

Anodische Fragmentierung *O*-acylierter α -Hydroxycarbonsäuren

Hans G. Thomas^{*a}, Jürgen Gabriel^a, Jörg Fleischhauer^b und Gerhard Raabe^b

Institut für Organische Chemie^a bzw. Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie^b der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 29. März 1982

Die Elektrolyse *O*-acylierter α -Hydroxycarbonsäuren **1** liefert über Dioxiranyl-Kationen **2** als Zwischenstufen je nach Substitutionsgrad am α -Kohlenstoffatom von **1** Fragmentierungsprodukte (Aldehyde oder Ketone **5**) und Folgeprodukte von Acylium-Ionen **4** in Konkurrenz zu einfachen anodischen Substitutionsprodukten (Acylale bzw. Amide und Imide). Die Fragmentierung des Dioxiranyl-Kations **2** (Schema 1) wurde mit semiempirischen Methoden (MINDO/3) untersucht.

Anodic Fragmentation of *O*-Acylated α -Hydroxy Carboxylic Acids

Depending on the degree of substitution at the α -carbon atom, the electrolyses of *O*-acylated α -hydroxy carboxylic acids **1** yield products of fragmentation (aldehydes or ketones **5**) and products derived from acylium ions **4** in concurrence with simple anodic substitution products (acylales, amides, and imides, respectively). Dioxiranyl cations **2** are involved as intermediates. The fragmentation of the dioxiranyl cation **2** is investigated by semiempirical MINDO/3 calculations (Scheme 1).

Bei der Elektrolyse *O*-acylierter α -Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Konstitution **1** (Tab. 1) in ungeteilter Zelle werden an Graphitelektroden in Acetonitril als Lösungsmittel je nach Substitutionsmuster am C-Atom 2 der eingesetzten Carbonsäure mehr oder weniger hohe Ausbeuten an Carbonylverbindungen **5** und Folgeprodukten von Acylium-Ionen **4** als Bruchstücke gefunden, die sich über eine primär gebildete kationische Zwischenstufe **2**, ein Dioxiranyl-Kation¹⁾, entweder im Sinne einer einstufigen Fragmentierungsreaktion²⁾ (Weg 1) oder über ein Carbenium-Ion **3** herleiten lassen könnten (Weg 2a und 2b, Schema 1).

Für die auf dem Weg (2a) entstehenden Carbenium-Ionen **3** ist eine cyclische Struktur (**3'**) nicht auszuschließen.

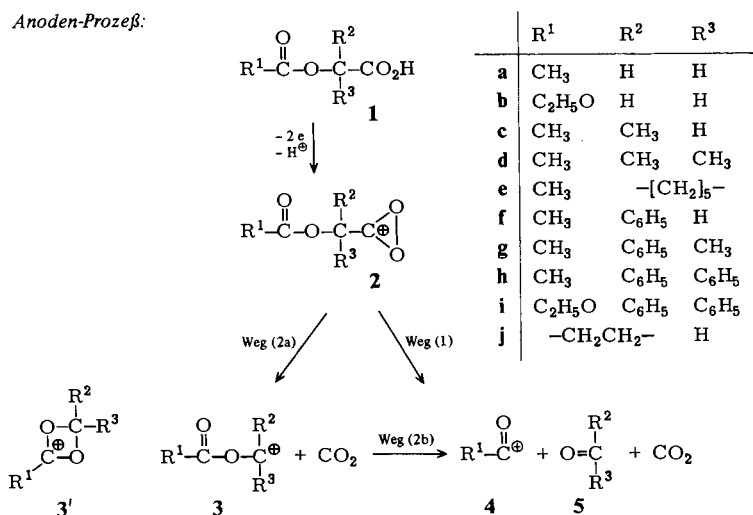
Bedingt durch das Arbeiten in ungeteilter Zelle findet man beim Auftreten von Carbonylverbindungen **5** mit relativ niedrigem Reduktionspotential statt des Kathodenprozesses der Protonenentladung Produkte der Hydrodimerisierung der protonierten Formen von **5**, nämlich Pinakole **7** aus **6** (gekoppelte Elektroden-Reaktion³⁾). Kationen der Art **2**, von anderen Autoren ausschließlich als Acyloxonium-Kationen offenkettig formuliert, werden seit einiger Zeit als mögliche Zwischenstufen bei der Carbonsäure-Elektrolyse diskutiert⁴⁾.

Wir haben versucht, mit Hilfe semiempirischer Rechnungen (MINDO/3⁵⁾) und dem „Solvatonmodell“⁶⁾ zu Aussagen über den Fragmentierungsmechanismus für die Säu-

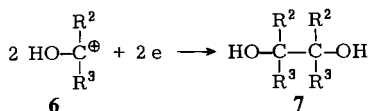
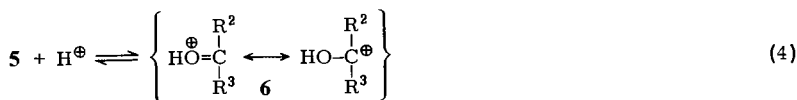
ren **1a** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{H}$), **1c** ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$) und **1d** ($R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$) zu gelangen.

Schema 1. Anodische Fragmentierung *O*-acylierter α -Hydroxycarbonsäuren **1a–j**

Anoden-Prozeß:



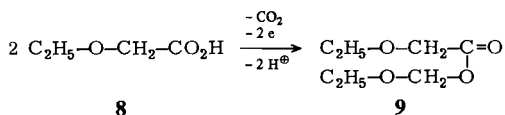
Kathoden-Prozeß:



Experimentelle Ergebnisse

Besonders hohe Ausbeuten (s. Tab. 1) an Fragmentierungsprodukten werden gefunden, wenn das α -Kohlenstoffatom der Carbonsäure zweifach substituiert ist (**1d**, **e**, **g**, **h**, **i**). Wenn der Rest R^1 eine Ethoxy-Gruppe ist (Säure **1b**), wird die Fragmentierungsreaktion etwas abgeschwächt. Dieser Effekt ist aber sehr viel geringer als der der Substitution am α -Kohlenstoffatom. Die elektrofuge Gruppe der Fragmentierung wird aus dem Reaktionsansatz als Gemisch aus Essigsäure und Acetanhydrid isoliert, wenn *O*-acetylierte α -Hydroxysäuren eingesetzt wurden.

Ethoxyessigsäure (**8**) erleidet unter elektrolytischen Bedingungen keine Fragmentierung, sondern liefert mit hoher Ausbeute das entsprechende Acylal **9**⁷⁾.

Schema 2. Elektrolyse von Ethoxyessigsäure (**8**)Tab. 1. Elektrolyse *O*-acylierter α -Hydroxycarbonsäuren **1**

Carbonsäure	Aldehyd/Keton 5	Reaktionsprodukte Hydrodimerisierte Carbonyl- Verbindung 7	Substitutionsprodukte
1a Acetoxyessigsäure	Formaldehyd (5a) 70%		Acylal 10a , Imid 12a
1b <i>O</i> -(Ethoxycarbonyl)-glycolsäure			Amid 12b Imid 11b
1c <i>d,l</i> -2-Acetoxypropionsäure	Acetaldehyd (5c) 54%		Acylal 10c
1d α -Acetoxyisobuttersäure	Aceton ^{a)}	Pinakol (7d) ^{b)} 87%	
1e 1-Acetoxy-cyclohexancarbonsäure	Cyclohexanon (5e) 97,5%		
1f <i>d,l</i> - <i>O</i> -Acetylmandelsäure	Benzaldehyd (5f) 58%		Benzylidendiacetat ^{c)} (13)
1g <i>d,l</i> - <i>O</i> -Acetyl-lactinsäure	Acetophenon (5g) 93%		
1h <i>O</i> -Acetylbenzilsäure	Benzophenon (5h) ^{a)}	Benzpinakol (7h) 93%	
1i <i>O</i> -(Ethoxycarbonyl)-benzilsäure	Benzophenon (5i) 96%		
1j γ -Carboxy- γ -butyrolacton			4-Hydroxycrotonsäure-lacton (15j) 4-(Acetylamino)croton-säurelactam (17j)

^{a)} Wird unter den Bedingungen der Elektrolyse (ungeteilte Zelle) kathodisch dimerisiert. — ^{b)} Daneben ca. 5% monoacyliertes Pinakol, Essigsäure-2-hydroxy-1,1,2-trimethylpropylester und *N,N*-Diethylacetamid aus der konkurrierenden Triethylamin-Elektrolyse. — ^{c)} Als Reaktionsprodukt von **2f** mit Acetanhydrid bzw. Essigsäure.

Diskussion der experimentellen Ergebnisse

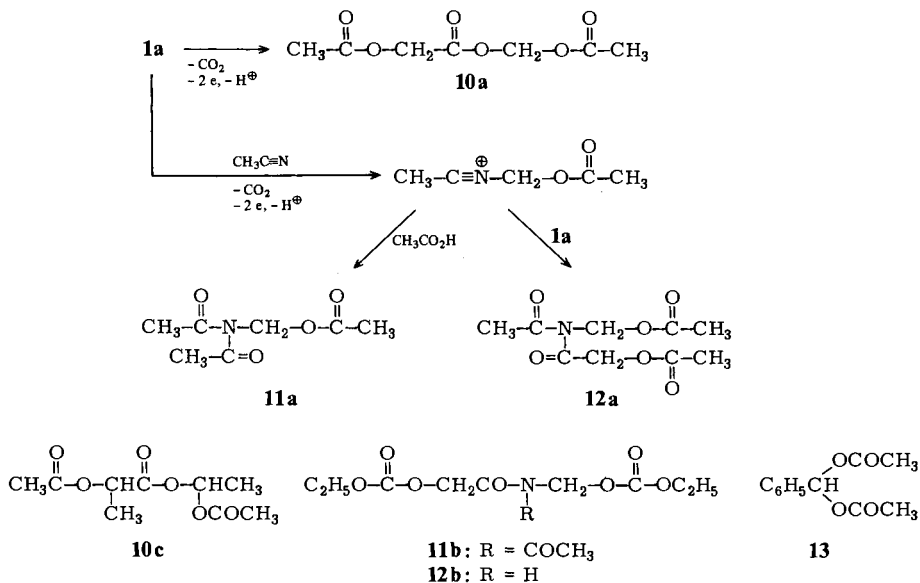
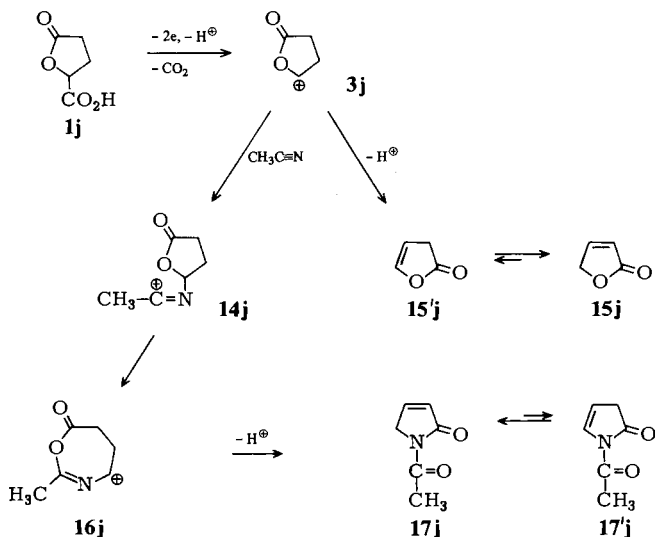
Aus diesem unterschiedlichen Verhalten *O*-acylierter und *O*-alkylierter α -Hydroxysäuren resultiert ein hoher frangomerer Effekt²⁾, der den synchronen Prozeß der Fragmentierung des Dioxiranyl-Kations **2a** (Weg 1) sehr wahrscheinlich macht. Für die Annahme von Dioxiranyl-Kationen als Zwischenstufen der Elektrolyse spricht außer den Ergebnissen der semiempirischen Rechnungen die Tatsache, daß man im Falle der Fragmentierung der in α -Stellung unsubstituierten Dioxiranyl-Kationen der Säuren **1a, b** die Formulierung eines primären Carbenium-Ions **3a, b** vermeidet und die beobachteten Konkurrenzprozesse als S_N2 -Reaktionen durch das Lösungsmittel bzw. die Ausgangssäure als Nucleophil beschreiben kann. Z. B. beobachtet man bei der Elektrolyse

Tab. 2. Übersicht über die durchgeführten Elektrolysen^{a)} (SA = Stromausbeute, MA = Materialausbeute)

α-Acyl- oxy-car- bonsäure	Darstel- lung	Einsatz- menge [g]	[mol]	Elektrolysewerte			Reaktionsprodukte aus Fragmentierung			Nicht aus der Fragmentierung stammende isolierte Einzelsubstanz							
				Klemmen- spannung [V]	Strom- stärke [A]	Strom- arbeit [Ah]	Roh- produkt [g]	Gasförmige Produkte	aus Elektrolyt- lösung Carbonyl- verbindung 5a - i bzw. deren Hydrodimeres 7	SA [%]	MA [%]	Umsatz [%]	Auf- arbeitung	[g]	MA [%]	SA [%]	
1a	9)	162	1.5	6-20	8	97	53	CO ₂ , CH ₂ O ^{c)}	CH ₂ O ^{c)} (5a)	70		100	frakt. Destil- lation	10a 11a 12a	6.1 10.6 6.4	4.2 4.8 5.5	3.6 4.1 4.7
1b		136	0.92	8-20	8	36	54	CO ₂ , Ethen, CH ₂ O ^{c)}	CH ₂ O ^{c)} (5a)	40		≈70	PGC ^{d)}	12b 11b	14.8 33.8	18.7 38.1	17.1 35.5
1c	10)	132	1.00	7-20	8	23	92	CO ₂	CH ₃ CHO ^{c)} (5c)	54		≈40	frakt. Destillation u. PGC	10c	8.1	17.3	17.1
1d	11)	146	1.00	16-50	5-20 ^{f)}	58	115	CO ₂	(51.2 g) (7d) = Pinakol	121.2 ^{g)}		100	frakt. Destil- lation	DEAA ^{h)}	12.4 3.8 ⁱ⁾		
1e	12,13)	186	1.00	8-20	8	31	58	CO ₂	Cyclohexanon (5e) 52.4 g	93.1		54	frakt. Destillation				
1f	14)	194	1.00	6-20	8	57	130	CO ₂	Benzaldehyd (5f) 52 g	46.4		100	frakt. Destillation				
1g	15) b)	208	1.00	8-20	8	45		CO ₂	Benzylidendi- acetat (13) 11.3 g	10	11	≈80	frakt. Destillation				
1h	16)	235	0.87	8-22	6	48		CO ₂	Acetophenon (5g) 86.1 g	87	93	100	Einengen und Filtern				
1i	17)	170	0.57	6-15	6	39	112	CO ₂ , Ethen	Benzopinakol (7h) 190 g	136.5 ^{g)}	93	100	Einengen und Filtern				
1j	18)	140	1.00	7-20	9	30		CO ₂	Benzophenon (5i) 98.4 g	73.4	95.4	100	Einengen und Filtern				
												54		15j 17j	14.2 24.5	31.8 32.7	30.5 31.3

a) Elektrolyt: 800 ml Acetonitril, 3-6 ml Triethylamin (TEA). — b) Herstellung der Atrolactinsäure, deren Acetylierung analog Lit. 14). — c) Als Dimedonderivat abgefangen 20). — d) Präparative Gaschromatographie. — e) Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon. — f) Schneller Anstieg der Klemmenspannung auf > 20 V. — g) Unter Einbeziehung der Stromarbeit für die Hydromerisierung an der Kathode. — h) Nebenprodukt, das aus TEA-Elektrolyse stammt → N,N-Diethylacetamid (DEAA). — i) Essigsäure-2-hydroxy-1,1,2-trimethylpropylester, durch Acetylierung von 7d entstanden.

der Säure **1a** in Acetonitril die Bildung von Nebenprodukten wie Acetoxymethyl-acetoxyacetat (**10a**) und die Folgeprodukte von Nitrilium-Ionen, nämlich Essigsäure-(diacetylamino)methylester (**11a**) und Essigsäure-[acetyl(acetoxyacetyl)amino]methylester (**12a**).

Schema 3. Elektrolyse von Acetoxyessigsäure (**1a**)Schema 4. Elektrolyse von γ -Carboxy- γ -butyrolacton (**1j**)

Die Bildung von Amid **12b** und Imid **11b** bei der Elektrolyse von *O*-(Ethoxycarbonyl)glycolsäure (**1b**) erklärt sich in analoger Weise; desgleichen das Auftreten von 2-Acetoxypropionsäure-1-acetoxyethylester (**10c**) aus Säure **1c** und die Bildung von Benzylidendiacetat (**13**) aus **1f**. Nur bei der Säure **1j** (γ -Carboxy- γ -butyrolacton) tritt keine Fragmentierung ein. Wir erklären dies aufgrund der durch den Ring festgelegten, für eine Fragmentierung ungünstigen sterischen Anordnung von elektrofuger und nucleofuger Gruppe. Als Reaktionsprodukte erhält man in diesem Fall 4-Hydroxycrotonsäurelacton (**15j**) und 4-(Acetylamino)crotonsäurelactam (**17j**), die beide geringe Anteile des Doppelbindungsisomeren **15'j**, **17'j** enthalten.

Das beobachtete Ausweichen in einen Carbenium-Ionen-Mechanismus läßt sich plausibel über das Kation **3j** und dessen Olefinierung zu **15j** bzw. Solvolyse zu **14j**, Ringerweiterung zu **16j** und üblicher Mumm-Hesse-Umlagerung unter Deprotonierung zu **17j**, **17'j** erklären.

Semiempirische Rechnungen

Wir haben zunächst mit der MINDO/3-Methode⁵⁾ die im Fragmentierungsschema 1 postulierten Dioxiranyl-Kationen **2a**, **c** und **d** bezüglich ihrer Geometrie optimiert. Die gefundenen Sauerstoff-Sauerstoffabstände und die zwischen den beiden Sauerstoffatomen in der Carboxylgruppe berechneten Zweizentrenenergien (s. Tab. 4 im Anhang)

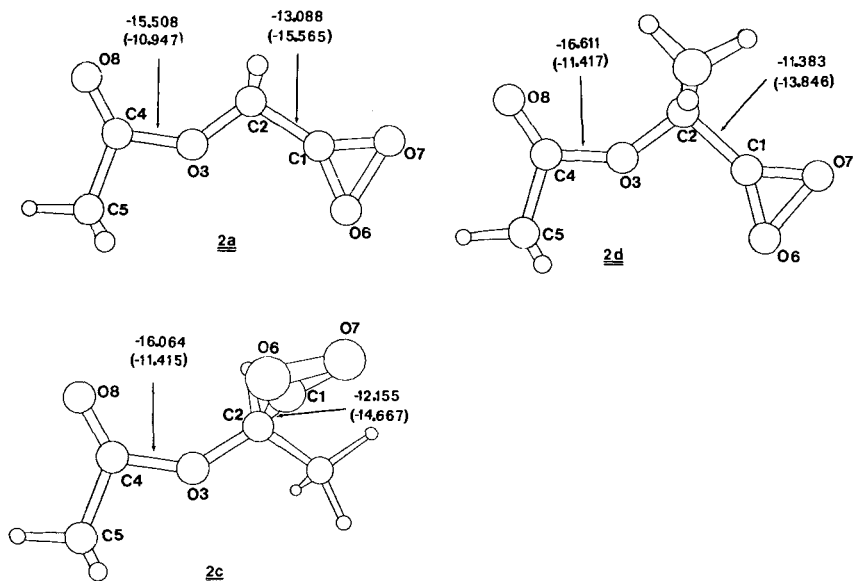
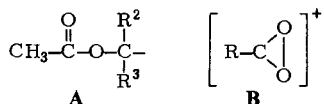


Abb. 1. MINDO/3-optimierte Strukturen der Dioxiranyl-Kationen **2a**, **c** und **d**. Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich um die Werte der Zweizentrenenergie der C4-O3- und der C2-C1-Bindung. Die nicht eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Gasphase. Bei den Werten in Klammern wurde der elektrostatische Anteil der Solvationsenergie berücksichtigt (alle Angaben in eV)

sprechen auch bei unserem Substituenten **A** für die bereits von *Reetz*¹⁾ aufgrund von MINDO/2-Rechnungen⁸⁾ postulierte Dreiringstruktur **B**.



Für die Zweizentrenenergie der beiden Bindungen, die auf den Wegen (1) bzw. (2a) und (2b) gebrochen werden, fanden wir die in Abb. 1 angegebenen Werte. Bei den eingeklammerten Zahlen ist noch der mit Hilfe des Solvatonmodells berechnete Lösungsmiteleinfluß berücksichtigt.

Man erkennt, daß mit steigender Methylsubstitution die Abspaltung von CO_2 sowohl in der Gasphase als auch in Lösung leichter erfolgen sollte, da die entsprechenden Zweizentrenenergien positiver werden. Die negativer werdenden Zweizentrenenergien der C4–O3-Bindung sprechen vordergründig dafür, daß mit zunehmender Methylsubstitution Weg (2a) bevorzugt sein sollte. Insgesamt wird aber die Summe der Zweizentrenenergien der beiden relevanten Bindungen von **2a** über **2c** nach **2d** positiver.

Für die auf dem Weg (2a) entstandenen Carbenium-Ionen **3** fanden wir neben den offenkettigen Strukturen **3a** und **3c** auch noch relative Energieminima für die entsprechenden Vierringstrukturen **3'a** und **3'c** (s. Abb. 2). Beide Formen liegen energetisch sehr nahe beieinander. Bei den in Abb. 2 angegebenen Zahlen handelt es sich um die Gesamtenergien. Die eingeklammerten Zahlen sind die Gesamtenergien in der Gasphase plus Lösungsmittelanteil.

Bei Berücksichtigung des Lösungsmittels werden in beiden Fällen die Vierringstrukturen energetisch günstiger als die offenkettigen Carbenium-Ionen**).

Aus den Energien der auf den Wegen (1) bzw. (2a) entstehenden Moleküle bzw. Molekülkationen (s. Tab. 5 im Anhang) errechnet man unter Berücksichtigung des Lösungsmittels die in Tab. 3 angegebenen Reaktionsenergien.

Tab. 3. Reaktionsenergien (in eV) für die Wege (1) und (2a) in Schema 1 unter Berücksichtigung des Lösungsmittels

	$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	$\text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{CH}_3$	$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$
ΔE (1)	0.17	-0.71	-2.10
ΔE (2a)	0.29	0.28	-0.45

Dabei gilt

$$\begin{aligned} \Delta E(1) &= E(\text{R}^1\text{CO}^+) + E(\text{O}=\text{CR}^2\text{R}^3) + E(\text{CO}_2) - E(\text{Dioxiranyl-Kation}) \quad \text{und} \\ \Delta E(2a) &= E(\text{Carbenium-Ion}) + E(\text{CO}_2) - E(\text{Dioxiranyl-Kation}) \end{aligned}$$

^{*)} *Reetz*¹⁾ untersuchte Kationen mit den Substituenten $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cyclopropyl}, \text{Phenyl}$ und Vinyl.

^{**) Die Bevorzugung des Vierrings gegenüber der offenkettigen Struktur im Fall von $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ läßt sich anschaulich als eine Folge der Hyperkonjugation erklären (Vierring mit 6π -Elektronen). Dieses ist weniger günstig bei $\text{R}^2 = \text{H}$ und $\text{R}^3 = \text{CH}_3$: Für $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ bildet sich dieser Vierring nicht mehr aus.}

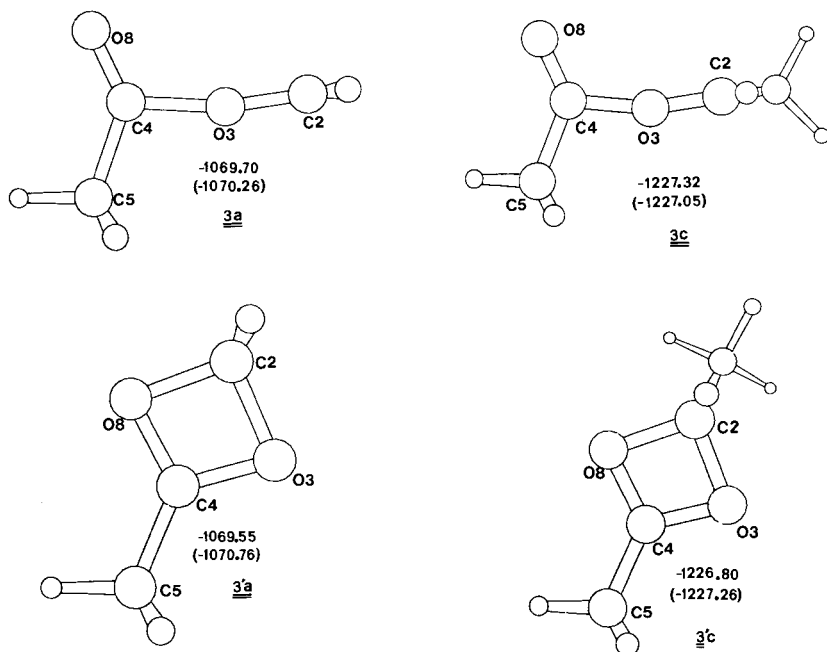


Abb. 2. MINDO/3-optimierte Strukturen der durch CO_2 -Abspaltung aus den Dioxiranyl-Kationen gebildeten Kationen in ihrer offenkettigen (3a, c) und cyclischen Form (3'a, c'). Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich um die mit MINDO/3 berechneten Gesamtenergien. Die nicht eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Gasphase, während bei den Zahlen in Klammern der Einfluß des Lösungsmittels berücksichtigt wurde (alle Angaben in eV)

Die Zahlen in Tab. 3 sprechen dafür, daß mit zunehmender Substitution am α -Kohlenstoffatom die einstufige Fragmentierung begünstigt sein sollte.

Ausblick

Es ist im weiteren geplant, den Einfluß der elektrofugen Gruppe bei der anodischen Oxidation der Carbonsäuren **1** auf das Verhältnis der bei der Fragmentierung bzw. anodischen Substitution entstehenden Produkte zu untersuchen. Dazu soll die Acetylgruppe durch unterschiedlich substituierte Benzoylgruppen ersetzt werden. Falls eine Hammett-Korrelation besteht, wäre das eine zusätzliche Bestätigung der hier vorgelegten experimentellen und rechnerischen Ergebnisse.

Experimenteller Teil

Analysen- und Trennmethoden

Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi ermittelt und sind wie Siedepunkte und Druckangaben unkorrigiert. Die Ausbeuteberechnung erfolgte, wenn nicht anders angegeben, nach quantitativer Auswertung von Gaschromatogrammen (MA = Materialausbeute; SA = Stromausbeute, bezogen auf umgesetzte Carbonsäure).

Gaschromatograph: Pye Unicam GCV, Säule: 2 m, ID 2 mm, 10% Apiezon M, Integrator: Autolab Minigrator. – Präparative GC: Hupe-Busch APG 402, Säule: 2 m, ID 20 mm, 20% NPGS, Trägergas Stickstoff. – Dünnschichtchromatographie: DC-Platten SIL G-25 der Fa. Macherey & Nagel, Laufmittel Chloroform. – Säulenchromatographie: Kieselgel Woelm, Aktivitätsstufe 1, Laufmittel Chloroform.

Falls durch fraktionierte Destillation keine ausreichende Trennung möglich war, erfolgte die Reinisolierung der Produkte mittels präparativer Gaschromatographie, Dünnschichtchromatographie oder Säulenchromatographie. Die Produkte wurden anhand ihrer IR-, NMR- und teilweise MS-Spektren identifiziert.

IR: Modell III G Leitz. – NMR: Varian A 60 (TMS als innerer Standard). – MS: Varian-Mat CHS-3. GC-MS: Varian-Mat CHS-3, Varian Serie 2700.

Die Darstellung der *O*-acylierten α -Hydroxycarbonsäuren **1** erfolgte bis auf **1b** nach Literaturvorschriften (Zitate siehe Tab. 2).

(Ethoxycarbonyloxy)essigsäure [O-(Ethoxycarbonyl)glycolsäure] (1b): Zur Lösung von 138.3 g Glycolsäure (1.82 mol) in 500 ml Chloroform läßt man 190 g Triethylamin (1.9 mol) tropfen, läßt abkühlen und tropft dann unter Rühren 180 g Cyanameisensäure-ethylester (1.82 mol) zu. Man rührt noch 1 h und erwärmt dann 1/2 h auf 70°C. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand mit verd. Salzsäure angesäuert. Man extrahiert **1b** mit 4mal 500 ml Ether, trocknet die vereinigten Etherphasen mit Natriumsulfat und destilliert **1b** i. Hochvak., Ausb. 136 g (92%), Sdp. 115–116°C/0.5 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 4.2 (q, J = 7 Hz; 2H, CH₂O), 4.67 (s, 2H, OCH₂CO), 11.3 (s, 1H, CO₂H).

Elektrolysen der O-acetylierten α -Hydroxycarbonsäuren 1a–j

Für die Elektrolysen an Graphit-Elektroden wurde eine Umlaufapparatur mit vier ineinandergesteckten Graphitzylindern benutzt¹⁹⁾. Diese waren abwechselnd als Anode und Kathode geschaltet. Das Füllvolumen betrug etwa 1 Liter. Die Elektrolytlösung wurde am Boden des Gefäßes abgesaugt und durch die die Apparatur umgebenden Kühlschlangen geleitet. Als Kühlmedium diente eine Eis/Wasser-Mischung, mit der der Elektrolyt auf Raumtemp. gehalten wurde.

Alle Elektrolysen wurden in Acetonitril durchgeführt, das vorher einmal über Phosphorpentoxid destilliert worden war. Eine ausreichende Leitfähigkeit wurde durch Zugabe von 3–5 g Triethylamin pro Liter Elektrolyt erreicht. Als Gleichstromquelle diente das Gerät 6274 B DC Power Supply der Firma Hewlett Packard. Bei allen präparativen Elektrolysen wurde bei konstanter Stromstärke gearbeitet. Die Elektrolysen wurden abgebrochen, wenn die berechnete Strommenge geflossen war oder die Klemmenspannung auf Werte >30 V anstieg.

Die Angaben der Ausbeute, Materialausbeute (MA) und Stromausbeute (SA) beziehen sich immer auf umgesetzte Säure bei Einsatz von 1 mol der jeweiligen Säure, wenn nicht anders angegeben. Die Angaben zu den nachstehend beschriebenen Elektrolysen sind Ergänzungen zu Tab. 2.

Elektrolyse von Acetoxyessigsäure (1a): Fraktionierte Destillation des Rohelektrolysats (53 g) aus 162 g (1.5 mol) **1a** ergab 4 Fraktionen:

- F1: 28–42°C/12 Torr, 5.4 g
- F2: 30–40°C/0.5 Torr, 1 g
- F3: 40–86°C/0.5 Torr, 7 g
- F4: 92–105°C/0.5 Torr, 18 g

Rückstand 21 g.

F1 enthielt Acetanhydrid und etwas Essigsäure.

F2 enthielt laut gaschromatographischer Analyse zwei Substanzen, die aber wegen der geringen Menge an Destillat nicht getrennt werden konnten.

F3 enthielt Anteile von F2 und F4.

F4 enthielt laut Gaschromatogramm zwei Substanzen, die durch Säulenchromatographie (120 g Kieselgel, Chloroform) getrennt wurden:

Acetoxyessigsäure-acetoxymethylester (10a): Ausb. 6.1 g (MA 4.2%, SA 3.6%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.1 (s, 3H, CH_3CO), 2.13 (s, 3H, CH_3CO), 4.62 (s, 2H, OCH_2O), 5.75 (s, 2H, OCH_2O).

Essigsäure-(diacetylamino)methylester (11a): Ausb. 10.6 g (MA 4.8%, SA 4.1%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.06 (s, 3H, CH_3CO_2), 2.4 (s, 6H, CH_3CON), 5.63 (s, 2H, OCH_2N).

Aus dem Destillationsrückstand kristallisierte ein Feststoff aus, der aus Aceton umkristallisiert und als *Essigsäure-[acetyl(acetoxycetyl)amino]methylester (12a)* identifiziert wurde. Schmp. 66–67°C, Ausb. 6.4 g (MA 5.5%, SA 4.7%). – IR (KBr): 1750 (Ester), 1720 cm^{-1} (Imid). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 2.0 (s, 3H, CH_3CO), 2.1 (s, 3H, CH_3CO), 2.4 (s, 3H, CH_3CON), 4.96 (s, 2H, OCH_2CO), 5.67 (s, 2H, OCH_2N).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_6$ (231.2) Ber. C 46.75 H 5.67 N 6.06 Gef. C 46.93 H 5.8 N 6.2

Elektrolyse von O-(Ethoxycarbonyl)glycolsäure (1b): Nach Abdestillieren des Acetonitrils und Auswaschen der unumgesetzten Säure (42 g) mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung verblieb ein Rückstand von 54 g. Er bestand aus zwei Substanzen (28 und 64%), die aber weder destillativ noch säulenchromatographisch getrennt werden konnten. Mit Hilfe des präparativen Gaschromatographen (200°C, 20% NPGS) war eine Trennung in **12b** und **11b** möglich.

2-(Ethoxycarbonyloxy)-N-[(ethoxycarbonyloxy)methyl]acetamid (12b): Ausb. 14.8 g (MA 19%, SA 17%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.3 (t, J = 7 Hz, 6H, CH_3), 4.2 (q, J = 7 Hz, 4H, CCH_2O), 4.67 (s, 2H, OCCH_2O), 5.77 (s, 2H, OCH_2N).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_7$ (249.2) Ber. C 43.37 H 6.07 N 5.62 Gef. C 43.41 H 6.08 N 5.47

N-Acetyl-2-(ethoxycarbonyloxy)-N-[(ethoxycarbonyloxy)methyl]acetamid (11b): Ausb. 33.8 g (MA 38%, SA 35.5%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.3 (t, J = 7 Hz; 6H, CH_3C), 2.38 (s, 3H, CH_3CON), 4.15 (q, J = 7 Hz; 4H, CCH_2O), 4.93 (s, 2H, OCCH_2O), 5.67 (s, 2H, OCCH_2N). – Das Imid **11b** war noch durch geringe Mengen an Amid **12b** verunreinigt, so daß keine Verbrenungsanalyse durchgeführt werden konnte.

Elektrolyse von d,l-2-Acetoxypropionsäure (1c): Fraktionierte Destillation des Rohelektrolysats (92 g) ergab:

F1: 30–50°C/12 Torr, 6.5 g

F2: 50–60°C/0.15 Torr, 69 g

F3: 85–88°C/0.15 Torr, 13 g

F4: 90–100°C/0.15 Torr, 1.5 g

Rückstand: 2.0 g.

F1 bestand größtenteils aus Acetanhydrid.

F2 enthielt die nicht umgesetzte Ausgangssäure.

F3 enthielt etwas Ausgangssäure und eine Substanz, die durch Trennung auf dem präparativen Gaschromatographen (20% NPGS; 200°C) rein isoliert und als *2-Acetoxypropionsäure-l-acetoxyethylester (10c)* identifiziert werden konnte. Ausb. 8.1 g (MA 17%, SA 17%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.45 (d, J = 5 Hz; 3H, CH_3C), 1.5 (d, J = 5 Hz; 3H, CH_3C), 2.0 (s, 3H,

CH_3CO_2), 2.05 (s, 3H, CH_3CO_2), 5.05 (q, $J = 5$ Hz; 1H, OCHCO), 6.8 (q, $J = 5$ Hz; 1H, OCHO).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (218.2) Ber. C 49.50 H 6.47 Gef. C 49.62 H 6.51

Fraktion 3 und 4 enthielten noch zwei stickstoffhaltige Substanzen, die jedoch nicht identifiziert werden konnten. Ihr Anteil am Rohelektrolysat lag unter 3%.

Elektrolyse von α -Acetoxyisobuttersäure (1d): Fraktionierte Destillation des Rohelektrolyсата (115 g) ergab:

F1: 40 – 60°C/12 Torr, 20 g

F2: 72 – 80°C/12 Torr, 16 g

F3: 90 – 105°C/12 Torr, 12 g

F4: 110 – 112°C/12 Torr, 5 g

Rückstand: 50 g Polymerisat.

F1 bestand aus Acetanhydrid und etwas Essigsäure. Das Hauptprodukt, das laut Gaschromatogramm zu 47.8% im Rohelektrolysat vorhanden ist, war durch Destillation nicht zu isolieren. Bei den Fraktionen F2 – F4 fehlte in den Gaschromatogrammen der entsprechende Peak. Durch Verstärkung im Gaschromatogramm konnte dieser Peak 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (Pinakol, 7d) zugeordnet werden, Ausb. 51.2 g (MA 87%, SA 121%).

7d reagiert mit Acetanhydrid in der Wärme zu 2,3-Dimethylbutadien²¹⁾, das bei der Destillation sofort polymerisiert.

Die Fraktionen 2 – 4, die noch zwei unbekannte Substanzen enthielten, wurden noch einmal i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Im Bereich 68 – 72°C/10 Torr (Lit.²²⁾ 91°C/30 Torr) konnten 12.4 g einer Substanz erhalten werden, die als *N,N*-Diethylacetamid identifiziert wurde, Sdp. 185 – 186°C/760 Torr, Ausb. 12.4 g (MA, bezogen auf eingesetztes Triethylamin, 47%). – IR: 1650 cm^{-1} (tert. Amid). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3C), 1.2 (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3C), 2.1 (s, 3H, CH_3CON), 3.30 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2N), 3.38 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2N). – MS (70 eV): $m/e = 116$ (3.1%, $\text{M}^+ + 1$), 115 (33, M^+), 100 (5.2), 72 (19), 58 (100), 44 (49), 43 (47), 42 (15), 30 (31.3).

Die höhersiedende Fraktion (85 – 90°C/10 Torr) war eine Mischung. Durch GC/MS-gekoppelte Analyse konnte ein Massenspektrum erhalten werden, das *Essigsäure-2-hydroxy-1,1,2-trimethylpropylester* zugeordnet wurde, was sich auch mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung deckte. Ausb. 3.8 g (MA 4.7%, SA 6.6%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.53$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1.83 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 2.0 (s, 3H, CH_3CO), 3.2 (s, 1H, OH). – MS (70 eV): $m/e = 159$ (0.1%, $\text{M}^+ - 1$), 129 (6), 101 (31), 59 (18), 43 (100).

Elektrolyse von *d,l*-O-Acetylmandelsäure (1f): Fraktionierte Destillation des Rohelektrolyсата ergab:

F1: 42 – 60°C/10 Torr, 14 g

F2: 73 – 110°C/10 Torr, 50 g

F3: 100°C/ 2 Torr, 10 g

Rückstand: 56 g.

F1 bestand hauptsächlich aus Acetanhydrid und etwas Essigsäure. Die Fraktionen 2 und 3 setzen sich aus zwei Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen zusammen, die durch Vergleich mit authentischen Proben als Benzaldehyd (5f) und als Benzylidendiacetat (13) identifiziert werden konnten. Ausb. 11.3 g (MA 11%, SA 10%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.0$ (s, 6H, CH_3), 7.2 – 7.6 (m, 5H, Aromaten-H), 7.7 (s, 1H, OCHO).

Chem. Ber. 116 (1983)

Elektrolyse von *d,l*-O-Acetylrolactinsäure (1g): In der Elektrolyselösung konnten gaschromatographisch nur Acetanhydrid, Essigsäure und Acetophenon nachgewiesen werden. Nach Abdestillieren des Acetonitrils und Acetanhydrids verblieben 140 g Rückstand, der mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung von nicht umgesetzter Säure gereinigt wurde. Umgesetzte Säure: 162 g. Durch Destillation konnten 86.1 g Acetophenon (**5g**) isoliert werden.

Elektrolyse von *O*-Acetylbenzilsäure (1h): Nach 29 h begann ein farbloser feinkristalliner Niederschlag (49 g) auszufallen, der nach Umkristallisieren aus Chloroform als *Benzpinakol* (**7h**) identifiziert wurde. Durch Einengen des Elektrolyten, der außer Acetonitril und Benzpinakol nur noch Acetanhydrid enthielt, konnten weitere 141.3 g Benzpinakol durch Kristallisation erhalten werden. Ausb. 190.3 g (MA 93%, SA 137%), Schmp. 182–183 °C (Lit.²³) 182–183 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.0 (s, 2H, OH, D₂O-austauschbar), 7.23 (s, 20H, Aromaten-H).

Elektrolyse von γ -Carboxy- γ -butyrolacton (1j): Der von Acetonitril befreite Elektrolyt wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Es wurden 65.5 g nicht umgesetzte Säure zurückgewonnen. Umgesetzte Säure: 74.5 g. Der Rückstand wurde bei 0.5 Torr destilliert. Alle abgenommenen Fraktionen waren Vielstoffgemische. Die vereinigten Fraktionen wurden deshalb mit Hilfe des präparativen Gaschromatographen (200 °C, 20% NPGS) getrennt. Es konnten zwei Substanzen rein erhalten werden:

2(5H)-Furanon (4-Hydroxycrotonsäurelacton) (15j)^{24,25}: Ausb. 14.2 g (MA 32%, SA 31%). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.9 (t, 2H, *J* = 2 Hz; OCH₂), 6.08 (m, 1H, *J* = 2 Hz; COCH=), 7.73 (m, 1H, *J* = 2 Hz; CH=CCO). Die δ-Werte stimmen mit den in der Literatur²⁶) angegebenen überein.

1-Acetyl-1,5-dihydro-2H-pyrrolinon [4-(Acetylamino)crotonsäurelactam] (17j): Ausb. 24.5 g (MA 33%, SA 31%). – IR (CCl₄): 1730 (Imid), 1690 cm⁻¹ (Imid). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.47 (s, 2H, CH₃), 4.28 (t, *J* = 2 Hz; 2H, NCH₂), 6.05 (m, *J* = 2 Hz; 1H, OCCH=), 7.2 (m, *J* = 2 Hz, 1H, CH=CCO). Die δ-Werte stimmen mit den in der Literatur²⁷) angegebenen überein. – MS (70 eV): *m/e* = 125 (68%, M⁺), 97 (83), 84 (38), 83 (49), 82 (18), 68 (13), 55 (45), 43 (100), 39 (15).

Anhang

Den Einfluß des Lösungsmittels untersuchten wir mit Hilfe des Solvatonmodells, demzufolge der elektrostatische Anteil der Solvationsenergie, E_s^{est} , wie folgt berechnet wird:

$$E_s^{\text{est}} = -\frac{1}{2} \left[\sum_i \frac{Q_i \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) Q_i}{RV(i)} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Q_i \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) Q_j}{R_{ij}} \right]$$

In diesem Ausdruck sind Q_i und Q_j die Ladungen des *i*-ten bzw. *j*-ten Atoms, $RV(i)$ der Van der Waals-Radius des *i*-ten Atoms, R_{ij} der Abstand zwischen dem *i*-ten und dem *j*-ten Atom und ϵ die makroskopische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. In unseren Rechnungen verwendeten wir die von Germer²⁸) angegebenen Werte für die Van der Waals-Radien. Für die Dielektrizitätskonstante benutzten wir den Wert $\epsilon = 39.0$, den wir für Acetonitril bei 10 °C durch Interpolation zwischen den von Phillipe et al.²⁹) für den Bereich von –29.0 bis +20.0 °C angegebenen Werten erhielten. Für die Atomladungen und die Molekülgeometrien setzten wir die Ergebnisse unserer semiempirischen Rechnungen ein.

Tab. 4. Zweizentrenenergien E_{67} (in eV) und Bindungslängen R_{67} der (O6–O7)-Bindungen (s. Abb. 1) (in pm) der Molekülkationen $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{R}^2\text{R}^3)\text{CO}_2^+$

R^2	R^3	E_{67}	R_{67}
H	H	– 8.38	149
H	CH_3	– 8.45	149
CH_3	CH_3	– 8.48	149

Tab. 5. Gesamtenergien für die Gasphase (E_g), elektrostatische Anteile der Solvatationsenergie (E_s^{est}) und Gesamtenergien (E_s) der untersuchten Moleküle und Molekülkationen in Acetonitril (in eV)

Molekül	E_g	E_s^{est}	E_s
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^+$	– 1817.27	– 0.96	– 1818.23
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_3\text{CO}_2^+$	– 1974.13	– 0.59	– 1974.72
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2^+$	– 2130.47	– 0.05	– 2130.52
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2^+$	– 1069.70	– 0.56	– 1070.26
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_3^+$	– 1227.32	0.27	– 1227.05
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$	– 1384.48	0.69	– 1383.79
H_2CO	– 467.17	1.41	– 465.76
CH_3CHO	– 624.35	1.22	– 623.13
CH_3COCH_3	– 781.17	0.85	– 780.32
CH_3CO^+	– 601.77	– 3.35	– 605.12
CO_2	– 750.34	3.16	– 747.18
Vierringe			
$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2]^+$	– 1069.55	– 1.21	– 1070.76
$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_3]^+$	– 1226.80	– 0.46	– 1227.26

¹⁾ M. T. Reetz und W. F. Maier, Theor. Chim. Acta, **35**, 163 (1974).²⁾ C. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1 (1967); C. A. Grob, Angew. Chem. **81**, 543 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 535 (1969).³⁾ H. G. Thomas und E. Lux, Tetrahedron Lett. **1972**, 965; Chem. Ber. **108**, 967 (1975).⁴⁾ P. G. Gassmann und F. V. Zalar, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2252 (1966); T. Shono, I. Nishiguchi, S. Yamane und R. Oda, Tetrahedron Lett. **1969**, 1965.⁵⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975).⁶⁾ G. Klopman, Chem. Phys. Lett. **1**, 200 (1967).⁷⁾ H. G. Thomas und E. Katzer, Tetrahedron Lett. **1974**, 887.⁸⁾ M. J. S. Dewar und E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. **92**, 590 (1970).⁹⁾ G. Andreas und R. Sowoda, J. Prakt. Chem. **13**, 95 (1961).¹⁰⁾ M. L. Fein und C. H. Fisher, Ind. Eng. Chem. **40**, 534 (1948).¹¹⁾ R. Anschütz und O. Motschmann, Liebigs Ann. Chem. **392**, 108 (1912).¹²⁾ H. Th. Bucherer und W. Brendt, J. Prakt. Chem. **140**, 129 (1934).¹³⁾ M. R. Harnden, J. Chem. Soc. C **1969**, 960.¹⁴⁾ Org. Synth. Coll. Vol. **I**, 12.¹⁵⁾ Org. Synth. Coll. Vol. **IV**, 58.¹⁶⁾ V. K. Lamer und J. Greenspan, J. Am. Chem. Soc. **56**, 956 (1934).¹⁷⁾ A. McKenzie und M. S. Lesslie, Chem. Ber. **108**, 971 (1975).

- ¹⁸⁾ H. Plieninger, G. Ege, H. J. Grasshoff, G. Keilich und W. Hoffmann, Chem. Ber. **94**, 2111 (1961).
¹⁹⁾ H. G. Thomas, Chem. Ber. **108**, 967 (1975).
²⁰⁾ E. C. Hornig und M. G. Hornig, J. Org. Chem. **11**, 95 (1946).
²¹⁾ Lebedew und Yakubtschik, J. Chem. Soc. **1925**, 2191.
²²⁾ Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, H, Bd. 4, 102, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
²³⁾ s. Lit.²²⁾, E II, Bd. 6, 1034.
²⁴⁾ G. Braun, J. Am. Chem. Soc. **51**, 740 (1929).
²⁵⁾ Org. Synth., Coll. Vol. **V**, 255.
²⁶⁾ NMR Spectra Catalog, Spektrum 51, Varian Associates 1962.
²⁷⁾ Y. Takeuchi und N. Dennis, Org. Magn. Reson. **1975**, 244.
²⁸⁾ H. A. Germer jr., Theor. Chim. Acta **34**, 145 (1974).
²⁹⁾ R. Philippe und A. M. Piette, Bull. Soc. Chim. Belg. **64**, 600 (1955).

[239/82]