

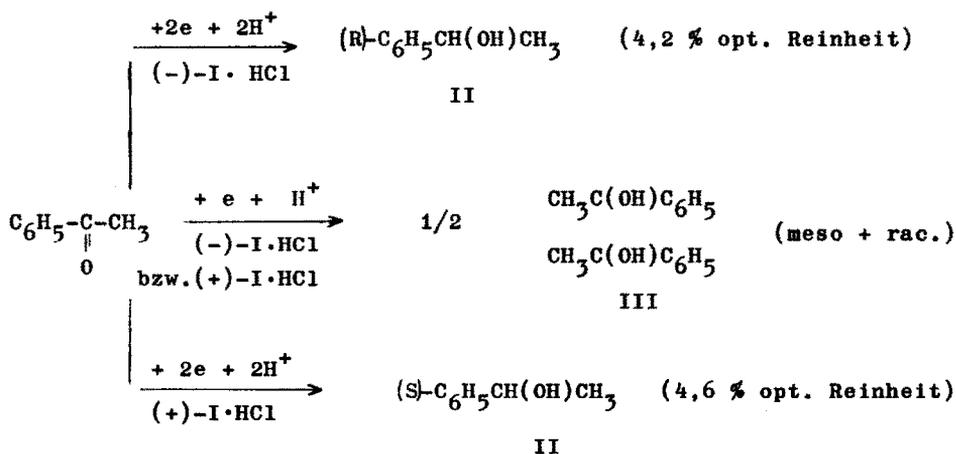
STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 21¹⁾
 ASYMMETRISCHE INDUKTION BEI DER REDUKTION VON ACETOPHENON AN DER
 QUECKSILBERKATHODE MIT CHIRALEN LEITSALZEN

L. Horner und D. Degner

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 14 October 1968; received in UK for publication 16 October 1968)

BEI der Durchführung kathodischer Reduktionen verwendet man im allgemeinen Leitsalze, deren Fußpunktpotentiale deutlich negativer als die Reduktionspotentiale der zu reduzierenden Substrate sind. Über ihre Rolle an der Elektrodengrenzfläche ist noch wenig bekannt²⁾. Man unterscheidet heute einen starren und diffusen Bereich der elektrochemischen Doppelschicht, deren Aufbau durch die physikalischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials, des Leitsalzes, des Substrates und des Lösungsmittels bestimmt wird. Auf Grund der elektrostatischen Anziehung sollte der kationische Leitsalzanteil im starren Teil der Doppelschicht besonders angereichert sein. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir optisch aktive Leitsalze ((-)- und (+)-Ephedrin, (-)-I und (+)-I, als Hydrochloride) und als Depolarisator Acetophenon angewandt. Das entstehende Carbinol ist optisch aktiv und besitzt eine optische Reinheit von ca. 5 %.



Mit (-)-I·HCl als Leitsalz findet man in einer Ausbeute von 44 % R-(+)-Methyl-phenyl-carbinol II (optische Reinheit 4,2 %), mit (+)-I·HCl in 38 %iger Ausbeute S-(-)-Methyl-phenyl-carbinol II (optische Reinheit 4,6 %).

Dieser Befund beweist: Die Leitsalze sind maßgeblich am Aufbau der elektrischen Doppelschicht beteiligt; sie beeinflussen die Adsorption des Substrates und damit die Stereochemie des Reduktionsvorganges.

Experimentelle Angaben: Fußpunktpotentiale der Leitsalze (Ag/AgCl/KCl_{ges.}, 25°; 0,1 mol Leitsalzlösung in Methanol): (-)-I·HCl: -1,79 V; (-)-I·HBr: -1,85 V
Halbstufenpotential des Acetophenons (Ag/AgCl/KCl_{ges.}, 25°; 0,1 mol Leitsalzlösung in Methanol; Depolarisatorkonzentration 10⁻³ Mol/l): (-)-I·HCl: -1,43 V; (-)-I·HBr: -1,46 V

Versuchsbedingungen der präparativen Elektrolyse: Anoden- und Kathodenraum sind durch ein Diaphragma getrennt. Die Quecksilberoberfläche beträgt bei allen Versuchen 13,9 cm². Die Stromdichte wird während des Versuches auf 0,022 A/cm² konstant gehalten. Die Stromausbeute liegt zwischen 70 - 80 %.

Es werden Lösungen von 10,1 g (-)-I·HCl und 3,6 g (30 mMol) Acetophenon in 100 ml Methanol eingesetzt. Als Anolyt dient eine 0,5 m (-)-I·HCl-Lösung.

Nach der Aufarbeitung erhält man: 10,0 g unverändertes (-)-I·HCl, 1,6 g (44 %) Carbinol II [$n_D^{24} = 1,5250$; Sdp. 204-206°; $[\alpha]_D^{22} = +1,92^\circ$ (c = 8,003 in Methanol)]; optisch reines S-II: $[\alpha]_D^{23} = -45,5^\circ$ (c = 4,91 in Methanol)³⁾. Die optische Reinheit von II beträgt also 4,2 %.

Saures Phthalat von II: Schmp. 92-94° (Racemat: Schmp. 108°⁴⁾; Enantiomeres: Schmp. 86°⁵⁾; $[\alpha]_{578}^{22} = -1,6^\circ$ (c = 6,26 in Äthanol); optisch reines Phthalat von S-II: $[\alpha]_{578} = +40^\circ$ (c = 2,375 in Äthanol)⁵⁾. Die optische Reinheit beträgt also 4,0 %.

Pinakol III: Rohausbeute 1,5 g (41 %). Keine optische Drehung. Es handelt sich um ein Gemisch aus meso und rac. III.

Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Leitsalzkonzentration:

20,2 g (-)-I·HCl (1 Mol/l) liefern 1,2 g (33 %) II; opt. Reinheit 4,2 %
10,1 g (-)-I·HCl (0,5 Mol/l) liefern 1,6 g (44 %) II; opt. Reinheit 4,2 %
6,1 g (-)-I·HCl (0,3 Mol/l) liefern 1,7 g (46 %) II; opt. Reinheit 3,1 %

Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Temperatur:

(Eine Lösung von 3,6 g (30 mMol) Acetophenon in 50 ml Methanol wird innerhalb von 3 Stdn. bei verschiedenen Temperaturen zu einer Lösung von 12 g (-)-I·HCl in 150 ml Methanol zugetropft.)

Temp. °C	Ausb. an II in g und (%)	opt.Reinheit in %
-20	1,0 (27)	1,6
0-5	1,2 (33)	2,1
10-15	1,2 (33)	3,1
25-35	1,4 (38)	3,5
Rückfluß	1,2 (33)	2,4

Gleichartige Versuche mit (-)-I·HBr verliefen weitgehend analog: Ausbeute II: 38 %; optische Reinheit 4,4 %; Rohausbeute III: 49 %.

Kathodische Reduktion von Acetophenon mit (+)-I·HCl

Unter den Bedingungen des Standardversuches wurden erhalten:

1,4 g (38 %) II, $n_D^{22} = 1,5263$; Sdp. 204°; $[\alpha]_D^{22} = -2,1^\circ$ (c = 6,843 in Methanol).

Hieraus errechnet sich eine optische Reinheit von 4,6 %.

3,5-Dinitrobenzoat von II: Schmp. 91-93° (Racemat: Schmp. 95°⁶⁾; Enantiomeres: Schmp. 120-122°⁷⁾, $[\alpha]_D^{22} = +1,9^\circ$ (c = 8,826 in Methylenchlorid).

Optisch reines 3,5-Dinitrobenzoat von S-II: $[\alpha]_D^{22} = +36,0^\circ$ (c = 1,92 in Methylenchlorid⁷⁾). Hieraus berechnet sich eine optische Reinheit von 5,3 %.

Pinakol III: Rohausbeute 1,5 g (41 %).

Weitere Experimente sollen einen tieferen Einblick in den Mechanismus des Reduktionsprozesses vermitteln.

Literaturhinweise:

- 1) 20. Mitteilung: L.Horner und H.Röder, Liebigs Ann.Chem. z.Z. im Druck
- 2) Vergl. hierzu: F.Beck, Ber.d.Bunsengesellschaft 72, 379 (1968)
- 3) R.Huisgen und Ch.Rüchardt, Liebigs Ann.Chem. 601, 31 (1956)
- 4) A.J.H.Houssa und J.Kenyon, J.chem.Soc. 1930, 2261
- 5) E. Downer und J.Kenyon, J.chem.Soc. 1939, 1156
- 6) W.Reppe, O.Schlichting, K.Klager und T.Toepel, Liebigs Ann.Chem. 560, 48 (1948)
- 7) U.Nagai, T.Shishido, R.Chiba (néeInoue) und H.Mitsuhashi, Tetrahedron 21, 1709 (1965)