

chen Punkt sehr ähnlich: Beide  $\text{Li}^{\oplus}$  sind an die beiden Sulfon-O-Atome und ein „anionisches“ C ( $\alpha$ -C) gebunden.

Die Strukturmerkmale des  $\alpha$ -Sulfonyl-Anionenteiles von  $[\text{3} \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$  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**<sup>[12]</sup> 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  $\alpha$ -Sulfonyl-,Carbanionen<sup>[3]</sup>. Dies könnte daran liegen, daß im Dianion  $[\text{3} \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$  jedes O an zwei, in den Monoanionen<sup>[3]</sup> jedoch nur an ein  $\text{Li}^{\oplus}$  koordiniert ist. Den Diederwinkeln 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.  $18.5^{\circ}$  aus der Ideallage herausgedreht ist; das Gleiche findet man bei Monoanionen<sup>[3a]</sup>. C7 ist annähernd planar koordiniert: Die Summe der Torsionswinkel C1-S-C7-Si1 und C1-S-C7-Si2 beträgt  $169.7^{\circ}$ . Im übrigen ist auch der Achtring (z. B. S-O1-Li1-O2'-S'-O1'-Li1'-O2) noch vorhanden, der die ebenfalls als Dimere vorliegenden  $\alpha$ -Sulfonyl-,Carbanionen“ charakterisiert<sup>[3]</sup>.

Die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{3} \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$  bestätigt also die bei  $\alpha$ -Sulfonyl-,Carbanionen“ gefundenen Strukturmerkmale dieser Verbindungsklasse; zudem läßt sich die Fünfring-Komplexierung von  $\text{Li}^{\oplus}$  durch die O-Atome einer  $\text{RSO}_2$ -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. Neth. Chem. Soc.* 105 (1986) 1.
- [3] Von einigen  $\alpha$ -Sulfonyl-,Carbanionen“ liegen seit kurzem Röntgenstrukturdaten vor: a)  $[(\text{PhCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmeda})]_2$ : G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 573; b)  $[(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmeda})]_2$ : 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  $[(\text{Me}_2\text{SiCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmeda})]$  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  $\text{RSO}_2$ -Gruppe ( $\text{R} = \text{Aryl}$ , *tert*-Butyl,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{NLiR}$ ) 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'dfarb, *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)  $\gamma$ -Deprotonierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfonen: E. Block, V. Eswarakrishnan, K. Gebreyes, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5469.
- [5] *ortho*-Li-Verbindungen, die durch RO- oder  $\text{R}_2\text{N}$ -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 Moläquival. *n*-BuLi in THF bei tiefen Temperaturen reagiert das zuerst gebildete  $\alpha$ -Sulfonyl-,Carbanion“ zum 3 entsprechenden 1,  $\alpha$ -Dianion weiter. Bei  $50^{\circ}\text{C}$  findet Umprotonierung zum 1,1-Dianion<sup>[7]</sup> 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 Zweilithiierung 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  $\alpha$ -Sulfonyl-,Carbanionen“ entstehen aus dem Sulfon und einem Moläquival. *n*-BuLi; über ein anderes Reaktionsprodukt wurde nicht berichtet. 2,  $\alpha$ -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  $[\text{3} \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$ : 90 mg (0.30 mmol) **1a** wurden in 1 mL Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.33 mmol *n*-BuLi in Hexan versetzt. Nach 10 min wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum auf etwa 0.5 mL eingeeengt. 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  $\alpha$ -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 Zweilithiierung 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 Komplexierung des Carbonyl-O-Atoms 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 $\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{tBu}_2\text{Sn})_n-\text{SnPh}_3$ ( $n = 1-4$ ) – auf dem Weg zu molekularen Metallen?\*

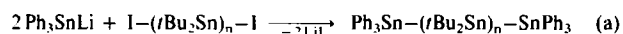
Von Stefan Adams und Martin Dräger\*

Von elementarem Zinn gibt es zwei Modifikationen mit grundverschiedenen Bindungsverhältnissen, das halbmetallische  $\alpha$ - und das metallische  $\beta$ -Zinn. Es bildet mit dieser Dimorphie in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems eine Stufe zwischen nicht- und halbmetallischen Elementen (C, Si, Ge) einerseits sowie dem metallischen Blei andererseits. In der Anorganischen Chemie des Zinns lassen Zintl-Phasen und Cluster-Anionen mit homonuclearen  $\text{Sn-Sn}$ -Verknüpfungen einen stetigen Übergang zwischen metallischer und kovalenter Bindung erkennen<sup>[1]</sup>. Bisher bekannte Strukturuntersuchungen an Organopolystannanen<sup>[2a]</sup> ergaben eine Verwandtschaft dieser Verbindungen mit Alkanen; auch über die Struktur eines Distannens wurde berichtet<sup>[2b]</sup>. 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**<sup>[3]</sup> mit  $\text{Ph}_3\text{SnLi}$  **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].



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<sup>[4]</sup>) ermöglichte die Isolierung des Tri- (**3a**), Tetra- (**3b**), Penta- (**3c**) und Hexastannans (**3d**). Die Lösungen der Iodkomponenten reagieren wie Gleichgewichtsgemische verschiedener 1,n-Diiiodpolystannane; nur bei einem Überschuß an unpolarem Toluol gegenüber zugefügtem 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])	Solvens	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  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$  aus verbliebenen  $\text{tBu}_2\text{Sn}$ -Einheiten; Ausbeuten bezogen auf **1**. [b] Meist als Mischphase **3a** · 0.5 **3b**. [c] Ferner 2.0/33  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$ .

Röntgenstrukturanalysen<sup>[6]</sup> 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<sup>[2a]</sup>. Die hier untersuchte Reihe  $\text{tBu}$ -substituierter Verbindungen bestätigt dies. Die zentrale Bindung in **3d** ist mit 296.6(3) pm (+15.6 pm (5.6%) gegenüber  $\alpha$ -Zinn) die längste bislang gefundene Sn-Sn-Bindung in Organopolystannanen. Entsprechendes gilt für  $\text{tBu}$ -substituierte Polysilane<sup>[7a,b]</sup>. In allen Verbindungen **3a–3d** und auch in  $\text{I}-(\text{tBu}_2\text{Sn})_4-\text{I}$ <sup>[3a]</sup> hat die  $\text{Sn}_n$ -Einheit all-*trans*-Konformation. Inter-molekulare Wechselwirkungen bestehen im Kristall nicht.

Die Polystannane **3** sind relativ gut in  $\text{CDCl}_3$  löslich; in den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren sind zwei (**3a,b**) oder drei (**3c,d**) Hauptsignale von einer Vielzahl gut aufgelöster Kopplungssatelliten umgeben. Eine Auftragung von  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$  gegen  $d(\text{Sn-Sn})$  (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<sup>[3a,5b]</sup>) und Literaturdaten (15 Wertepaare<sup>[8]</sup>) fügen sich in diesen Zusammenhang ein (Abb. 2). Eine lineare Relation<sup>[5a]</sup> zwischen  $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$  und dem „nichtbindenden“ Abstand  $d(\text{Sn} \cdots \text{Sn})$  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<sup>[7c]</sup>. Es bestehen Parallelen zu konjugierten Polyenen, nur daß in  $\text{Sn}_n$ -Ketten das HOMO von  $\sigma\text{-Sn-Sn}$ -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

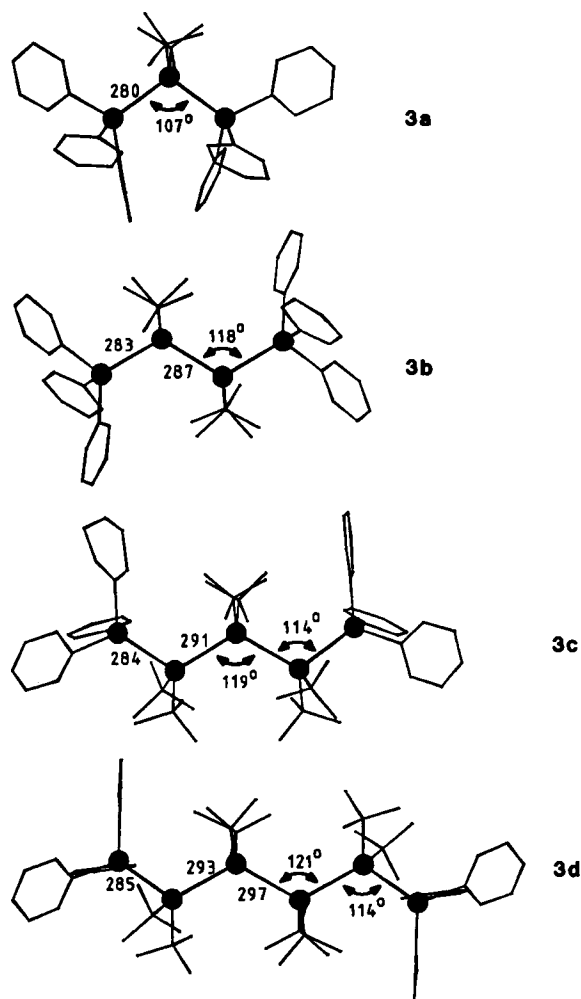


Abb. 1. Strukturen von **3a–3d** im Kristall mit mittleren Sn-Sn-Abständen [pm] und Sn-Sn-Sn-Winkeln [°].

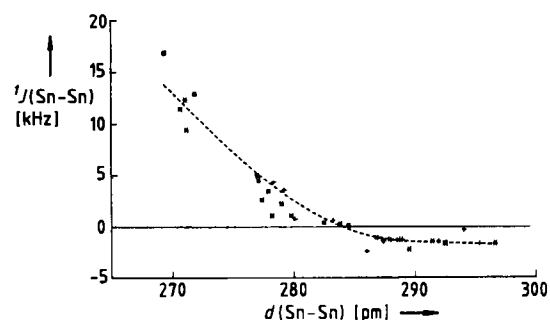


Abb. 2. Auftragung von Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$  gegen Bindungslängen  $d(\text{Sn-Sn})$ ; \* eigene Wertepaare, + Literaturdaten [8].

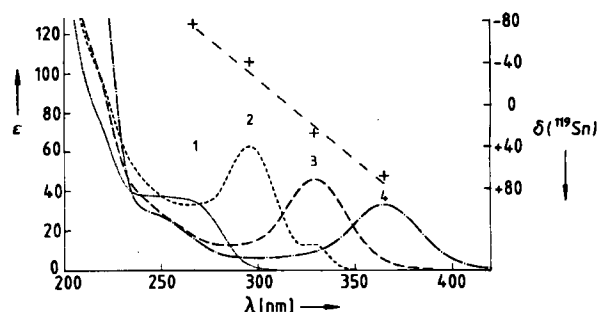


Abb. 3. UV-Spektren der Verbindungen **3a–3d** (Extinktionen  $\epsilon$  für  $\text{mol m}^{-1}$ ) und Auftragung der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der zentralen Sn-Atome gegen die jeweilige Anregungswellenlänge der  $\text{Sn}_n$ -Kette (+).

Verbindungsreihe den Begriff „molekulare Metalle“ vor. Ferner zeigt Abbildung 3 einen Zusammenhang zwischen Elektronenanregung und  $^{119}\text{Sn}$ -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<sup>[9]</sup>.

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 Diastannane, 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] **Arbeitsvorschrift:** Die Iodkomponenten **2** [3] werden gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei tritt teilweise Fällung auf. Eine frisch bereitete und filtrierte  $\text{Ph}_3\text{SnLi}$ -Lösung [5a] wird so langsam zugegeben, daß die grüne Farbe vor der nächsten Zugabe verschwindet (ca. 1–2 h). Es wird mehrere Stunden nachgerührt und dabei die Kühlung entfernt. Isolierung: analog [5a]. Die Polystannane sind unter Normalbedingungen stabile, farblose (**3a**) bis gelbe (**3d**), kristalline Feststoffe; jeweils ein scharfes (**3a**) bis breites (**3d**), intensives Raman-Signal für die totalsymmetrische Valenzschwingung der  $\text{Sn}_n$ -Kette (**3a** 136, **3b** 113, **3c** 117, **3d**  $114\text{ cm}^{-1}$ ).
- [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**,  $P2_1/c$ ,  $a = 1118.2(3)$ ,  $b = 3368.0(4)$ ,  $c = 1789.1(3)$  pm,  $\beta = 91.61(2)^\circ$ ,  $V = 6735 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ , 8599 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 328 Variable,  $R = 0.060$ ; b) **3c**, Daten bei  $-80^\circ\text{C}$ ,  $Pbca$ ,  $a = 2005.9(10)$ ,  $b = 2587.3(7)$ ,  $c = 2290.9(6)$  pm,  $V = 11890 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 8$ , 5690 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 288 Variable,  $R = 0.067$ ; c) **3d**–3 Cyclohexan, Daten bei  $-59^\circ\text{C}$ ,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1090.0(12)$ ,  $b = 1091.5(4)$ ,  $c = 1985.9(15)$  pm,  $\alpha = 103.45(4)$ ,  $\beta = 101.59(11)$ ,  $\gamma = 92.95(8)^\circ$ ,  $V = 2239 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 1$ , 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.): *Homotomic 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-Tiefemperaturphotolyse von peracetylierten Dodecanoylperoxiden der Weinsäure und D-Gluconsäure – eine diastereoselektive radikalische Kupplung

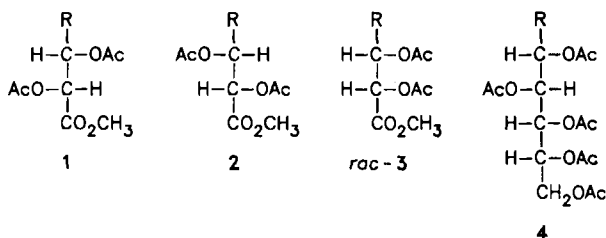
Von Rainer Lomölder und Hans J. Schäfer\*

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<sup>[11]</sup>. 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  $\alpha$ -C-Atom. Wir konnten kürzlich zeigen, daß durch Festkörper-Photolyse unsymmetrischer Diacylperoxide unsymmetrische Kupplungsprodukte mit hoher Selektivität erhalten werden<sup>[2]</sup>. Nun fanden wir, daß auch die Konfiguration am  $\alpha$ -C-Atom weitgehend erhalten bleibt, wenn die optisch aktiven Diacylperoxide **1b–4b** bei tiefen Temperaturen im Kristall photolysiert werden<sup>[3]</sup>.



a, R = COCl bzw. CO<sub>2</sub>H (**3**); b, R = CO–OO–COC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>; c, R = C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

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*-acetylweinsäuremonomethylester<sup>[4]</sup>, Peroxydodecansäure und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 73% Ausbeute gewonnen. Die Photolyse von **1b–4b** lieferte die Acetate **1c–4c** (Tabelle 1).

Die bei  $-60^\circ\text{C}$  hohen Diastereoselektivitäten gehen bei  $5$ – $10^\circ\text{C}$  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<sup>[5]</sup> ab.

Diacylperoxide decarboxylieren photochemisch zu Radikalpaaren<sup>[6]</sup>. Ursache der für radikalische Kupplungen ungewöhnlichen Diastereoselektivität dürfte die eingeschränkte Beweglichkeit der Radikale im Festkörper sein<sup>[7]</sup>. 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<sup>[8]</sup>, 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	$T [^\circ\text{C}]$ ( $t$ [h]) [a]	Undecyl-Derivat	Ausb. [%]	Diastereoselektivität [b] [% de]
1	<b>1b</b>	$-60$ (4.5–7)	<b>1c</b> [c]	44–64	89–95.6
2	<b>1b</b>	$-20$ (3.5)	<b>1c</b>	25	35.7
3	<b>2b</b>	$-60$ (5.5)	<b>2c</b>	48	95.6
4	<b>2b</b>	5 (2)	<b>2c</b>	17	3.4
5	<b>3b</b>	$-60$ (7.5)	<b>3c</b> [d]	57	92.3
6	<b>4b</b>	$-60$ (5–7.5)	<b>4c</b>	34–41	81.6–87
7	<b>4b</b>	10 (2)	<b>4c</b>	22	6.6

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