

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 25¹⁾

ÜBER DEN EINFLUSS DER SUBSTITUENTEN IN DEPOLARISATOR- UND LEITSALZMOLEKÜL AUF DIE PRODUKTVERTEILUNG BEI DER KATHODISCHEN REDUKTION VON ALKYL-ARYL-KETONEN

L. Horner und D. Degner²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 28 January 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

Ammoniumsalze wurden bisher bei der elektrochemischen Reduktion von Alkyl-arylketonen im Gegensatz zu kathodischen Hydrodimerisierungen von α, β -ungesättigten Nitrilen und Carbonylverbindungen nur gelegentlich als Leitsalze verwandt. Zwar berichten Nicolas und Mitarb.³⁾, Stocker und Mitarb.⁴⁾ sowie Tomilov und Mitarb.⁵⁾, daß bei der Elektrolyse von Acetophenon in Gegenwart quartärer Ammoniumsalze Acetophenonpinakol entsteht; ob und in welchem Ausmaß auch das entsprechende Carbinol gebildet wird, geht aber aus diesen Untersuchungen nicht hervor.

Die Klärung dieser Frage war jedoch für uns deshalb besonders vordringlich, da bei der Elektrolyse von Acetophenon in Gegenwart chiraler Ephedrinhydrochloride wohl optisch aktive Carbinole, aber keine chiralen Pinakole isoliert werden konnten⁶⁾.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die bei der kathodischen Reduktion einiger Alkyl-aryl-ketone in Gegenwart von Tetramethylammoniumchlorid als Leitsalz unter Standardbedingungen (30 mMol Depolarisator, wird im Laufe der Elektrolyse kontinuierlich zugegeben; 0,5 m Leitsalzlösung in Methanol) erhalten wurden.

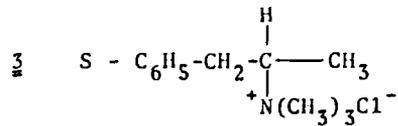
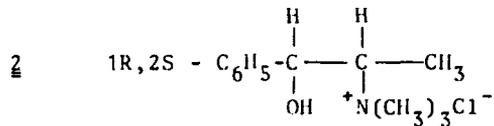
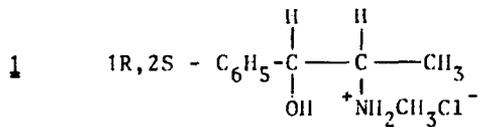
Tab. 1: Kathodische Reduktion einiger Alkyl-aryl-ketone C_6H_5-CO-R in Gegenwart von Tetramethylammoniumchlorid

Keton	Carbinol (Ausb. in %)	Pinakol (Ausb. in %)
$C_6H_5-CO-CH_3$	41	30
$C_6H_5-CO-CH_2-CH_3$	51	25
$C_6H_5-CO-CH(CH_3)_2$	69	13
$C_6H_5-CO-C(CH_3)_3$	89	2
	29	50

In Gegenwart chiraler Leitsalze entstehen neben den Pinakolen die entsprechenden Carbinole (Tab.2).

Tab. 2: Kathodische Reduktion einiger Alkyl-aryl-ketone C_6H_5-CO-R in Gegenwart chiraler Leitsalze unter Standardbedingungen

Leitsalze	1		2		3	
	Carbinol (Ausb. in %)	Pinakol (Ausb. in %)	Carbinol (Ausb. in %)	Pinakol (Ausb. in %)	Carbinol (Ausb. in %)	Pinakol (Ausb. in %)
C_6H_5-CO-R						
R = $-CH_3$	44	41	38	30	22	58
R = $-CH_2CH_3$	42	37	46	32	39	42
R = $-CH(CH_3)_2$	44	38	64	18	64	13
R = $-C(CH_3)_3$	--a)	--a)	73	4	71	4
α -Tetralon	--	--	47	36	--	--



a) Fußpunktpotential des Leitsalzes reicht nicht aus, um das Pivalophenon quantitativ zu reduzieren.

Man erkennt, daß mit zunehmender Alkylsubstitution der Alkyl-aryl-ketone die Ausbeute an Carbinol anwächst, der Anteil an Pinakol dagegen absinkt. Nur das Ephedrinhydrochlorid (1) scheint hier eine gewisse Ausnahme zu machen. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den von Elving und Leone⁷⁾ coulometrisch bestimmten n-Werten, die das Gegenteil erwarten lassen.

Tabelle 3 zeigt am Beispiel des Isobutyrophenons, daß die Leitsalze einen unerwartet großen Einfluß auf das Meso/DL-Verhältnis des entstehenden Pinakols ausüben können.

Tab. 3: Meso/DL-Verhältnis des bei der Elektrolyse von Isobutyrophenon entstehenden Pinakols

Leitsalz	Isobutyrophenonpinakol	
	meso-Form in %	DL-Form in %
Tetramethylammoniumchlorid	84	16
1R,2S-Ephedrinhydrochlorid	< 5	>95
1R,2S-Ephedrinchlormethylat	70	30
S-Desoxyephedrinchlormethylat	67	33

Die Ergebnisse der Tab. 3 unterstützen in gewisser Hinsicht die Annahme von Evans und Mitarb.⁸⁾, daß zumindest in Gegenwart adsorbierbarer Ionen die Radikale in der elektrochemischen Doppelschicht zu den entsprechenden Pinakolen zusammentreten.

Eine ausführlichere Diskussion dieser und weiterer Ergebnisse soll an anderer Stelle erfolgen.

Literatur

- 1) 24. Mitteil. L.Horner und D.H.Skaletz, Tetrahedron Letters (London) 1970,
3679
- 2) Auszug aus der Dissertation D.Degner, Univ. Mainz 1970
- 3) M.Nicolas und R.Pallaud, C.R.hebd.Séances Acad.Sci., Sér.C, 267, 1834 (1968)
- 4) J.H.Stocker und R.M.Jenevein, J.org.Chemistry 33, 294 (1968)
- 5) A.P.Tomilov, E.V.Kryukova, V.A.Klimov und I.N.Brago,
Elektrokhimiya 3, 1501 (1967)
- 6) L.Horner und D.Degner, Tetrahedron Letters (London) 1968, 5889
- 7) P.J.Elving und J.T.Leone, J.Amer.chem.Soc. 80, 1021 (1958)
- 8) V.J.Puglisi, G.L.Clapper und D.H.Evans, Analytic.Chem. 41, 279 (1969)