

heteroaromat.), 2.4–3.2 (m, 4H, CH₂-CH₂). C₁₅H₁₃NO₂ (239.3) Ber. C 75.3 H 5.47 N 5.9 Gef. C 75.3 H 5.68 N 5.6.

3',4',10,11-Tetrahydro-spiro[5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5,5'(2'H)-furan]-2'-on (**4j**): Farbloser Feststoff, Schmp. 142–144°. IR (KBr): 1765 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.1–7.5 (m, 6H, arom.), 7.5–7.9 (m, 2H, arom.), 2.3–3.9 (m, 4H, Ar-CH₂-CH₂-Ar), 3.0–3.9 (m, 2H, CO-CH₂), 2.3–3.0 (m, 2H, C-CH₂-C). C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.8 H 6.10 Gef. C 81.4 H 6.07.

Literatur

4. Mitt.: J. Lehmann, Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 126 (1984).
- J. Lehmann, G. Wolf und G. Gajewski, Arch. Pharm. (Weinheim), im Druck.
- J. J. Trivedi und K. S. Nargund, J. Univ. Bombay 10, 102 (1941); C. A. 36, 3802² (1942).
- R. E. Lutz, J. Am. Chem. Soc. 49, 1106 (1927).
- D. Seebach und M. Koch, Liebigs Ann. Chem. 1977, 811.
- H. J. J. Loozen, E. F. Godefroi und J. S. M. M. Besters, J. Org. Chem. 40, 892 (1975).
- E. I. Heiba, R. M. Dessau und W. J. Koehl, Jr., J. Am. Chem. Soc. 90, 5905 (1968); E. I. Heiba und R. M. Dessau, ebenda 93, 995 (1971); E. I. Heiba, R. M. Dessau und P. G. Rodewald, ebenda 96, 7977 (1974).
- J. B. Bush, Jr. und H. Finkbeiner, J. Am. Chem. Soc. 90, 5903 (1968).
- F. Goldmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 1180 (1888).

[KPh 353]

Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 757–759 (1985)

Von Chinin und Chinidin abgeleitete Amin-Borane als chirale Reduktionsmittel

Amine Boranes from Quinine and Quinidine as Chiral Reductants

Ute Jalaß und Rolf Haller*

Pharmazeutisches Institut der Universität Kiel, Gutenbergstr. 76–78, D-2300 Kiel

Eingegangen am 1. April 1985

Die Umsetzung von Chininhydrochlorid mit Natriumborhydrid in Ethylenglykoldimethylether führt zu einem kristallinen Amin-Boran der Zusammensetzung 1:1, das im folgenden als Chinin-Boran **1** bezeichnet wird. Eine analog durchgeführte, vom

Chinidinsulfat ausgehende Reaktion ergibt das Chinidin-Boran **2**. Beide Amin-Borane sind als chirale Reduktionsmittel für eine Reihe von Ketonen geeignet. Da sie sich von einem tert. Amin ableiten, sind sie aber im Vergleich zu anderen Amin-Boranen weniger reaktiv, so daß diese Reduktionen unter BF_3 -Katalyse durchgeführt werden müssen. Bei der Umsetzung von **1** und **2** mit Methylphenylketon (**3**) und Methyl-naphthyl-keton (**4**) zu den Alkoholen **3a** und **4a** (s. Abb. 1) ist eine beträchtliche Seitendifferenzierung zu beobachten (Tab. 1).

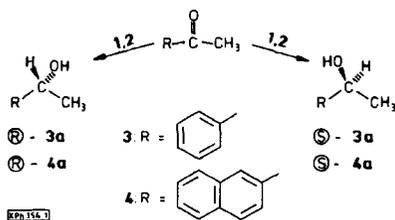


Abb. 1: Reduktion der Ketone **3** und **4** mit den chiralen Amin-Boranen

Hervorzuheben bei diesem Ergebnis ist die bevorzugte Bildung der *R*-konfigurierten Alkohole bei Reduktion der entsprechenden Ketone mit Chinin-Boran **1** und der *S*-konfigurierten Alkohole bei Verwendung von Chinidin-Boran **2**.

Tab. 1: Optische Ausbeuten der Reduktionen mit **1** und **2**

Reduktionsmittel	Alkohol	Opt. Ausb. (%)	Konfiguration des überwiegenden Enantiomers
1	3a	46	<i>R</i>
	4a	47	<i>R</i>
2	3a	55	<i>S</i>
	4a	50	<i>S</i>

Experimenteller Teil

Chinin-Boran **1**/Chinidin-Boran **2**

Zu einer Suspension von 30 mmol Chininhydrochlorid bzw. 15 mmol Chinidinsulfat in 100 ml Ethylenglykoldimethylether werden 30 mmol Natriumborhydrid, suspendiert in demselben Lösungs-

mittel, bei 0° innerhalb 90 min getropft. Dann wird 1 h bei 0°, 12 h bei Raumtemp. weitergerührt. Nach Zugabe von 100 ml Ethylenglykoldimethylether wird zum Sieden erhitzt, heiß filtriert, der Rückstand wiederholt mit Ethylenglykoldimethylether extrahiert. Nach Einengen der Lösung i. Vak. fallen **1** und **2** kristallin an. **1**: C₂₀H₂₇BN₂O₂ (338,3); Ausb. 87 %; $[\alpha]_D^{20} = -175^\circ$ (c = 2, CHCl₃). Ber.: C 71,0 H 8,05 N 8,3 Gef.: C 70,8 H 8,13 N 7,9. **2**: C₂₀H₂₇BN₂O₂ (338,3); Ausb. 82 %; $[\alpha]_D^{20} = +264^\circ$ (c = 2, CHCl₃). Ber.: C 71,0 H 8,05 N 8,3 Gef.: C 70,9 H 8,11 N 8,1.

Reduktionen mit den Amin-Boranen **1** und **2**

10 mmol des Amin-Borans werden in 75 ml absol. Diethylether suspendiert; bei 0° werden 10 mmol **3** bzw. **4** in Et₃B innerhalb 30 min zugetropft, anschließend 20 mmol BF₃-Etherat (in 50 ml Diethylether) in 30 min. Es wird 4 h bei 0°, etwa 8 h bei Raumtemp. und bis zur Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) unter Sieden gerührt. Nach Filtration wird die ether. Lösung mit 3N-HCl versetzt; ausfallende Hydrochloride werden abfiltriert. Es wird 3 mal mit je 150 ml 3N-HCl und 2 mal mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die Etherphase wird über Na₂SO₄ getrocknet, dann das Lösungsmittel abdestilliert. **3a** wird durch Destillation, **4a** durch SC (Kieselgel/CH₂Cl₂) gereinigt. Maximaldrehwerte nach Lit.: *S*-**3a**: $[\alpha]_D^{23} = -45,5^{(1)}$, *S*-**4a**: $[\alpha]_D^{20} = -41,9^{(2)}$.

Ergebnisse (PE 141): **3a** (Red. mit **1**): $\alpha_D^{23} = +0,988^\circ$ (c = 4,72; MeOH); **3a** (Red. mit **2**): $\alpha_D^{23} = -1,226^\circ$ (c = 4,90; MeOH). **4a** (Red. mit **1**): $\alpha_D^{20} = +1,011^\circ$ (c = 5,10; EtOH); **4a** (Red. mit **2**): $\alpha_D^{20} = -1,032^\circ$ (c = 4,90; EtOH).

Literatur

- 1 L. Horner und D. Degner, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5889.
- 2 S. R. Landor, B. J. Miller und A. R. Tatchell, *J. Chem. Soc. C* 1967, 197.

[KPh 354]

Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 759–763 (1985)

Zum Identitätsnachweis von einwertigen Alkoholen mit 3,5-Dinitrobenzoesäureanhydrid**

Identification of Monovalent Alcohols with 3,5-Dinitrobenzoic Anhydride

Herbert Oelschläger* und Helmut Fritsch

Institut für Pharmazeutische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Georg-Voigt-Str. 14, D-6000 Frankfurt am Main

Eingegangen am 4. April 1985

***) Herrn Prof. Dr. J. Thesing, Darmstadt, zum 60. Geburtstag in freundschaftlicher Verbundenheit gewidmet.