steigt der Anteil des „criss-cross“-Cycloadduktes.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. W. Thenn
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

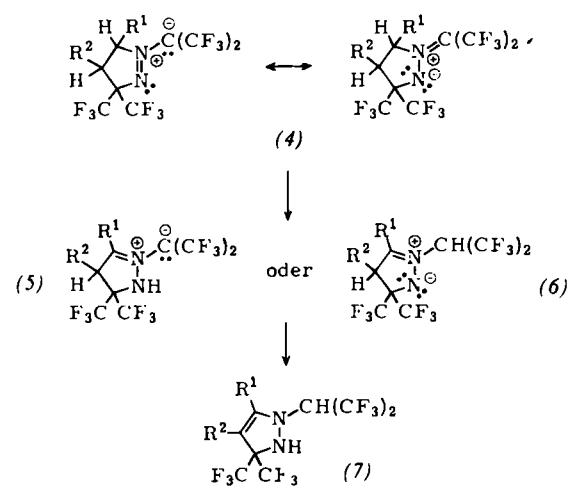
[**] Dr. A. Gieren
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

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

Gegen den Strukturvorschlag (3) sprechen das ¹⁹F-NMR-Spektrum (CDCl₃, CF₃COOH als externer Standard), das drei Signale bei -5.1 , -12.5 und -26.0 ppm im Verhältnis 2:1:1 zeigen, der massenspektrometrische Zerfall (keine N₂-Abspaltung), das ¹³C-NMR-Spektrum^[6] und die Reaktionen^[7,8].

Wie wir fanden, ist das 1:1-Addukt ein stabiles Azomethinimin^[9], das 2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1H⁺-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3-hexafluor-2-propanid. Die Konstitution (2) wurde zweifelsfrei durch Röntgen-Strukturanalyse^[10] bewiesen. Damit wurde erstmals die von Huisgen^[11] postulierte 1,3-dipolare Zwischenstufe der „criss-cross“-Cycloaddition isoliert und charakterisiert.

Eine Azomethinimin-Zwischenstufe (4) erklärt auch zwanglos die Reaktion von (1) mit Cyclopenten und Olefinen vom Typ CHR¹=CHR² (R¹=Isopropyl oder tert.-Butyl, R²=H) zu 3-Pyrazolinien (7).



Eine Folge von intramolekularen De- und Reprotonierungen über Zwischenstufen wie (5) und (6) ist eine plausible mechanistische Interpretation. Sollte der letzte Schritt der Umlagerung eine [1,4]-sigmatrope H-Verschiebung^[12] sein, so wäre allein (6) als Zwischenstufe zu erwarten.

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1H⁺-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3-hexafluor-2-propanid (2)

2.80 g (50 mmol) Isobutyle werden mit 16.40 g (50 mmol) (1)^[2,3] bei Raumtemperatur 2–3 Tage im geschlossenen Rohr geschüttelt. Die erhaltenen Kristalle werden aus wasserfreiem Hexan umkristallisiert; Ausb. 16.35 g (85%) (2) vom $F_p = 77 - 78^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 31a]

[1] Reaktionen mit Hexafluoracetonazin, 2. Mitteilung. – I. Mitteilung: K. Burger, W. Thenn, J. Fehn, A. Gieren u. P. Narayanan, Chem. Ber. 107, 1526 (1974).

[2] W. J. Middleton u. C. G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).

[3] K. Burger, J. Fehn u. W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 502 (1973).

[4] T. P. Forshaw u. A. E. Tipping, J. Chem. Soc. C 1971, 2404.

[5] S. E. Armstrong u. A. E. Tipping, J. Fluorine Chem. 3, 119 (1973).

[6] J. Firl, K. Burger u. W. Thenn, noch unveröffentlicht.

[7] K. Burger, W. Thenn, H. Schickaneder u. H. Peuker, Angew. Chem. 86, 483 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[8] K. Burger, W. Thenn, R. Rauh u. H. Schickaneder, Angew. Chem. 86, 484 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[9] Stabile Azomethinimine siehe: R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, (12) 1; R. Huisgen u. A. Eckell, ibid. 1960, (12) 5; H. Dorn u. A. Otto, Chem. Ber. 101, 3287 (1968), und dort zit. Lit.