

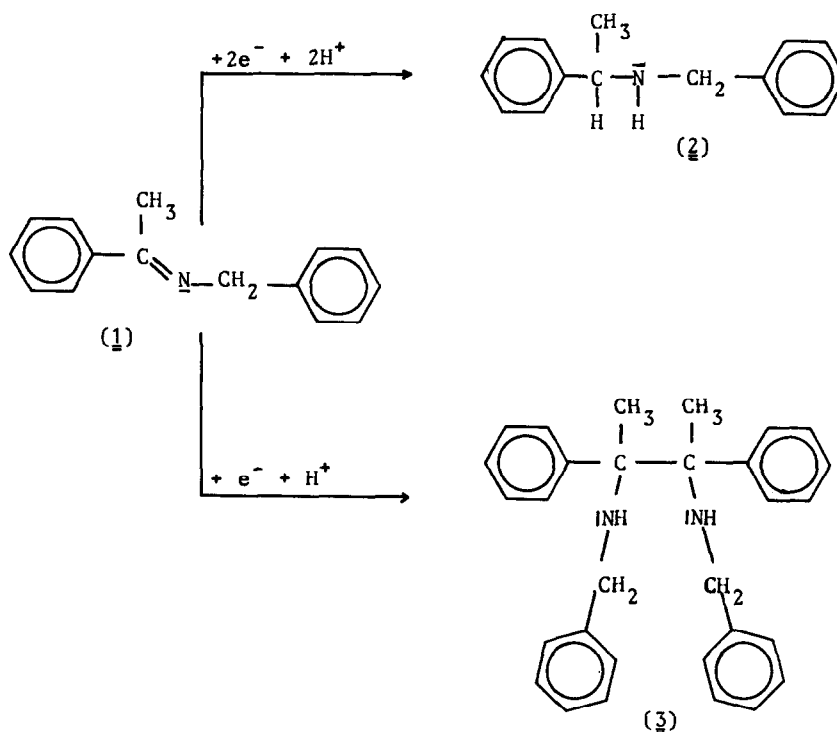
STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 24<sup>1</sup>  
ASYMMETRISCHE INDUKTION BEI DER REDUKTION VON ACETOPHENON-N-BENZYL-  
IMIN AN DER QUECKSILBERKATHODE MIT CHIRALEN LEITSALZEN

L. Horner und D. H. Skaletz

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

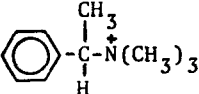
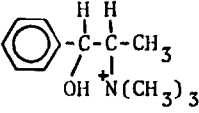
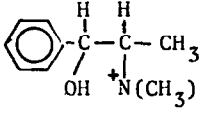
(Received in Germany 27 July 1970; received in UK for publication 10 August 1970)

DIE elektrochemische Reduktion von Acetophenon-N-benzylimin (1)<sup>2</sup> liefert je nach Art der Reaktionsbedingungen<sup>3</sup> N-Benzyl- $\alpha$ -phenäthylamin (2) oder Hydrodimeres (3).



Bei der Verwendung von chiralen Leitsalzen ist das entstehende sekundäre Amin optisch aktiv, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Elektrochemische Reduktion von Acetophenon-N-benzylimin (1) mit chiralen Leitsalzen zu optisch aktivem N-Benzyl- $\alpha$ -phenäthylamin (2)

Chirale Leitsalze	Opt. akt. N-Benzyl- $\alpha$ -phenäthylamin (2)				
	opt. Reinheit	abs. Konf.	Ausb. % d.Th.	opt. Reinheit	abs. Konf.
 $\text{J}^-$ 4	90,9	(-)-R	69,9	5,3	(+)-S <sup>6</sup>
"	94,4	(+)-S	65,1	5,6	(-)-R
 $\text{J}^-$ 5	87,8	(-)-RS	58,6	7,0	(-)-R
"	97,3	(+)-SR	53,5	6,6	(+)-S
 $\text{Cl}^-$	97,2	(-)-RS	55,0	7,3	(-)-R

Die Ergebnisse zeigen, daß die Leitsalze einen charakteristischen Einfluß auf die räumliche Anordnung des Substrates in der elektrischen Doppelschicht beim Elektronenübergang ausüben, was zur bevorzugten Bildung eines Enantiomeren führt<sup>7</sup>.

Experimentelle Angaben:

Depolarisatorkonzentration: 20 mMol/100 g Katholyt

Leitsalzkonzentration: 14 mMol/100 g Katholyt

gelöst in Äthanol/Essigsäuremethylester/Wasser 5:3:1

Temperatur:  $-10^\circ\text{C}$ , Stromdichte:  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$

Strommenge: 2 Faraday / Mol Schiff-Base

Die eingesetzten Leitsalze können in ca. 95 %iger Ausbeute unverändert zurückgewonnen werden. Optische Ausbeuten und Produktverteilung hängen von der Leitsalzkonzentration und Temperatur ab, wie am Beispiel der Reduktion von 1 mit R(-)-Trimethyl- $\alpha$ -phenäthylammoniumjodid gezeigt werden kann:

mMol Leitsalz/ 100 g Kath.	T <sup>o</sup> C	Ausbeute an <u>2</u> % d.Th.	optische Reinheit %
7	-10 <sup>o</sup>	55,0	5,14
14	-10 <sup>o</sup>	69,9	5,28
23	-10 <sup>o</sup>	85	5,55
14	+27 <sup>o</sup>	62,3	3,12
14	+65 <sup>o</sup>	0 <sup>8</sup>	0

## Literatur und Bemerkungen

- <sup>1</sup> 23.Mitteil. L.Horner und H.D.Ruprecht, Tetrahedron Letters (London) 1970,2803
- <sup>2</sup> G.Reddelien, Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 338 (1920)
- <sup>3</sup> L.Horner, D.H.Skaletz, Tetrahedron Letters (London) 1970, 1103
- <sup>4</sup> Einar Biilmann, K.A.Jensen, H.Behrnts Jensen, Bull.Soc.chim.France 1936,2304
- <sup>5</sup> F.Fischer, Chem.Ber. 94, 893 (1961)
- <sup>6</sup> K.Parck, J.prakt.Chem. 2, 86, 284 (1912)
- <sup>7</sup> L.Horner, Chemie-Ing.-Techn. 1970, 189
- <sup>8</sup> Bei dieser Temperatur entsteht lediglich das Hydrodimerengemisch 3 in 30 % Ausbeute.