

Abb. 1. Struktur des Dikations im Kristall der Verbindung 3. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: P1–C1 171.0(8), P2–C1 173.1(8), C1–C2 151.3(13), P2–C3 178.8(11), P1–C2' 182.0(8), P1–C41 178.9(8), P1–C51 178.9(10), P2–C61 180.6(9), P2–C71 179.8(9); P1–C1–P2 125.8(5), P1–C1–C2 116.8(6), P2–C1–C2 117.1(6), C1–P1–C2' 108.3(4), P1–C2'–C1' 113.8(6), C1–P2–C3 109.1(4).

pm geworden. Bei einem Valenzwinkel P1–C1–P2 von 125.8° beträgt die Winkelsumme am Brücken-C-Atom zwischen den Phosphoratomen 359.7°, und C1 liegt somit in der Ebene P1P2C2. Diese Anordnung ist typisch für Semiylid-Quartärsalze $[R_3P \cdots CR \cdots PR_3]^+ X^-$ mit sp^2 -hybridisierten C-Atomen. Auch die kurzen Abstände P1–C1 und P2–C1 von 171.0 bzw. 173.1 pm weisen auf den ylidischen Doppelbindungscharakter hin (die Vergleichsabstände in 1 betragen 182.9(4) und 183.8(4) pm). Die geringe Differenz zwischen P1–C1 und P2–C1 in 3 zeigt, daß der Valenzausgleich im Sinne des formulierten mesomeren Systems nahezu vollständig ist. Der damit verbundene Energiegewinn sollte eine der Triebkräfte für die überraschende Dimerisierung von 2 zu 3 unter doppelter Ylidierung sein.

Die Iodid-Ionen haben im Kristall von 3 keine direkten Kontakte mit Vorzugpositionen an den Dikationen. Im Kristall vorhandene Methanolkoleküle sind leicht fehlgeordnet, aber ebenfalls ohne Kation- oder Anionkontakte. 2 dimerisiert auch mit anderen Gegenionen (Br^- , SO_3F^-) und in anderen Solventien (CH_2Cl_2). Bei rascher Methylierung mit FSO_3CH_3 im Überschuß entsteht aus 1 ein Bis(phosphonium)salz mit noch stärker aktivierter C=C-Doppelbindung.

Über in weiterem Sinne verwandte Fälle der Reaktion von Phosphanen mit aktivierten C–C-Bindungen wurde schon berichtet^[4,8].

Eingegangen am 7. November 1983 [Z 616]

[1] a) I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1915; b) Das Dioxid (Fp = 204 °C) und das Disulfid (Fp = 184 °C) entstehen aus 1 bei der Umsetzung mit NO bzw. elementarem Schwefel. Das Diselenid ist vorbeschrieben [1a].

[2] H. Schmidbaur, *Abstr. Int. Conf. Phosphorus Chem., Nice* 5. 9. 1983, Nr. 15.

[3] H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.* 117 (1984), im Druck.

[4] Vgl. H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, IV. Aufl., Bd. E1, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.

[5] 2: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta(CH_3)$ = 2.1 (d, 3H, $^2J(PH)$ = 15.0 Hz), $\delta(CH_2)$ = 5.43 bis 6.50 (ABXY, 2H), $\delta(C_6H_5)$ = 6.64 bis 7.50 (m, 20H);

^{31}P -NMR: $\delta(PPh_2)$ = –6.12 (d), $\delta(PPh_2Me)$ = 11.07 (d, $^2J(PP)$ = 47.3 Hz). – 3: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta(CH_3)$ = 2.02 (d, 6H, $^2J(PH)$ = 11.0 Hz), $\delta(CH_2)$ = 4.0 bis 4.63 (m, 4H, ^{31}P liefert Singulettssignale), $\delta(C_6H_5)$ = 7.3 bis 8.03 (m, 40H); ^{13}C -NMR: $\delta(CH_2)$ = 25.40 bis 28.97 (m), $\delta(CH_3)$ = 13.43 (dd, $^1J(PC)$ = 57.62, $^3J(PC)$ = 4.8 Hz), $\delta(C_6H_5)$ = 120.8 bis 133.65 (m).

[6] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1428.

[7] Farblose, monokline Kristalle aus Methanol, $a = 1354.9(4)$, $b = 1961.0(5)$, $c = 1160.2(3)$ pm, $\beta = 116.77(2)^\circ$, $V = 2752 \cdot 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$ g cm^{–3}. $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan (1.1 bis 29.3° min^{–1}, $2\theta_{\text{max}} \leq 48^\circ$, linearer Absorptionskoeffizient 13.1 cm^{–1}). Von 4319 gesammelten Reflexen verblieben nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 3335 (77.2%, $I > 1.96\sigma(I)$). Schweratome nach der Patterson-Methode, alle Nicht-H-Atome anisotrop mit voller Matrix verfeinert, H-Atome teilweise gefunden, teilweise nach idealer Geometrie berechnet (279 Variable, 3311 Reflexe), $R_1 = 6.4$, $R_2 = 7.3\%$. Das CH_3OH -Molekül ist unscharf und fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50689, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] H. Hoffmann, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1331; S. Trippett, *Chem. Commun.* 1966, 468.

3-Trimethylsilylacrylsäure als Acetylen-Äquivalent in Diels-Alder-Reaktionen; Olefine durch anodische Decarboxylierung-Desilylierung**

Von Dieter Hermeling und Hans J. Schäfer*

Zur Herstellung von 1,4-Cyclohexadienen durch [4 + 2]-Cycloaddition sind Äquivalente für Acetylen mit höherer Dienophilie und geringerer Druckempfindlichkeit erwünscht. Als besonders nützlich erwiesen sich (*E*)-1-Benzolsulfonyl-2-trimethylsilyl-ethylen^[1] und Maleinsäureanhydrid. Die Maleinsäure-Cycloaddukte werden am günstigsten anodisch zu den Olefinen bisdecarboxyliert^[2]. Allerdings beschränken niedrige Ausbeuten und Elektrodenpassivierung häufig den Anwendungsbereich und den Maßstab der Elektrolyse. Wir haben nun die Verwendung

Tabelle 1. Diels-Alder-Reaktionen [a] mit 1, 2 und 3.

Dien [b]	Dienophil	T [°C]	t [h]	Addukte [c]	Ausb. [%]
Cyclopentadien (10)	1	20	24	4a, b (5:2)	78
Isopren (10)	1	90	24	5a, b (1:1)	73
Cyclopentadien (10)	2	60	12	6	75
Isopren (10)	2	120	18	7a, b (1:1)	66
2,3-Dimethylbutadien (10)	2	120	18	8	70
2-Phenyl-1,3-butadien (3)	3	20	24	9 [d]	89
1,3-Cyclohexadien (1.5)	3	60	24	10a, b (8:2) [d]	80
1-Vinyl-1-cyclohexen (2.5)	3	60	18	11 [d]	83

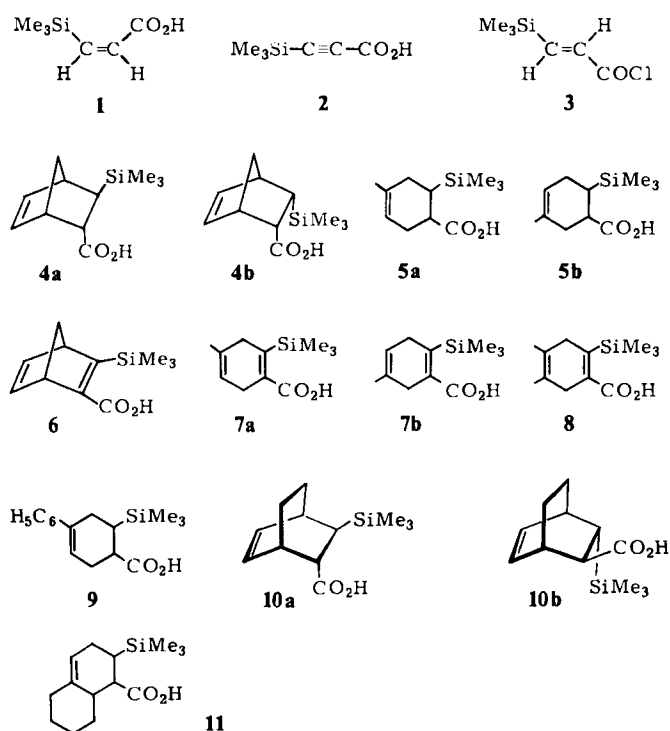
[a] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Dien und Dienophil wurden ohne Lösungsmittel umgesetzt. Die Addukte 4, 5, 7, 8 wurden mit 2N NaOH extrahiert, nachdem man saure Verunreinigungen mit $NaHCO_3$ (Na_2CO_3 für 7 und 8) abgetrennt hatte. 9–11 ließen sich mit NaOH nicht extrahieren; sie wurden nach der Hydrolyse durch Säulenfiltration ($CH_2Cl_2/EtOAc$ 5:1 bis 25:1) gereinigt. Reinigung von 6: Extraktion mit wäbrigem Na_2CO_3 , Umkristallisation aus $MeOH/H_2O$. [b] Angabe in Klammern: mol Dien pro mol Dienophil. [c] Angabe in Klammern: Isomerenverhältnis. [d] Nach Hydrolyse.

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. D. Hermeling
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

[**] Anodische Oxidation, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 30. Mitteilung: G. Schlegel, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.*, im Druck.

von 3-Trimethylsilylacrylsäure **1** als Acetylen-Äquivalent geprüft. Der Trimethylsilylrest erniedrigt die Dienophilie nur unerheblich^[1], und die erhaltene β -Trimethylsilylcarbonsäure läßt sich anodisch in ein Olefin umwandeln^[3].

1 wurde durch Lindlar-Hydrierung von 3-Trimethylsilylpropionsäure **2** gewonnen (88% Ausbeute), die man durch Silylierung von Propargylalkohol und anschließende Chromsäure-Oxidation erhielt. **1** addiert sich glatt an Cyclopentadien und Isopren (Tabelle 1), für **2** sind höhere Temperaturen nötig, die teilweise zur Desilylierung führen. Am reaktivsten ist das Säurechlorid **3**, das aus Propargylalkohol durch Silylierung, LiAlH_4 -Reduktion, CrO_3 -Oxidation und Umsetzung mit SOCl_2 hergestellt wurde.



Da sich α,β -ungesättigte Carbonsäuren anodisch nicht decarboxylieren lassen, wurden **6–8** hydriert (Pd/C , Methanol). **6** ergab quantitativ **12**, während **7** drei isomere Carbonsäuren **13** in 86% Ausbeute zusammen mit 9% *p*- und *m*-Methylbenzoesäure lieferte. Die Aromatisierung war bei **8** noch stärker ausgeprägt: Neben 51% 3,4-Dimethylbenzoesäure entstanden nur 42% der fünf diastereomeren Säuren **14**. – Hydrierung von **9** ergab **15**.

Um die besten Bedingungen für die Olefinbildung zu finden, wurde das Kaliumsalz von **12** unter verschiedenen Bedingungen (Tabelle 2) elektrolysiert. Die Bildung der Produkte **16–18** läßt sich durch Annahme eines intermediären Trimethylsilylnorbornyl-Kations deuten, das solvolytisiert, deprotoniert bzw. desilyliert wird.

Die übrigen β -Trimethylsilylcarbonsäuren wurden im günstigsten Elektrolyten (Acetonitril/Ethanol (5:1)) umgesetzt (Tabelle 3). Die Ausbeuten waren im allgemeinen

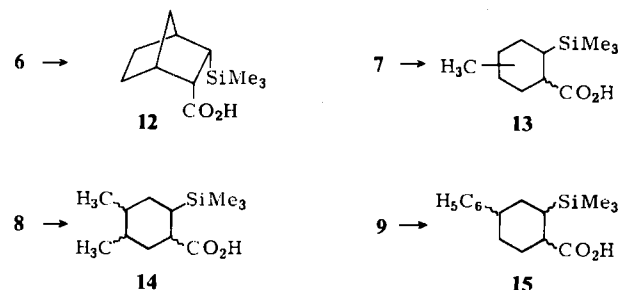


Tabelle 2. Elektrolyse [a] des Kaliumsalzes von **12** unter verschiedenen Bedingungen.

Solvens	T [°C]	Zellspannung [V]	Produktausbeute [%] [b]			
			16a	16b	17	18
Pyridin/Methanol (5:1)	20	80–150	10	—	45	26
Methanol	0	60–80	44	—	13	19
Acetonitril/Methanol (5:1)	0	8–20	31	—	7	35
Acetonitril/Ethanol (5:1)	0	8–20	—	17	14	51
Acetonitril/Ethanol (5:1)	60	8–20	—	9	13	60

[a] 0.2 mmol Säure in 20 mL Solvens und 4 mL 0.05 N KOH in Ethanol oder Methanol wurden zwischen einer Graphit-Anode (8 cm²) und einer Platinblech-Kathode elektrolysiert. Stromdichte 10–20 mA/cm². [b] Gaschromatographisch bestimmt (Kapillarsäule SE-30).

besser als mit **12**; im Unterschied zu **12** ließen sie sich durch Temperaturerhöhung nicht steigern. Bei **5** darf der Stromverbrauch 2 F/mol nicht wesentlich übersteigen, da sonst das Produkt zu Toluol oxidiert wird. Die anderen Olefine sind unter den Elektrolysebedingungen stabil.

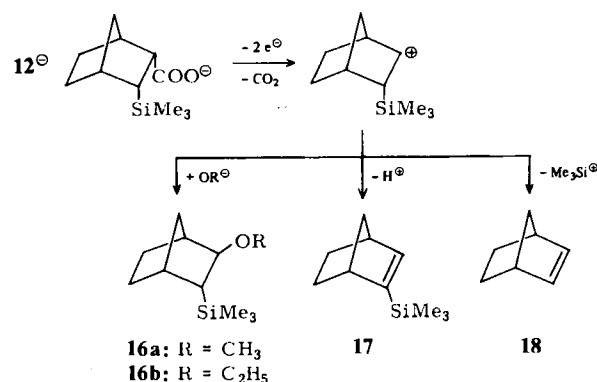


Tabelle 3. Anodische Oxidation von β -Trimethylsilylcarbonsäuren in Acetonitril/Ethanol (5:1) [a].

Säure	T [°C]	Produkt	Ausb. [b] [%]
4a, b	20	2,5-Norbornadien	76
5a, b	20	1-Methyl-1,4-cyclohexadien [c]	67
11	20	Bicyclo[4.4.0]deca-1,4-dien	83 [d]
12	60	2-Norbornen	60
13	20	4-Methyl-1-cyclohexen	73
14	20	4,5-Dimethyl-1-cyclohexen	89
15	20	4-Phenyl-1-cyclohexen	91 [d]

[a] Elektrolysebedingungen siehe Tabelle 2. [b] Gaschromatographisch bestimmt. [c] Zusätzlich 10% Toluol. [d] Isolierte Ausbeute.

Die anodische Decarboxylierung-Desilylierung halten wir für eine günstige Alternative zur anodischen Bisdecarboxylierung. Sie verläuft ohne Elektrodenpassivierung und mit guten Ausbeuten. Dies wird besonders deutlich, wenn man die 15% 2,5-Norbornadien aus 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure^[2b] mit den 76% vergleicht, die hier aus **4** erhalten werden.

Eingegangen am 21. November, in veränderter Fassung am 21. Dezember 1983 [Z 627]

- [1] L. A. Paquette, R. V. Williams, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4643.
 [2] a) P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen, T. Whitesides, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5117; b) H. H. Westberg, H. J. Dauben, Jr., *ibid.* 1968, 5123; c) J. H. P. Utley in N. L. Weinberg: *Technique of Electroorganic Synthesis, Part I*, Wiley, New York 1974, S. 873.
 [3] T. Shono, H. Ohmizu, N. Kise, *Chem. Lett.* 1980, 1571.