

Kathodische Acylierung von Arylolefinen^[**]

Von Rainer Engels und Hans J. Schäfer^[*]

Die elektrochemische reduktive Acylierung gelang bisher nur bei aktivierten Olefinen wie α,β -ungesättigten Carbonsäureestern und Nitrilen^[1]. Wir haben jetzt gefunden, daß Arylolefine kathodisch acyliert, insbesondere auch formyliert werden können (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Produkte und Ausbeuten der reduktiven Acylierung von Arylolefinen.

Arylolefin [a]	Elektrophil	Produkt (Stromausbeute)
α -Methylstyrol	Acetonitril	4-Phenyl-2-pentanone (68 %) [b]
α -Methylstyrol	<i>n</i> -Butyronitril	2-Phenyl-4-heptanon (50 %) [b, c]
α -Methylstyrol	<i>i</i> -Butyronitril	2-Methyl-5-phenyl-3-hexanon (54 %) [b]
Styrol	Acetonitril	4-Phenyl-2-butanone (20 %) [d] 1,4-Diphenylbutan (48 %) [d]
α -Methylstyrol	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	2-Methyl-2-phenylsuccinaldehyd (86 %) [d, e, h] (91 %) [d, e, h]
Styrol	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Phenylsuccinaldehyd (82 %) [d, f] 2,5-Diphenyladipindialdehyd (12 %) [d, f, g]

[a] Elektrolysebedingungen: 20 mmol Arylolefin und 40 mmol LiClO_4 in 80 ml wasserfreiem Elektrophil, geteilte Elektrolysezelle, Platinnetz-Kathode, Stromdichte ca. 10 bis 30 mA/cm², Stromumsatz 20 mF.

[b] Gaschromatographisch bestimmt (5 % SE 30 auf Chromosorb W).

[c] Als Nebenprodukt wurde 2-Methyl-2-phenyl-3-hexanon (3 %) nachgewiesen.

[d] Isolierte Ausbeute.

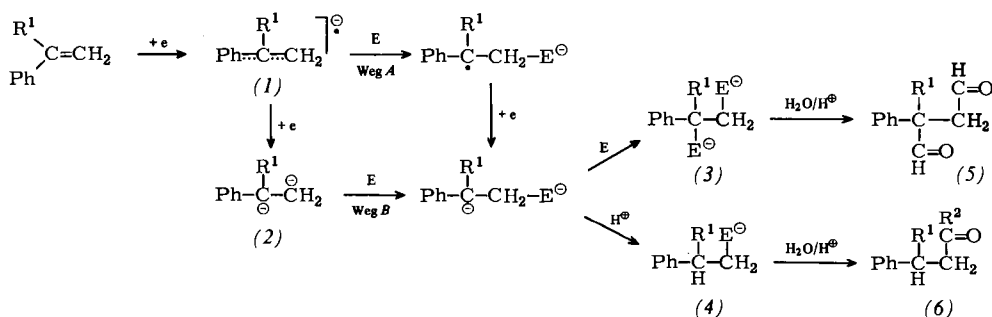
[e] Als 4-Methyl-4-phenyl-4,5-dihydropyridazin isoliert.

[f] Als *O*-Methyloximderivat isoliert.

[g] Als weiteres Nebenprodukt tritt in geringen Mengen 2-Phenylpropanal auf.

[h] Reduktion mit Lithium in *N,N*-Dimethylformamid.

Die Reduktion der Arylolefine $\text{Ph(R}^1\text{)C=CH}_2$ an der Kathode (direkt oder durch abgeschiedenes Lithium) führt zu Radikalanionen (1) bzw. Dianionen (2)^[2], die mit dem elektrophilen Solvens E nach Weg A bzw. B reagieren können.



$\text{R}^1 = \text{H, Me}$

$\text{E} = \text{HCO-NMe}_2, \text{R}^2\text{-C}\equiv\text{N}; (3): \text{E}^\ominus = \text{-CH-NMe}_2, (4): \text{E}^\ominus = \text{-C}\equiv\text{N}^\ominus$

$\text{R}^2 = \text{Me, nPr, iPr}$

Die dabei gebildeten anionisierten Halbaminale (3)^[3] oder Ketimine (4)^[4] werden schließlich zu den Produkten (5) bzw. (6) hydrolysiert.

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. R. Engels
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Arbeitsvorschrift

2.36 g (20 mmol) α -Methylstyrol und 4.38 g (40 mmol) Lithiumperchlorat werden in 80 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid bei -10°C in geteilter Zelle an einer Platinnetz-Kathode (geometrische Oberfläche 18 cm²) bei einer Stromdichte von ca. 25 mA/cm² bis zum Stromverbrauch von 20 mF elektrolysiert. Das Elektrolysat wird zu einer kalten 80proz. Hydrazinhydratlösung gegeben, die vorher mit konz. Schwefelsäure bis pH = 5 angesäuert wurde, und 2 h auf 130°C erhitzt. Kugelrohrdestillation des Rückstandes nach der üblichen Aufarbeitung ergibt bei $80\text{--}90^\circ\text{C}/0.1$ Torr 1.48 g (8.6 mmol) reines 4-Methyl-4-phenyl-4,5-dihydropyridazin [¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.5$ (s, 3H), 4.5–4.65 (m, 1H), 6.2–6.4 (m, 2H), 7.1–7.4 (m, 6H); MS (70 eV): $m/e = 172$ (M^+ , 4%), 157 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%)].

Eingegangen am 13. März 1978 [Z 964]

[1] H. Lund, C. Degrand, Tetrahedron Lett. 1977, 3593; T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu, J. Am. Chem. Soc. 99, 7396 (1977).

[2] G. J. Hoijtink, J. v. Schooten, E. de Boer, W. I. Aalbersberg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 355 (1954).

[3] E. A. Evans, J. Chem. Soc. 1956, 4691.

[4] P. L. Pickard, T. L. Tolbert, J. Org. Chem. 26, 4886 (1961).

Cyclooctenine^[**]

Von Hermann Petersen, Heinz Kolshorn und Herbert Meier^[*]

Die lineare Anordnung von vier Kohlenstoffatomen beim Einbau einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in ein Ringsystem ist bei Carbocyclen erst vom Zehnring an möglich. Die Folge dieser „geometrischen“ Anforderung ist die *geometrische Ringspannung*^[1] bei kleineren Cycloalkinen^[1, 2], definiert als Summe der Deformationsenergien. Durch Wechselwirkung nicht direkt verbundener Atome werden zusätzlich Deformationen und damit Spannungsenergien induziert, die sich zur *sterischen Energie* summieren.

Das kleinste in reiner Form stabile Cycloalkin ist Cyclooctin (2)^[3]; Ringspannung und Reaktivität werden durch weitere sp^2 - oder sp -Kohlenstoffatome im Ring erhöht^[4].

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. H. Kolshorn, Dipl.-Chem. H. Petersen
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

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