

Asymmetrische Synthese bei Photo-, Elektro- und Alkalimetall-Pinakolisierungen von Benzaldehyd und Phenonen im chiralen Medium DDB^{1,2)}

Dieter Seebach*, Hok-An Oei und Hermann Daum

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 14 Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

Eingegangen am 10. September 1976

Photochemische Pinakolisierung von Benzaldehyd, Acetophenon, Propiophenon, Pivalophenon, 1-Tetralon und 3-Benzoylpyridin in (*S,S*)-(+)-1,4-Bis(dimethylamino)-2,3-dimethoxybutan (DDB, 1)/Pentan, Toluol oder Methanol führt zu optisch aktiven Diolen 6–11 (opt. Ausb. bis 23%). Die absolute Konfiguration des im Überschuß gebildeten Enantiomeren von 6 und 7a ist *R,R*. Elektrolytische Reduktion von Acetophenon in DDB/Methanol mit LiBr als Leitsalz liefert ebenfalls an (*R,R*)-6 angereichertes Pinakol. Photolyse unter Elektrolysebedingungen [Gl. (2), Tab. 1 und 2] bestätigt, daß die Pinakolbildung bei der Elektrolyse im Medium und nicht an der Elektrode erfolgt. Auch mit Li/Naphthalin aus Acetophenon in DDB hergestelltes 6 ist zu etwa 7% optisch aktiv. Bedeutung und Grenzen dieser asymmetrischen Synthesen für die bequeme Herstellung optisch aktiver Proben, für *meso/d,l*-Zuordnungen und für mechanistische Untersuchungen werden kurz diskutiert.

Asymmetric Synthesis in Photo-, Electro-, and Alkali Metal-Pinacolizations of Benzaldehyde and Phenones in the Chiral Medium DDB^{1,2)}

Photochemical pinacolization of benzaldehyde, acetophenone, propiophenone, pivalophenone, 1-tetralone, and 3-benzoylpyridine in (*S,S*)-(+)-1,4-bis(dimethylamino)-2,3-dimethoxybutane (DDB, 1)/pentane, toluene, or methanol furnishes optically active diols 6–11 (opt. yields up to 23%). The absolute configuration of the excess enantiomers of 6 and 7a is *R,R*. Likewise, electrochemical reduction of acetophenone in DDB/methanol with LiBr as electrolyte gives (*R,R*)-6-enriched pinacole. Photolysis under electrolysis conditions [eq. (2), tables 1 and 2] confirms that pinacole formation in the electrochemical process occurs within the solvent remote from the electrode. Acetophenone pinacole (6) obtained by reduction with Li-metal in DDB in the presence of naphthalene is also optically active (ca. 7%). The use and limits of these asymmetric syntheses for the facile preparation of optically active samples, for *meso/d,l*-assignments, and for mechanistic investigations is briefly discussed.

Photoreaktionen unter Bildung optisch aktiver Produkte sind kaum bekannt. Das älteste Beispiel ist der asymmetrische Abbau mit circular polarisiertem Licht³⁾. Es gibt zwei Photoprozesse, bei denen ein chiraler Sensibilisator zu opt. aktiven Verbindungen führt⁴⁾. Außerdem sind die asymmetrische Photoaddition einer peptidgebundenen Methylengruppe an Buten⁵⁾, die asymmetrische Photodimerisierung zum Vierring am Hexazimtsäureester des Mannitols⁶⁾ und die asymmetrische Photosynthese in chiralen Kristallen⁷⁾ bekannt. Versuche, die Photoreduktion von

Carbonylverbindungen oder die photochemische Diphenylcyclopropan-Isomerisierung mit optisch aktiven Alkoholen oder Ethern asymmetrisch zu beeinflussen, schlugen bisher fehl⁸⁾.

Über asymmetrische Elektrosynthesen ist wesentlich mehr publiziert worden: Man hat chirale Leitsalze⁹⁾, durch covalent gebundene¹⁰⁾ oder coadsorbierte chirale Verbindungen¹¹⁾ modifizierte Elektroden und katalytisch wirksame Alkaloidsalze¹²⁾ verwendet.

Über die chirale Beeinflussung der Pinokolisierung mit Metallen gibt es unseres Wissens nur einen Bericht, nach dem Ferrocenylphenylketon mit Zink/Salzsäure im Methylether von Gärungsamylalkohol das optisch aktive Pinakol liefert¹³⁾.

Wir hatten vor einigen Jahren den chiralen Aminoether **1** (DDB) aus Weinsäure hergestellt, der sich als Lösungsmittel für enantioselektive Synthesen von Organolithiumverbindungen bewährte¹⁴⁾. Hydroxyalkyl-Radikale und deren Alkalimetallderivat **2**, wie sie bei der photochemischen, elektrochemischen und Alkalimetall-Reduktion von Carbonylderivaten auftreten, sollten mit dem Aminoether DDB durch Wasserstoffbrücken bzw. Komplexbildung, wie im Formelbild angedeutet, in Wechselwirkung treten. Im Komplex **2** sind dann die ursprünglich enantiotopen re- und si-Seiten des Radikals diastereotop, d. h. sie könnten bevorzugt von einer der beiden Seiten unter Produktbildung angegriffen werden. Dies würde zu einer asymmetrischen Synthese führen. Aus den bekannten pK_s -Werten von Hydroxy-Radikalen¹⁵⁾, für **3** z. B. 9.9 ± 0.2 ¹⁶⁾, und von Ammoniumsalzen **4**, für Trimethyl- und Triethylammonium z. B. 9.8 bzw. 11.0¹⁷⁾, kann man sogar

¹⁾ Diese Arbeit enthält die wichtigsten Ergebnisse der geplanten Dissertation von *H.-A. Oei*, Univ. Gießen.

²⁾ Teilweise vorläufig veröffentlicht: *D. Seebach* und *H. Daum*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2795 (1971); *D. Seebach* und *H.-A. Oei*, *Angew. Chem.* **87**, 629 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 634 (1975).

³⁾ ^{3a)} *W. Kuhn* und *E. Knopf*, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **7**, 292 (1930). — ^{3b)} Übersichten: *H. Kagan*, *G. Balavoine* und *A. Moradpour*, *J. Mol. Evol.* **4**, 41 (1974), und dort zitierte Lit.; *O. Buchardt*, *Angew. Chem.* **86**, 222 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 179 (1974). — ^{3c)} Wegen des Auftretens von Zwischenprodukten ist bei der unter ^{3b)} zitierten Helicensesynthese nicht zu entscheiden, ob es sich um eine asymmetrische Synthese oder um asymmetrischen Abbau handelt; vgl. dazu *P. Boldt*, *W. Thielecke* und *H. Luthé*, *Chem. Ber.* **104**, 353 (1971); *H. J. Schneider* und *R. Haller*, *Pharmazie* **28**, 417 (1973).

⁴⁾ *G. S. Hammond*, *P. Wyatt*, *C. D. DeBoer* und *N. J. Turro*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2532 (1964); *G. S. Hammond* und *R. S. Cole*, ebenda **87**, 3257 (1965).

⁵⁾ *J. Sperling* und *D. Elad*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 967 (1971).

⁶⁾ *B. S. Green*, *Y. Rabinsohn* und *M. Rejtó*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 313.

⁷⁾ Übersichten: *M. D. Cohen*, *Angew. Chem.* **87**, 4379 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 386 (1975); *B. S. Green* und *M. Lahav*, *J. Mol. Evol.* **6**, 99 (1975).

⁸⁾ ^{8a)} *C. Weizman*, *E. Bergmann* und *Y. Hirschberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1530 (1938). — ^{8b)} Übersicht über Photoreduktion in Aminen: *S. G. Cohen*, *Chem. Rev.* **73**, 141 (1973), und dort zit. Lit. — ^{8c)} *A. Faljoni*, *K. Zinner* und *R. G. Weiss*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1127.

⁹⁾ ^{9a)} Übersicht über chirale Leitsalze: *L. Horner*, *Chem. Ing. Techn.* **44**, 209 (1972). — ^{9b)} *S. Mazur* und *K. Ohkubo*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2911 (1975). — ^{9c)} Neuere Übersicht über Elektroorganische Chemie: *F. Beck*, *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

¹⁰⁾ *B. F. Watkins*, *J. R. Behling*, *E. Kariv* und *L. L. Miller*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2911 (1975).

¹¹⁾ *E. Kariv*, *H. A. Terni* und *E. Gileadi*, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 5, 639 (1973).

¹²⁾ *R. N. Gourley*, *J. Grimshaw* und *P. G. Millar*, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2318.

¹³⁾ *I. Goldberg* und *W. D. Bailey*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5686 (1969).

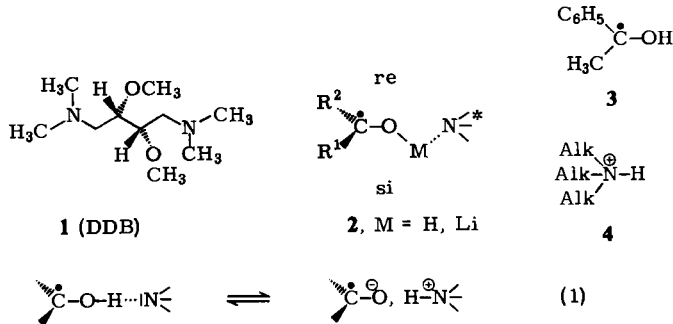
¹⁴⁾ *D. Seebach*, *H. Dörr*, *B. Bastani* und *V. Ehrig*, *Angew. Chem.* **81**, 1002 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 982 (1969); *D. Seebach*, *H. O. Kalinowski*, *B. Bastani*, *G. Crass*, *H. Daum*, *H. Dörr*, *N. DuPreez*, *V. Ehrig*, *W. Langer*, *C. Nüssler*, *H. A. Oei* und *M. Schmidt*, *Helv. Chim. Acta* **59**, 301 (1976); Kurze Übersicht: *D. Seebach*, *Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie, 25 Jahre Fonds der Chemischen Industrie 1950–1975*, S. 13–29, Frankfurt 1975.

¹⁵⁾ Übersicht: *E. Hayon* und *M. Simic*, *Acc. Chem. Res.* **7**, 114 (1974).

¹⁶⁾ *E. Hayon*, *T. Ibata*, *N. N. Lichtin* und *M. Simic*, *J. Phys. Chem.* **76**, 2072 (1972).

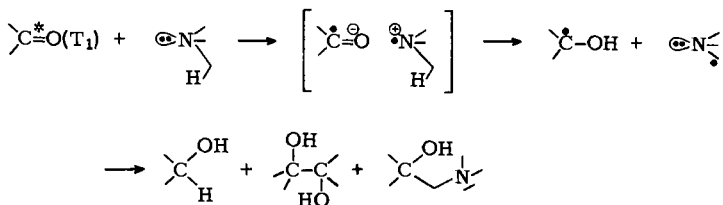
¹⁷⁾ *R. C. Weast*, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 51. Ausgabe, S. D-119, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1970/71.

erwarten, daß die Wasserstoffbrücke nach Gl. (1) in schwach ionisierenden Medien unter Erhöhung der Bindungsstärke in ein Kontaktionenpaar übergeht. Je stärker die Wechselwirkung zwischen chiral beeinflussender Gruppe und reagierender Species wird, desto höher sollte ja das Ausmaß der asymmetrischen Induktion sein.



A. Belichtung von Acetophenon und anderen aromatischen Carbonylverbindungen in DDB-haltigen Medien

Wir untersuchten zunächst den Einfluß des chiralen Aminoethers DDB auf die Photoreduktion von Acetophenon. Durch Arbeiten von *Cohen* et al.^{8b)} gilt als gesichert¹⁸⁾, daß bei der Belichtung von aromatischen Ketonen in Aminen nach Schema 1 zunächst ein CT-Komplex entsteht, der durch H-Übertragung ein Radikalpaar liefert. Aus diesem bilden sich als Produkte hauptsächlich Carbinole, Pinakole und Aminoalkohole.



Schema 1. Mechanismus der Photoreduktion von aromatischen Ketonen in Aminen nach *Cohen* et al.^{8b)}

Wir belichteten zunächst eine ca. 0,7 M Lösung von Acetophenon (5) in DDB (1) (Molverh. 1:7,5) in einer Pyrex-Schliffampulle bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung lieferte mit 50–60% Ausb. Acetophenon-pinakol als 1,09:1-Gemisch von *meso*- und *d,l*-Isomerem¹⁹⁾. Das Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch bestimmt²⁰⁾. Aus dem Drehwert des Gemisches von $[\alpha]_D = +1,4^\circ$ ($c = 5$, Ethanol)²¹⁾ errechnet sich ein Enantio-

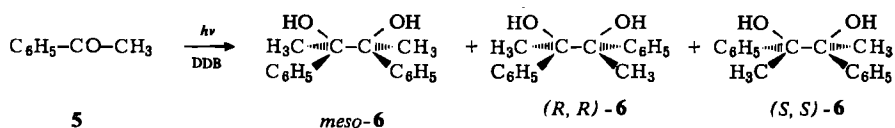
¹⁸⁾ H. D. Roth und M. L. Manion, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6886 (1975); J. C. Dalton und J. J. Snyder, ebenda **97**, 5192 (1975).

¹⁹⁾ Photopinakolisierungen wurden von G. Ciamician und P. Silber entdeckt [Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 2911 (1900); **34**, 1530 (1901)]; Übersicht: A. Schönberg, Preparative Organic Photochemistry, Kapitel 22, Springer, Berlin 1968.

²⁰⁾ J. H. Stocker, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2878 (1966).

²¹⁾ Für opt. reines (*R,R*)-(+)-2,3-Diphenyl-2,3-butandiol (6) legten wir den Wert $[\alpha]_D = +34,4^\circ$ ($c = 2,7$, Ethanol) zugrunde: D. J. Cram und K. R. Kopecky, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2748 (1959).

merenüberschuß von 8.2% an (*R,R*)-(+)-**6** im *d,l*-Anteil. Das *meso/d,l*-Verhältnis von 1.09 liegt in dem mit anderen, achiralen Aminen gefundenen Bereich (1.0–1.3)^{8b}). Um sicherzustellen, daß die gemessene Aktivität kein Artefakt der Aufarbeitung oder das Resultat von Folgereaktionen des Pinakols **6** ist, belichteten wir die Lösung eines inaktiven 1:1.8-*meso/d,l*-Gemisches unter obigen Bedingungen. Wir isolierten mit >90% Ausb. inaktives Pinakol **6** mit unverändertem *meso/d,l*-Gehalt zurück. Damit muß im ersten Versuch der C–C-Verknüpfungsschritt chiral beeinflußt worden sein. Verdünnt man die Lösung mit Pentan auf etwa ein Fünftel (Molverhältnis 5/DDB = 1:5.8), erniedrigt sich die optische Ausb. auf 7.6%, also nur sehr wenig (die Reproduzierbarkeit der hier angegebenen Werte liegt bei ±0.3). Dasselbe gilt für Toluol als achirales Verdünnungsmittel. Durch Temperaturerniedrigung bis auf –72°C steigt der Enantiomerenüberschuß²²⁾ fast auf das Dreifache, 23.5%, das heißt (*R,R*)-**6** und (*S,S*)-**6** entstehen im Verhältnis

Tab. 1. Belichtung von Acetophenon (**5**) in DDB-haltigen Medien unter Bildung von **6**

Gewichts-% 5 in der Belichtungs- mischung	Cosolvens	Gewichts- verhältnis DDB/ Cosolvens	Temp. [°C]	Produkte 6		
				<i>meso/d,l</i>	<i>R,R/S,S</i> (% opt. Ausb.)	chem. Ausb. [%]
7.4	–	∞	+25	1.04	54/46 (8.3)	52
7.4	–	∞	+27	1.14	54/46 (8.1)	57
1.9	–	∞	–35	1.14	56/44 (11.5)	33
1.4	Pentan	1/5	+25	1.10	54/46 (7.6)	62
2.6	Pentan	1.1/5	–35	1.13	57/43 (13.4)	36
0.8	Pentan	1/5	–72	1.10	62/38 (23.5)	42
0.8	Toluol	1/5	–72	1.33	59/41 (19.0)	46
5.4	Methanol	2.5/1	+29	0.85	52/48 (2.9)	44
5.4	Methanol	2.5/1	+27	0.93	52/48 (3.0)	42
5.4	Methanol	1/2.5	+29	1.27	50/50 (0.4)	33
5.4	Methanol	2.5/1	–72	1.15	53/47 (5.0)	55
1.9	Isopropyl- alkohol	2.3/1	–30	1.00	53/47 (6.2)	54

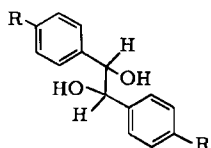
62:38. Selbst protische Cosolventien wie Methanol und Isopropylalkohol, die Wasserstoffbrücken mit dem Amin DDB bilden können und eine wesentlich höhere Dielektrizitätskonstante haben als Pentan, Toluol, Ether oder Amine²³⁾, unterdrücken die In-

²²⁾ Wir gehen davon aus, daß bei Messung der Drehwerte von **6** in Alkohollösung optische Ausbeute und Enantiomerenüberschuß identisch sind, was nicht immer gilt (*A. Horeau, Tetrahedron Lett.* **1969**, 3121).

²³⁾ Dielektrizitätskonstante von Pentan 1.84, Trimethylamin 2.44, Diethylether 4.33, Toluol 2.38, Isopropylalkohol 18.3 und Methanol 32.6 (siehe Lit.¹⁷⁾, dort S. E-62/63).

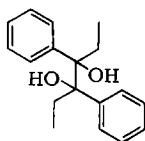
duktion nicht vollständig. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das (*R,R*)-6-Überschußenantiomere (Nadeln) läßt sich vom *d,l*-Racemat (Rhomben) durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan abtrennen; so erhielten wir >90% optisch reines (*R,R*)-(+)-Pinakol, das wir für Vergleichszwecke auch durch chromatographische Racematspaltung von **6** über Cellulose-2½-Acetat anreicherten.

Neben Acetophenon belichteten wir auch Benzaldehyd sowie andere Arylketone in DDB/Pentan bei Temperaturen unterhalb 0°C. Außer bei *p*-Methoxybenzaldehyd, der mit 38% Ausb. nur das *meso*-Pinakol **7b** lieferte, waren alle Produkte **7–11** optisch aktiv; die unter den Formeln angegebenen Drehwerte beziehen sich auf die *d,l*-Fraktion (s. exp. Teil). Aus dem Drehsinn und der bekannten absoluten Konfiguration von **7a** ist ersichtlich, daß sich wieder das (*R,R*)-Isomere im Überschuß gebildet hat; dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Pinakole **8** aus Propiophenon und **10** aus 1-Tetralon, die rechtsdrehend entstehen. Das Pivalophenon-pinakol **9** wurde mit 2–6% chemischer Ausb. hier erstmalig isoliert. Es konnte in eine inaktive *meso*- und eine linksdrehende *d,l*-Fraktion getrennt werden (Verhältnis ca. 0.25). Aus 3-Benzoylpyridin war durch Photo-reduktion mit Isopropylalkohol nur ein einziges Pinakol **11** erhalten worden²⁴⁾, von dem man nicht wußte, ob es das *meso*- oder *d,l*-Diastereomere ist.

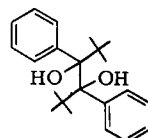


7a: R = H ($[\alpha]_D = +5.8^\circ$)

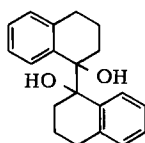
7b: R = OCH₃ ($[\alpha]_D = 0^\circ$)



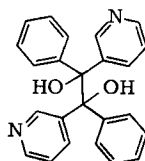
8 ($[\alpha]_D = +11.0^\circ$)



9 ($[\alpha]_D = -1.2^\circ$)



10 ($[\alpha]_D = +22.3^\circ$)



11 ($[\alpha]_D = -20.0^\circ$)

Wir bekamen durch Belichtung in DDB eine optisch aktive Probe des einzig bekannten Pinakols **11**, das somit das *d,l*-Isomere sein muß. Die Diole **7a**, **8** und **10** enthielten *meso*- und *d,l*-Produkt im Verhältnis von etwa 1:1, 1:1 bzw. 3:5. Neben den Pinakolen **6–11** bildeten sich in unseren Belichtungen höchstens spurenweise die Carbinole (s. Schema 1). Wenn wir sie isolierten – z. B. neben **6**, **9** und **11** – erwiesen sie sich innerhalb der polarimetrischen Nachweisbarkeit als optisch inaktiv.

²⁴⁾ M. R. Kegetman und E. V. Brown, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4651 (1953); W. L. Bencze, C. A. Burkhardt und W. L. Yost, J. Org. Chem. **27**, 2867 (1962); E. V. Brown und M. B. Shambu, J. Heterocycl. Chem. **8**, 967 (1971).

B. Elektrolytische asymmetrische Pinakolisierung von Acetophenon in DDB/Methanol und 2,3-Dimethoxybernsteinsäureamid/Methanol

Wie oben erwähnt, wurden bisher chirale Lösungsmittel nicht zur asymmetrischen Elektrosynthese verwendet. Um den Aminoether DDB (1) einsetzen zu können, mußten mehrere Voraussetzungen erfüllt werden. Versuche, in DDB aufgelöste Ammoniumsalze von DDB¹⁴⁾ oder eine Mischung von Schwefelsäure und DDB zu verwenden, schlugen wegen zu geringer Löslichkeit und Leitfähigkeit fehl. Es mußte also neben einem Leitsalz ein ionisierendes Cosolvens²³⁾ gefunden werden. Hierfür bot sich das schon bei der photochemischen Pinakolisierung gestestete Methanol an. Schließlich sollte eine Elektrolysezelle mit möglichst geringem Abstand der Elektroden zur Verfügung stehen, um eine vernünftige Stromdichte (\sim Reduktionsgeschwindigkeit) bei nicht zu hohen Spannungen zu erreichen. Wir verwendeten die in der Abbildung gezeigte Zelle, mit der bei Spannungen zwischen 6 und 120 Volt gearbeitet werden konnte (4–60 mA Stromstärke, 3d–3h Elektrolysezeit für 10 mmol 5). In Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, Ammoniumsalze als Elektrolyte lieferten kein optisch aktives Acetophenon-pinakol 6. Mit Lithiumbromid als Leitsalz isolierten wir dagegen in einem Medium, das aus einem 25:10-Gemisch

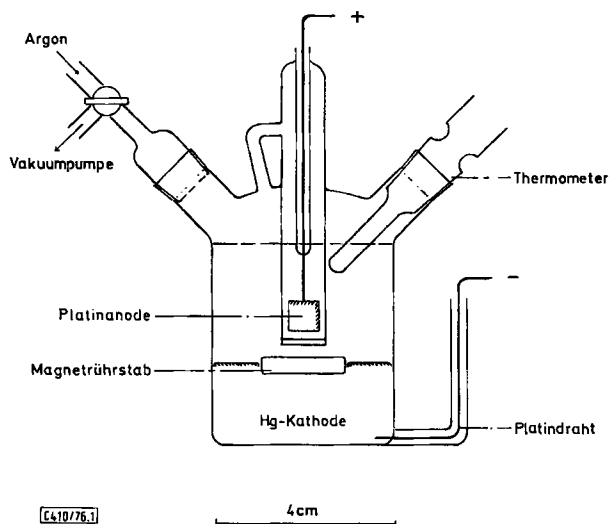


Abb.: Elektrolysezelle mit magnetisch gerührter 15-ml-Hg-Kathode mit 10 cm² effektiver Oberfläche. 40 ml Gesamtlösungsvolumen im Kathodenraum; 0,5-cm²-Platinblech als Anode; 5 ml Anodenlösung; Diaphragma aus G-3-Fritte, 1 cm Durchmesser

von DDB und Methanol bestand, 5–6% (*R,R*)-(+)-6 im Überschuß. Dies war innerhalb der Reproduzierbarkeit der Werte unabhängig von der Stromdichte. Beim Erniedrigen des DDB-Gehaltes im Medium fiel die optische Ausbeute stark ab. Im Gegensatz zur Photolyse konnte die Temperatur der Elektrolyse nicht stark erniedrigt werden, da sich die Leitfähigkeit beim Abkühlen schnell verringert und andere Prozesse abzulaufen beginnen. Neben Pinakol 6 konnten wir kein Methylphenylcarbinol isolieren; die beobachteten *meso/d,l*-Verhältnisse entsprechen den unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen

Tab. 2. Elektrochemische Acetophenon-Pinakolisierung in DDB/Methanol bei Raumtemperatur; Leitsalz LiBr; Hg-Kathode

DDB/Methanol/LiBr (w/w/w)	Temperatur [°C]	Stromstärke [mA]	Ausb. [%]		R,R/S,S (opt. Ausb. [%])	Pinakol 6 <i>meso/d,l</i>	
			Chem.	Strom ^{a)}			
25:10:5	b) {	31	60	78	85	52.4:47.6 (4.7)	0.36
		33	60	91	82	52.4:47.6 (4.7)	0.35
		11	60	42	57	50.7:49.3 (1.4)	0.22
	{	29	20	84	78	53.1:46.9 (6.2)	0.37
		26	20	93	86	52.8:47.2 (5.6)	0.35
		24	4	96	91	53.2:46.8 (6.4)	0.37
10:25:5	{	26	4	95	87	52.9:47.1 (5.8)	0.33
		25	20	87	83	50.1:49.9 (0.2)	0.26
25:10:5 ^{d)}		33	60 ^{c)}	30	4	50.7:49.3 (1.3)	0.20
13:15:5 ^{d,e)}		32	40	33	10	50.0:50.0 (0)	0.35

a) Zur Berechnung siehe exp. Teil.

b) Geschweifte Klammer faßt Parallelversuche zusammen.

c) Kathode Blei statt Quecksilber.

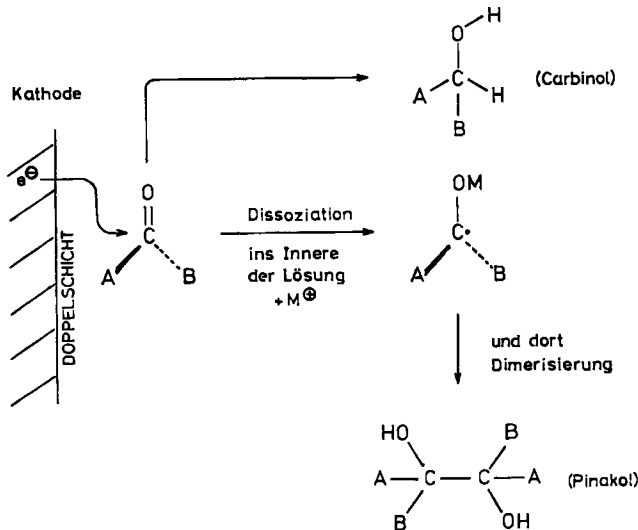
d) Gasentwicklung während der Elektrolyse.

e) Leitsalz DDB · H₂SO₄.

Werten²⁵⁾. Wiederum kontrollierten wir, ob die optische Aktivität tatsächlich bei der Entstehung der zentralen C—C-Bindung des Pinakols induziert wird. Hierzu wurde Aceton in Gegenwart von inaktivem **6** elektrochemisch reduziert, was in hoher Ausbeute zur Rückgewinnung von inaktivem **6** mit unverändertem *meso/d,l*-Verhältnis führte.

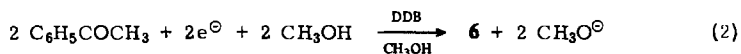
Diese Befunde sind mit den in Schema 2 skizzierten Vorstellungen über den Mechanismus der elektrochemischen Reduktion von Carbonylverbindungen vereinbar. Danach ist die Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche an Leitsalz angereichert. Dort sind beim Elektronenübergang elektrische Felder vorhanden und Kräfte wirksam, die weit über die Bindungsstärke einer Wasserstoffbrücke oder einer Komplexbindung hinausgehen. Es ist daher naheliegend zu erwarten, daß ein optisch aktives Solvens dann eher zu Induktionen führt, wenn ein an der Elektrode entstandenes, reaktives Zwischenprodukt erst nach Abdiffusion ins Lösungsmittellinnere zu einem chiralen Produkt weiterreagiert. Andererseits sollte ein chirales Leitsalz Prozesse asymmetrisch beeinflussen, die in der Doppelschicht ablaufen. Das Carbinol entsteht nun durch zweifache Elektronenübertragung und Protonierung in der Doppelschicht, während sich das Pinakol aus den nach Aufnahme nur eines Elektrons von der Elektrode entkommenden Ketyl-Radikalen bildet. Hierfür sprechen z. B. folgende Beobachtungen: das *meso/d,l*-Verhältnis, in dem Pinakole anfallen, ist unabhängig vom Elektrodenmaterial²⁵⁾; bei Verwendung chiraler Leitsalze ist nur das Carbinol, nicht aber das Pinakol optisch aktiv^{9a)}, die Dimerisierung im Inneren der Lösung wird also nicht vom Leitsalz asymmetrisch beeinflusst^{9a)}. In DDB-haltigem Medium dagegen ist das „Solvensprodukt“ Pinakol aktiv. Wenn sich das Pinakol wirklich elektrodenunabhängig bildet, sollten die optische Ausbeute, das *meso/d,l*-Verhältnis

²⁵⁾ J. H. Stocker und D. H. Kern, J. Org. Chem. **31**, 3755 (1966); **33**, 291 (1968); J. H. Stocker und R. M. Jenevein, ebenda **33**, 294 (1968); J. H. Stocker und D. H. Kern, ebenda **33**, 1271 (1968); J. H. Stocker und R. M. Jenevein, ebenda **33**, 2145 (1968); **34**, 2807 (1969); J. H. Stocker, R. M. Jenevein und D. H. Kern, ebenda **34**, 2810 (1969).



Schema 2. Mechanismus der elektrochemischen Reduktion von Carbonylverbindungen zu Carbinolen und Pinakolen

und die absolute Konfiguration des im Überschuß entstehenden Enantiomeren im Elektrolyse- und Photolyseversuch gleich sein. Wie ein Vergleich der Zahlen in Tabelle 1 mit denen der Tabelle 2 zeigt, stimmt nur die absolute Konfiguration überein, das Ausmaß der Induktion ist bei der Elektrolyse in DDB/Methanol (5:2) fast doppelt so groß, das *meso/d,l*-Verhältnis etwa halb so groß wie bei der Photolyse im selben Solvensgemisch. Das Elektrolysemedium unterscheidet sich aber in zweierlei Hinsicht: es enthält das Leitsalz Lithiumbromid, und die Lösung im Kathodenraum wird während der Reaktion nach Gleichung (2) durch die Bildung von Alkoholat alkalisch. Deshalb belichteten wir zunächst Acetophenon in LiBr-haltigem DDB/Methanol: die optische Ausbeute stieg um etwa 20%, das *meso/d,l*-Verhältnis fiel von 0.9 auf 0.5. Photoreduktion in Gegenwart von einem halben Äquivalent Lithiummethylat, also der Menge, die bei 50% Umsatz bei der Elektrolyse erzeugt ist, liefert innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte wie bei der Elektrolyse. Auch der Effekt der Verdünnung mit Methanol ist gleich. Die Ergebnisse der Photolysen unter Elektrolysebedingungen sind in Tabelle 3 enthalten (vgl. mit Tabelle 2). Sie stützen den Mechanismus der Elektropinakolisierung über Ketyl-derivate, die im Inneren der Lösung in größerer Entfernung von der Elektrode dimerisieren: unabhängig vom Erzeugungsweg entsteht nach drei Kriterien – optische Ausb., *meso/d,l*-Verhältnis und absolute Konfiguration – identisches Produkt.

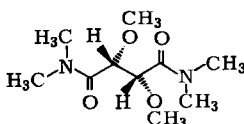


Wir führten auch einen Elektrolyseversuch mit **5** in einer Mischung aus dem synthetischen Vorläufer von DDB, dem Amid **12**, und Methanol durch, wobei mit 2.1% optischer Ausbeute das (*S,S*)-(-)-Enantiomere **6** im Überschuß gebildet wurde.

Tab. 3. Belichtung von Acetophenon (5) unter Elektrolysebedingungen. Gehalt an 5 in der Belichtungslösung 5.4 Gew.-%. Temperatur zwischen 25 und 29°C

Zusammensetzung des Mediums DDB, CH ₃ OH, LiBr, LiOCH ₃ [g]	Chem. Ausb. [%]	R,R/S,S (opt. Ausb. [%])	Pinakol 6 <i>meso/d,l</i>	
a) {	25, 10, 5, 0	52	51.7:48.3 (3.3)	0.50
	25, 10, 5, 0	27	51.9:48.1 (3.7)	0.55
	10, 25, 5, 0	34	50.1:49.9 (0.2)	0.58
	25, 10, 4.3, 0.3	24	52.4:47.6 (4.7)	0.38
	25, 10, 4.3, 0.3	31	52.9:47.1 (5.8)	0.33
	10, 25, 4.3, 0.3	29	50.1:49.9 (0.2)	0.25

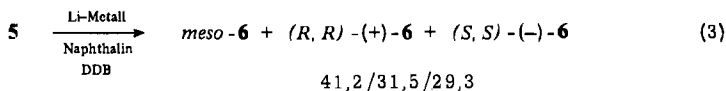
a) Geschweifte Klammer faßt parallele Versuche zusammen.



12

C. Acetophenon-Reduktion mit Lithium/Naphthalin in DDB

Gibt man Acetophenon zu einer Mischung aus Naphthalin, DDB und Lithium, so isoliert man mit 42% chemischer Ausbeute das nach Gleichung (3) entstandene Pinakol 6.



Die optische Ausbeute beträgt etwa 7%. In diesem Fall muß die Dimerisierung des Lithium-ketylanionradikals vom Typ 2, M=Li, asymmetrisch beeinflusst worden sein. Ohne Naphthalin kam die Reaktion nicht in Gang. Nach Literaturangaben²⁶⁾ übt das Naphthalin (Redoxpotential 2.5 V)²⁶⁾ einen „katalytischen“ Effekt bei dieser Acetophenon-Reduktion (Redoxpotential ca. 2 V)²⁷⁾ aus.

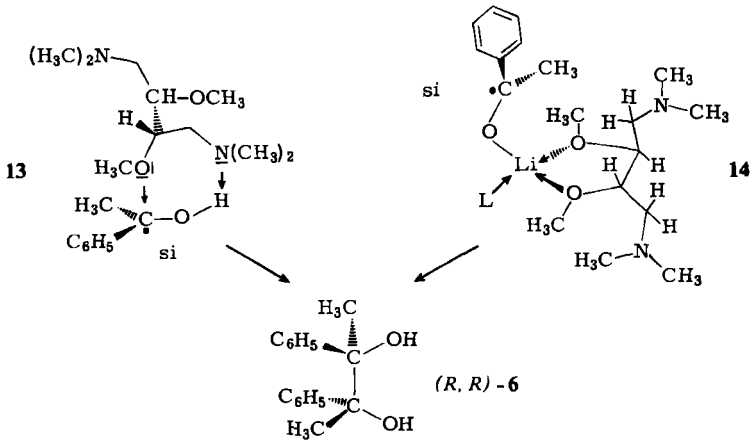
D. Diskussion

Die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß DDB nicht nur für asymmetrische Synthesen mit metallorganischen Verbindungen geeignet ist¹⁴⁾. Man kann durch photochemische Pinakolisierung auf einfache Weise optisch aktive Pinakole in DDB/Pentan oder Toluol herstellen. Trennung der diastereomeren *meso*- und *d,l*-Produkte erlaubt wie im Falle von 9 und 11 die Identifizierung der optisch aktiven Fraktion als *d,l*-Isomeres. Die Reduktion mit Li-Metall in Gegenwart von Naphthalin führt bei Raumtemperatur zu vergleichbaren optischen Ausb. wie die Photoreduktion, während bei der Elektrolyse in methanolhaltigem DDB der Enantiomerenüberschuß geringer ist. Vergleich der Photolyse mit der Elektrolyse erlaubt Rückschlüsse auf die Mechanismen der Reaktionen.

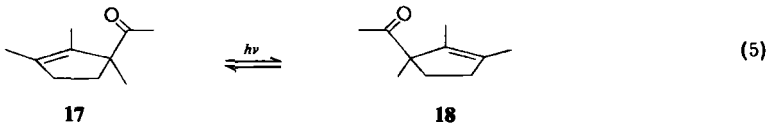
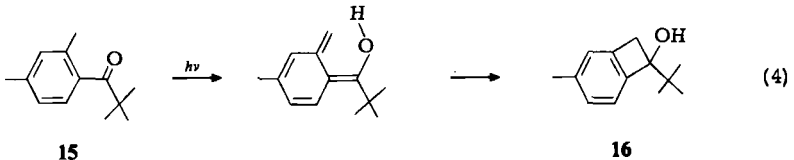
²⁶⁾ N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974).

²⁷⁾ A. Bewick und H. P. Cleghorn, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 1410.

Da alle drei untersuchten Pinakolisierungsmethoden in (+)-DDB das (*R,R*)-(+)-Enantiomere **6** im Überschuß liefern, muß der Aminoether die re-Seite des dimerisierenden Radikals etwas stärker abschirmen. Wir sind uns über die Größe der Energieunterschiede in den diastereomeren Wechselwirkungen im klaren, welche zu den beobachteten Effekten führen: bei 25°C entspricht eine optische Ausbeute von 10% etwa 120 cal/mol, also 1/25 der Rotationsbarriere der C–C-Bindung von Ethan (3 kcal/mol). Trotzdem geben wir in **13** und **14** zwei *spekulative* Wechselwirkungen zwischen DDB und dem aus Acetophenon entstandenen Hydroxyradikal bzw. Lithiumketyl an. Beide Wechselwirkungen sind durch geringere sterische Behinderung auf der re-Seite günstiger als auf der si-Seite der Radikale, so daß man sich vorstellen kann, warum die Dimerisierung zu (*R,R*)-**6** etwas bevorzugt ist gegenüber der zu (*S,S*)-**6**. Über den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf das *meso/d,l*-Verhältnis bei Pinakolisierungen gibt es ausführliche Untersuchungen^{25,27}.



Bei der in Gleichung (4) angegebenen Cyclisierung isolierten wir optisch inaktives Benzocyclobutenol **16** nach Belichtung von 2,4-Dimethylpivalophenon in DDB/Pentan. Das heißt, die Drehrichtung des intramolekularen, electrocyclischen Prozesses, der vom *o*-Chinodimethan zum Vierring führt, wird nicht asymmetrisch beeinflusst. Auch beim Belichten eines *d,l*-Acetylcyclopentens **17** nach Gleichung (5) wurde keine Beeinflussung durch DDB beobachtet; die photochemische, intramolekulare 1,3-Acetylverschiebung



bung²⁸⁾ vom *d*- und *l*-Enantiomeren ist also in DDB gleich schnell. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß derartige Reaktionen extrem schnell ablaufen²⁸⁾.

Wir danken Herrn Prof. Dr. D. H. Evans (University of Wisconsin) und Herrn Dr. F. Beck (BASF-AG, Ludwigshafen) für Hilfe beim Erlernen der Elektrolýsetechnik, den Herren Prof. Dr. K. Schaffner, Dr. H.-U. Gonzenbach (Universität Genf) und Dipl.-Chem. D. Freischlad sind wir für die Durchführung einiger Versuche zu Dank verpflichtet. Folgenden Firmen und Institutionen danken wir für großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch kostenlose Chemikalienlieferungen und Sachbeihilfen: *Böhringer* (Ingelheim), *Benkiser GmbH* (Ludwigshafen), *BASF-AG* (Ludwigshafen), *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur der Firma Büchi mit 50°C-Bereich-Thermometern. – Drehwerte: Perkin-Elmer Polarimeter 141. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 IR-Gitter-Spektrometer. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol Minimar-100, TMS als innerer Standard. – Photolyse: Hanovia Hg-Mitteldrucklampe 679 A 36, 450 Watt. – Elektrolyse: Stabilisiertes Speisegerät Philips PE 1527. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in p. a.-Qualität direkt eingesetzt (Methanol) oder über CaH₂ (Isopropylalkohol, DMSO) oder P₂O₅ (Benzol, Toluol, Ether, CH₂Cl₂, CHCl₃, Aceton) abdestilliert; Pentan wurde über AlCl₃ destilliert und über basisches Al₂O₃ (Woelm) filtriert. Essigsäure-ethylester nach Trocknen über K₂CO₃/CaCl₂ destilliert. – Chromatographie: wassergekühlte Säulen (3.5 cm innerer Durchmesser) mit Silicagel (Woelm oder Merck), SiO₂-DC-Platten (Merck). – Kryostaten: Lauda Ultrakryomat K-120 W oder UK-50 W.

1. Ausgangsmaterialien und Reagenzien

(*S,S*)-(+)-1,4-Bis(dimethylamino)-2,3-dimethoxybutan (1, DDB) und (*R,R*)-(+)-2,3-Dimethoxy-*N,N,N',N'*-tetramethylbernsteinsäure-diamid (12) wurden nach Literaturangaben¹⁴⁾ hergestellt. 1 wurde vor der Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid abdestilliert und zeigt $[\alpha]_D^{23} = +14.8 - 15.2^\circ$ (pur); $D^{20} = 0.896$; 12 wurde aus Petrolether/Benzol (3:1) umkristallisiert, $[\alpha]_D^{20} = +116^\circ$ ($c = 3$, Benzol). Rückgewinnung von DDB siehe Lit.¹⁴⁾.

Benzaldehyd, Acetophenon, Propiophenon, 1-Tetralon, 3-Benzoylpyridin, Cellulose-2½-Acetat und Naphthalin wurden als technische Produkte (Hochschullieferungen) oder im Chemikalienhandel bezogen und durch Destillation oder Umkristallisation sorgfältig gereinigt. Li-Metall, LiBr und Hg wurden in p. a.-Qualität (Merck) direkt eingesetzt. Pivalophenon²⁹⁾ und 2,4-Dimethylpivalophenon (15)³⁰⁾ stellten wir nach Literaturangaben her.

2. Photoreaktionen

a) *Apparatur*: Es wurde eine Tauschschachtapparatur³¹⁾ mit Kühlmantel aus Pyrex verwendet, der an den Kryostaten angeschlossen wurde. Nach *Variante A* wurden größere Lösungsvolumina (bis 550 ml) belichtet, indem man den mit einem NS-45-Schliff versehenen Tauschschacht in ein zugehöriges Gefäß steckte; die gesamte Apparatur wurde bei Tieftemperaturbelichtung in Methanol/Trockeneis- oder Pentan/flüss. Stickstoffbädern in einem Dewargefäß gekühlt. Nach *Variante B* wurde der mit dem Kryomaten verbundene Tauschschacht direkt in Wasser oder eine Methanol/Trockeneis-Kühlmischung getaucht und die Belichtungslösung in 40–80 ml Pyrexschliffampullen

²⁸⁾ Übersicht: K. Schaffner, Tetrahedron Report No. 13, Tetrahedron **32**, 641 (1976).

²⁹⁾ J. H. Ford, C. D. Thompson und C. S. Marrel, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2621 (1935).

³⁰⁾ H. Suzuki, H. Wada, H. Kurayama und R. Goto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1201 (1966).

³¹⁾ H. D. Scharf, J. Fleischhauer und J. Aretz in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/5a, S. 69, Thieme, Stuttgart 1975.

um ihn herum angeordnet. Alle Belichtungen wurden unter Argon- oder Stickstoffschutzgas durchgeführt. In allen Fällen wurde die oben angegebene Hg-Lampe verwendet, die nach dem Zünden bei Raumtemperatur in den Schacht gehängt wurde. Der Fortgang der Reaktionen kann DC-chromatographisch verfolgt werden, wozu Proben durch Gummikappen auf der Belichtungsapparatur oder auf den Ampullen mit Spritzen entnommen wurden.

b) *Photopinakolisierungen von Acetophenon (5) zu den 2,3-Diphenyl-2,3-butandiolen 6*: Nach Belichtung wurde auf drei verschiedene Arten aufgearbeitet, je nachdem ob mit oder ohne Cosolvens belichtet worden war.

Aufarbeitungsvariante A (AAV-1): Die DDB-Lösung wird mit der fünffachen Menge Ether verdünnt, worauf man 6mal mit halbkonz. Salzsäure extrahiert. Aus dem Extrakt wird das DDB zurückgewonnen¹⁴). Die Etherlösung wird einmal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, zweimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der meist farblose, kristalline Rückstand wird zur Abtrennung eventuell noch vorhandener Spuren von Acetophenon oder aminhaltiger Verunreinigungen in wenig Benzol gelöst und auf eine Silicagel-Säule (40 g SiO₂/g Rohprodukt, Ø 3.5 cm, Benzol/Essigester 10:1) gegeben. Eluieren mit 200 ml Benzol/Essigester (10:1) entfernt schnellaufende Verunreinigungen, mit $\frac{1}{2}$ Liter desselben Lösungsmittelgemisches eluiert man das gesamte *meso*- und *d,l*-6, die bei dieser Prozedur nicht getrennt werden. Aminhaltige Produkte bleiben auf der Säule. Die Fraktion mit 6 wird eingeengt. Aus dem Gewicht des so erhaltenen Rückstands ergeben sich die chemischen Ausbeuten. ¹H-NMR-Analyse einer gesättigten Lösung in CDCl₃ liefert das *meso/d,l*-Verhältnis als Mittelwert aus mehreren Integrationen der beiden HO-Signale^{20, 25}), die bei normaler Gerätetemperatur eine chemische Verschiebung um etwa $\delta = 2.5$ ppm zeigen und getrennt erscheinen, *d,l*-6 bei etwa 2.6, *meso*-6 bei etwa 2.3 ppm; CH₃ (*meso*) 1.56 (s), CH₃ (*d,l*) 1.48 (s), arom. H 7.2 ppm (s). Messung des Drehwertes (*c* = 5, Ethanol) ergibt die optische Ausb., die auf den *d,l*-Anteil berechnet wird.

Aufarbeitungsvariante B (AAV-2): Nach Belichtung in DDB/Pentan, Toluol, Methanol oder Isopropylalkohol wird zunächst im Rotationsverdampfer (60°C-Bad/25 Torr) das Cosolvens abgezogen und dann genau nach AAV-1 verfahren.

Aufarbeitungsvariante C (AAV-3): Bei Belichtungen in Gegenwart von Salzen (LiBr, LiOCH₃), also „unter Elektrolysebedingungen“ läßt sich das Cosolvens Methanol nicht abziehen. Daher wird die belichtete Mischung – wie auch die elektrolysierte Mischung (s. u.) – in das fünffache Volumen Ether gegossen und nach AAV-1 weiter aufgearbeitet.

Pinakole 6 aus 5

In reinem DDB bei Raumtemp.: Eine Lösung von 2.00 g Acetophenon in 25 g DDB wird nach Variante B 24 h belichtet (Leitungswasser durch Kühlmantel, Ampulle daneben, ohne Badflüssigkeit, Raumtemp. 25°C). Aufarbeitung nach AAV-1 ergibt 1.04 g (52%) Pinakolgemisch 6, *meso/d,l*-Verhältnis 1.09:1, $[\alpha]_D^{22} = +1.40^\circ$ (*c* = 5.0, Ethanol), dies entspricht $[\alpha]_D^{22} = +2.85^\circ$, bezogen auf den *d,l*-Anteil (optische Ausb. 8.3%). – Parallelversuche bei 27°C: Ausb. 1.14 g (57%), *meso/d,l* = 1.14, $[\alpha]_D^{22} = 1.30^\circ$, opt. Ausb. 8.1%.

In reinem DDB bei ca. -35°C: Gerührte Lösung von 2.61 g 5 in 150 ml DDB nach Variante A. Kryostattemperatur -35°C, Badtemp. zwischen -40 und -20°C. Belichtungsdauer 10.5 h. Ausb. 0.80 g (33.4%), *meso/d,l*-Verhältnis 1.14, $[\alpha]_D^{22} = +1.75^\circ$ (*c* = 5.0, Ethanol), +3.75°, bez. auf *d,l*-Anteil, opt. Ausb. 11.5%.

In DDB/Pentan bei +25°C: 0.50 g 5, 5 g DDB, 25 g Pentan wurden nach Variante B 24 h belichtet (s. oben, ohne Pentan bei Raumtemp.). Aufarbeitung nach AAV-2 liefert 0.33 g (62%) 6, *meso/d,l* = 1.10, $[\alpha]_D^{22} = +1.24^\circ$ (*c* = 5.0, Ethanol), opt. Ausb., bezogen auf *d,l*-Anteil, 7.6%.

In DDB/Pentan bei ca. -35°C : 6.42 g **5**, 60 ml DDB, 300 ml Pentan wurden nach Variante A 15.3 h belichtet. Kryostat- und Kühlbad-Temp. s. oben. AAV-2 liefert 2.72 g **5** und 0.99 g **6** (36%, bez. auf nicht zurückgewonnenes **5**), $meso/d,l = 1.13$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +2.16^{\circ}$, opt. Ausb. 13.4%.

In DDB/Pentan (Toluol) bei -72°C : 0.50 g **5**, 10 g DDB und 50 g Pentan (Toluol) nach Variante B. Kryostatflüssigkeit -72°C , Badflüssigkeit Methanol/Trockeneis, Belichtungsdauer 12 h, Aufarbeitung nach AAV-2. Ausb. 0.21 g (42%) **6** (0.26 g **5** zurück, 0.11 g **6** = 46% vom umgesetzten **5**), $meso/d,l = 1.10$ (1.33), $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +3.86^{\circ}$ (2.80°) ($c = 5.0$, Ethanol), opt. Ausb., bezogen auf d,l -Anteil, 23.5% (19.0%).

In DDB/Methanol bei Raumtemp.: 2.00 g **5**, 25 g DDB und 10 g Methanol wurden nach Variante B 24 h bei 27°C belichtet. Aufarbeitung nach AVV-2 liefert 0.84 g **6** (42%), $meso/d,l = 0.93$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +0.54^{\circ}$ ($c = 5.0$, Ethanol), opt. Ausb., bezogen auf d,l -Anteil, 3.01%. — Parallelversuch bei 29°C : Ausb. 0.88 g (44%), $meso/d,l = 0.85$, opt. Ausb. 2.9%. — In einem weiteren Versuch wurde bei 29°C genau wie oben verfahren, nur wurden die Mengen von DDB und Methanol vertauscht, also 10 g DDB und 25 g CH_3OH verwendet. Ausb. 1.02 g **5** und 0.33 g **6** (33% vom umgesetzten **5**); $meso/d,l = 1.27$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +0.06$ oder 0.13° , bezogen auf d,l -Anteil (0.4% opt. Ausb.).

In DDB/Methanol bei -72°C : 2.00 g **5**, 25 g DDB und 10 g Methanol wurden nach Variante B bei -72°C 12 h belichtet [Kühlung s. o., DDB/Pentan (Toluol)]. Aufarbeitung nach AAV-2 liefert 1.8 g **5** zurück und 0.11 g **6** (55%, bezogen auf nicht zurückgewonnenes **5**), $meso/d,l = 1.15$, $[\alpha]_{\text{D}} = +0.8^{\circ}$ ($c = 5$, Ethanol), opt. Ausb. 5.0%.

In DDB/Isopropylalkohol bei ca. -30°C : 5.0 g **5**, 100 ml Isopropylalkohol, 200 ml DDB wurden nach Variante A (Kryostattemp. -30°C , Badtemp. -20 bis -40°C) 7 h belichtet und nach AAV-2 aufgearbeitet. Ausb. 2.7 g (54%), $meso/d,l = 1.0$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +1.07^{\circ}$ ($c = 5$, Ethanol), entsprechend 6.2% opt. Ausb., bezogen auf den d,l -Anteil.

In DDB/Methanol/LiBr: 2.00 g **5**, 5 g LiBr, 25 g DDB und 10 g Methanol ergeben eine homogene Lösung, die bei 25°C nach Variante B 12 h belichtet wird. Aufarbeitung nach AAV-3 liefert 1.00 g **5** und 0.52 g **6** (52% vom nicht zurückgewonnenen **5**), $meso/d,l = 0.50$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +0.76^{\circ}$ ($c = 5$, Ethanol) oder $+1.14^{\circ}$, bezogen auf den d,l -Anteil (opt. Ausb. 3.3%). — Ein Parallelversuch bei 27°C , Belichtungsdauer 24 h, sonst genau gleich, ergibt 0.20 g **5** und 0.48 g **6** (27%), $meso/d,l = 0.55$, opt. Ausb. 3.7%. — In einem weiteren Versuch wurde mit 10 g DDB und 25 g Methanol bei 29°C 24 h unter sonst gleichen Bedingungen belichtet. 1.18 g **5** wurden zurückgewonnen, 0.28 g **6** (34%) isoliert, $meso/d,l = 0.58$, opt. Ausb. 0.23%.

In DDB/Methanol/LiBr/LiOCH₃: Zur Mischung aus 4.3 g LiBr, 25 g DDB und 10 ml Methanol gab man 0.05 g Lithium-Metall, das sich schnell auflöste. Nach Zusetzen von 2.00 g **5** wurde 24 h bei 27°C belichtet, Variante B. Aufarbeitung nach AAV-3 lieferte 0.3 g **5** und 0.52 g **6** (31%), $meso/d,l = 0.33$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +1.52^{\circ}$ ($c = 5$, Ethanol) oder $+2.02^{\circ}$, bez. auf den d,l -Anteil (opt. Ausb. 5.8%). — Ein Parallelversuch bei 26°C lieferte 0.05 g **5** und 0.48 g **6** (24%) mit $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +1.38^{\circ}$, $meso/d,l = 0.38$. — In einem weiteren Versuch wurde bei 29°C unter sonst gleichen Bedingungen mit 10 g DDB und 25 g Methanol gearbeitet: 0.69 g **5** und 0.3 g **6** (29%), $meso/d,l = 0.25$, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +0.06^{\circ}$ ($c = 5$, Ethanol), opt. Ausb. 0.2%.

Belichtung von **6** und Rückgewinnung (Kontrollversuch): Eine Probe von inaktivem **6** wurde durch Reduktion von Acetophenon mit Aluminiumamalgam hergestellt^{32a)}, $meso/d,l = 1:1.7$. 602 mg dieser Substanz wurden in 6 ml DDB bei -30°C 8 h nach Variante B belichtet. Aufarbeitung nach AAV-1 lieferte 557 mg (92%) farbloses, reines Diastereomergemisch **6** zurück; das $meso/d,l$ -Verhältnis war unverändert, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0.000^{\circ}$ ($c = 5.2$, Aceton).

³²⁾ ^{32a)} K. Sisido und H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 70, 776 (1948). — ^{32b)} siehe E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 73, Fußnote ^{38b)}, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

Chromatographie von inaktivem 6 an Cellulose-2½-Acetat: Gibt man 2 g **6** (*meso/d,l*-Gemisch) in 20–30 ml Benzol über eine 50 cm lange, 3 cm weite, mit Cellulose-2½-Acetat gefüllte Säule^{32b)} und eluiert mit Benzol, so verlassen nacheinander Fraktionen die Säule, in welchen *meso*-**6**, (–)-**6** und (+)-**6** ein wenig angereichert sind. So erhielten wir z. B. 1.2 g **6** mit $[\alpha]_D^{20} = +0.33^\circ$ ($c = 4.9$, Ether). Durch Kochen mit 10 ml Pentan, heiß Filtrieren und Kristallisieren wurden 1.1 g Rückstand ($[\alpha]_D^{20} = +0.22^\circ$), 69 mg Kristallinat aus Pentan und 15 mg Kristalle ($[\alpha]_D^{20} = +8.3^\circ$) aus der Pentanmutterlauge gewonnen.

Isolierung von angereichertem (+)-6 durch fraktionierte Kristallisation: Ein aus 15.3 g Acetophenon/130 ml DDB nach AAV-1 isoliertes, nicht chromatographiertes Rohprodukt von **6** (8.8 g, 58%, *meso/d,l* = 0.85) wurde mit 30 ml Pentan ½ h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß filtriert und das Filtrat 2 d im Kühlschrank belassen. Man dekantierte die überstehende Lösung und sortierte das Kristallinat in Rhomben und Nadeln [71 mg, $[\alpha]_D^{22} = +31.4^\circ$ ($c = 0.5$, Ether), vgl. Lit.²¹⁾]. Die Rhomben kristallisierte man nochmals aus Pentan um, was 53 mg eines nicht drehenden *meso/d,l*-Gemisches (3:1) ergab.

c) Photopinakolisierungen von Benzaldehyd und Phenonen zu 7–11

1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (7a): Eine Mischung aus 5.26 g Benzaldehyd, 50 ml DDB und 250 ml Pentan wurde nach Variante A 7 h bei -30°C Kryostattemp. und -20 bis -40°C Badtemp. belichtet. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde der größte Teil des DDB bei 35°C Badtemp./0.001 Torr abdestilliert. Der braune, ölige Rückstand (5.4 g) wurde in 200 ml Ether aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser, Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser, Trocknen (s. o. AAV-1) und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 3.40 g rohes **7a**, von denen 1.50 g über 75 g Silicagel (\varnothing 3.5 cm) mit CHCl_3 /Ether (9:1) chromatographiert wurden. Zuerst eluierte man 0.20 g Benzaldehyd, dann 1.20 g farbloses, kristallines *meso/d,l*-Gemisch **7** (Ausb. 53.6%, bezogen auf nicht zurückgewonnenen Aldehyd). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.55$ (s, 2H, OH), 4.65 (s, 0.94H, OCH von *d,l*-**7a**), 4.77 (s, 1.06H, OCH von *meso*-**7**), 7.2 ppm (mc, 10H, arom. H)^{33, 34)}, damit ist das *meso/d,l*-Verhältnis etwa 0.9. $[\alpha]_D^{20} = +2.68^\circ$ ($c = 5$, Ethanol) oder $+5.1^\circ$, bezogen auf *d,l*-Anteil (opt. Ausb. 5.5%) [Lit.³⁵⁾ $[\alpha]_D = +92^\circ$ ($c = 1.3$, Ethanol) für opt. reines (*R,R*)-(+)–**7a**].

In einem Parallelversuch wurden 2.01 g Benzaldehyd in 50 ml DDB/250 ml Pentan bei Kryostattemp. -45°C und Badtemp. -80 bis -100°C belichtet. Chem. Ausb. an (*meso* + *d,l*)-**7a** nach Abtrennen über 50 g Silicagel (Woelm, Aktivitätsstufe II, CHCl_3 /Ether 9:1) 0.82 g (41%), *meso/d,l* = 1.08, $[\alpha]_D^{20} = +2.78^\circ$ ($c = 5$, Ethanol) oder 5.8° , bezogen auf *d,l*-Gehalt (6.3% opt. Ausb.).

meso-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol (7b) aus Anisaldehyd (4-Methoxybenzaldehyd): 4.66 g des Aldehyds wurden in 40 ml DDB/250 ml Pentan nach Variante A 4 h belichtet (Kryostattemp. -35°C , Badtemp. -20 bis -40°C). Abdestillieren der Lösungsmittel, Aufnehmen des Rückstands in 200 ml Ether, Waschen der Lösung mit 4 N HCl (viermal), gesättigter NaHCO_3 -Lösung (einmal) und Wasser (zweimal), Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen ergab 2.3 g Rohprodukt, von dem 0.3 g über eine kurze SiO_2 -Säule filtriert wurden. Ausb. 0.20 g **7b** (33%, berechnet auf eingesetzten Aldehyd), Schmp. 168.5°C (Lit.³⁶⁾ 173 – 174°C , Lit.³⁷⁾ *meso*-**7b**: 172°C , *d,l*-**7b**: 132 – 135°C ; das Produkt zeigt zwischen 589 und 365 nm keine opt. Drehung.

3,4-Diphenyl-3,4-hexandiol (8): In einem -50°C -Kühlbad wurde nach Variante A (Kryostattemp. -20°C) eine Lösung von 3.05 g Propiophenon in 50 ml DDB/250 ml Pentan 7 h belichtet.

³³⁾ J. H. Stocker und R. M. Jenevein, J. Org. Chem. **33**, 2145 (1968).

³⁴⁾ D. Seebach und H. Daum, Chem. Ber. **107**, 1748 (1974).

³⁵⁾ F. Eisenlohr und L. Hill, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 942 (1937); G. Berti und F. Bottari, J. Org. Chem. **25**, 1286 (1960).

³⁶⁾ Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 6, S. 6713.

³⁷⁾ A. McKenzie und D. J. Cruickshank Pirie, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 861 (1936).

Wie vorstehend beschrieben, wurden Pentan und DDB (50°C Ölbadtemp./0.001 Torr) zum größten Teil entfernt. Der Rückstand wurde – ebenfalls wie bei der Herstellung von **7** – mit Ether aufgearbeitet. Chromatographie über 60 g SiO₂ (Benzol) lieferte 1.0 g (33%) Pinakolgemisch **8**, $[\alpha]_D^{20} = +5.5^\circ$ ($c = 5$, Benzol) (laut Rohprodukt-¹H-NMR *meso/d,l* ca. 1:1). Das *d,l*-Isomere ist etwas besser in Ligroin (100–130°C) löslich. Fraktionierte Kristallisation liefert die reinen Diastereomeren.

meso-**8**: Schmp. 133–134°C (aus Pentan) (Lit.³⁸⁾ 138–139°C, Lit.³³⁾ 138°C), $[\alpha]_D^{22} = 0^\circ$ ($c = 5$, Benzol). – IR (KI): 3565, 3080, 3060, 3030, 2980, 2960, 2880, 1596, 1460, 1443, 1380, 1333, 1245, 1175, 1123, 1112, 1070, 1027, 970, 893, 820, 735, 700, 653, 530 cm⁻¹ (Lit.³⁸⁾). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.6$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH₃), 1.58 (qd, $J = 7$ u. 14 Hz, 2H, CH₂), 2.08 (br. s, 2H, OH), 2.30 (qd, $J = 7$ und 14 Hz, 2H, CH₂), 7.2 ppm (s, 10H, arom. H).

d,l-**8**: Schmp. 98°C (aus Pentan) (Lit.³³⁾ 86 oder 114°C, Lit.³⁸⁾ 113°C, $[\alpha]_D^{22} = +7.8^\circ$ ($c = 5$, Benzol). – IR (KI): 3500, 3480, 3090, 3060, 3040, 3020, 2990, 2970, 2940, 2880, 1600, 1410, 1460, 1443, 1390, 1375, 1370, 1290, 1255, 1200, 1180, 1160, 1140, 1073, 1060, 1030, 970, 920, 910, 835, 755, 705, 660, 600, 570, 520, 500, 458 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.55$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH₃), 1.6 (qd, $J = 7$ und 14 Hz, 2H, CH₂), 2.0 (qd, $J = 7$ und 14 Hz, 2H, CH₂), 7.06 ppm (s, 10H, arom. H).

C ₁₈ H ₂₂ O ₂ (270.4)	Ber. C 79.96 H 8.20
	<i>meso</i> : Gef. C 80.01 H 8.11
	<i>d,l</i> : Gef. C 79.87 H 8.23

In einem Parallelversuch erhielt man wie oben aus 3.05 g Propiophenon 1.3 g (42%) Pinakolgemisch **8**; *meso/d,l* ca. 1:1, $[\alpha]_D^{22} = +1.80^\circ$ ($c = 5$, Benzol).

2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenyl-3,4-hexandiol (**9**): Eine Lösung von 10.25 g Pivalophenon in 100 ml DDB/200 ml Pentan wurde nach Variante A (Kryostattemp. –15°C, Badtemp. –10 bis –30°C) 10 h belichtet. Pentan wurde im Rotationsverdampfer, DDB zum größten Teil über eine Liebigbrücke (32°C/0.005 Torr) abgezogen. Der Rückstand wurde in 200 ml Ether aufgenommen. Man wusch je fünfmal mit 50 ml Wasser und 50 ml 2 N HCl, einmal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und einmal mit Wasser (je 50 ml), trocknete über Na₂SO₄ und engte ein. Das Rohprodukt (1.71 g) wurde über 130 g SiO₂ (Merck, Akt.-Stufe II–III) mit Benzol chromatographiert. Fraktion 1: 0.61 g, nicht identifiziertes Gemisch; Fraktion 2: 0.26 g, Pinakolgemisch; Fraktion 3: 0.20 g (2%), 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanol, Schmp. 84–87°C (Lit.³⁹⁾ 40–45°C, Lit.⁴⁰⁾ 55.5°C), $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 5$, Ether) bei 589, 578, 546, 436 und 365 nm. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.88$ (s, 9H, t-C₄H₉), 1.57 (s, 1H, OH), 4.27 (s, 1H, OCH), 7.16 ppm (s, 5H, arom. H).

Die Fraktion 2 wurde auf zwei 20 cm × 20-cm-Dünnschichtplatten (Schichtdicke 1 mm, Silicagel, Merck PF₂₅₄) mit Pentan als Laufmittel weiter aufgetrennt: aus den beiden obersten Zonen wurden 3 bzw. 6 mg Substanz isoliert, die nicht identifiziert wurden; die dritte Zone ergab 36 mg (0.4%) *meso*-**9**, die unterste 184 mg (1.8%) *d,l*-**9**.

meso-**9**: Schmp. 200°C (Nadeln aus Ether, in CCl₄ schwer, in CHCl₃ leicht löslich), $[\alpha]_D^{22} = 0^\circ$ ($c = 5$, Ether). – IR (CHCl₃): 3680, 3620, 3010 cm⁻¹; (KI): 3600, 3060, 3000, 2980, 2960, 2900, 2870, 1600, 1490, 1480, 1440, 1400, 1370, 1365, 1330, 1265, 1200, 1155, 1090, 1045, 1010, 930, 860, 830, 785, 720, 635, 550 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.60$ (s, 18H, t-C₄H₉), 2.48 (s, 2H, OH), 7.1–7.4 und 7.7–8.1 ppm (m, 10H, arom. H). – Mol.-Masse 323.5 (osmometr. in CHCl₃).

d,l-**9**: Schmp. 136°C (Ether), $[\alpha]_D^{20} = -1.2^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = -1.4^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -1.6^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = -3.4^\circ$, $[\alpha]_{365}^{20} = -6.0^\circ$ ($c = 5$, Ether). – IR (CCl₄): 3620, 3540, 3050, 3000, 2960, 2900, 2870 cm⁻¹;

³⁸⁾ W. A. Mosher und N. D. Heindel, J. Org. Chem. **28**, 2145 (1963).

³⁹⁾ Beilstein, I. Erg.-Werk, Bd. 6, S. 270.

⁴⁰⁾ R. MacLeod, F. J. Welch und H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc. **82**, 876 (1960).

(KI): 3610, 3550, 3500, 3060, 3010, 2960, 2910, 2880, 1600, 1490, 1480, 1445, 1395, 1375, 1355, 1200, 1170, 1045, 1000, 965, 920, 845, 790, 720, 705, 645, 590 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.64$ (s, 18 H, t- C_4H_9), 3.41 (s, 2 H, OH), 7.1–7.4 und 7.7–8.1 ppm (m, 10 H, arom. H). — Mol.-Masse 322.0 (osmometr. in CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (326.5) Ber. C 80.94 H 9.26
meso: Gef. C 81.23 H 8.98
d,l: Gef. C 81.08 H 9.16

Parallelversuch: 10.18 g Pivalophenon, 100 ml DDB, 120 ml Pentan, 80 ml Cyclohexan wurden wie oben (Kryostattemp. -30°C , Badtemp. -30 bis -50°C) 8 h belichtet und aufgearbeitet. 1.5 g Rohprodukt vor der Chromatographie. Auf 8 DC-Platten (20 cm \times 20 cm, 1 mm Schichtdicke, Silicagel, Merck 60-PF-254) wurde mit Pentan als Laufmittel getrennt. 327 mg 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanol (3.3%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0.07 \pm 0.02^\circ$ ($c = 5$, Ether); 133 mg *meso*-9 (1.3%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 5$, Ether); 427 mg *d,l*-9 (4.32%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0.41^\circ$ ($c = 5$, Ether).

1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-1,1'-binaphthalin-1,1'-diol (10): 4.0 g 1-Tetralon wurden in 60 ml DDB/300 ml Pentan nach Variante A (Kryostattemp. -35°C , Badtemp. -78°C) 8 h belichtet. Aufarbeitung nach AAV-2 lieferte 2.8 g Rohprodukt, das über 560 g Silicagel mit Pentan/Ether (7:3) chromatographiert wurde. Die erste Fraktion ist *d,l*-10 (1.5 g, 38%), die zweite *meso*-10 (0.9 g, 23%); *meso/d,l*-Verhältnis 0.60.

d,l-10: Schmp. $187-189^\circ\text{C}$ (aus Pentan/Ether) (Lit.⁴¹⁾ 192°C), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ bei λ (nm) = $+22.3^\circ$ (589), $+23.4^\circ$ (578), $+26.7^\circ$ (546), $+47.2^\circ$ (436), $+77.4^\circ$ (365) ($c = 5$, CHCl_3). — IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stimmen mit den Literaturangaben⁴¹⁾ überein.

meso-10: Schmp. $118-119^\circ\text{C}$ (aus Pentan) (Lit.⁴¹⁾ 126°C), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ($c = 5$, CHCl_3). — IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wie in Lit.⁴¹⁾ beschrieben.

Parallelversuch: 3.0 g 1-Tetralon/40 ml DDB/300 ml Pentan wurden wie oben belichtet und aufgearbeitet. Rohprodukt 1.6 g. — *d,l*-10 0.90 g (30%), Schmp. $187-188^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17.6^\circ$ ($c = 5$, CHCl_3), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +60.4^\circ$. — *meso*-10: 0.60 g (20%), Schmp. $117-118^\circ\text{C}$. *meso/d,l* = 0.67.

1,2-Diphenyl-1,2-di(3-pyridyl)-1,2-ethandiol (11): 4.01 g 3-Benzoylpyridin wurden nach Variante A (Kryostattemp. -30°C , Badtemp. -10 bis -20°C) in 310 ml DDB unter Rühren 11 h belichtet. Das DDB wurde i. Vak. abdestilliert (Sdp. $32^\circ\text{C}/0.001$ Torr). Der Rückstand wurde mit Ether versetzt, wobei 11 ungelöst zurückblieb. Das Pinakol wurde mit Ether und Aceton gewaschen, in DMSO gelöst und durch Zugabe von Wasser wieder ausgefällt. Ausb. 1.01 g (25%), Schmp. 184°C (Lit.²⁴⁾ 187°C), $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ bei λ (nm) = -20.04° (589), -20.6° (578), -23.60° (546), -42.8° (436), -73.5° (365) ($c = 2$, DMSO).

Obige etherische Digerierlösung wurde mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der ölige Rückstand (1.97 g) wurde über 55 g Silicagel (Ether/Aceton 4:1) chromatographiert. Fraktion 1: 0.15 g unumgesetzte Ausgangssubstanz; Fraktion 2: 89 mg (2.3%) Phenyl(3-pyridyl)methanol, Schmp. $62.5-63.5^\circ\text{C}$ (Lit.⁴²⁾ 65.5°C), $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = 0^\circ$ ($c = 4.5$, Ether).

3. Elektrolysen

a) *Allgemeine Angaben*: In die mit Argon gefüllte Elektrolyseapparatur der Abb. wurde so viel Quecksilber (p. a.) gegeben, daß ein auf dem Hg schwimmender, teflonüberzogener Magnetrührstab (2 cm lang, 0.8 cm dick) gerade nicht das Diaphragma der Anode berührt. In den Kathodenraum füllte man eine Lösung von Acetophenon (5) und LiBr in Methanol/DDB (ca. 40 ml Gesamtvolumen), in den Anodenraum 5 g der Methanol/DDB/LiBr-Mischung. Die verschlossene Apparatur wurde während der gesamten Elektrolyse unter 100 Torr Argon-Überdruck gegen die

⁴¹⁾ H. Goth, P. Cerutti und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 48, 1395 (1965).

⁴²⁾ J. A. Gautier und M. Mioque, C. R. Acad. Sci., Ser. C 252, 288 (1961).

Atmosphäre gehalten. Es wurde heftig gerührt. Die gewünschte Stromstärke wurde mit einem Steuergerät konstant gehalten. Die sich während der Reaktion verändernde Klemmenspannung kann am Steuergerät abgelesen werden und ist bei den Einzelbeschreibungen unten angegeben. Die Lösung im Anodenraum wird während der Elektrolyse braun (Abscheidung von Br_2) nach einiger Zeit fällt ein feiner Niederschlag aus, der das Diaphragma (s. Abb.) zusetzt, was sich durch starke Zunahme der Klemmenspannung bemerkbar macht. Man muß dann den Anodeninhalt – nach Aufdrehen der Argonzufuhr – herauspipettieren und erneuern, was in der Regel und bei nicht zu hohen Stromstärken nur einmal während eines Versuches notwendig ist. Zur Aufarbeitung schüttete man den Katholyten in einen Scheidetrichter, spülte das Elektrolysegerät zweimal mit etwas Ether aus und ging genau so vor, wie unter AAV-3 bei der Photolyse oben beschrieben. Die in Tab. 2 angegebenen chemischen Ausbeuten beziehen sich auf nicht zurückgewonnenes Acetophenon, die optischen Ausbeuten auf den *d,l*-Anteil in **6**. Alle Drehwerte wurden bei $c = 5$ in Ethanol gemessen.

b) *Elektrolytische Reduktion von 2.00 g (16.7 mmol) Acetophenon (5) zum Pinakol 6 in 25 g DDB/10 g Methanol/5 g LiBr*

Bei 60 mA: Bei 31°C Innentemp. elektrolysierte man 6.5 h; Spannung 50–150 V; 1.6 g Rohprodukt ergaben bei der Chromatographie 0.1 g **5** zurück und 1.5 g **6** (78% chem. Ausb., 85% Stromausb.⁴³). – $[\alpha]_D^{22} = 0.36$. – $[\alpha]_D^{22} = +1.2^\circ$, opt. Ausb. 4.7%. – Parallelversuch bei 33°C, 3.5 h Elektrolysedauer, Spannung 65–72 V: 1.90 g Rohprodukt, 0.40 g **5** zurück, 1.45 g **6** (91% chem. Ausb., Stromausb. 82%), $[\alpha]_D^{20} = 0.35$, $[\alpha]_D^{20} = +1.2^\circ$ oder 1.6° , bezogen auf den *d,l*-Anteil (4.7% opt. Ausb.). – Parallelversuch bei 11°C Innentemp. (Eiskühlung), Elektrolysezeit 4.5 h, Spannung 70–83 V: 1.15 g Rohprodukt, 0.35 g **5**, 0.70 g **6** (42%, Stromausb. 57%), $[\alpha]_D^{20} = 0.22$, $[\alpha]_D^{20} = +0.4^\circ$ (opt. Ausb. 1.4%).

Bei 20 mA: Innentemp. 29°C, Elektrolysezeit 3.0 h, Spannung 31–41 V; 1.83 g roh, davon 0.48 g **5** und 1.27 g **6** durch Chromatographie (chem. Ausb. 84%, Stromausb. 78%); $[\alpha]_D^{20} = 0.36$. $[\alpha]_D^{22} = 1.6^\circ$ oder 2.2° , bez. auf *d,l*-Anteil (opt. Ausb. 6.3%). – Parallelversuch: 26°C, 3.0 h, 27–32 V. Rohprodukt 2.0 g, daraus durch Chromatographie 0.5 g **5** und 1.4 g (*meso* + *d,l*)-**6** (Verhältnis 0.35); chem. Ausb. 93%, Stromausb. 86%; $[\alpha]_D^{20} = +1.44^\circ$ (opt. Ausb. 5.6%).

Bei 4 mA: Innentemp. 24°C, Dauer der Elektrolyse 90 h, Spannung 12–22 V. Aus 2.0 g Rohprodukt erhielt man 0.5 g **5** und 1.4 g **6** (96% chem., 91% Strom-Ausb.); $[\alpha]_D^{20} = 0.37$, $[\alpha]_D^{20} = +1.6^\circ$ oder 2.2° , bezogen auf *d,l* (6.4% opt. Ausb.). – Parallelversuch: 26°C, 90 h, 9.5–21.5 V. 2.00 g roh, 0.45 g **5**, 1.48 g **6** (95% chem., 87% Strom-Ausb.), $[\alpha]_D^{20} = 0.33$, $[\alpha]_D^{20} = +1.5^\circ$ (opt. Ausb. 5.8%).

Bei 60 mA mit Bleikathode: Statt Quecksilber in die Apparatur (Abb.) einzufüllen, wurde ein pfannenartig geschnittenes Bleiblech (2 cm Ø, Dicke 2 mm) in den Kathodenraum gegeben, und der „Pfannenstiel“ durch den seitlichen Ansatz (Gummikappe) nach außen geführt. Argon wurde durch eine Nadel zugelassen. Bei 71–80 V wurde 6 h elektrolysiert; es entwickelte sich konstant H_2 ; Temp. 33°C. Rohprodukt 1.90 g, aus dem 1.85 g Acetophenon zurückgewonnen wurden. Daneben isolierte man 50 mg **6** (30%), Stromausb. 4%, $[\alpha]_D^{20} = 0.2$, $[\alpha]_D^{20} = +0.38$ (1.3% opt. Ausb.).

c) *Elektrolyse 5 → 6 bei niedrigerem DDB-Gehalt im Medium*: Eine Mischung aus 2.0 g Acetophenon, 10 g DDB, 25 g Methanol und 5 g LiBr wurde 18 h bei 20 mA (6 V) und 25°C Innentemp. elektrolysiert. Rohausb. 2.0 g, woraus 0.4 g **5** und 1.35 g (87%) **6** mit *meso/d,l*-Verhältnis 0.26 durch Chromatographie erhalten wurden. Stromausb. 83%. $[\alpha]_D^{20} = +0.06^\circ$ oder 0.08° , bezogen auf den *d,l*-Anteil (opt. Ausb. 0.2%).

⁴³ Berechnet aus Stromstärke und Elektrolysedauer nach $(\text{Zeit [h]} \times \text{Stromstärke [mA]}) / (26.8 [(A \times h)/\text{mol}]) = \text{mmol Umsatz}$.

d) *Verwendung von DDB · H₂SO₄ als Leitsalz bei der Acetophenon-Elektrolyse*: Zu 36 g Methanol gab man in einem Methanol/Trockeneis-Bad tropfenweise 4 g konz. Schwefelsäure und darauf 40 g DDB. Unter Umschwenken ließ man auf Raumtemp. kommen. Man füllte in den Kathodenraum der Elektrolyseapparatur (Abb.) 30 g der erhaltenen farblosen Lösung, in den Anodenraum 5 g (mußte während der Elektrolyse einmal ersetzt werden, als die Spannung über 80 V stieg). Nach Zugabe von 2.0 g **5** zur Kathodenlösung elektrolysierte man 6 h bei 32°C und 53–80 V Spannung. Während der Reaktion trat an der Hg-Kathode Gasentwicklung auf. Die übliche Aufarbeitung lieferte 1.8 g Rohprodukt, das in 1.7 g Acetophenon und 0.1 g **6** aufgetrennt wurde. Chem. Ausb. 33%, Stromausb. 10%, *meso/d,l* = 0.35. Das Produkt **6** ist opt. inaktiv.

e) *Elektrolyse von Acetophenon in einer Mischung aus **12** und Methanol*: 1.0 g **5**, 8 g **12**, 4 g Methanol und 1.6 g LiBr wurden in den Kathodenraum, 2 g **12**, 1 g Methanol und 0.4 g LiBr in den Anodenraum (einmal ausgetauscht) gefüllt. Elektrolysiert wurde bei 39°C (Hg-Kathode), 60 mA, 30–50 V für 2 h. Aufarbeitung nach **3a**) ergab 0.94 g Rohprodukt, dessen Chromatographie zu 0.54 g **5** und 0.23 g (66%) **6** führte, Stromausb. 46%. *meso/d,l*-Verhältnis 0.36, $[\alpha]_D^{20} = -0.54^\circ$ oder -0.74° , bezogen auf *d,l*-Anteil [2.1% opt. Ausb. an (*S,S*)-**6**].

4. *Pinakolisierung von Acetophenon mit Li-Metall in DDB*: Zu einer Lösung von 2.22 g **5** und 3.0 g Naphthalin in 30 g DDB gab man 0.175 g fein geschnitztes Lithium und rührte bei Raumtemp. 3 d unter Luftabschluß. Es entstand eine zähflüssige, braune Mischung, die mit Wasser in Eis/200 ml halbkonz. Salzsäure gespült wurde. Die entstandene Emulsion wurde mit Ether extrahiert (3 mal 100 ml), die vereinigten Etherextrakte wurden nacheinander mit halbverd. Salzsäure, gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Eindampfen ergab einen Rückstand (4.95 g), der über 80 g Silicagel (Benzol/10% Essigsäure-ethylester) chromatographiert wurde. 1. Fraktion: 2.9 g Naphthalin, 2. Fraktion: 1.0 g Öl, das nochmals über 40 g Silicagel mit demselben Lösungsmittelgemisch filtriert wurde. Ausb. 0.92 g (41%) **6** als farbloses, kristallines 7:10-*meso/d,l*-Gemisch, $[\alpha]_D^{20} = +1.48^\circ$ (*c* = 5, Ethanol) oder 2.5° , bezogen auf *d,l*-Isomeres (opt. Ausb. 7.3%).

5. *Belichtung von 2,4-Dimethylpivalophenon (**15**) nach Gleichung (4)*: Eine Lösung aus 1.97 g **15** und 20 ml DDB in 230 ml Pentan wurde nach Variante A 15 h belichtet (Kryostattemp. –35°C; Kühlbadtemp. –20 bis –40°C). Danach wurde die Lösung zehnmal mit je 50 ml Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Einengen im Wasserstrahlvakuum lieferte 1.02 g Rohprodukt, das auf **6** präparativen DC-Platten (1 mm, Silicagel Merck 60-PF 254, 20 cm × 20 cm) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert wurde. Die ersten beiden schnell laufenden Fraktionen (je 0.01 g) wurden nicht identifiziert. Die dritte Fraktion (0.06 g) war laut NMR-Spektrum das unumgesetzte 2,4-Dimethylpivalophenon. Das gewünschte Produkt wurde aus der vierten Zone extrahiert. Ausb. 0.36 g (18%) Benzocyclobutenol **16**, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem in der Literatur beschriebenen⁴⁴⁾ übereinstimmte. Die Substanz war nicht optisch aktiv.

⁴⁴⁾ H. G. Heine, Liebigs Ann. Chem. **732**, 165 (1970).