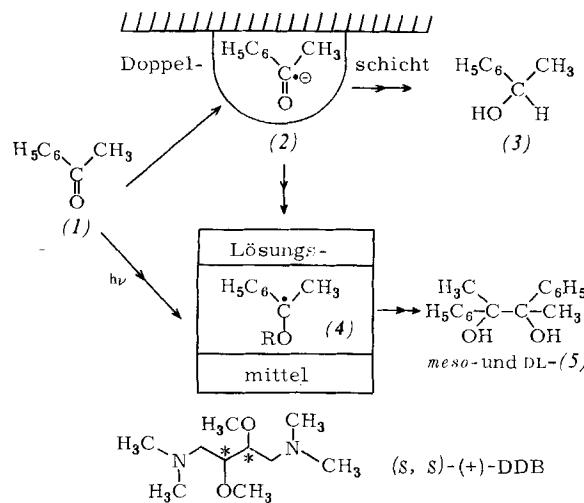


Zum Mechanismus der elektrochemischen Pinakolisierung. Die erste asymmetrische Elektrosynthese in chiralem Medium^[**]

Von Dieter Seebach und Hok An Oei^[*]

Bei der elektrochemischen Reduktion von Ketonen wie Acetophenon (1) können sich der Alkohol (3) und Pinakole (5) bilden^[1]. Man nimmt an, daß der Alkohol durch Übertragung



ung von zwei Elektronen und zwei Protonen in der Doppelschicht der Kathode gebildet wird, während die Pinakole in

der Lösung aus denjenigen Ketylen (2) entstehen, die von der Elektrode in Form der Radikale (4) entkommen (R ist je nach pH der Lösung H oder das Kation des Elektrolyten). Dieser Mechanismus wird unter anderem dadurch gestützt, daß a) das Verhältnis von meso- und DL-Form im isolierten Gemisch der Pinakole (5) elektrodenmaterial-unabhängig ist^[2] und b) bei Verwendung von chiralem Leitsalz das in der leitsalz-angereicherten, „chiralen“ Doppelschicht entstehende (3) optisch aktiv anfällt (optische Ausbeute bis 8 %), während inaktives (5) isoliert wird^[3].

Wir hatten vor einiger Zeit gefunden, daß photochemisch aus Acetophenon (1) erzeugte Hydroxyradikale (4), R=H, im chiralen Aminoäther DDB als Lösungsmittel zu Pinakol (5) dimerisieren, das bis zu 23 % optische Aktivität in der DL-Fraktion zeigt^[4] (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Die obige Theorie der elektrochemischen Pinakolbildung kann damit folgendem strengem Test unterworfen werden: Unter gleichen Bedingungen durchgeführte Elektrolyse und Photolyse müssen die Pinakole mit gleichem meso/DL-Verhältnis, in gleicher optischer Ausbeute in der DL-Fraktion und unter Anreicherung des gleichen Enantiomeren liefern.

Wir prüften zunächst im Photolyseversuch^[5], ob bei Zusatz von protonischem Lösungsmittel (Tabelle 1, Nr. 3), von Leitsalz (Nr. 4 und 5) und von Alkali (Nr. 6 und 7), das sich ja während der Elektrolyse im Kathodenraum bildet, überhaupt noch optisch aktives Pinakol (5) entsteht. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist das der Fall.

Die Elektrolyse^[6] ergab innerhalb der Grenzen der Reproduzierbarkeit das geforderte gleiche Pinakolgemisch^[7]. Variation der Stromdichte um den Faktor 15 ändert an diesem

Tabelle 1. Bildung von 2,3-Diphenyl-2,3-butandiol (Acetophenonpinakol) (5) durch Photolyse und durch Elektrolyse von 2 g Acetophenon (1) in (S,S)-(+)-DDB-haltigem Medium [4]. Im Überschuß entsteht jeweils (R,R)-(+)-(5). Parallelversuche sind doppelt angegeben.

Nr.	Lösungsmittel und Salze [g]	T [°C]	(5), Ausb. chem. [a] opt. [b]	meso DL
<i>Photolyse</i>				
1	DDB (25)	25	52	8.3
2	DDB/Pentan (40/200)	27	57	8.1
3	DDB/CH ₃ OH (25/10)	-72	41	23.5
4	DDB/CH ₃ OH/LiBr (25/10/5)	29	44	2.9
5	DDB/CH ₃ OH/LiBr (10/25/5)	27	42	3.0
6	DDB/CH ₃ OH/LiBr/LiOCH ₃ (25/10/4.3/0.26)	29	52	0.50
7	DDB/CH ₃ OH/LiBr/LiOCH ₃ (10/25/4.3/0.26)	27	27	0.55
			34	0.2
			24	0.58
			31	0.38
			29	0.33
			29	0.25
<i>Elektrolyse</i>				
8	DDB/CH ₃ OH/LiBr (60 mA) (25/10/5)	31	91	4.8
9	DDB/CH ₃ OH/LiBr (20 mA) (25/10/5)	33	88	4.8
10	DDB/CH ₃ OH/LiBr (4 mA) (25/10/5)	29	84	6.3
11	DDB/CH ₃ OH/LiBr (20 mA) (10/25/5)	26	93	3.5
		24	97	5.6
		25	95	5.8
			90	0.33
			95	0.37
			90	0.26

[a] meso- + DL-Form.

[b] Bezogen auf die DL-Fraktion.

[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. H.-A. Oei
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. D. H. Evans (University of Wisconsin, Madison, USA) und Herrn Dr. F. Beck (BASF, Ludwigshafen) für ihre Hilfe beim Bau von Elektrolyseapparaturen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Se 158/5), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Benkeser unterstützt.

Ergebnis nichts (Tabelle 1, Nr. 8–10), während ein geringerer DDB-Gehalt bei Photolyse wie Elektrolyse eine gleichgroße Abnahme der optischen Ausbeute zur Folge hat (vgl. Nr. 6/7 mit Nr. 9/11). Ein Kontrollversuch, bei dem Aceton in Gegenwart von inaktivem Acetophenonpinakol (5) elektrochemisch reduziert wurde, lieferte inaktives (5) mit unverändertem meso/DL-Verhältnis zurück.

Die beschriebenen Experimente sind nicht nur ein weiterer, starker Hinweis für die Entstehung der Pinakole bei der elektrochemischen Arylalkylketonreduktion *im Inneren der Lösung*, sondern unseres Wissens auch die erste asymmetrische Elektrodimerisierung in chiralem Medium mit achiralem Leitsalz^[8].

Eingegangen am 20. Mai 1975 [Z 248]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 98-86-2 / *meso*-(5): 4217-65-6 / *dl*-(5): 22985-90-6 / (R,R)-(+)-(5): 33603-65-5 / (S,S)-(+)-DDB: 26549-21-3.

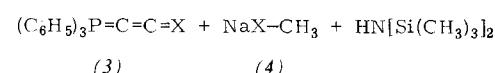
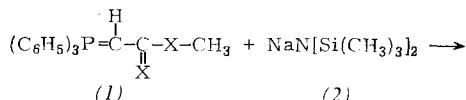
- [1] Siehe F. Beck: Elektroorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1974, und dort zit. Lit.
- [2] J. H. Stocker u. J. R. H. Jennevein, J. Org. Chem. 33, 294, 2145 (1968).
- [3] L. Horner u. D. Degner, Tetrahedron Lett. 1968, 5889; L. Horner, Chem. Ing. Tech. 44, 209 (1972); vgl. auch R. N. Gourley, J. Grimshaw u. P. G. Millar, J. Chem. Soc. C 1970, 2318.
- [4] D. Seebach u. H. Daum, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2795 (1971); D. Seebach, H. Dörr, B. Bastani u. V. Ehrlig, Angew. Chem. 81, 1002 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 982 (1969); H.-A. Oei, unveröffentlichte Versuche, Giessen, 1973-1975.
- [5] Bedingungen: Pyrex-Ampullen mit den Acetophenonlösungen werden zusammen mit wassergekühlter Hanovia-679/A/36-Hg-Mitteldrucklampe in ein Kühlbad getaucht; DC-Kontrolle der Umsetzung; Aufarbeitung durch Zugabe von Diäthyläther, Waschen mit verd. HCl, NaHCO₃ und H₂O; anschließend Chromatographie (Silicagel, Benzol/10% Essigsäureäthylester) ohne Trennung von *meso*- und *dl*-(5); Bestimmung des *meso*/*dl*-Verhältnisses durch NMR-Spektroskopie [J. H. Stocker, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2878 (1966)].
- [6] Bedingungen: magnetisch gerührte 15ml-Hg-Kathode mit 10 cm² effektiver Oberfläche, 40 ml Gesamtlösungsvolumen im Kathodenraum, 0.5 cm²-Platinblech als Anode, 5 ml Anodenlösung, Diaphragma aus G-3-Fritte von 1 cm Durchmesser, Philips Steuergerät PE 1527, konst. Stromdichte von 4-60 mA, 6-80 Volt Spannung, N₂-Atmosphäre.
- [7] Der Alkohol (3) wird lt. NMR-Analyse der Rohprodukte in den hier beschriebenen Photo- und Elektrolysen zu weniger als 5% gebildet.
- [8] Elektroreduktion von Phenylglyoxylsäure in Gegenwart von Alkaloiden, siehe M. Jubault, E. Raoult u. D. Peltier, Electrochim. Acta 19, 865 (1974).

Einfache Synthese des Ketenyliden-triphenylphosphorans und seines Thioanalogen

Von Hans Jürgen Bestmann und Dieter Sandmeier^[*]

Wir berichteten kürzlich über eine neue Synthesemöglichkeit von Imino- sowie Thioketenyliden-triphenylphosphoranen (3), X=N-R bzw. X=S aus Methyliden-triphenylphosphoran und Isocyanid-dichlorid bzw. Thiophosgen im Verhältnis 3:1^[1]. Die analoge Reaktion mit Phosgen, die zum Ketenyliden-triphenylphosphoran (3), X=O, führen sollte, ließ sich nur mit geringer Ausbeute verwirklichen.

Eine besonders einfache Synthese für (3), X=O, fanden wir nun in der Umsetzung des Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphorans (1), X=O, mit dem Natriumsalz des Hexamethyldisilazans (2).



Das bei der Reaktion von (1), X=O, mit (2) z. B. in Benzol entstehende Natriummethanolat (4), X=O, fällt aus. Nach seiner Abtrennung durch Filtrieren oder Zentrifugieren

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann [+] und Dipl.-Chem. D. Sandmeier
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[+] Korrespondenzautor.

gewinnt man (3), X=O, durch Einengen der Lösung und Ausfällen mit Äther oder Petroläther (Ausbeute 80%; Fp=171-172°C^[2]; ³¹P-NMR: δ= -5.37 ppm^[3]; IR: 2080 cm⁻¹ (C=C=O)).

In analoger Reaktion erhält man aus Methylthio(thiocarbonyl)methylen-triphenylphosphoran (1), X=S^[4], und (2) neben Natriummethanolat (4), X=S, das Thioketenyliden-triphenylphosphoran (3), X=S, (Ausbeute 76%; Fp=220 bis 222°C^[5]; ³¹P-NMR: δ= +8.11 ppm^[3]; IR: 1950, 2110 cm⁻¹ (C=C=S)).

Eingegangen am 24. März 1975 [Z 210]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1), (X=O): 2605-67-6 / (1), (X=S): 54985-87-4 / (2): 1070-89-9
(3), (X=O): 15596-07-3 / (3), (X=S): 17507-47-0.

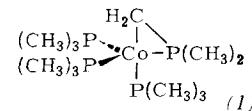
- [1] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 473 (1974).
- [2] C. N. Matthews u. G. H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; Fp=172 bis 173.5°C.
- [3] 100-MHz-Puls-Fourier-Transform-Spektrum. H₃PO₄ als externer Standard. In unserer Publikation Angew. Chem. 87, 34 (1975), Angew. Chem. internat. Edit. 14, 53 (1975), dort Fußnote [4], muß es gleichfalls heißen H₃PO₄ als externer Standard.
- [4] H. J. Bestmann, R. Engler u. H. Hartung, Angew. Chem. 78, 1100 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1040 (1966).
- [5] Fp=224-226°C [2].

Das Dimethylphosphinomethanid-Ion, (CH₃)₂PCH₂[⊖], ein neuer Ligand für Übergangsmetalle

Von H. H. Karsch, H.-F. Klein und Hubert Schmidbaur^[*]

Phosphor-ylide des Typs (CH₃)₃PCH₂ und (CH₃)₂P(CH₂)² bilden als neue Ligandsysteme ungewöhnlich stabile Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen^[1]. Es stellt sich jetzt heraus, daß aus Metallohalogeniden und Phosphor-ylid auch Komplexe mit dem Dimethylphosphinomethanid-Liganden (CH₃)₂PCH₂[⊖] erhalten werden können.

So entsteht aus [(CH₃)₃P]₃CoCl^[2,3] und (CH₃)₃PCH₂[⊖] außer einigen Nebenprodukten^[5] die dunkelrote Verbindung (1). Sie ist extrem luftröpflich, im Vakuum bei 80°C/0.1



Torr sublimierbar und in unpolaren Solventien wie Benzol und Pentan gut löslich (Zers.-Temp. ca. 85°C). Aus dem bis hinab zu -80°C unverändert bleibenden ¹H-NMR-Spektrum (selektive Entkopplung) ist ebenso wie aus dem ³¹P-NMR-Spektrum auf eine fluktuierende Struktur zu schließen, bei der eine Festlegung der drei Phosphan-Liganden auf bestimmte Positionen – anders als bei CH₃Co[P(CH₃)₃]₄^[3] – nicht möglich ist^[6].

Auf der Suche nach weiteren Beispielen für diesen Strukturtyp fanden wir, daß Trimethylphosphan selbst in Gegenwart koordinativ ungesättigter, aber elektronenreicher Metallatome eine oxidative Addition unter C—H-Spaltung erfährt. So gelingt es z. B. beim Eisen aus sterischen Gründen nicht, einen dem [(CH₃O)₃P]₅Fe^[7] analogen Komplex [(CH₃)₃P]₅Fe zu erhalten; die Reduktionsmethode führt nur zu einem Produkt der Bruttoformel [(CH₃)₃P]₄Fe, dem die Struktur (2) zu kommt (Ausbeute 95 %):

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. H. H. Karsch und Univ.-Doz. Dr. H.-F. Klein
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21