

Fig. 1. Cyclovoltammogramme der Dianionen von 1-4. Bedingungen siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Cyclovoltammetrische Daten für die Oxidation von Krokonäure-Derivaten in DMF [a]. E [V] vs. SCE. – Bei 1-4 wurden jeweils zwei Reduktionsstufen beobachtet (E_{pc1} , E_{pc2} , [V] vs. SCE): 1: -0.78, -1.21; 2: -0.68, -0.88; 3: -1.48, -1.73; 4: -1.05, -1.40. Außer bei 4 waren die Reduktionen irreversibel.

Dianion von	1. Peak [b]			2. Peak [b]		
	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p
1	0.26	0.20	0.06	0.51	0.44	0.07
2	0.36	0.30	0.06	0.72	0.66	0.06
3	0.48	0.41	0.07	0.90	0.83	0.07
4	0.58	0.51	0.07	1.00	0.94 [c]	0.06

[a] Konzentration an TEAP 0.5 mol/L. Arbeitselektrode: Goldscheibe mit 0.079 cm^2 (bei 3: 0.051 cm^2) Oberfläche, Spannungsvorschub 0.05 V/s. [b] E_{pa} und E_{pc} sind das anodische bzw. kathodische Peakpotential. [c] Schwacher Strom bei Umkehrung der Spannungsrichtung.

($E_{pa} - E_{pc}$) betragen 0.06–0.07 V. Diese Resultate legen eine reversible Einelektronen-Oxidation der Dianionen zu stabilen Radikal-anionen und deren anschließende reversible Einelektronen-Oxidation zu neutralen Molekülen nahe. Bei einem Spannungsvorschub unter 20 mV/s ist die stärker positive kathodische Stufe von 4 sehr klein; dies zeigt eine schnelle chemische Reaktion nach dem Elektronen-transfer an.

Dünnschicht-Cyclovoltammetrie gibt weitere Hinweise auf die elektrochemische Reversibilität und die Stabilität der Komponenten des Redoxpaars^[5]. Kehrt man die Spannungsrichtung unmittelbar nach der ersten Oxidationsstufe um, werden bei allen Dianionen im wesentlichen gleiche anodische und kathodische Peakströme erhalten. Das Radikal-anion ist demnach länger als nur einige Minuten stabil. Gleiche anodische und kathodische Peakströme werden beim zweiten Redoxpaar ausgehend von 1 gefunden. Bei 3 und 4 führt die Umkehrung der Spannungsrichtung nach der zweiten Oxidationsstufe jedoch nicht zu einer kathodischen Stufe an der Stelle, wo reversible Reduktion der neutralen Spezies und des Radikal-anions auftreten sollten. Im Falle von 2 werden bei Umkehrung nach der zweiten Oxidationsstufe drei kathodische Stufen beobachtet. Trotz der Befunde aus der normalen Cyclovoltammetrie deutet dies darauf hin, daß die neutralen Spezies (außer im Falle von 1) chemisch reagieren.

Hinweise auf die Bildung von Radikal-anionen ergaben sich auch aus den ESR-Spektren von Lösungen der Dianionen, die in Dimethylsulfoxid bei einem Potential, das

etwa 100 mV positiver als das Peakpotential der ersten Oxidationsstufe war, elektrochemisch oxidiert wurden. Das Spektrum der oxidierten Lösung des Salzes 3 zeigt ein 9-Linien-Muster (Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier magnetisch äquivalenten Stickstoffatomen, $a^N = 5.2 \text{ G}$); die Halbwertszeit des Radikal-anions beträgt ca. 100 min. Nach Russell und Osuch^[6] besteht das ESR-Spektrum des Radikals 1,2-Cyclopantan-semidion aus einem symmetrischen Pentett; das ungepaarte Elektron ist über die Semidiongruppe delokalisiert. Das 9-Linien-Muster des Radikal-anions von 3 zeigt an, daß das ungepaarte Elektron über die Dicyanmethylengruppe und die Sauerstoffatome delokalisiert ist.

Nach Wallenfels^[2] führt ein O/C(CN)₂-Austausch grosso modo nur zu einer Änderung der Elektronegativität. Das Potential der ersten Oxidationsstufe nimmt bei Addition jeweils einer Dicyanmethylengruppe linear um ca. 100 mV zu (siehe 1-4 in Tabelle 1 und Fig. 1), d. h. die elektrochemische Oxidation wird in der Reihe 1-4 zunehmend schwieriger. Diese Linearität und die Delokalisierung in den Radikal-anionen deuten darauf hin, daß der induktive Effekt jeder Dicyanmethylengruppe unabhängig von den induktiven Effekten der andern und unabhängig von der Position im Ring ist. Die lineare Änderung der Elektronegativität stützt Wallenfels' Konzept.

Eingegangen am 30. Oktober 1981 [Z 167]

- [1] A. J. Fatiadi in R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980, Kap. 4, S. 59 ff.
- [2] K. Wallenfels, *Chimia* 20 (1966) 303; K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* 88 (1976) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 261.
- [3] a) M. Fleury, P. Souchay, M. Gouzerh, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 2562; F. Arcamone, C. Prevost, P. Souchay, *ibid.* 1953, 891; b) S. Hüning, H. Pütter, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2524, 2532; G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 804.
- [4] A. J. Fatiadi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2586; *J. Org. Chem.* 45 (1979) 1338.
- [5] Zur Methode siehe A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Anal. Chem.* 33 (1961) 58.
- [6] G. A. Russell, C. E. Osuch, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1242.

Neue Synthese für N-Vinylamide**

Von Günter Schmitt* und Wolfgang Ebertz

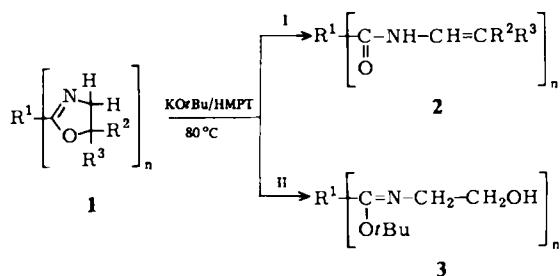
Professor Friedrich Asinger zum 75. Geburtstag gewidmet

Versuche zur basischen Hydrolyse von 2-Ferrocenyl-2-oxazolinen, interessanten Zwischenprodukten zur Herstellung 1,2-disubstituierter Ferrocene^[2], führten zur Entdeckung neuer allgemeiner Reaktionsmuster von 2-Oxazolinen. Wir fanden, daß 2-Oxazoline 1 mit mindestens einem H-Atom in 4-Stellung bei Einwirkung von Kalium-*tert*-butylalkoholat (KO*t*Bu) in Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Dimethylsulfoxid oder Dimethoxyethan immer dann zu *N*-(2-Hydroxyethyl)-imidsäure-*tert*-butylester 3 (Weg I). Befinden sich in 5-Position nur Wasserstoffatome, so entstehen *N*-(2-Hydroxyethyl)-imidsäure-*tert*-butylester 3 (Weg II). Die Umsetzungen verlaufen unabhängig von der Art der Substituenten in 2-Stellung stets selektiv nur in eine Richtung. Tabelle 1 enthält Beispiele.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Schmitt, Dr. W. Ebertz
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

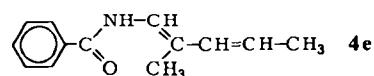
Tabelle 1. Reaktionen von 2-Oxazolinen 1 im System KOtBu/HMPT [a]. n = 1, bei 11 n = 2. Ferr. = Ferrocenyl.



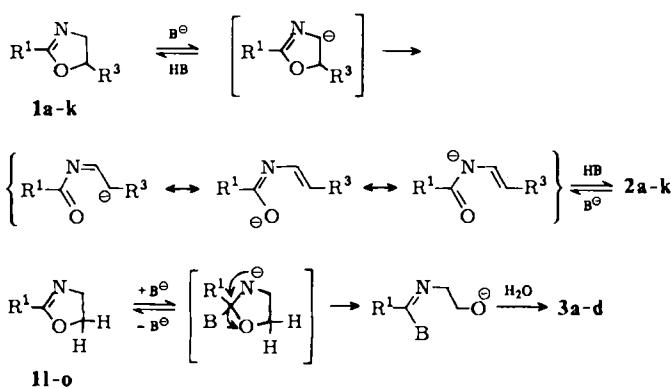
Edukt	R ¹	R ²	R ³	t [h]	Produkt	Ausb. [%] [b]
1a	CH ₃	H	CH ₃	16	2a [d]	[c]
1b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	18	2b	[c]
1c	(CH ₃) ₂ C	H	CH ₃	18	2c [d]	25
1d	(CH ₃) ₂ C	CH ₃	CH ₃	18	2d	30
1e	C ₆ H ₅	H	CH ₃	1.3 [e]	2e [d]	76
1f	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	1.5 [f]	2f [d]	70
1g	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	18	2g	86
1h	o-H ₂ NC ₆ H ₄	H	CH ₃	17	2h [d]	67
1i	p-C ₆ H ₄	H	CH ₃	7 [e]	2i [d]	90
1j	Ferr.	H	CH ₃	16	2j [d]	70
1k	Ferr.	CH ₃	CH ₃	4	2k	83
1l	CH ₃	H	H	18	3a	[c]
1m	(CH ₃) ₂ C	H	H	18	3b	34
1n	C ₆ H ₅	H	H	18	3c	50
1o	Ferr.	H	H	196	3d	28

[a] Molverhältnis KOtBu : 1 = 5 : 1; 80°C. [b] Die isolierten Produkte ergaben korrekte elementaranalytische und spektroskopische Daten. [c] Nicht isoliert, da mit HMPT gleichsiedend und wasserlöslich. Charakterisierung durch ¹H-NMR in HMPT. [d] Gemisch der Z- und E-Form; Z-Anteil 70–75%. [e] 110°C. [f] 100°C.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Temperatur und vom Molverhältnis KOtBu : 1 ab. So wird z. B. 1e in HMPT beim Molverhältnis KOtBu : 1e = 5 : 1 bei 100°C erst in etwa 2 h quantitativ umgesetzt, bei 140°C bereits in 2 min. Für Synthesen im präparativen Maßstab ist das Molverhältnis KOtBu : 1 = 5 : 1 empfehlenswert. Unterhalb 2 : 1 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit sprunghaft ab. Beim Molverhältnis 1.5 : 1 erfordert die quantitative Umsetzung 5 h. Äquimolare Mengen KOtBu und 1 reagieren nur noch schleppend. Intermediär gebildetes Vinylamid 2 ergibt dabei ein Folgeprodukt; z. B. reagiert 1e bei 110°C zu 4e (22% Ausbeute).



Nach den derzeitigen mechanistischen Vorstellungen bilden sich die Produkte 2 und 3 wie folgt (B = OEtBu):



Mit diesem neuen Verfahren können aus leicht und in großer Variationsbreite zugänglichen 2-Oxazolinen^[4] N-Vinylamide unterschiedlichster Substitutionsmuster in meist guten Ausbeuten hergestellt werden. Wegen seines breiten Anwendungsspektrums ist das neue Verfahren in präparativer Hinsicht bisher bekannten Methoden überlegen.

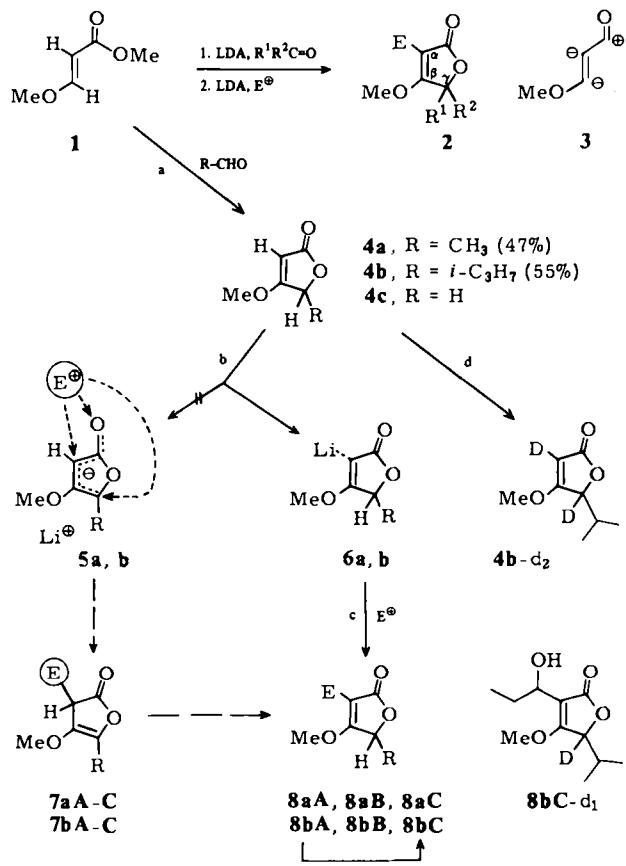
Eingegangen am 24. März 1982 [Z 171]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1440–1448

- [2] G. Schmitt, P. Klein, W. Ebertz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
[4] J. A. Frump, *Chem. Rev.* 71 (1971) 483.

Kinetische Acidität von Methinprotonen und carbonylaktivierten Methylenprotonen**

Von *Okiko Miyata* und *Richard R. Schmidt**

Wir haben den substituierten Acrylester 1 als vielseitiges Synthon 3 eingeführt^[1]. So können aus 1 zweistufig die α,γ,γ -trisubstituierten γ -Lactone (Tetronate) 2 hergestellt werden^[2,3]; mit Acetaldehyd und Isobutyraldehyd wurden in einer Einstufenreaktion die γ -substituierten Lactone 4a und 4b synthetisiert (Schema 1).



A, E = D; B, E = CH₃; C, E = $\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$
OH

Schema 1. a: LDA in THF, -90°C, 1 h. - b: LDA in THF, -80°C, 30 min. - c: 40 min bei -80°C, 30 min bei -50°C; Ausb.: quant. 8aA, 61% 8aB, 48% 8aC, quant. 8bA, 68% 8bB, 56% 8bC. - d: 1 M NaOMe in MeOD, R.T., 20 h; Ausb.: quant. 4b-d₂.

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dr. O. Miyata
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Vinylcarbanionen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. O. M. dankt für ein Alexander-von-Humboldt-Stipendium. - 14. Mitteilung: [2].