

Die Abbildung zeigt das Anion mit atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden und Bindungslängen<sup>[5]</sup>. Die geschätzten Standardabweichungen betragen ca. 0,005 Å für P-P und 0,010 Å für P-O. Damit weichen die beiden P-P-Abstände nicht signifikant von ihrem Mittelwert 2,237 Å ab, wenngleich der beobachtete Unterschied sich mit der annähernd gestaffelten Konformation (siehe Abbildung!) der kürzeren und der annähernd ekliptischen Konformation der längeren Bindung korrelieren ließe. In (2) wurde für den P-P-Bindungsabstand  $2,20 \pm 0,05$  Å (Mittelwert) gefunden, in (3)  $2,170 \pm 0,003$  Å. Die relative Aufweitung in (1) hängt möglicherweise mit der höheren elektrischen Ladung des Anions zusammen [5/3 Elektronen pro P-Atom in (1) gegenüber 1 Elektron in (2) und (3)].

Die P-O-Abstände sind im Rahmen der Genauigkeit alle gleich groß mit einem Mittelwert von 1,533 Å. Die Bindungswinkel betragen  $109,9 \pm 0,2^\circ$  für P-P-P, 103,3 bis  $111,1^\circ$  für P-P-O und  $110,8$  bis  $115,8^\circ$  für O-P-O. Die Na<sup>+</sup>-Ionen bilden als mehr oder weniger verzerrte NaO<sub>6</sub>-Oktaeder durch Ecken- und Kanten- und in einem Fall auch durch eine Flächenverknüpfung gewellte Schichten. Unter Mitwirkung aller Protonen nehmen acht der vierzehn Wassermoleküle an je drei und die restlichen sechs an je zwei Wasserstoffbrücken teil.

Eingegangen am 19. April 1968 [Z 790]

[\*] Doz. Dr. D. Mootz und Dipl.-Chem. H. Altenburg  
Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[1] B. Blaser u. K.-H. Worms, Z. anorg. allg. Chem. 300, 250 (1959).

[2] H. Falius, Z. anorg. allg. Chem. 326, 79 (1963). Wir danken Herrn Dozent Dr. Falius für eine Probe der Substanz.

[3] J. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 306, 30 (1960).

[4] A. Wilson u. H. McD. McGeachin, Acta crystallogr. 17, 1352 (1964).

[5] Wir danken Herrn Dr. R. D. Rosenstein, Pittsburgh, für die Ausführung der der Abbildung zugrundeliegenden Berechnung mit dem Programm ORTEP von C. K. Johnson, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).

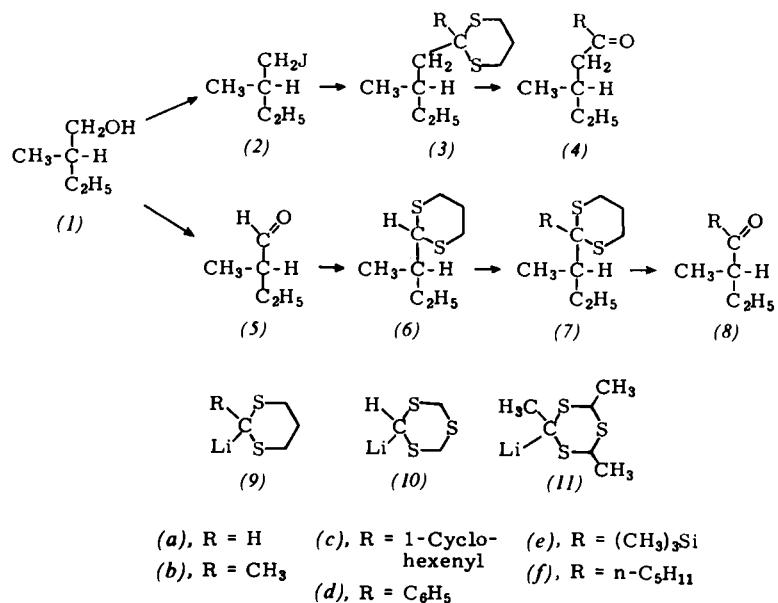
## Herstellung von (S)-(2-Methylbutyl)- und (S)-(sek. Butyl)-ketonen aus optisch aktivem 2-Methylbutanol nach der Dithian-Methode

Von D. Seebach und D. Steinmüller [\*]

Da die Racematspaltung von Aldehyden und Ketonen schwierig ist, geht man zur Darstellung optisch aktiver Vertreter meist von anderen optisch aktiven Verbindungen aus. So kann man aus Gärungsmethylalkohol (1) über (2) und dessen Metallderivate die Carbonylverbindungen (4) erhalten (Ausbeute (2)  $\rightarrow$  (4)  $< 50\%$ )<sup>[1]</sup>.

Für den Ersatz des Halogenatoms in (2) durch eine Acylgruppe bietet sich die Dithian-Methode<sup>[2]</sup> an. Zum Beispiel gibt (2) mit dem Li-Dithian (9a) mit 65% Ausbeute die Verbindung (3a) ( $K_p = 74^\circ\text{C}/0,3$  Torr) und daraus durch Hydrolyse<sup>[2]</sup> den Aldehyd (4a). In ähnlicher Weise lassen sich die optisch aktiven Ketone (4b)–(4e) gewinnen. Als „verkappte Acylanionen“ benutzen wir auch die Li-Derivate (10)<sup>[2b]</sup> und (11).

Optisch aktive Ketone vom Typ (8) mit acidem Wasserstoff am Asymmetriezentrum racemisieren (über die Enolform) leicht. Da die zur konventionellen Synthese<sup>[1]</sup> und zur Race-



Ausgangsstoffe [a]	Produkt	Ausb. [b] (%) (% Lit.)	$[\alpha]_D^{20}$ (°) (c ≈ 5, Äther) exp.	ber. [c]	$[\alpha]_{D100}^{20}$ (°) [c]
(10) + (2)	(4a)	60 [d] (40 [1a])	- 4,5	- 5,3	- 5,2 (Heptan)[1a]
(11) + (2)	(4b)	50 (17–30 [1b])	+ 6,3	+ 7,4	+ 7,9 (CHCl <sub>3</sub> )[1a] + 9,9 (o.L.m.) [1b]
(3), R = Li, + Cyclohexenepoxid	(4c)	40	+ 9,8	+ 11,5	-
(9d) + (2)	(4d)	70 (40 [1c])	+ 16,7	+ 19,6	+ 19,0 (o.L.m.) [1c]
(3), R = Li, + (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	(4e)	60	+ 5,0	+ 5,9	-
(7), R = Li, + CH <sub>3</sub> J	(8b)	55 (15 [1a])	+ 14,6 [e]	+ 24,4	+ 27,4 (CHCl <sub>3</sub> )[1a] + 30,0 (o.L.m.) [1d]
(7), R = Li, + n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J	(8f)	50	+ 13,4	+ 22,4	-

[a] (2):  $[\alpha]_D^{20} = +4,8^\circ$  (o.L.m.) (ca. 85% opt. rein); (6): s. Arbeitsvorschrift.

[b] Die Rohprodukte (3) u. (7) wurden direkt hydrolysiert. Ausbeute bezogen auf einmal dest. Carbonylverbindung.

[c] Berechnet auf opt. reines Ausgangsmaterial (1), (2), (6) oder (8), R = OH; vgl. Arbeitsvorschrift.

[d] Bei der Hydrolyse entsteht zunächst das Dimethylacetal von (4a) zu 80%:  $K_p = 72^\circ\text{C}/50$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4073$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +4,3^\circ$  (c = 11, Äther), das zum freien Aldehyd hydrolysiert wurde.

[e] In CHCl<sub>3</sub>.

matspaltung verwendeten Methoden saure oder basische Bedingungen nicht umgehen können, ist die Herstellung solcher Ketone besonders problematisch. Wir fanden, daß (8f)<sup>[3]</sup> und sogar (8d)<sup>[1d, 3]</sup>, das nur am asymmetrischen C-Atom ein enolisierbares H-Atom trägt, bei ein- bis dreistündigem Kochen ihrer Methanol-Wasser-Lösungen mit 2 mol  $\text{HgCl}_2$  und 1 mol  $\text{HgO}$ <sup>[2]</sup> oder  $\text{CdCO}_3$ <sup>[4]</sup> (Bedingungen der neutralen Hydrolyse der Dithiane) weniger als 5% ihrer Aktivität verlieren. Auch konnte der aus (1) leicht herstellbare (S)- $\alpha$ -Methylbutyraldehyd (5), mit 1,3-Propandithiol in das Dithian (6) übergeführt werden bei dessen Hydrolyse<sup>[5b]</sup> der Aldehyd mit nur 20% (im Mittel 10% je Stufe) Aktivitätsverlust zurückgewonnen wurde.

Aus dem Aldehyd (5) lassen sich nun über (6) und dessen Li-Derivat die Dithiane (7) und daraus (S)-konfigurierte Ketone wie (8b) und (8f) gewinnen. Da die Verbindungen (6) und (7) nicht racemisieren können, besteht nur bei der Darstellung von (6) und während der Hydrolyse (7)  $\rightarrow$  (8) die Gefahr einer Racemisierung. Nach den geschilderten Versuchen kann man schließen, daß die Aktivitätsabnahme vom Aldehyd zu den Ketonen (8) wahrscheinlich unter 20% liegt. Durch die vielseitige Reaktionsfähigkeit der leicht zugänglichen Li-Verbindungen von (3a) und (6) ist die Dithian-Methode den bisher üblichen Verfahren zur Synthese der Verbindungen vom Typ (4) und (8) überlegen<sup>[3]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

2-(1-Methylpropyl)-1,3-dithian (6): Eine Lösung von 10,0 g (5),  $[\alpha]_D^{20} = +21,0^\circ$  (ohne Lösungsmittel) (60% optisch rein<sup>[5a]</sup>) und 11,6 ml 1,3-Propandithiol in 350 ml  $\text{CHCl}_3$  werden 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Man kühl auf  $0^\circ\text{C}$ , leitet für 2–3 min einen kräftigen Strom von trockenem  $\text{HCl}$ -Gas ein und läßt 4 Std. im Kühlschrank stehen. Waschen mit 10% wässriger  $\text{KOH}$ , Trocknen über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Destillieren gibt 14–17 g (6),  $K_p = 67\text{--}70^\circ\text{C}/0,6$  Torr,  $n_D^{20} = 1,5387$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -0,50^\circ$  ( $c = 15$ , Äther). Alkylierung von (6) zu 2-(1-Methylpropyl)-2-pentyl-1,3-dithian (7f): 3,85 g (6) werden in 70 ml THF mit 5% Überschuß Butyllithium metalliert<sup>[2a]</sup>. Nach Zugabe von 3,6 ml 1-Jodpentan läßt man je 3 Tage zuerst bei  $-30^\circ\text{C}$ , dann bei  $0^\circ\text{C}$  stehen. Aufarbeitung<sup>[2a]</sup> und Destillation gibt 4,20 g (7f),  $K_p = 105^\circ\text{C}/0,6$  Torr,  $n_D^{20} = 1,5222$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -15,4^\circ$  ( $c = 16$ , Äther). Hydrolyse von (7f) zu 3-Methyl-4-nonanon (8f): Eine Mischung von 4,00 g (16,4 mmol) (7f), 32,5 mmol  $\text{HgO}$ , 32,5 mmol  $\text{HgCl}_2$ , 18 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 180 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird 16 Std. bei  $20^\circ\text{C}$  und 1,5 Std. bei  $65^\circ\text{C}$  heftig gerührt. Man filtriert heiß, wäscht mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ , verdünnt das Filtrat mit Wasser und extrahiert mit Pentan<sup>[2a]</sup>. Rohausbeute an (8f) 2,05 g  $[\alpha]_D^{20} = +13,6^\circ$  ( $c = 4$ , Äther). Die Destillation ergibt 1,67 g (8f) (Gesamtausbeute aus (6) 51,4%),  $K_p = 65\text{--}68^\circ\text{C}/7$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4232$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +13,4^\circ$  ( $c = 5$ , Äther) [entspricht  $+22,4^\circ$ , berechnet auf optisch reines (6)].

Eingegangen am 30. April 1968 [Z 781a]

[\*] Dr. D. Seebach und D. Steinmüller  
Institut für Organische Chemie der Universität (TH)  
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

- [1] a) C. Djerassi u. L. E. Geller, J. Amer. chem. Soc. 81, 2789 (1959); b) F. Nerdel u. E. Henkel, Chem. Ber. 86, 1002 (1953); c) K. B. Wiberg u. B. I. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 77, 1159 (1955); d) P. D. Bartlett u. C. H. Stauffer, ibid. 57, 2580 (1935).  
 [2] a) E. J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134, 1135 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1075, 1077 (1965); D. Seebach, B. W. Erickson u. G. Singh, J. org. Chemistry 31, 4303 (1966); A. G. Brook et al., J. Amer. chem. Soc. 89, 431 (1967); E. J. Corey, D. Seebach u. R. Freedman, ibid. 434; b) E. J. Corey u. D. Seebach, unveröffentlichte Versuche.  
 [3] D. Seebach, D. Steinmüller u. F. Demuth, Angew. Chem. 80, 618 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 8 (1968).

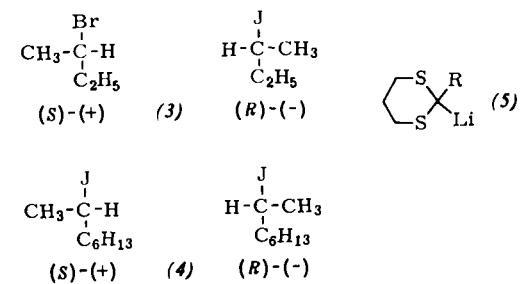
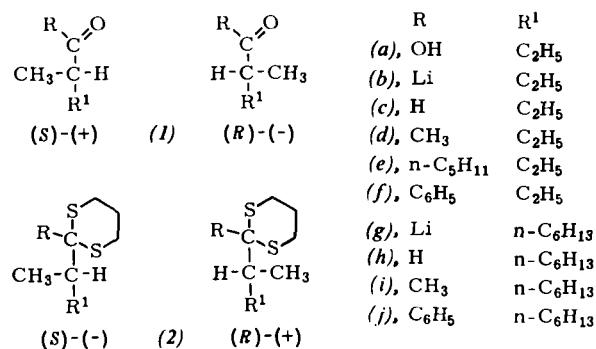
[4] M. L. Wolfrom, M. Konigsberg u. D. I. Weisblat, J. Amer. chem. Soc. 61, 574 (1939).

[5] a) L. Lardicci u. R. Rossi, Atti Soc. Toscana Sci. natur., Ser. A 68, 23 (1962); Chem. Abstr. 58, 6684 (1963); b) Triglykol/ $\text{H}_2\text{O}$  (7:1),  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $75^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ -Strom, Kühlalalle, 80% Ausb.

#### Synthese von (R)- und (S)-konfigurierten Aldehyden und Ketonen aus chiralen sek.-Alkyhalogeniden

Von D. Seebach, D. Steinmüller und F. Demuth<sup>[\*]</sup>

Die für mechanistische Studien und als reaktionsfähige Ausgangsstoffe zur Synthese anderer optisch aktiver Verbindungen wertvollen Ketone und Aldehyde (1) sind nicht einfach herzustellen<sup>[1]</sup>. Wir beschreiben hier eine neue Methode, nach der man von den durch Racematspaltung leicht und in großer Vielfalt zugänglichen<sup>[2]</sup> sek.-Carbinolen über Halogenide<sup>[3]</sup> wie (3)<sup>[4]</sup> oder (4)<sup>[5]</sup> zu den Verbindungen (1) gelangen kann: Die Alkylierung von 2-Lithiumdithianen (5) mit optisch aktiven Bromiden und Jodiden führt unter Inversion der Konfiguration am asymmetrischen C-Atom zu Dithianen (2), deren Hydrolyse die Carbonylverbindungen (1) liefert. Beide Antipoden (R)-(-)-(1) und (S)-(+)-(1) können so dargestellt werden. Die konfigurative Zuordnung der Produkte (1) und damit auch der intermediären Dithiane ist



durch Vergleich mit Verbindungen bekannter absoluter Konfiguration<sup>[1, 6]</sup> [für (1c)-(1f) und (2c)-(2f)] und durch die Tatsache gesichert, daß sich der Drehsinn nicht ändert, wenn man in Substanzen dieses Typs  $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$  durch  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$  ersetzt<sup>[7]</sup> [für (1h)-(1j) und (2h)-(2j)].

Der Inversionsgrad (Anteil der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion unter Waldenscher Umkehrung) bei der Alkylierung von Li-Dithianen mit (S)-Brombutan (3)<sup>[4a]</sup> ist größer als 85%, was aus dem Vergleich der Drehwerte der entstehenden (R)-Dithiane (2c) bis (2e) mit den aus dem (S)-Aldehyd (1c)<sup>[8]</sup> hergestellten (S)-Dithianen<sup>[11]</sup> hervorgeht [da der Drehwert der optisch reinen Jodide (3)<sup>[4b]</sup> und (4)<sup>[5]</sup> nicht bekannt ist, kann für ihre Re-

