

Asymmetrische Reduktionen, II<sup>1)</sup>

## Reduktion von (Diphenylmethyl)alkylketonen mit Komplexen aus Lithiumalanat und *cis*-2,3-Pinandiol

Rolf Haller\* und Hans J. Schneider

Pharmazeutisches Institut der Universität Freiburg i. Br.,  
D-7800 Freiburg, Hermann-Herder-Straße 9

Eingegangen am 30. November 1972

(Diphenylmethyl)alkylketone werden durch Komplexe aus Lithiumalanat und *cis*-2,3-Pinandiol asymmetrisch reduziert. Die optischen Ausbeuten sind von der Struktur des Ketons abhängig. Die Stereoselektivität der Reduktion ist durch die Einführung eines Benzyloxyrests in das chirale Reagens entscheidend zu beeinflussen.

### Asymmetric Reductions, II<sup>1)</sup>

#### Reduction of Diphenylmethyl Alkyl Ketones by Complexes Prepared from Lithium Alanate and *cis*-2,3-Pinane diol

Asymmetric reductions of diphenylmethyl alkyl ketones can be achieved by reagents prepared from lithium alanate and *cis*-2,3-pinane diol. The optical yields depend on the structure of the ketones. The stereoselectivity of the reduction can be influenced substantially by introduction of a benzyloxy substituent into the chiral reagent.

Für die asymmetrische Reduktion achiraler Ketone sind häufig aus  $\text{LiAlH}_4$  und chiralen Aminoalkoholen<sup>2-5)</sup> sowie Zuckern<sup>6-9)</sup> dargestellte Komplexe eingesetzt worden.

Dabei sowie bei der Reduktion von Normethadon mit aus Lithiumalanat und *cis*- sowie *trans*-Pinandiolen abgeleiteten Reduktionsmitteln<sup>1)</sup> haben sich chelatisierte chirale Reagentien besonders bewährt: Der Ligandenaustausch wird eingeschränkt, somit der Reduktionsverlauf einheitlicher, da die Zahl der reduzierenden Spezies verringert wird. Zur Erzielung möglichst hoher optischer Ausbeuten muß ferner angestrebt werden, einen zur Rückbildung des achiralen  $\text{LiAlH}_4$  führenden<sup>10,11)</sup>

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H.-J. Schneider und R. Haller, Liebigs Ann. Chem. **743**, 187 (1971).

<sup>2)</sup> O. Červinka, Chimia **13**, 332 (1959).

<sup>3)</sup> O. Červinka, Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 1684 (1965).

<sup>4)</sup> O. Červinka und O. Bělovský, Collect. Czech. Chem. Commun. **32**, 3897 (1967).

<sup>5)</sup> P. Briaucourt, J.-P. Guetté und A. Horeau, C. R. Acad. Sci., Sér. C **268**, 2342 (1969).

<sup>6)</sup> O. Červinka, V. Suchan, O. Kotýnek und V. Dudek, Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 2484 (1965).

<sup>7)</sup> S. R. Landor, B. J. Miller und A. R. Tatchell, J. Chem. Soc. C **1966**, 1822.

<sup>8)</sup> S. R. Landor und A. R. Tatchell, J. Chem. Soc. C **1966**, 2280.

<sup>9)</sup> S. R. Landor, B. J. Miller und A. R. Tatchell, J. Chem. Soc. C **1967**, 197.

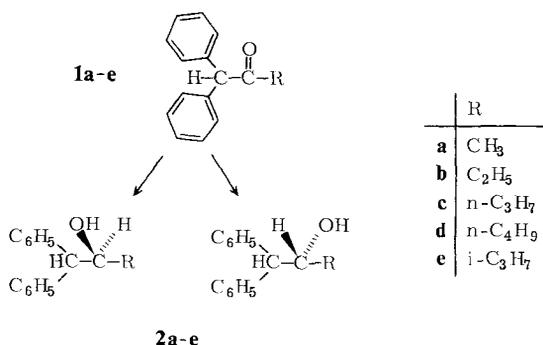
<sup>10)</sup> H. C. Brown und C. J. Shoaf, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1079 (1964).

<sup>11)</sup> H. Haubenstock und E. L. Eliel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2363 (1962).

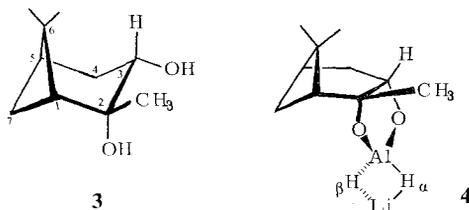
Ligandenaustausch zurückzudrängen. Dieser Austausch erfolgt bei sekundären Alkoxyresten am leichtesten<sup>11)</sup>, ist aber auch bei Lithiumalkoxyalanaten mit tertiären Alkoxygruppen nachgewiesen<sup>12)</sup>.

Bei der asymmetrischen Reduktion am Normethadon<sup>1)</sup> waren die optischen Ausbeuten mit den von *cis*-2,3-Pinandiol gegenüber den vom *trans*-Isomeren abgeleiteten chiralen Reagentien am günstigsten. Jedoch wurden nur Gesamtausbeuten um 50% erreicht, möglicherweise wegen einer zusätzlichen Komplexbildung mit der Dimethylaminogruppe des Normethadons<sup>13)</sup>.

Die asymmetrische Reduktion der homologen, z. T. isomeren Ketone **1a–e** mit Komplexen aus Lithiumalanat und *cis*-2,3-Pinandiol zu **2a–e** wurde mit dem Ziel vorgenommen, gewisse Gesetzmäßigkeiten in der Stereoselektivität feststellen zu können.



Als chirale Reduktionsmittel wurden zwei Reagentien gewählt, die im folgenden als Komplexe C (Zusammensetzung: *cis*-2,3-Pinandiol/LiAlH<sub>4</sub> 1:1) und D (Zusammensetzung: *cis*-2,3-Pinandiol/LiAlH<sub>4</sub>/Benzylalkohol 1:1:1) bezeichnet werden. Die absolute Konfiguration der von (–)- $\alpha$ -Pinen abgeleiteten Pinandiole ist von verschiedenen Autoren<sup>14–18)</sup> durch chemische Korrelation zweifelsfrei festgelegt worden; hiernach hat (–)-*cis*-2,3-Pinandiol (**3**) die (1*R*,2*R*,3*S*,5*R*)-Konfiguration.



12) M. Hilal Abdel Kader, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2301; *Chem. Ber.* **103**, 1225 (1970).

13) H.-J. Schneider, Dissertation Univ. Freiburg i. Br. 1972.

14) H. Schmidt, M. Mühlstädt und H.-C. Flemming, *Chem. Ber.* **102**, 118 (1969).

15) J. M. Coxon, E. Dansted, M. P. Hartshorn und K. E. Richards, *Tetrahedron* **24**, 1193 (1968).

16) T. Hirata und T. Suga, *J. Org. Chem.* **36**, 412 (1971).

17) Z. Chabudzinsky, *Rocz. Chem.* **43**, 1427 (1969).

18) R. G. Carlson und J. K. Pierce, *J. Org. Chem.* **36**, 2319 (1971).

Ein durch ein Fünfring-Chelat stabilisierter Komplex kann für C erwartet werden, für den mit 4 eine noch hypothetische Struktur mit tetraedrischer Anordnung der Liganden angegeben ist, ohne eine weitere Komplexbildung durch Lösungsmittelmoleküle zu berücksichtigen. IR- und Raman-Spektren von  $\text{LiAlH}_4$  in Äther wurden als Bestätigung einer tetraedrischen Struktur des  $\text{AlH}_4^-$ -Ions angesehen<sup>19)</sup>. Für eine solche Struktur sprechen ebenfalls neuere  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Untersuchungen<sup>20)</sup> an  $\text{LiAlH}_4$  in Äther.

Vom Komplex D sollte wegen der zusätzlichen Einführung der Benzyloxygruppe, die als primäre Alkoxygruppe nur eine geringe Tendenz zum Ligandenaustausch zeigt<sup>11)</sup>, insofern erhöhte Stereospezifität bei der Hydrid-Übertragung zu erwarten sein, als eines der beiden in C verbliebenen diastereotopen Hydrid-Ionen  $\text{H}_\alpha$  oder  $\text{H}_\beta$  bevorzugt durch diese Alkoxygruppe ersetzt wird.

Die Lösungen von C und D in Äther opaleszierten im allgemeinen leicht, enthielten jedoch kein festes Präzipitat, wie es bei der Umsetzung mit sekundären Alkoholen beschrieben und als  $\text{LiAl}(\text{OR})_4$  identifiziert worden war<sup>10)</sup>. Bei der Zugabe von Benzylalkohol zum Komplex C in Äther wurde eine stärkere Trübung beobachtet, die nach 2stdg. Erhitzen beseitigt war.

Bei der Reduktion der länger-kettigen Ketone **1c**–**e** hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Keton langsam über einen Zeitraum von etwa 1–2 h zu der Reagenslösung zu geben, also stets mit einem großen Überschuß an Reagens zu arbeiten. Auf diese Weise war es möglich, die optische Ausbeute stark zu erhöhen. Am deutlichsten war dies bei der Reduktion von **1d** mit Komplex D zu beobachten (Tab. 1, **1d/D**): Bei einem Versuch wurde **1d** innerhalb von 5 Minuten zugegeben, was zu einer geringeren optischen Ausbeute führte, sonst innerhalb von 1–2 h.

Die Ergebnisse sind in der Abb. wiedergegeben. Alle Reduktionen wurden mehrfach durchgeführt (s. Tab. 1, 2), wodurch die Reproduzierbarkeit unter Beweis gestellt

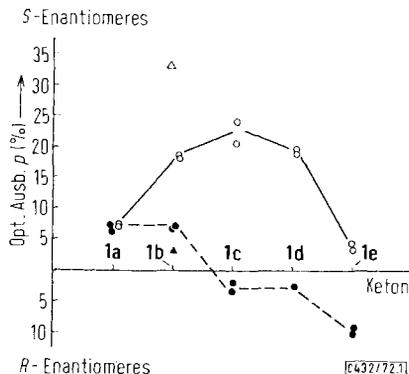


Abb. Optische Ausbeuten an **2a**–**e** bei der Reduktion der Ketone **1a**–**e** mit den Komplexen C und D

Reduktion mit Komplex C: - - ● - -

Reduktion mit Komplex D: - - ○ - -

Zum Vergleich: Ergebnis der Reduktion von Normethadon<sup>1)</sup> mit C (▲) und D (△)

<sup>19)</sup> E. R. Lippincott, J. Chem. Phys. **17**, 1351 (1949).

<sup>20)</sup> H. Haraguchi und S. Fujiwara, J. Phys. Chem. **73**, 3467 (1969).

ist. Das Ergebnis der Reduktion des Äthylketons **1b** und des Normethadons<sup>1)</sup> mit den Komplexen C und D kann als weitere Stütze für die von *Casy* und *Hassan*<sup>2)</sup> angegebene konfigurative Zuordnung für das (-)-Normethadol angesehen werden.

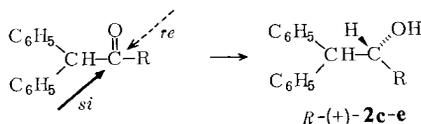
Tab. 1. Ergebnisse der Reduktion der Ketone **1a–e** mit C und D

Keton/ Komplex	R	Gesamt- Ausb. (%)	$[\alpha]_D^{20}$ der Produkte <b>2a–e</b>	Konz./ Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$ -Max. <sup>13)</sup> S-Carbinol	Konfiguration des überschüss. Enantiomeren	opt. Ausb. p (%)
<b>1a/C</b>	CH <sub>3</sub>	~100	-0.484°	5.59; CHCl <sub>3</sub>	-8.1°	S	5.7
	CH <sub>3</sub>	~100	-0.529°	5.49; CHCl <sub>3</sub>	-8.1°	S	6.5
<b>1a/D</b>	CH <sub>3</sub>	~15	-0.45°	1.119; CHCl <sub>3</sub>	-8.1°	S	5.5
	CH <sub>3</sub>	~100	-0.5744°	3.32; CHCl <sub>3</sub>	-8.1°	S	7.06
	CH <sub>3</sub>	~100	-0.165°	3.62; CHCl <sub>3</sub>	-8.1°	S	2.04 <sup>*)</sup>
<b>1b/C</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	~100	-0.454°	5.30; CHCl <sub>3</sub>	-5.95°	S	7.6
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	~100	-0.489°	4.91; CHCl <sub>3</sub>	-5.95°	S	8.2
<b>1b/D</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	~20	-0.000°	1.3; CHCl <sub>3</sub>	-5.95°	—	— <sup>*)</sup>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	~100	-1.135°	3.70; CHCl <sub>3</sub>	-5.95°	S	19.1
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	~100	-1.107°	3.277; CHCl <sub>3</sub>	-5.95°	S	18.6
<b>1c/C</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	~95	+1.342°	4.464; CH <sub>3</sub> OH	-53.7°	R	2.5
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	~95	+0.915°	5.074; CH <sub>3</sub> OH	-53.7°	R	1.7
<b>1c/D</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	~85	-11.15°	3.177; CH <sub>3</sub> OH	-53.7°	S	20.75
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	~75	-13.35°	2.38; CH <sub>3</sub> OH	-53.7°	S	24.85
<b>1d/C</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	~100	+0.179°	6.69; CHCl <sub>3</sub>	-10.9°	R	1.64
<b>1d/D</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	20	-0.56°	1.247; CHCl <sub>3</sub>	-10.9°	S	5.1
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	40	-2.18°	1.48; CHCl <sub>3</sub>	-10.9°	S	19.9
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	25	-2.10°	0.95; CHCl <sub>3</sub>	-10.9°	S	19.2
<b>1e/C</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90	+3.725°	5.75; CH <sub>3</sub> OH	-39.6°	R	9.41
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90	+3.47°	4.91; CH <sub>3</sub> OH	-39.6°	R	8.77
<b>1e/D</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78	-1.973°	3.04; CH <sub>3</sub> OH	-39.6°	S	4.99
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72	-1.35°	2.66; CH <sub>3</sub> OH	-39.6°	S	3.41

<sup>\*)</sup> S. exp. Teil.

Die Ergebnisse der Reduktion mit den Komplexen C und D zeigen eine deutliche, aber unterschiedliche Abhängigkeit von der Größe des Alkylrestes R bei den einzelnen Ketonen.

Bei der Reduktion mit Hilfe des Komplexes C entstehen aus **1a** und **b** bevorzugt die S-konfigurierten Alkohole **2a** und **b** (zur Konfigurationsaufklärung vgl. I. c.<sup>13)</sup>), aus **1c–e** jedoch die R-Carbinole **2c–e** mit der für die Bildung von **2e** beobachteten höchsten optischen Ausbeute (9,4%). Eine rationale Begründung dafür kann vorläufig noch nicht gegeben werden. Die entscheidende Schwierigkeit besteht in den noch zu geringen gesicherten Kenntnissen über die räumliche Struktur des Reagens sowie des Reaktionsmechanismus. Es scheint jedoch denkbar, daß für den Übergangszustand durch die Alkylketten von **1c–e** zusätzliche sterische Behinderungen bei der Annäherung des Komplexes an die CO-Gruppe der Ketone von der *re*-Seite her auftreten, so daß in diesen Fällen die Annäherung von der entgegengesetzten Seite der CO-Gruppe, also der *si*-Seite, bevorzugt ist:

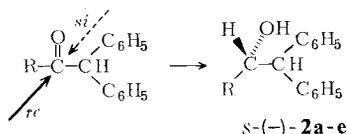


<sup>2)</sup> A. F. Casy und M. M. A. Hassan, J. Med. Chem. **11**, 601 (1968).

Die Reduktion der Ketone **1a–e** mit dem Komplex D zeigt dagegen ein einheitliches Bild in ihrer Stereoselektivität (Abb.). In allen Fällen entstehen bevorzugt Alkohole der *S*-Konfiguration. Die Höhe der optischen Ausbeute zeigt dabei einen von der Alkylkettenlänge abhängigen Verlauf ähnlich dem bei asymmetrischen Reaktionen aromatischer Ketone mit verschiedenen anderen Reagentien. Hier sei vor allem auf die Arbeiten von Mosher<sup>22,23</sup>, Červinka<sup>4)</sup> und Horeau<sup>5)</sup> verwiesen.

Die optische Ausbeute nimmt zunächst mit der Kettenlänge des eingesetzten Ketons zu (bis ~25% bei **1c**), um dann bei der Reduktion des Isopropylketons **1e** wieder stark abzufallen (auf ~5%) (Abb., Tab. 1).

Die hier gefundene Einheitlichkeit der Stereoselektivität, anders als bei der Reduktion mit Komplex C, läßt sich aus dem besonderen Verhalten der Aromaten erklären. Wegen der starken sterischen und elektronischen Wechselwirkung der Diphenylmethangruppe mit dem aromatischen Ring der Benzyloxy-Gruppe in D fungiert die Diphenylmethan-Gruppe in allen Fällen als die Gruppe mit der größeren sterisch wirksamen Raumerfüllung. Deshalb erfolgt die Übertragung des Hydrid-Ions von Komplex D auf die Carbonylgruppe von der *re*-Seite her bevorzugt, was zur überwiegenden Bildung der *S*-Carbinole **2a–e** führt:



Durch die hier beschriebenen Versuche zur asymmetrischen Reduktion von Ketonen wird gezeigt, wie durch gezielte Modifikation eines chiralen Lithiumalkoxyalanats mit Hilfe eines primären Alkohols die Stereoselektivität einer solchen Reduktion entscheidend beeinflusst werden kann.

## Experimenteller Teil

Die Ketone **1a–e** wurden nach l. c.<sup>13,24,25)</sup> dargestellt. *cis*-2,3-Pinandiol (**3**) wurde nach Schmidt<sup>26)</sup> durch Reduktion von (+)-2-Hydroxypinocampchon mit Al-Isopropylat dargestellt; das Keton seinerseits wurde durch Kaliumpermanganat-Oxidation von (–)- $\alpha$ -Pinen in Aceton erhalten.

Generell war es notwendig, sowohl die Darstellung der Komplexe C und D als auch die Reduktionen selbst unter striktem Feuchtigkeitsausschluß und unter einer Stickstoffatmosphäre durchzuführen. Dazu wurde die Apparatur nach Vortrocknung im Trockenschrank heiß zusammengesetzt, sofort mit einem Calciumchloridrohr versehen und reinsten Stickstoff durchgeleitet. Nach dem Erkalten wurden die Komplexe C und D unter Aufrechterhaltung

<sup>22)</sup> J. S. Birtwistle, K. Lee, J. D. Morrison, W. A. Sanderson und H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **29**, 37 (1964).

<sup>23)</sup> J. D. Morrison und H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions*, S. 177 ff, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1971.

<sup>24)</sup> E. Walton, P. Ofner und R. H. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1949**, 648.

<sup>25)</sup> D. A. Shirley in *Organic Reactions*, Bd. VIII, S. 28 ff, J. Wiley & Sons, Inc., New York und London 1954.

<sup>26)</sup> H. Schmidt, *Chem. Ber.* **93**, 2485 (1960).

der N<sub>2</sub>-Atmosphäre wie unten beschrieben dargestellt. Bei Reduktionen mit C wurden Komplex und Keton im molaren Verhältnis 1:0.9 eingesetzt, bei Reduktionen mit D im Verhältnis 1:0.5.

**Komplexe C und D:** Die Lösungen von Lithiumalanat in Äther wurden nach *Felkin*<sup>27)</sup> hergestellt und ihr Gehalt nach l. c.<sup>27)</sup> bestimmt. Zu diesen Lösungen wurde eine Lösung von **3** in absol. Äther (150 ml) getropft und bei den Reduktionsversuchen mit Komplex C nach 3–4stdg. Erhitzen unter Rückfluß das Keton zugegeben. Zur Bereitung des Komplexes D wurde nach Zugabe von **3** zur Lithiumalanatlösung 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann der Benzylalkohol (frisch dest., unter Verwendung der mittleren Fraktion) in 50 ml absol. Äther zugegeben und nach weiterem 3stdg. Erhitzen das Keton zugefügt.

Beispiele für die Zusammensetzung von C und D:

	LiAlH <sub>4</sub>	<i>cis</i> -2,3-Pinandiol ( <b>3</b> )	Benzylalkohol
C	126 mg (3.31 mmol)	563 mg (3.31 mmol)	—
D	126 mg (3.31 mmol)	559 mg (3.29 mmol)	341 mg (3.16 mmol)

**Reduktion der Ketone 1a–e mit C und D:** Die Lösung der Ketone in 50 ml Äther ließ man langsam über einen Zeitraum von 1–2 h zur gekochten Lösung von C bzw. D (s. oben) tropfen. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde mit 20 ml Wasser, 3 g Kaliumhydroxid enthaltend, hydrolysiert, die Ätherphase abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Hilfe der präp. DC auf Kieselgel-Fertigplatten (Merck), 2 mm Schichtdicke, durch zweimaliges Entwickeln mit Benzol aufgetrennt. Die Zone, welche den Alkohol **2a–e** enthielt, wurde abgehoben und mit Äther extrahiert. Nach DC-Kontrolle auf Reinheit wurde, wenn nötig, eine chromatographische Nachreinigung durchgeführt, um eine Verunreinigung mit anderen optisch aktiven Substanzen mit Sicherheit auszuschließen. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes

Tab. 2. Gemessene Drehwerte  $\alpha_{\lambda}^{20}$  der Alkohole **2a–e**, erhalten aus der asymmetrischen Reduktion der Ketone **1a–e** mit den Komplexen C und D (ergänzende experimentelle Angaben zu Tab. 1)

Alkohol	R	589 nm	546 nm	436 nm	365 nm	$\alpha_{\lambda}^{20}$ (g/100 ml)	Lösungs mittel
Mit Komplex C							
(–)- <b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	–0.027	–0.030	–0.041	–0.070	5.59	CHCl <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	–0.029	–0.037	–0.069	–0.130	5.49	CHCl <sub>3</sub>
(–)- <b>2b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–0.024	–0.029	–0.054	–0.108	5.30	CHCl <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–0.025	–0.028	–0.054	–0.108	4.91	CHCl <sub>3</sub>
(+)- <b>2c</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+0.060	+0.074	+0.136	+0.232	4.664	CH <sub>3</sub> OH
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+0.045	+0.055	+0.100	+0.170	5.074	CH <sub>3</sub> OH
(+)- <b>2d</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+0.012	+0.015	+0.024	+0.024	6.693	CHCl <sub>3</sub>
(+)- <b>2e</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+0.213	+0.260	+0.483	+0.858	5.75	CH <sub>3</sub> OH
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+0.170	+0.209	+0.389	+0.695	4.91	CH <sub>3</sub> OH
Mit Komplex D							
(–)- <b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	–0.005	–0.006	–0.011	–0.020	1.119	CHCl <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	–0.019	–0.019	–0.036	–0.072	3.321	CHCl <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	–0.006	–0.007	–0.013	–0.025	3.619	CHCl <sub>3</sub>
(–)- <b>2b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–0.042	–0.050	–0.096	–0.185	3.70	CHCl <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–0.035	–0.042	–0.066	–0.150	3.277	CHCl <sub>3</sub>
(–)- <b>2c</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	–0.355	–0.424	–0.766	–1.324	3.177	CH <sub>3</sub> OH
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	–0.318	–0.382	–0.690	–1.191	2.38	CH <sub>3</sub> OH
(–)- <b>2d</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	–0.007	–0.007	–0.008	–	1.247	CHCl <sub>3</sub>
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	–0.032	–0.039	–0.064	–0.105	1.48	CHCl <sub>3</sub>
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	–0.020	–0.024	–0.040	–0.065	0.95	CHCl <sub>3</sub>
(–)- <b>2e</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	–0.036	–0.043	–0.081	–0.132	2.664	CH <sub>3</sub> OH
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	–0.060	–0.076	–0.136	–0.240	3.043	CH <sub>3</sub> OH

<sup>27)</sup> H. Felkin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1950, 347.

aus **1a** und Komplex D mußte die Trennung auf bas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Dichlormethan als Laufmittel durchgeführt werden (PDC-Fertigplatten, Merck). Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemp. i. Vak. ( $\leq 1$  Torr) entfernt, bis Gewichtskonstanz erreicht war.

Die so erhaltenen Carbinole **2a–e** wurden in absol. Chloroform bzw. in absol. Methanol zur Bestimmung der optischen Drehung  $\alpha_\lambda^t$  eingesetzt (s. Tab. 2). Die spezifischen Drehwerte  $[\alpha]_D^{20}$  der Produkte, in Tab. 1 angegeben, wurden in einem Polarimeter PE 141 gemessen.

In zwei Einzelversuchen, bei Reduktion von **1a** bzw. **b** (s. Tab. 1), wurde eine milchigweiße Trübung erhalten, die durch Erhitzen nicht zu beseitigen war. **1a** wurde bei diesem Versuch zwar vollständig reduziert, allerdings nur in einer optischen Ausbeute von 2% gegenüber dem Ergebnis weiterer Versuche mit 5.5 und 7% (s. Tab. 1). **1b** wurde in diesem Versuch zu 20% zu **2b** reduziert, das keine optische Aktivität zeigte. Als Erklärung für dieses Einzelergebnis ist hier vor allem die Disproportionierung der gebildeten Komplexe zu  $\text{LiAl(OR)}_4$  in Betracht zu ziehen, wodurch als effektives Reagens bei der Reduktion von **1b** nur noch  $\text{LiAlH}_4$  zur Verfügung stand.

[432/72]