

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 26<sup>1)</sup>

ASYMMETRISCHE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION EINIGER ALKYL-ARYL-KETONE  
ÜBER DEN EINFLUß DER LIGANDEN IM SUBSTRAT- UND LEITSALZMOLEKÖL AUF GRÖßE UND  
RICHTUNG DER ASYMMETRISCHEN INDUKTION

L. Horner und D. Degner<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

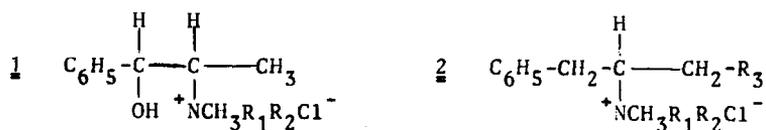
(Received in Germany 28 January 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

DIE elektrochemische Reduktion substituierter Cumarinderivate<sup>3,4)</sup>, von Acetophenon<sup>5)</sup> und von Acetophenon-N-benzylimin<sup>6)</sup> verläuft in Gegenwart chiraler Leitsalze asymmetrisch. In der vorliegenden Untersuchung soll der Einfluß chiraler Leitsalze (Ephedrin- und Desoxyephedrinderivate) auf den stereochemischen Verlauf der elektrochemischen Reduktion von Alkyl-aryl-ketonen näher untersucht werden. Die Elektrolysen wurden unter Standardbedingen (Hg-Kathode, 30 mMol Depolarisator, 0,5 m Leitsalzlösung in Methanol) durchgeführt. Tabelle 1 zeigt den Einfluß, den das Leitsalz auf die Größe der asymmetrischen Induktion sowie die absolute Konfiguration des entstehenden Carbinols ausübt.

Tab. 1: Optische Reinheit und absolute Konfiguration von Methyl-phenyl-carbinol **3**, das bei der Elektrolyse von Acetophenon in Gegenwart der chiralen Leitsalze **1** und **2** erhalten wurde  
(A: Rohprodukt; B: analysenreines Produkt)

Leitsalz <b>1</b>	absol. Konfig. von <b>1</b> und <b>2</b>	opt. Reinh. von <b>3</b>	opt. Reinh. Derivat in <b>1</b>		absol. Konfig. von <b>3</b>
			A	B	
1) $R_1=R_2=H$	1R,2S	4,2 %	--	4,0 <sup>a)</sup>	R
2) $R_1=R_2=H$	1S,2R	4,5 %	5,3 <sup>b)</sup>	6,3 <sup>b)</sup>	S
3) $R_1=H, R_2=CH_3$	1R,2S	2,4 %	2,9 <sup>b)</sup>	3,8 <sup>b)</sup>	S
4) $R_1=H, R_2=CH_3$	1S,2R	3,0 %	3,8 <sup>b)</sup>	4,0 <sup>b)</sup>	R
5) $R_1=R_2=CH_3$	1R,2S	8,4 %	10,4 <sup>b)</sup>	13,9 <sup>b)</sup>	S
6) $R_1=R_2=CH_3$	1S,2R	7,6 %	8,5 <sup>b)</sup>	14,4 <sup>b)</sup>	R
7) $R_1=R_2=C_2H_5$	1R,2S	--- <sup>c)</sup>	7,9 <sup>b)</sup>	8,2 <sup>b)</sup>	S
<b>Leitsalz 2</b>					
8) $R_1=R_2=R_3=H$	S	1,3 %	2,0 <sup>b)</sup>	2,1 <sup>b)</sup>	R
9) $R_1=R_2=R_3=H$	R	1,2 %	2,0 <sup>b)</sup>	3,3 <sup>b)</sup>	S
10) $R_1=R_3=H, R_2=CH_3$	S	1,4 %	1,9 <sup>b)</sup>	1,9 <sup>b)</sup>	S
11) $R_1=R_2=CH_3, R_3=H$	S	2,0 %	2,7 <sup>b)</sup>	3,9 <sup>b)</sup>	S
12) $R_1=R_2=CH_3, R_3=OH$	S	1,5 %	2,2 <sup>b)</sup>	2,3 <sup>b)</sup>	R

a) saures Phthalat; b) 3,5-Dinitrobenzoat; c) Leitsalz zeigt Blindwert



Aus den Ergebnissen der Tab. 1 lassen sich folgende allgemeinere Schlußfolgerungen ziehen:

- 1) Eine Umkehrung der absoluten Konfiguration der eingesetzten Leitsalze führt erwartungsgemäß auch zu einer Umkehrung der absoluten Konfiguration bei den erhaltenen Carbinolen (vgl. 1,3,5 und 8 mit 2,4,6 und 9).
- 2) Die optische Reinheit und die absolute Konfiguration der erhaltenen Carbinole können sich mit dem Methylierungsgrad am Stickstoff des Leitsalzmoleküls ändern (vgl. 1,3,5 und 8,10,11).
- 3) Die zum Phenylrest  $\alpha$ -ständige Hydroxylgruppe besitzt einen großen Einfluß auf die optischen Reinheiten der entstehenden Carbinole (vgl. 1,3,5 mit 8,10, 11).

Tabelle 2 zeigt, in welcher Weise die optische Reinheit des entstehenden Carbinols von der Struktur des Alkyl-aryl-ketons und den Substituenten im Leitsalz abhängt.

Tab.2: Optische Reinheiten der bei der kathodischen Reduktion einiger Alkyl-aryl-ketone ( $C_6H_5-CO-R$ ) erhaltenen Carbinole

Leitsalz	1a		1b		2a	
	opt.Reinh.	abs.Konf.	opt.Reinh.	abs.Konf.	opt.Reinh.	abs.Konf.
$C_6H_5-CO-R$	Carbinol (%)	Carbinol	Carbinol (%)	Carbinol	Carbinol (%)	Carbinol
R = $-CH_3$	4,2	R	8,4	S	2,0	S
R = $-CH_2-CH_3$	1,8	R	8,2	S	2,3	S
R = $-CH(CH_3)_2$	2,7	S	5,9	S	1,9	S
R = $-C(CH_3)_3$	--c)	-	2,6	S	0,8	S
$\alpha$ -Tetralon	-	-	6,6	S	-	-

1a (1R,2S:R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H)

1b (1R,2S:R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>)

2a (S:R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub>=H)

c) Fußpunktpotential zu positiv, um eine quantitative Reduktion des Ketons zu erreichen.

Auf der Grundlage plausibler Annahmen für eine bevorzugte Anordnung der einzelnen Molekülgruppen im Leitsalzmolekül an der Quecksilberoberfläche kann unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen des Substrat- und Leitsalzmoleküls die absolute Konfiguration des entstehenden Carbinols anhand eines Modells interpretiert werden. Hierüber wird im Zusammenhang mit weiteren Ergebnissen an anderer Stelle ausführlich berichtet.

#### Literatur

- 1) 25. Mittel. L.Horner und D.Degner, Tetrahedron Letters (London), voranstehend
- 2) Auszug aus der Dissertation D.Degner, Univ. Mainz 1970
- 3) R.N.Gourley, J.Grimshaw und P.G.Millar, Chem.Comm. 1967, 1278
- 4) R.N.Gourley, J.Grimshaw und P.G.Millar, J.chem.Soc.C(London) 1970, 2318
- 5) L.Horner und D.Degner, Tetrahedron Letters(London) 1968, 5889
- 6) L.Horner und D.H.Skaletz, Tetrahedron Letters (London) 1970, 3679