

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)-(+)-(5): 26549-21-3.

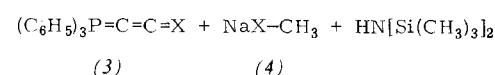
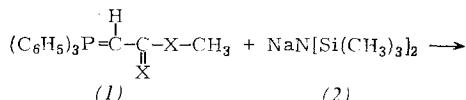
- [1] Siehe F. Beck: Elektroorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1974, und dort zit. Lit.
- [2] J. H. Stocker u. J. R. H. Jennevein, J. Org. Chem. 33, 294, 2145 (1968).
- [3] L. Horner u. D. Degner, Tetrahedron Lett. 1968, 5889; L. Horner, Chem. Ing. Tech. 44, 209 (1972); vgl. auch R. N. Gourley, 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 Ketenyldien-triphenylphosphorans und seines Thioanalogen

Von Hans Jürgen Bestmann und Dieter Sandmeier^[*]

Wir berichteten kürzlich über eine neue Synthesemöglichkeit von Imino- sowie Thioketenyldien-triphenylphosphoranten (3), X=N-R bzw. X=S aus Methyliden-triphenylphosphorant und Isocyanid-dichlorid bzw. Thiophosgen im Verhältnis 3:1^[1]. Die analoge Reaktion mit Phosgen, die zum Ketenyldien-triphenylphosphorant (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 Thioketenyldien-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.

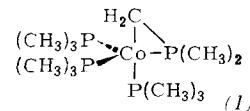
- [1] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 473 (1974).
- [2] C. N. Matthews u. G. H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; Fp=172 bis 173.5°C.
- [3] 100-MHz-Puls-Fourier-Transform-Spektrum. H₃PO₄ als externer Standard. In unserer Publikation Angew. 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 Metallhalogeniden 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 luftrömpflich, 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