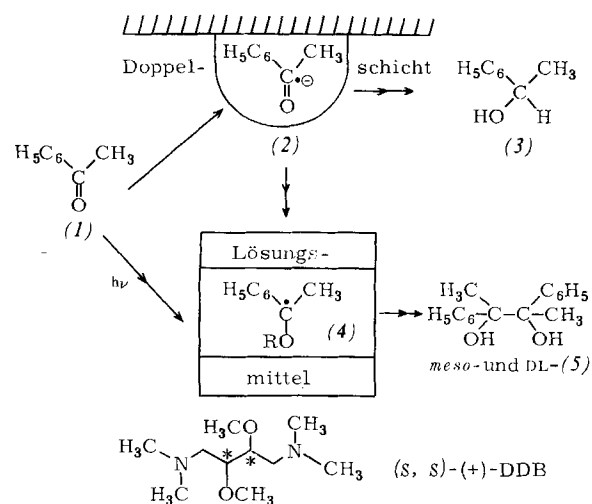


Zum Mechanismus der elektrochemischen Pinakolisierung. Die erste asymmetrische Elektrosynthese in chira-lem Medium^[**]

Von Dieter Seebach und Hok An Oei^[*]

Bei der elektrochemischen Reduktion von Ketonen wie Acetophenon (1) können sich der Alkohol (3) und Pinakole (5) bilden^[1]. Man nimmt an, daß der Alkohol durch Übertra-



gung von zwei Elektronen und zwei Protonen in der Doppel-schicht der Kathode gebildet wird, während die Pinakole in

der Lösung aus denjenigen Ketylen (2) entstehen, die von der Elektrode in Form der Radikale (4) entkommen (R ist je nach pH der Lösung H oder das Kation des Elektrolyten). Dieser Mechanismus wird unter anderem dadurch gestützt, daß a) das Verhältnis von meso- und DL-Form im isolierten Gemisch der Pinakole (5) elektrodenmaterial-unabhängig ist^[2] und b) bei Verwendung von chira-lem Leitsalz das in der leitsalz-angereicherten, „chiralen“ Doppelschicht entstehende (3) optisch aktiv anfällt (optische Ausbeute bis 8 %), während inaktives (5) isoliert wird^[3].

Wir hatten vor einiger Zeit gefunden, daß photochemisch aus Acetophenon (1) erzeugte Hydroxyradikale (4), R = H, im chiralen Aminoäther DDB als Lösungsmittel zu Pinakol (5) dimerisieren, das bis zu 23 % optische Aktivität in der DL-Fraktion zeigt^[4] (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Die obige Theorie der elektrochemischen Pinakolbildung kann damit folgendem strengem Test unterworfen werden: Unter gleichen Bedingungen durchgeführte Elektrolyse und Photolyse müssen die Pinakole mit gleichem meso/DL-Verhältnis, in gleicher optischer Ausbeute in der DL-Fraktion und unter Anreicherung des gleichen Enantiomeren liefern.

Wir prüften zunächst im Photolyseversuch^[5], ob bei Zusatz von protonischem Lösungsmittel (Tabelle 1, Nr. 3), von Leitsalz (Nr. 4 und 5) und von Alkali (Nr. 6 und 7), das sich ja während der Elektrolyse im Kathodenraum bildet, überhaupt noch optisch aktives Pinakol (5) entsteht. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist das der Fall.

Die Elektrolyse^[6] ergab innerhalb der Grenzen der Reproduzierbarkeit das geforderte gleiche Pinakolgemisch^[7]. Variation der Stromdichte um den Faktor 15 ändert an diesem

Tabelle 1. Bildung von 2,3-Diphenyl-2,3-butanediol (Acetophenonpinakol) (5) durch Photolyse und durch Elektrolyse von 2 g Acetophenon (1) in (S,S)-(+)-DDB-haltigem Medium [4]. Im Überschuß entsteht jeweils (R,R)-(+)-(5). Parallelversuche sind doppelt angegeben.

Nr.	Lösungsmittel und Salze [g]	T [°C]	(5), Ausb. [%] chem. [a]	opt. [b]	meso DL
Photolyse					
1	DDB	25	52	8.3	1.04
	(25)	27	57	8.1	1.14
2	DDB/Pentan (40/200)	-72	41	23.5	1.10
3	DDB/CH ₃ OH	29	44	2.9	0.85
	(25/10)	27	42	3.0	0.93
4	DDB/CH ₃ OH/LiBr	25	52	3.3	0.50
	(25/10/5)	27	27	3.7	0.55
5	DDB/CH ₃ OH/LiBr	29	34	0.2	0.58
	(10/25/5)				
6	DDB/CH ₃ OH/LiBr/LiOCH ₃	26	24	4.7	0.38
	(25/10/4.3/0.26)	27	31	5.9	0.33
7	DDB/CH ₃ OH/LiBr/LiOCH ₃ (10/25/4.3/0.26)	29	29	0.2	0.25
Elektrolyse					
8 (60 mA)	DDB/CH ₃ OH/LiBr	31	91	4.8	0.36
	(25/10/5)	33	88	4.8	0.35
9 (20 mA)	DDB/CH ₃ OH/LiBr	29	84	6.3	0.36
	(25/10/5)	26	93	5.6	0.35
10 (4 mA)	DDB/CH ₃ OH/LiBr	26	97	5.8	0.33
	(25/10/5)	24	95	6.4	0.37
11 (20 mA)	DDB/CH ₃ OH/LiBr (10/25/5)	25	90	0.2	0.26

[a] meso- + DL-Form.

[b] Bezogen auf die DL-Fraktion.

[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. H.-A. Oei
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. D. H. Evans (University of Wisconsin, Madison, USA) und Herrn Dr. F. Beck (BASF, Ludwigshafen) für ihre Hilfe beim Bau von Elektrolyseapparaturen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Se 158/5), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Benckeser unterstützt.

Ergebnis nichts (Tabelle 1, Nr. 8–10), während ein geringerer DDB-Gehalt bei Photolyse wie Elektrolyse eine gleichgroße Abnahme der optischen Ausbeute zur Folge hat (vgl. Nr. 6/7 mit Nr. 9/11). Ein Kontrollversuch, bei dem Aceton in Gegenwart von inaktivem Acetophenonpinakol (5) elektrochemisch reduziert wurde, lieferte inaktives (5) mit unverändertem meso/DL-Verhältnis zurück.

