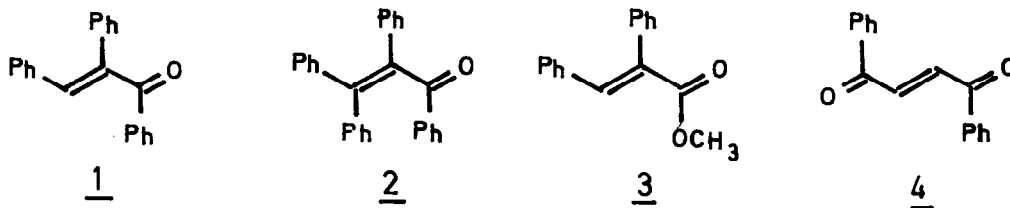


ELEKTROCHEMISCHE REDUKTIVE ALKYLIERUNG
VON α,β -UNGESÄTTIGTEN CARBONYLVERBINDUNGEN

T. Troll*, W. Elbe und G.W. Ollmann
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Abstract.-The electrochemical reduction of unsaturated carbonyl compounds under aprotic conditions and in the presence of alkylating agents lead to products derived from dimerization in 3-position and alkylation at oxygen (one electron products like bis enol ethers, bis ketene acetals) and to monomeric two electron products (e.g. 1,4-bis-silyloxy-1,4-diphenyl-butadiene from dibenzoyl ethene).

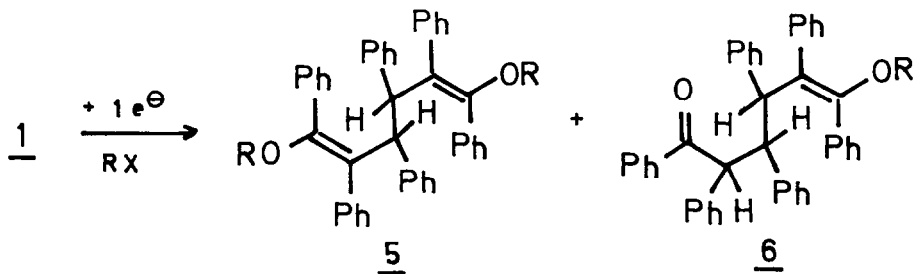
Die kathodische Hydrodimerisierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen bietet eine gute Synthesemethode für 1,6-Dicarbonylverbindungen¹. Im Rahmen unserer Untersuchungen über elektrochemische reduktive Alkylierungen²⁻⁴ haben wir die Verbindungen 1-4 unter aprotischen Bedingungen reduziert. Als Abfangreagenzien für die primär entstehenden Radikalanionen wurden Alkylierungs- bzw. Silylierungsmittel zugesetzt.



Das cyclische Voltamogramm von 1,2,3-Triphenylpropenon 1 in DMF/Et₄NBF₄ zeigt zwei Reduktionsstufen ($E_{1/2} = -0.95$, $E_p = -1.37$ V vs. Cd-amalgam⁵). Die bei höheren Scangeschwindigkeiten für das Potential reversible erste Welle wird auf Zusatz von LiCl irreversibel. Gleichzeitig verringert sich der Peakstrom für die zweite Welle (Dianion-Bildung). Dies zeigt eine rasche Folgereaktion der Radikalanionen an, vor allem mit Lithium als Gegenion (ec-Prozeß, Dimerisierung).

Das Tetraphenylpropenon 2 zeigt dagegen zwei, bei allen Scangeschwindigkeiten reversible Reduktionsstufen (-0.93 , -1.09 V vs. Cd-amalgam), während 3 in Acetonitril/Et₄NBF₄ nur eine irreversible Welle ($E_p = -1.78$ V vs. SCE) aufweist. Die Daten für 4 sind bereits beschrieben⁶.

Die präparative Reduktion von 1 in DMF/Et₄NCl oder Hexamethylphosphorsäuretriamid/LiCl an einer Hg-Kathode (geteilte Zelle, Potential bei E₁) in Gegenwart eines Überschusses an Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder Allylmesylat führte unter Aufnahme von 1.0 F/mol zu den Bis-enolethern 5a-c (ca. 80 % Ausbeute an Reinprodukt) neben geringeren Mengen an 6a-c (5-15 % Ausbeute). Bei Verwendung von DMF/LiCl als Elektrolyt und vor allem bei weniger sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit steigt die Ausbeute an 6 an (bis zu 50-60 %).



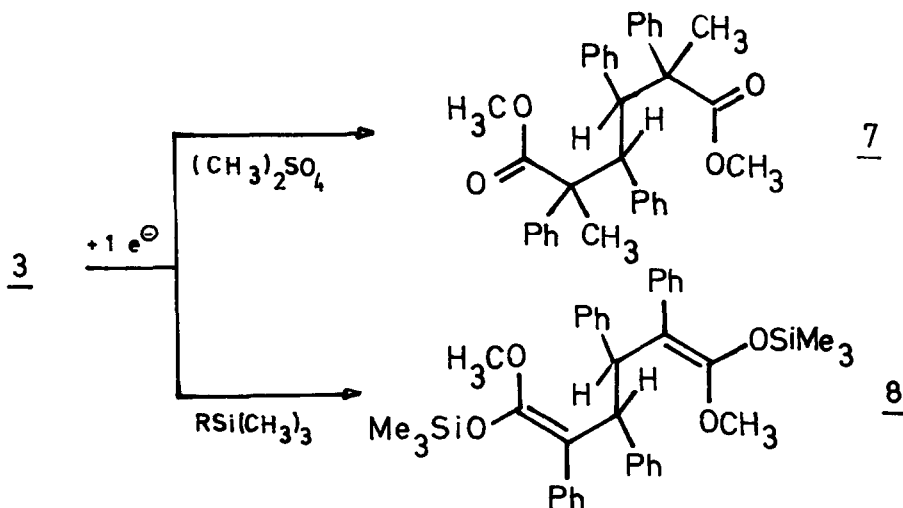
	RX	% Ausbeute <u>5+6</u>
<u>a</u>	(CH ₃) ₂ SO ₄	90-95
<u>b</u>	(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	88
<u>c</u>	CH ₂ =CHCH ₂ OSO ₂ CH ₃	93

Die spektroskopischen (¹H, ¹³C-NMR, IR, MS) und analytischen Daten stützen jeweils die für 5 bzw. 6 angegebene Struktur, erlauben jedoch keine Aussage über die Stereochemie an den CC-Doppelbindungen und an der Verknüpfungsstelle an C³(DL oder meso). Die isolierten Produkte sind aber stereochemisch einheitlich (z.B. jeweils nur ein Signal für die Methoxygruppen und die gesättigten PhCH-Gruppen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von 5a).

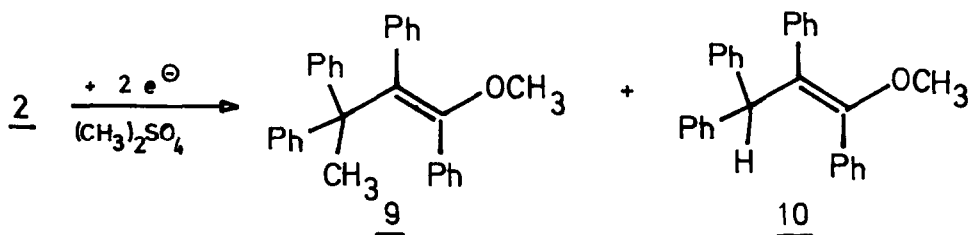
Beweisend für die Struktur von 6 ist neben einer Carbonylbande im IR-Spektrum (z.B. 6a ν_{C=O} = 1680 cm⁻¹) das Auftreten eines ABX-Teilspektrums im ¹H-NMR-Spektrum, das jeweils den drei benachbarten aliphatischen Protonen zugeordnet werden kann.

Während der Reduktion von 3 in Acetonitril/Et₄NCl in Gegenwart von Dimethylsulfat trat C-Alkylierung an den Enolatzentren ein. Aus dem Rohprodukt (87 % Ausbeute) konnte durch Kristallisation ein Produktgemisch abgetrennt werden, das nur noch aus zwei der acht möglichen Diastereomeren von 7 bestand.

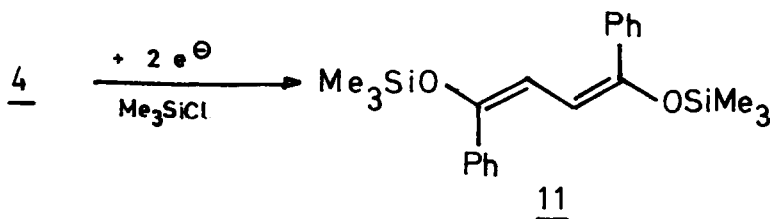
Während der Reduktion von 3 in Gegenwart von Bis-trimethylsilylacetamid bei -12⁰C kristallisierte das sehr hydrolyseempfindliche Bis-ketenacetal 8 aus und konnte in 16-proz. Ausbeute rein isoliert werden. Die weitere Aufarbeitung der Lösung führte bereits zu Zersetzungsprodukten.



Die reduktive Methylierung von Tetraphenylpropenon (2) führte, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, nicht mehr zu dimeren Produkten, sondern zur Übertragung von insgesamt 2 F/mol und Alkylierung bzw. Protonierung zu den Enolechtern 9 und 10 (quantitative Rohausbeute).



Die Radikalanionen von E-Dibenzoyl-ethen (4) konnten mit Dimethylsulfat nicht mehr gezielt abgefangen werden (Trimere, Oligomere), mit Trimethylchlorsilan isolierte man jedoch nach Aufnahme von 2.0 F/mol das Butadienderivat 11 in 63-proz. Reinaus-



beute. Die Reduktion von Z-Dibenzoyl-ethen führte zum gleichen Produkt. Die Anwesenheit der zweiten Benzoylgruppe in 4 erleichtert die Übertragung eines weiteren Elektrons nach der Silylierung des primär entstandenen Radikalanions. 11 konnte bereits durch Reduktion von 4 mit Kalium in Benzol in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid, allerdings nur in 12-proz. Ausbeute, dargestellt werden⁷.

Charakteristische spektroskopische Daten und die Schmelzpunkte einiger der beschriebenen neuen Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1)	Schmp. °C	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	¹³ C-NMR, δ (Multiplizität in off resonance)
<u>5a</u>	215	3.07(S, 6H), 5.28(S, 2H), 6.6-7.4(M, 30H)	46.66(D), 56.30(Q), 124.94-132.05(M), 135.42(S), 143.92(S), 152.11(S) <i>CDCl₃</i>
<u>5b</u>	217-218	1.08(T, J = 7 Hz, 6H), 3.18(M, 4H), 5.31(S, 2H), 6.7-7.4(M, 30H)	15.50(Q), 46.61(D), 64.23(T), 125.36-130.34(M), 132.62(S), 136.45(S), 139.87(S), 144.54(S), 152.01(S) <i>CD₂Cl₂</i>
<u>5c</u>	126-128	3.35-3.80(M, 3H), 4.53(D, 1H), 4.80-6.53(M, 6H), 6.83-7.46(M, 32H)	
<u>6a</u>	203	3.63(S, 3H), 4.36(DD, J = 12 und 2 Hz, 1H), 5.40(D, J = 12 Hz, 1H), 5.57(D, J = 2 Hz, 1H), 6.1-8.1(M, 30H)	46.06(D), 48.82(D), 57.08(D), 57.55(Q), 125.18-132.97(M), 134.97(S), 137.43(S), 137.72(S), 140.83(S), 141.94(S), 153.31(S), 199.50(S) <i>CD₂Cl₂</i>
<u>6b</u>	220	1.60(T, J = 7 Hz, 3H), 3.60-4.05(M, 2H), 4.33(M, 1H), 5.33-5.73(M, 2H), 6.1-8.2(M, 30H)	15.71(Q), 45.67(D), 48.32(D), 56.56(D), 65.48(T), 124.94-151.59(M), 199.55(S) <i>CDCl₃</i>
<u>6c</u>	225	4.20-4.60(M, 2H), 5.30-6.50(M, 6H), 6.53-8.17(M, 30H)	
<u>7²⁾</u>	130-190	1.68 und 1.81(2 S, 6H), 3.02 und 3.10(2 S, 6H), 4.46 und 4.62(2 S, 2H), 6.5-7.4(M, 20H)	
<u>8</u>	152-156	-0.30(S, 18H), 3.00(S, 6H), 4.87(S, 2H), 6.9-7.4(M, 20H)	0.36, 42.91, 53.91, 124.87-151.88 <i>CDCl₃</i>

1) Die Verbindungen ergaben korrekte Werte bei der Elementaranalyse; die Massenspektren zeigten die erwarteten Molekülionen.

2) Gemisch aus 2 Diastereomeren.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- (1) M.M. Baizer und J.P. Petrovich, Progress Phys. Org. Chem. 7, 189 (1970).
- (2) T. Troll und W. Elbe, Electrochim. Acta 22, 615 (1977).
- (3) T. Troll, H. Leffler und W. Elbe, Electrochim. Acta 24, 969 (1979).
- (4) T. Troll, G.W. Ollmann und H. Leffler, Tetrahedron Lett. 4241 (1979).
- (5) L.W. Marple, Anal. Chem. 39, 844 (1967).
- (6) A.J. Bard, V.J. Puglisi, J.V. Kenkel und A. Lomax, Disc. Faraday Soc. 56, 353 (1973).
- (7) T. Murakawa, K. Fujii, S. Murai und S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 2520 (1972).

(Received in Germany 16 March 1981)