

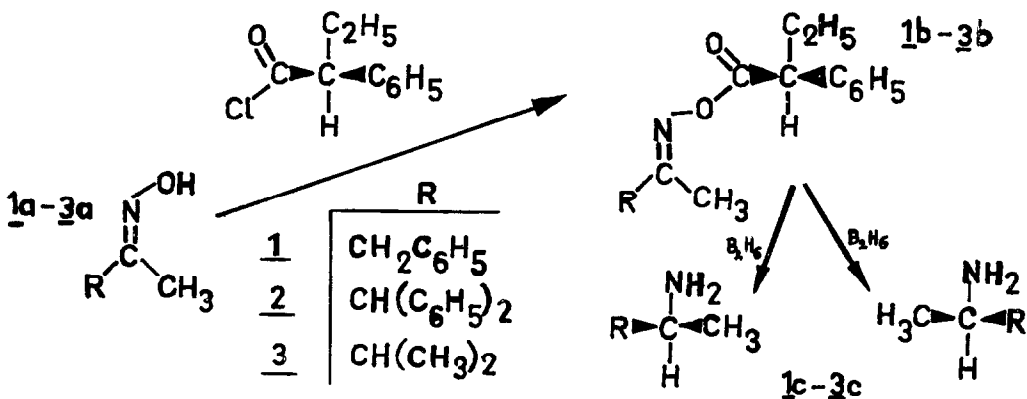
BILDUNG OPTISCH AKTIVER AMINE DURCH DIBORAN - REDUKTION VON ESTERN
 AUS OXIMEN UND CHIRALEN CARBONSÄUREN

U. Busser und R. Haller

Pharmazeutisches Institut der Universität Freiburg i.Br.

(Received in Germany 24 November 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

Die Reduktion von Oximestern mit Diboran bei Raumtemperatur ist ein schonendes Verfahren zur Überführung von Oximen in Amine¹⁾. Nach Veresterung von 2-Hydroximino-1-phenylpropan (1a), 2-Hydroximino-1,1-diphenylpropan (2a) und 3-Hydroximino-2-methylbutan (3a) mit einer chiralen Carbonsäure, der S-(+)-2-Phenylbuttersäure über ihr Säurechlorid, konnte nun gezeigt werden, daß das eingeführte Chiralitätszentrum bei der Diboran - Reduktion zu einer asymmetrischen Induktion führt. Es wird jeweils das S - Enantiomere des betreffenden Amins 1c - 3c bevorzugt gebildet (s.Tab.1), so daß in allen Fällen der Angriff des Reduktionsmittels auf die veresterte Hydroximino-Gruppe bevorzugt von der re-Seite erfolgt. Die absoluten Konfigurationen der enantiomeren Amine sind bekannt²⁻⁵⁾. Wegen der geringen spezifischen Drehungen der rein aliphatischen Amine wurde bei 3c die Messung am entsprechenden p - Nitrobenzoylderivat vorgenommen⁶⁾.



Zur Beurteilung der Stereoselektivität des Reduktionsverlaufs ist die Kenntnis des E/Z - Isomerenverhältnisses der Oxime von Bedeutung, da hier gegenläufige Effekte zu erwarten sind. An Hand der $^1\text{H-NMR}$ - Spektren konnte mittels $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ - Verschiebungsreagenz nachgewiesen werden, daß das E - Isomere allgemein deutlich überwiegt: Bei 1a zu 74 %, bei 2a zu 100 %, bei 3a zu 91 %.

Tabelle 1: Optische Ausbeuten bei der B_2H_6 -Reduktion der Oximester 1b-3b

Amin	Ges.Ausb. (%)	spez.Drehung	c (g/100ml)	abs.Konfig.d. überw.Enant.	opt.Ausb. p (%)
<u>1c</u>	61	$[\alpha]_D^{25} +1,55^{\text{a}}$	8,95 (H_2O)	S	6,3
<u>2c</u>	43	$[\alpha]_D^{25} +1,19^{\text{a}}$	3,78 (Äthanol)	S	4,7
<u>3c</u>	71	$[\alpha]_{586}^{16} +3,82^{\text{b}}$	3,82 (Pyridin)	S	6,8

a) als Hydrochlorid b) als p-Nitrobenzamid; Messung d. Drehwerte: FE 141; 1,000 dm-Küvette

Arbeitsvorschrift: Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 30 mMol der Oximester 1b - 3b (erhalten aus 1a - 3a und S-(+)-2-Phenylbuttersäurechlorid in Äther/ NaHCO_3) bei -5° mit 60 ml 0,8 mol. Diboranlösung in THF versetzt. Unter Eigendruck der Diboranlösung wird bei Raumtemperatur die Reaktion 200 Stunden fortgesetzt, dann bei 5° Diboran mit Eiswasser hydrolysiert und THF i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 proz. Salzsäure 2 Stunden erhitzt (Rückfluß). Der aus der 2-Phenylbuttersäure entstandene Alkohol wird mit Äther extrahiert, die wässrige Phase alkalisiert, das Amin mit Äther ausgeschüttelt. Aus Äther/methanol. Salzsäure werden die Amine als Hydrochloride isoliert.

LITERATUR

- 1) H. Feuer und D.M. Braunstein, J.Org.Chem. **34**,1817 (1969)
- 2) J.C. Craig, R.R.K. Chan und S.K. Roy, Tetrahedron **23**,3573 (1967)
- 3) H.E. Smith, M.E. Warren und L.J. Katzin, Tetrahedron **24**,1327 (1968)
- 4) B.H. Benjamin, P. Wilder und C.J. Collins, J. Amer.Chem.Soc. **83**,3654 (1961)
- 5) F. Barrow und G.W. Ferguson, J.Chem.Soc. (London) **1935**,410
- 6) H. Pracejus und S. Winter, Chem.Ber. **97**,3173 (1964)