

chen Punkt sehr ähnlich: Beide Li^+ sind an die beiden Sulfon-O-Atome und ein „anionisches“ C (α -C) gebunden.

Die Strukturmerkmale des α -Sulfonyl-Anionteiles von $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]$ werden durch die Dianion-Bildung zwar nicht wesentlich, aber doch merkbar beeinflußt: Die C7-S-Bindung ist von 174.7(5) pm im Sulfon **1a**^[12] auf 163.7(5) pm verkürzt, und die S-O-Bindungen sind von 144.3(3) pm auf 149.4(3) pm verlängert; damit sind die S-O-Bindungen hier ca. 3 pm länger als in den bekannten α -Sulfonyl-, „Carbanionen“^[3]. Dies könnte daran liegen, daß im Dianion $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]$ jedes O an zwei, in den Monoanionen^[3] jedoch nur an ein Li^+ koordiniert ist. Den Diederwinkel O1-S-C7-Si1 ($-50.8(4)^\circ$) und O2-S-C7-Si2 ($13.3(4)^\circ$) kann man entnehmen, daß das freie Elektronenpaar an C7 eine *gauche*-Konformation zu den Sulfon-O-Atomen einnimmt, die ca. 18.5° aus der Ideallage herausgedreht ist; das Gleiche findet man bei Monoanionen^[3a]. C7 ist annähernd planar koordiniert: Die Summe der Torsionswinkel C1-S-C7-Si1 und C1-S-C7-Si2 beträgt 169.7° . Im übrigen ist auch der Achtring (z. B. S-O1-Li1-O2'-S'-O1'-Li1'-O2) noch vorhanden, der die ebenfalls als Dimere vorliegenden α -Sulfonyl-, „Carbanionen“ charakterisiert^[3].

Die Röntgenstrukturanalyse von $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]$ bestätigt also die bei α -Sulfonyl-, „Carbanionen“ gefundenen Strukturmerkmale dieser Verbindungsklasse; zudem läßt sich die Fünfring-Komplexierung von Li^+ durch die O-Atome einer RSO_2 -Gruppe in einem aromatischen *ortho*-Anion erkennen, die für dessen leichte Bildung mitverantwortlich ist.

Eingegangen am 17. August 1987 [Z 2401]

- [1] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308.
- [2] Die Bedeutung dieser selektiven Umsetzungen wird durch eine Reihe neuerer Zusammenfassungen belegt: a) P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* 78 (1978) 275; b) H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* 26 (1979) 1; c) P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 306; d) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 356; e) G. W. Klumpp, J. R. Neith, *Chem. Soc. 105* (1986) 1.
- [3] Von einigen α -Sulfonyl-, „Carbanionen“ liegen seit kurzem Röntgenstrukturdaten vor: a) $[(\text{PhCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmada})_2]$: G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 573; b) $[(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmada})_2]$: H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *ibid.* 97 (1985) 865 bzw. 24 (1985) 859; c) $[(\text{CH}_2=\text{CHCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{diglyme})_2]$: H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *ibid.* 98 (1986) 916 bzw. 25 (1986) 939; d) die Struktur von $[(\text{Me}_3\text{SiCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmada})_2]$ entspricht in wesentlichen Punkten den Strukturen der unter a-c erwähnten Verbindungen: G. Boche, W. Hollstein, M. Marsch, K. Harms, unveröffentlicht.
- [4] Der stark dirigierende Effekt der RSO_2 -Gruppe ($\text{R} = \text{Aryl, } \text{tert-Butyl, } \text{NR}_2, \text{NLR}'$) ist bekannt: a) W. E. Truce, M. F. Amos, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3013; b) H. Gilman, S. H. Eidt, *ibid.* 78 (1956) 2633; c) H. Watanabe, C. R. Hauser, J. Org. Chem. 33 (1968) 4278; d) H. Watanabe, R. A. Schwarz, C. R. Hauser, J. Lewis, D. W. Slocum, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 1543; e) F. M. Stoyanovich, R. G. Karpenko, Y. L. Gol'dsarb, *Tetrahedron* 27 (1971) 433; f) J. G. Lombardino, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 1843; g) D. Hellwinkel, M. Supp, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3749; h) D. W. Slocum, D. I. Sugarman, *Adv. Chem. Ser.* 130 (1974) 222; i) S. J. Shafer, W. D. Closson, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 889; j) D. W. Slocum, C. A. Jennings, *ibid.* 41 (1976) 3653; k) γ -Deprotonierung von α,β -ungesättigten Sulfonen: E. Block, V. Eswarakrishnan, K. Gebreyes, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5469.
- [5] *ortho*-Li-Verbindungen, die durch RO- oder R_2N -Gruppen intramolekular komplexiert werden, wurden röntgenographisch untersucht: a) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5490; b) I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Reglinski, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 183; c) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, K. Goubitz, C. Arlen, M. Pfeffer, *ibid.* 246 (1983) C75; d) H. Dietrich, D. Rewicki, *ibid.* 205 (1981) 281; e) siehe auch: W. Neugebauer, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *ibid.* 228 (1982) 107.
- [6] a) Bei der Umsetzung von Allylphenylsulfon mit zwei Moläquiv. $n\text{BuLi}$ in THF bei tiefen Temperaturen reagiert das zuerst gebildete α -Sulfonyl-, „Carbanion“ zum 3 entsprechenden 1,*o*-Dianion weiter. Bei 50°C findet Umprotonierung zum 1,1-Dianion^[7] statt; siehe J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 608; b) die Zweeilithiiierung von (Trimethylsilyl)methylphenylsulfon erfolgt ausschließlich zum 1,1-Dianion; siehe J. Vollhardt, H.-J.

Gais, K. L. Lukas, *ibid.* 97 (1985) 695 bzw. 24 (1985) 696; c) die unter [3a-d] erwähnten α -Sulfonyl-, „Carbanionen“ entstehen aus dem Sulfon und einem Moläquiv. $n\text{BuLi}$; über ein anderes Reaktionsprodukt wurde nicht berichtet. 2,0-Dilithioverbindungen sind länger bekannt: J. E. Mulvaney, S. Groen, L. J. Carr, Z. G. Garlung, S. O. Garlung, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 388; H. M. Walborsky, P. Ronman, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 731.

- [7] 1,1-Dilithiosulfone sind teilweise lange bekannt: a) E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4237; b) J. B. Evans, G. Marr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2502; c) K. Kondo, D. Tunemoto, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1397; d) A. Roggero, T. Salvatori, A. Proni, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 177 (1979) 313; e) S. P. J. M. van Nispen, C. Mensink, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3723; f) M. C. Mussatto, D. Savoia, C. Trombini, A. Umani Ronchi, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4002; g) J. J. Eisch, S. K. Dua, M. Behrooz, *ibid.* 50 (1985) 3674.
- [8] Arbeitsvorschrift für $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]$: 90 mg (0.30 mmol) **1a** wurden in 1 mL Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.33 mmol $n\text{BuLi}$ in Hexan versetzt. Nach 10 min wurde die Lösung im Ölumpenvakuum auf etwa 0.5 mL eingeeignet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ließen sich nach 1 h aus der Lösung abfüllen. Ausbeute: 44 mg (0.05 mmol), 30%.
- [9] Die ausschließliche Bildung von **2a** aus **1b** zeigt zudem, daß die Deprotonierung von **1** nicht zuerst zu einem *ortho*-Anion führt, das im zweiten Schritt zum α -Anion **2** umprotoniert wird. Sonst müßten **2b** und nach Protonierung **1c** entstanden sein; Deuterium-Bestimmungen erfolgten massenspektrometrisch. Ein entsprechendes Experiment wurde erstmals von Gais et al. durchgeführt, siehe [6b]. Eine verwandte Frage wurde jüngst von anderen untersucht: A. I. Meyers, K. B. Kunnen, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4405. Zum Mechanismus der Zweeilithierung bei anderen Verbindungen: W. Bauer, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 970; W. Bauer, G. Müller, R. Pi, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1103.
- [10] 1-Magnesio-2-pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin ist durch eine strukturell verwandte Fünfringbildung durch intramolekulare Komplexbildung des Carbonyl-O-Atomes mit dem C-gebundenen Mg charakterisiert: D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 1.
- [11] D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1397.
- [12] Struktur von **1a**: W. Hollstein, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, unveröffentlicht.

Polystannane $\text{Ph}_3\text{Sn}-(t\text{Bu}_2\text{Sn})_n-\text{SnPh}_3$ ($n=1-4$) – auf dem Weg zu molekularen Metallen?**

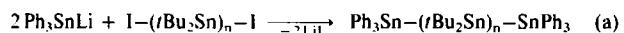
Von Stefan Adams und Martin Dräger*

Von elementarem Zinn gibt es zwei Modifikationen mit grundverschiedenen Bindungsverhältnissen, das halbmétallische α - und das metallische β -Zinn. Es bildet mit dieser Dimorphie in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems eine Stufe zwischen nicht- und halbmétallischen Elementen (C, Si, Ge) einerseits sowie dem metallischen Blei andererseits. In der Anorganischen Chemie des Zinns lassen Zintl-Phasen und Cluster-Anionen mit homonucleären Sn-Sn-Verknüpfungen einen stetigen Übergang zwischen metallischer und kovalenter Bindung erkennen^[1]. Bisher bekannte Strukturuntersuchungen an Organopolystannanen^[2a] ergaben eine Verwandtschaft dieser Verbindungen mit Alkanen; auch über die Struktur eines Distannens wurde berichtet^[2b]. Weitere, über das bisher untersuchte Maß hinausgehende Verkettung von Sn-Zentren im Zusammenwirken mit geeigneter Substitution sollte eine Brücke zwischen der Organischen und Anorganischen Chemie des Zinns schlagen.

Mit dieser Zielsetzung setzten wir die 1,n-Diiodverbindungen **2**^[3] mit Ph_3SnLi **1** um [Reaktion (a)]. Diese Ket-

* Prof. Dr. M. Dräger, Dr. S. Adams
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

** Über Polystannane, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 4. Mitteilung: [5b].



1

2, n=2-4

3

a, n=1; b, n=2; c, n=3; d, n=4

tenverlängerungsreaktion ist komplizierter, als es die Stöchiometrie auf den ersten Blick erwarten läßt. Variation von Molverhältnis und Konzentration der Edukte sowie des Lösungsmittels (Tabelle 1^[4]) ermöglichte die Isolierung des Tri- (**3a**), Tetra- (**3b**), Penta- (**3c**) und Hexastannans (**3d**). Die Lösungen der Iodkomponenten reagieren wie Gleichgewichtsgemische verschiedener 1,n-Diodopolystannane; nur bei einem Überschuß an unpolarem Toluol gegenüber zugesetztem THF wird **3d** in guter Ausbeute gebildet.

Tabelle 1. Reaktionsansätze und Ausbeuten für die Synthesen von **3a**–**3d**.

1/THF [mmol]/ [mL]	2 n/[mmol]([mL])	Solvans	Ausbeute [mmol]/[%] [a]			
			3a n=1 [b]	3b n=2 [b]	3c n=3	3d n=4
8.3/170	4/4.1	Toluol (120)	1.36/33	0.68/16	—	—
6.0/ 50	4/3.0	THF (20)	0.51/17	0.26/9	0.63/21	—
9.6/ 80	4/4.7	Toluol (200)	—	—	—	2.1/45
16.0/100	3/8.0	THF (100)	1.52/19	0.76/10	3.7/47	—
12.0/110	2/6.0	THF (30)	—	2.2/37 [c]	—	—

[a] Daneben 2 bis 3 mmol *t*Bu₂Sn(OH)Cl aus verbliebenen *t*Bu₂Sn-Einheiten; Ausbeuten bezogen auf 1. [b] Meist als Mischphase **3a**·0.5**3b**. [c] Ferner 2.0/33 Ph₃Sn₂.

Röntgenstrukturanalysen^[6] von **3a**–**3d** ergaben die in Abbildung 1 wiedergegebenen Molekülkonformationen, Bindungswinkel und Sn-Sn-Abstände. Sperrige, elektronenreiche Substituenten an Sn-Sn-Einheiten bewirken im allgemeinen eine Dehnung der Sn-Sn-Bindung^[2a]. Die hier untersuchte Reihe *t*Bu-substituierter Verbindungen bestätigt dies. Die zentrale Bindung in **3d** ist mit 296.6(3) pm (+15.6 pm (5.6%) gegenüber α -Zinn) die längste bislang gefundene Sn-Sn-Bindung in Organopolystannanen. Entsprechendes gilt für *t*Bu-substituierte Polysilane^[7a,b]. In allen Verbindungen **3a**–**3d** und auch in **I**–(*t*Bu₂Sn)₄–**I**^[3a] hat die Sn_n-Einheit all-*trans*-Konformation. Intermolekulare Wechselwirkungen bestehen im Kristall nicht.

Die Polystannane **3** sind relativ gut in CDCl₃ löslich; in den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren sind zwei (**3a**,**b**) oder drei (**3c**,**d**) Hauptsignale von einer Vielzahl gut aufgelöster Kopplungssatelliten umgeben. Eine Auftragung von ¹J(¹¹⁹Sn–¹¹⁹Sn) gegen *d*(Sn-Sn) (acht unabhängige Wertepaare) führt zu einer Korrelation, die entgegengesetztes Vorzeichen für Kopplungen über kurze (positiv) und über lange Bindungen (negativ) zeigt (Vorzeichenumkehr bei etwa 285 pm); auch früher von uns bestimmte Daten (13 Wertepaare^[3a,b]) und Literaturdaten (15 Wertepaare^[8]) fügen sich in diesen Zusammenhang ein (Abb. 2). Eine lineare Relation^[5a] zwischen ²J(¹¹⁹Sn–¹¹⁹Sn) und dem „nichtbindenden“ Abstand *d*(Sn···Sn) wird bestätigt; auch hier führt die Reihe **3a** bis **3d** zu einem Wechsel im Vorzeichen der Kopplungskonstante (bei etwa 500 pm; 513 pm und –92 Hz für die zentralen Bindungen in **3d**).

Die UV-Spektren (Abb. 3) zeigen starke Absorptionsmaxima mit deutlicher Rotverschiebung bei zunehmender Kettenlänge^[7c]. Es bestehen Parallelen zu konjugierten Polyenen, nur daß in Sn_n-Ketten das HOMO von σ -Sn-Sn-Bindungen bestimmt wird. Wachsende Kettenlänge verringert die HOMO-LUMO-Energiedifferenz. Wir sehen hierin den Beginn der Bildung eines metalltypischen Elektronenbandes und schlagen deshalb für die vorliegende

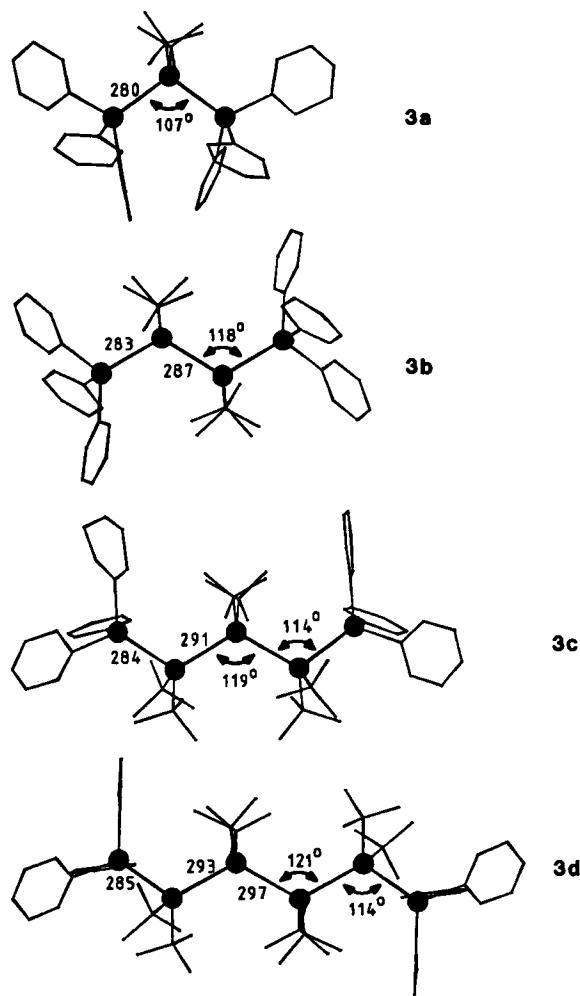


Abb. 1. Strukturen von **3a**–**3d** im Kristall mit mittleren Sn-Sn-Abständen [pm] und Sn-Sn-Sn-Winkeln [6].

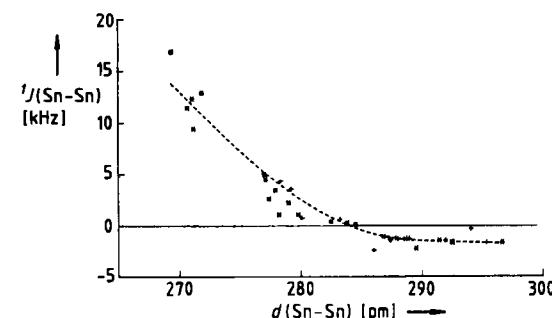


Abb. 2. Auftragung von Kopplungskonstanten ¹J(¹¹⁹Sn–¹¹⁹Sn) gegen Bindungslängen *d*(Sn-Sn); * eigene Wertepaare, + Literaturdaten [8].

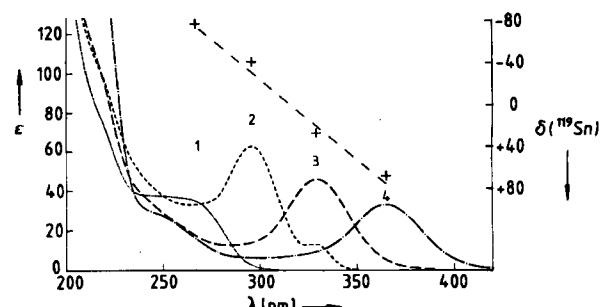


Abb. 3. UV-Spektren der Verbindungen **3a**–**3d** (Extinktionen ϵ für mol m⁻¹) und Auftragung der ¹¹⁹Sn-NMR-chemischen Verschiebungen der zentralen Sn-Atome gegen die jeweilige Anregungswellenlänge der Sn_n-Kette (+).

Verbindungsreihe den Begriff „molekulare Metalle“ vor. Ferner zeigt Abbildung 3 einen Zusammenhang zwischen Elektronenanregung und ^{119}Sn -NMR-chemischer Verschiebung der zentralen Sn-Atome: Zunehmend langwellige Absorption ist mit Tieffeldverschiebung der NMR-Signale verbunden.

Die beschriebenen und einige weitere empirische Korrelationen in der Verbindungsreihe **3a** bis **3d** weisen auf einen fließenden Übergang zwischen kovalent gebundenen Polystannanen und metallischem Zinn hin. Ein analoger Übergang zwischen molekularen Clustern und metallischen Mikropartikeln wird in letzter Zeit bei Nebengruppenelementen häufig diskutiert^[19].

Eingegangen am 15. Juli 1987 [Z 2359]

- [1] Überblick: H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [2] a) Cambridge Crystallographic Data Base, update Januar 1987 (acht Distannane, zwanzig Cyclostannane, sieben Verbindungen mit Cluster-Anionen); b) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2387.
- [3] a) S. Adams, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 295; b) H. Puff, C. Bach, W. Schuh, R. Zimmer, *ibid.* 312 (1986) 313.
- [4] Arbeitsvorschlag: Die Iodkomponenten **2** [3] werden gelöst und auf -78°C gekühlt. Dabei tritt teilweise Fällung auf. Eine frisch bereitete und filtrierte Ph_3SnLi -Lösung [5a] wird so langsam zugetropft, daß die grüne Farbe vor der nächsten Zugabe verschwindet (ca. 1–2 h). Es wird mehrere Stunden nachgeführt und dabei die Kühlung entfernt. Isolierung: analog [5a]. Die Polystannane sind unter Normalditionen stabil, farblose (**3a**) bis gelbe (**3d**), kristalline Feststoffe; jeweils ein scharfes (**3a**) bis breites (**3d**), intensives Raman-Signal für die totalsymmetrische Valenzschwingung der Sn_n-Kette (**3a** 136, **3b** 113, **3c** 117, **3d** 114 cm^{-1}).
- [5] a) S. Adams, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) 11; b) S. Adams, M. Dräger, B. Mathiasch, *ibid.* 326 (1987) 173.
- [6] Kristallstrukturanalysen: a) Mischphase **3a** · 0.5 **3b**, P_{2_1}/c , $a = 1118.2(3)$, $b = 3368.0(4)$, $c = 1789.1(3)$ pm, $\beta = 91.61(2)^\circ$, $V = 6735 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, 8599 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 328 Variable, $R = 0.060$; b) **3c**, Daten bei -80°C , $Pbc\bar{a}$, $a = 2005.9(10)$, $b = 2587.3(7)$, $c = 2290.9(6)$ pm, $V = 11890 \times 10^6$ pm³, $Z = 8$, 5690 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 288 Variable, $R = 0.067$; c) **3d** · 3 Cyclohexan, Daten bei -59°C , $P\bar{1}$, $a = 1090.0(12)$, $b = 1091.5(4)$, $c = 1985.9(15)$ pm, $\alpha = 103.45(4)$, $\beta = 101.59(11)$, $\gamma = 92.95(8)^\circ$, $V = 2239 \times 10^6$ pm³, $Z = 1$, 7444 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, 195 Variable (ein Cyclohexanmolekül fehlgeordnet), $R = 0.065$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52672, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* 98 (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 79; b) M. Weidenbruch, B. Blintjer, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* 98 (1986) 1090 bzw. 25 (1986) 1129; c) vgl. entsprechende, aber weniger ausgeprägte Rotverschiebungen in organosubstituierten Polysilan-Reihen: C. G. Pitt in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 203.
- [8] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 16 (1985) 73.
- [9] Vgl. z. B. a) G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1987) 249; b) B. K. Teo, K. Keating, Y.-K. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3494; B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 897.

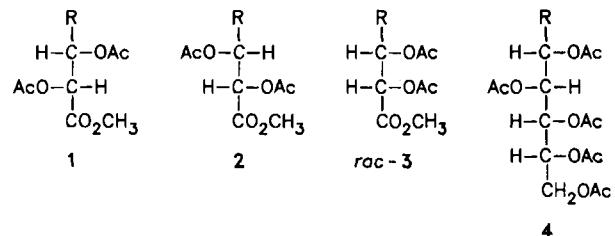
Festkörper-Tieftemperaturphotolyse von peracylierten Dodecanoylperoxiden der Weinsäure und D-Gluconsäure – eine diastereoselektive radikalische Kupplung

Von Rainer Lomölder und Hans J. Schäfer*
Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Kolbe-Elektrolyse ist attraktiv für CC-Verknüpfungen, weil sie aus wohlfeilen Carbonsäuren einfach und in guter Ausbeute vielfältige Verbindungen zugänglich

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. R. Lomölder
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

macht^[11]. Von Nachteil ist mangelnde Selektivität für unsymmetrische Produkte bei der Coelektrolyse zweier Carbonsäuren und der Verlust der optischen Aktivität bei Carbonsäuren mit dem Asymmetriezentrum am α -C-Atom. Wir konnten kürzlich zeigen, daß durch Festkörper-Photolyse unsymmetrischer Diacylperoxide unsymmetrische Kupplungsprodukte mit hoher Selektivität erhalten werden^[2]. Nun fanden wir, daß auch die Konfiguration am α -C-Atom weitgehend erhalten bleibt, wenn die optisch aktiven Diacylperoxide **1b**–**4b** bei tiefen Temperaturen im Kristall photolysiert werden^[3].



a, R = COCl bzw. CO₂H (**3**); b, R = CO-OO-COC₁₁H₂₃; c, R = C₁₁H₂₃

Die Peroxide **1b**, **2b** und **4b** wurden aus den entsprechenden Säurechloriden, Peroxydodecansäure und Pyridin in 83–95% Ausbeute dargestellt; **3b** wurde mit dem aus der *meso*-Weinsäure erhaltenen *rac*-Bis-*O*-acetylweinsäuremonoester^[4], Peroxydodecansäure und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 73% Ausbeute gewonnen. Die Photolyse von **1b**–**4b** lieferte die Acetate **1c**–**4c** (Tabelle 1).

Die bei -60°C hohen Diastereoselektivitäten gehen bei 5–10°C praktisch völlig verloren. Auch die bei tiefen Temperaturen brauchbaren chemischen Ausbeuten nehmen bei Temperaturerhöhung durch konkurrierende Disproportionierung (Undecan, 1-Undecen), symmetrische Kupplung (Docosan) und vermutlich ionischen Zerfall^[5] ab.

Diacylperoxide decarboxylieren photochemisch zu Radikalpaaren^[6]. Ursache der für radikalische Kupplungen ungewöhnlichen Diastereoselektivität dürfte die eingeschränkte Beweglichkeit der Radikale im Festkörper sein^[7]. Dies erklärt auch den Verlust der Selektivität bei höheren Temperaturen. Die Reaktion ist wegen der bei radikalischen Kupplungen in Lösung meist völligen Racemisierung mechanistisch bemerkenswert^[8], darüber hinaus gestattet sie, in einfacher Weise Carbonsäuren des chiralen Pools decarboxylierend unter Erhalt der optischen Aktivität zu alkylieren.

Tabelle 1. Diastereoselektive Synthese von **1c**–**4c** durch Photolyse der Diacylperoxide **1b**–**4b**.

Nr.	Diacylperoxid	T [°C] (t [h]) [a]	Undecyl-Derivat	Ausb. [%]	Diastereo- selektivität [b] [% de]
1	1b	-60 (4.5–7)	1c [c]	44–64	89–95.6
2	1b	-20 (3.5)	1c	25	35.7
3	2b	-60 (5.5)	2c	48	95.6
4	2b	5 (2)	2c	17	3.4
5	3b	-60 (7.5)	3c [d]	57	92.3
6	4b	-60 (5–7.5)	4c	34–41	81.6–87
7	4b	10 (2)	4c	22	6.6

[a] 2.6–8.9 mmol des festen Peroxids wurden als Suspension in Petrolether (34–40°C) in einer Umlaufapparatur mit einer Hg-Mitteldruck-Lampe bestrahlt. [b] Bestimmung der Diastereoselektivität: **1c**–**3c**: Gaschromatographisch (FFAP, 50m, 200°C); **4c**: gravimetrisch nach Säulenchromatographie. [c] **1c** wurde nach Verseifung in den 2,3-Di-*O*-isopropylidenmethylester überführt, dessen $J_{2,3} < 1.6$ Hz nach der Karplus-Regel die *threo*-Konfiguration nahelegt, d. h. die Konfiguration an C3 bleibt erhalten. [d] **3c** wurde ebenso in den 2,3-Di-*O*-isopropylidenmethylester überführt, dessen $J_{2,3} = 6.7$ Hz die *erythro*-Konfiguration nahelegt; d. h. die Konfiguration an C3 bleibt vermutlich auch hier erhalten.