

## Kathodische Acylierung von Arylolefinen<sup>\*\*</sup>

Von Rainer Engels und Hans J. Schäfer<sup>[\*]</sup>

Die elektrochemische reduktive Acylierung gelang bisher nur bei aktivierten Olefinen wie  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern und Nitrilen<sup>[1]</sup>. 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)
$\alpha$ -Methylstyrol	Acetonitril	4-Phenyl-2-pentanon (68 %) [b]
$\alpha$ -Methylstyrol	<i>n</i> -Butyronitril	2-Phenyl-4-heptanon (50 %) [b, c]
$\alpha$ -Methylstyrol	<i>i</i> -Butyronitril	2-Methyl-5-phenyl-3-hexanon (54 %) [b]
Styrol	Acetonitril	4-Phenyl-2-butanon (20 %) [d] 1,4-Diphenylbutan (48 %) [d]
$\alpha$ -Methylstyrol	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	2-Methyl-2-phenylsuccindialdehyd (86 %) [d, e], (91 %) [d, e, h]
Styrol	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Phenylsuccindialdehyd (82 %) [d, f] 2,5-Diphenyladipindialdehyd (12 %) [d, f, g]

[a] Elektrolysebedingungen: 20 mmol Arylolefin und 40 mmol  $\text{LiClO}_4$  in 80 ml wasserfreiem Elektrophil, geteilte Elektrolysezelle, Platinnetz-Kathode, Stromdichte ca. 10 bis 30  $\text{mA/cm}^2$ , 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.

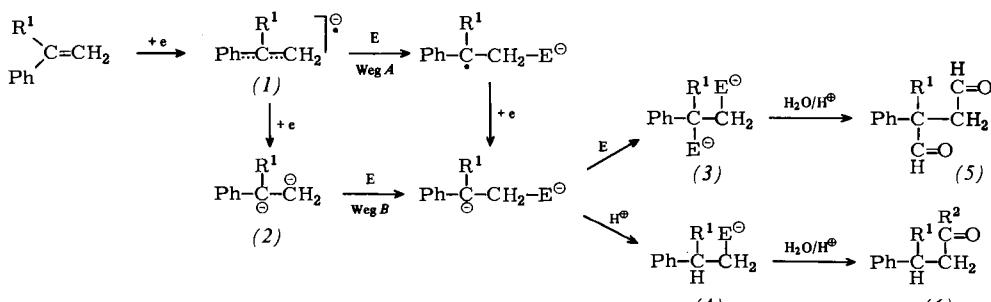
[e] Als 4-Methyl-4-phenyl-4,5-dihydropyridazin isoliert.

[f] Als *O*-Methyloximiderivat isoliert.

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

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

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



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

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

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

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

## Arbeitsvorschrift

2.36 g (20 mmol)  $\alpha$ -Methylstyrol und 4.38 g (40 mmol) Lithiumperchlorat werden in 80 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in geteilter Zelle an einer Platinnetz-Kathode (geometrische Oberfläche 18  $\text{cm}^2$ ) bei einer Stromdichte von ca. 25  $\text{mA/cm}^2$  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  $130^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Kugelrohrdestillation des Rückstandes nach der üblichen Aufarbeitung ergibt bei  $80-90^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr 1.48 g (8.6 mmol) reines 4-Methyl-4-phenyl-4,5-dihydropyridazin [<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.5$  (s, 3 H), 4.5-4.65 (m, 1 H), 6.2-6.4 (m, 2 H), 7.1-7.4 (m, 6 H); MS (70 eV):  $m/e = 172$  ( $\text{M}^+$ , 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).

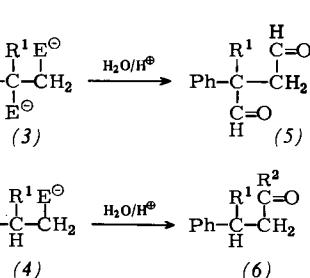
[3] E. A. Evans, J. Chem. Soc. 1956, 4691.

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

## Cyclooctenine<sup>\*\*</sup>

Von Hermann Petersen, Heinz Kolshorn und Herbert Meier<sup>[\*]</sup>

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*<sup>[1]</sup> bei kleineren Cycloalkinen<sup>[1, 2]</sup>, 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)<sup>[3]</sup>; Ringspannung und Reaktivität werden durch weitere  $\text{sp}^2$ - oder  $\text{sp}$ -Kohlenstoffatome im Ring erhöht<sup>[4]</sup>.

[\*] 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.

[\*] 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.