

ASYMMETRISCHE REAKTIONEN XIV

ASYMMETRISCHE REDUKTION VON KETONEN MITTELS KOMPLEXEN
VON LITHIUMALUMINIUMHYDRID UND ZUCKERDERIVATEN

O. Červinka und A. Fábryová

Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Prag

(Received 9 January 1967)

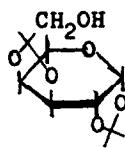
In einer Reihe früherer Mitteilungen haben wir uns mit der asymmetrischen Reduktion der Salze von Enaminen, Ketonen und Iminen mit Lithiumaluminiumhydrid in Gegenwart von optisch aktiven Alkoholen, resp. Aminoalkoholen befasst^{1,2}. Es zeigte sich, dass die rechtsdrehenden 1-Methyl-2-alkylpyrrolidine und 1-Methyl-2-alkylpiperidine, die durch Reduktion der Perchlorate der ungesättigten Basen entstehen, die absolute Konfiguration S besitzen. Durch Reduktion von Methylalkylketonen und Phenylarylketonen in Gegenwart von (-)-Chinin, (-)-Ephedrin und (-)-Cinchonidin, d.h. Aminoalkoholen, die an den Kohlenstoffatomen die die Amino- und die Hydroxygruppe tragen, die entsprechende absolute Konfiguration besitzen, entstanden Alkohole von der absoluten Konfiguration S. Bei der Reduktion von Methylarylketonen und Cyklohexylarylketonen entstanden Alkohole der absoluten Konfiguration R. Die Reduktion in Gegenwart von (+)-Chinin oder (+)-Cinchonin führte zu Alkoholen von der entgegengesetzten absoluten Konfiguration.

Wir stellten fest, dass durch die Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit 1,2:3,4-Di-0-isopropyliden- α -D-galaktopyranose (I) oder 1,2:5,6-Di-0-isopropyliden- α -D-glukofuranose (II) in Aether lösliche Komplexe entstehen, die sich auch zur asymmetrischen Reduktion von Ketonen benutzen lassen.

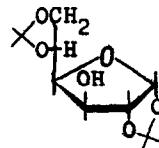
Landor und Mitarbeiter³ benutzten vor kurzer Zeit Komplexe von LiAlH_4 mit Zuckerderivaten, die zwei freie Hydroxygruppen enthielten, zur asymmetrischen Reduktion von Ketonen. Aus den Ergebnissen dieser Reduktionen lassen sich keine Gesetzmässigkeiten ersehen.

Durch Reduktion der Ketone III ($L > M$) erhielten wir - ohne Rücksicht auf die Anwesenheit eines aromatischen Kerns im Moleköl des reduzierten Ketons - Alkohole IV, der absoluten Konfiguration R.

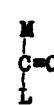
Zu dem aus 11 mmol LiAlH_4 und 11 mmol des Zuckerderivates I oder II in 80 ml Aether dargestellten Reduktionsmittel wurde 10 mmol Keton zugefügt. Das Gemisch wurde nach 4-stündigem Kochen durch Erhitzen mit 20 % Schwefelsäure zersetzt, die Alkohole in Aether aufgenommen und chromatographisch gereinigt. Auf diese Art erhielten wir z. B. die folgenden Alkohole: R-(-)-3,3-Dimethyl-2-butanol (IV, $M = \text{CH}_3$, $L = \text{C}(\text{CH}_3)_3$), $[\alpha]_D -0,5^\circ$ (durch Reduktion in Gegenwart von I) und $[\alpha]_D -0,18^\circ$ (in Gegenwart von II); R-(+)-1-Phenyl-1-aethanol (IV, $M = \text{CH}_3$, $L = \text{C}_6\text{H}_5$) $[\alpha]_D +0,76^\circ$ (in Gegenwart von I) und $[\alpha]_D +1,68^\circ$ (in Gegenwart von II); R-(+)-Phenyl-1-naphthylmethanol $[\alpha]_D +3,8^\circ$ (in Gegenwart von I) und $[\alpha]_D +1,7^\circ$ (in Gegenwart von II).



I



II



III



IV

Literatur

1. O. Červinka, Chimia 13, 332 (1959).
2. O. Červinka und Mitarbeiter, Coll. Czech. Chem. Commun. 26, 673 (1961); 30, 1684, 1693, 2403, 2484, 2487 (1965).
3. S. R. Landor und Mitarbeiter, Chem. Commun., 1964, 227; 1965, 397; 1966, 585; J. Chem. Soc., 1966, 1822.