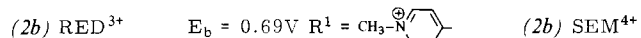
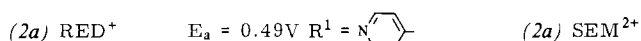
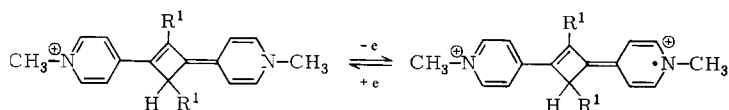


gewiesen^[9], für Cyclobutadiene wird infolge ihrer Antiaromazität^[10] eine negative Delokalisationsenergie erwartet. Diese muß beim Übergang von $(1)\text{SEM}_a^{3+}$ zu $(1)\text{OX}_a^{4+}$ (Lebensdauer >20 s) aufgebracht werden. Daraus ergibt sich K_{SEM}^a zu $4.5 \cdot 10^9$ [$>99.9\%$ $(1)\text{SEM}_a^{3+}$]. Unter Vernachlässigung elektrostatischer Effekte errechnet sich aus der Potentialdifferenz $E_2^a - E_1^a = 0.51$ V ein Energiebetrag von 11.8 kcal/mol als Höchstwert für die Bildung des Bindungszustandes im Cyclobutadien $(1)\text{OX}_a^{4+}$. Aus z. T. irreversiblen Potentialen unsymmetrisch substituierter Cyclobutadienvorstufen leitet Breslow^[11] 12 bis 16 kcal/mol ab.



Daß elektrostatische Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen, zeigt der Vergleich der Potentiale E_2^a und E_2^b von (1) mit den Potentialen E_a und E_b der ladungsgleichen Cyanine (2a) und (2b): Die Oxidation des Monokations $(1)\text{SEM}_c^+$ erfolgt bei einem um 0.41 V negativeren Potential als die von (2a) RED^+ , also „leichter“. Hingegen wird das Triakation $(1)\text{SEM}_a^{3+}$ bei einem um 0.70 V positiveren Potential oxidiert als (2b) RED^{3+} , also wesentlich „schwerer“.

Vorstufe für das System (1) ist *r*-1,*c*-2,*t*-3,*t*-4-Tetra-4-pyridylcyclobutan (3)^[12], das zu 70% durch Photodimerisation von 4,4'-Dipyridylethylen^[13] entsteht, und zwar entgegen der Literatur^[14] in wäßrigem Methanol. Durch Quaternierung von (3) mit Chlorameisensäureethylester und gleichzeitige Deprotonierung fällt $(1)\text{RED}_c$ mit 55% Ausbeute an^[3].

Eingegangen am 28. März 1977 [Z 707]

CAS-Registry-Nummern:

(1) RED_c : 62415-93-4 / $(1)\text{SEM}_c^+$: 62415-86-5 /
 $(1)\text{RED}_a^{2+} = (1)\text{OX}_a^{2+}$: 62415-94-5 / $(1)\text{SEM}_a^{3+}$: 62415-87-6 /
 $(1)\text{OX}_a^{4+}$: 62415-95-6 / $(2a)\text{RED}^+$: 62415-96-7 /
 $(2a)\text{SEM}^{2+}$: 62415-88-7 / $(2b)\text{RED}^{3+}$: 62415-97-8 /
 $(2b)\text{SEM}^{4+}$: 62415-89-8 / Tetra-4-pyridylcyclobutan: 62415-98-9 /
 4,4'-Dipyridylethylen: 1135-32-6 / Chlorameisensäureethylester: 531-41-3.

- [1] S. Hünig, M. Horner, P. Schilling, Angew. Chem. 87, 548 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 556 (1975).
- [2] Aus der Dissertation von M. Horner, Universität Würzburg, 1977.
- [3] Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren der isolierten Substanzen stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- [4] UV (CHCl_3) λ_{max} (log ϵ): 557 (4.35), 515 (4.27), 478 (4.57), 413 (sh), 385 (4.74), 374 (4.75), 320 (4.39), 309 (sh). Andere [4] Radialene: G. W. Griffin, L. I. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 85, 2268 (1963); B. Heinrich, A. Roedig, Angew. Chem. 80, 367 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 375 (1968); S. K. Koster, R. West, Chem. Commun. 1971, 1380; J. Org. Chem. 40, 2300 (1975).
- [5] Ag/AgCl ges. KCl in Acetonitril als Vergleichselektrode, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{BF}_4$ als Leitsalz, CV: 20 mV/s.
- [6] E. R. Brown, R. F. Large: Cyclic Voltammetry, AC-Polarography and Related Techniques, in A. Weissberger: Physical Methods of Chemistry, Interscience, New York 1971, Vol. I, Part IIa, S. 423.
- [7] D. S. Polcyn, I. Shain, Anal. Chem. 38, 370 (1966).
- [8] M. J. S. Dewar, C. Dellano, J. Am. Chem. Soc. 91, 789 (1969); M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstić, ibid. 91, 6321 (1969).
- [9] S. K. Koster, R. West, J. Org. Chem. 40, 2300 (1975).
- [10] R. Breslow, Pure Appl. Chem. 28, 111 (1971).
- [11] R. Breslow, D. R. Murayama, S. I. Murahashi, R. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 95, 6688 (1973).
- [12] G. Kassebeer, Dissertation, Universität Braunschweig 1966.
- [13] Verbesserte Darstellung nach H. Berneth, Universität Würzburg, unveröffentlicht.
- [14] S. E. Burkle, PhD Thesis, University of New Hampshire 1973; Chem. Abstr. 80, 81877t (1974).

Imidazolidin-2-one durch anodische Oxidation konjugierter Diene in Gegenwart von Dimethylharnstoff^{[1][**]}

Von Herbert Baltes, Ludwig Stork und Hans J. Schäfer^[*]

Konjugierte Diene (1) lassen sich in Methanol anodisch dimerisieren und dimethoxylieren^[2]. Durch Elektrolyse in Acetonitril/Wasser entstehen 1-Acetylpyrrolone und Oxazoline^[3]. Mit Harnstoffderivaten sollten Diene in wenig nucleophilen Elektrolyten oxidativ zu Heterocyclen mit zwei Heteroatomen reagieren.

Wir fanden jetzt, daß die präparative Elektrolyse von (1) an einer Graphitanode in Gegenwart von 1,3-Dimethylharnstoff (3) in Acetonitril/Natriumperchlorat als Elektrolyt die 4,5-disubstituierten 1,3-Dimethylimidazolidin-2-one (4) und (5) liefert (siehe Tabelle 1). Sie bilden sich vermutlich über das intermediäre Radikalkation (2).

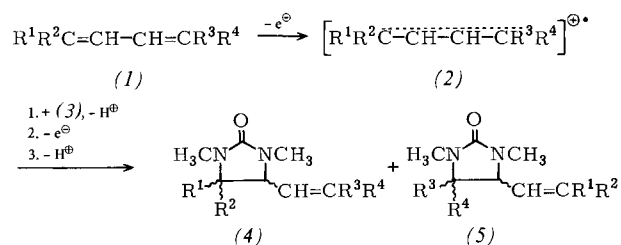


Tabelle 1. Ausbeuten und Oxidationspotentiale bei der anodischen Darstellung der Imidazolidin-2-one (4) und (5).

	(1)				Anodenpotential E_p [a]	(4) + (5) Ausbeute [%] [b]
	R^1	R^2	R^3	R^4	[V]	
(a)	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	0.8–0.9	44 (50)
(b)	CH_3	CH_3	CH_3	H	1.0	39 (40 [c, d])
(c)	CH_3	H	CH_3	H	1.1–1.2	38 (40 [d])
(d)	H	$-(\text{CH}_2)_2-$	H	1.2–1.4	(15)	
(e)	H	H	H	H	1.5	— [e]

[a] Gegen Ag/0.1 M AgNO_3 in Acetonitril.

[b] Isolierte Ausbeuten bezogen auf Stromverbrauch; eingeklammerte Werte sind gaschromatographische Ausbeuten (3% OV 225 auf Chromosorb W).

[c] 15% (4b) und 25% (5b), gaschromatographisch getrennt (15% SE 30 auf Chromosorb W).

[d] *cis/trans*-Gemisch (1:1).

[e] (3) ($E_p = 1.68$ V [a]) ist leichter oxidabel als (1e) ($E_p = 2.0$ V).

Arbeitsvorschrift

(1) (0.1 mol) wird in einem Elektrolyt aus 100 ml Acetonitril, 6.1 g Natriumperchlorat und 0.1 mol (3) an einer Graphitanode (P 127, Fa. Sigr, Meitingen) bei 0°C, einer Stromdichte von 30 mA/cm² und bei kontrolliertem Potential (Tabelle 1) bis zum Verbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Acetonitril sowie nicht umgesetztes (1) und (3) werden abdestilliert. Nach der Hydrolyse mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung wird mit Ether extrahiert und über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert.

Eingegangen am 30. März 1977 [Z 708]

[*] Dipl.-Chem. H. Baltes, L. Stork, Prof. Dr. H. J. Schäfer
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 Orléansring 23, D-4400 Münster

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

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 20. Mitteilung. – 19. Mitteilung: J. Knolle, H. Schäfer, Electrochim. Acta, im Druck.

[2] H. Schäfer, E. Steckhan, Chem. Ing. Tech. 44, 186 (1972); Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 518 (1969); T. Shono, A. Ikeda, Chem. Lett. 1976, 311.

[3] H. Baltes, Dissertation, Universität Münster 1978.