

Leseauftrag:  
Organikum (24. Auflage): Kapitel D7.3  
Brückner (3. Auflage): Kapitel 17

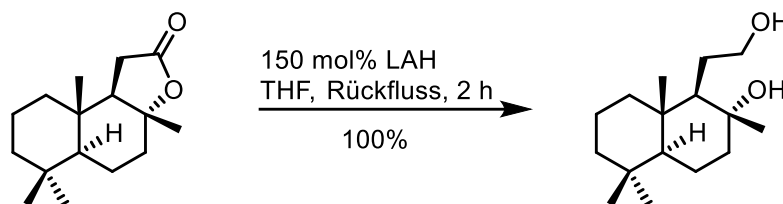
Leseempfehlung:  
Carey, Sundberg (4. engl. Aufl.): Band B Kapitel 5  
P. Y. Bruice „Organic Chemistry“ (4. internat. Auflage), Pearson, Kapitel 20  
Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 23

## 11. Reduktion von Carbonylverbindungen, Nitrilen und Epoxiden

Vervollständigen Sie die Schemata und formulieren Sie plausible Mechanismen für die jeweiligen Reaktionen.

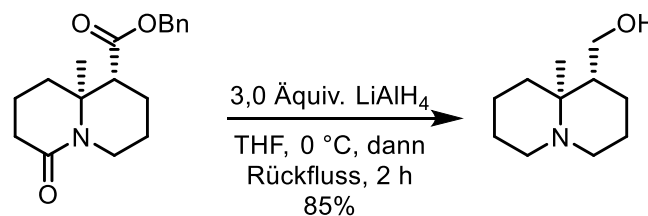
### 11.1. Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH<sub>4</sub>, LAH)

#### 11.1.1. Lacton → Diol



P. A. Zoretic, H. Fang, A. A. Ribeiro, G. Dubay *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1156.

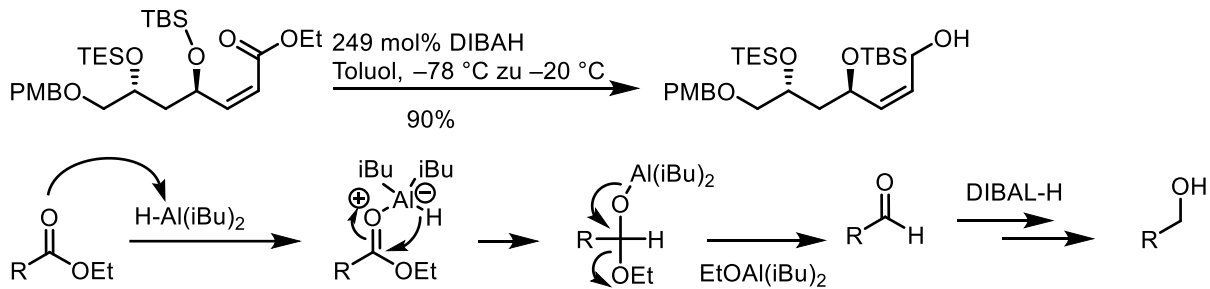
#### 11.1.2. Amid → Amin



H.-L. Huang, W.-H. Sung, R.-S. Liu *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6193.

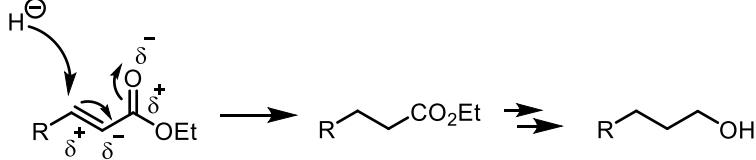
## 11.2. Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH, DIBAL-H, DIBAL)

### 11.2.1. $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester $\rightarrow$ Allylalkohol



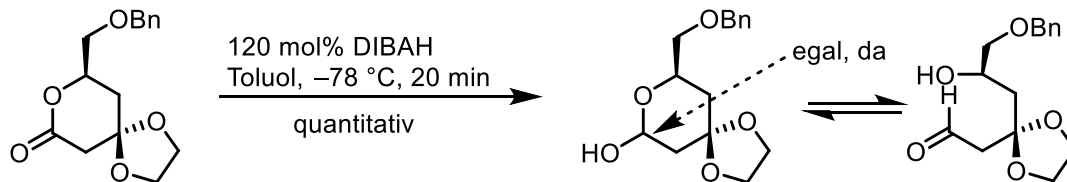
- Lewis-sauer! zunächst Bildung von Lewis-Säure-Lewis-Base Komplex
- tetraedrisches Intermediat je nach Substratstruktur und Lösungsmittel unterschiedlich stabil
- bei  $-78^\circ\text{C}$  (und tieferen Temp.) und stöchiometrischem Einsatz von DIBAH ist oft eine selektive Reduktion zum Aldehyd möglich

mit LAH Gefahr der Überreduktion:



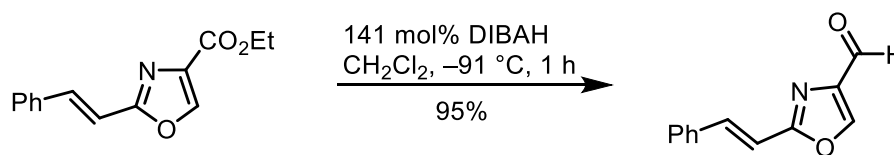
D. L. Boger, S. Ichikawa, W. Zhong *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4161.

### 11.2.2. Lacton $\rightarrow$ Lactol



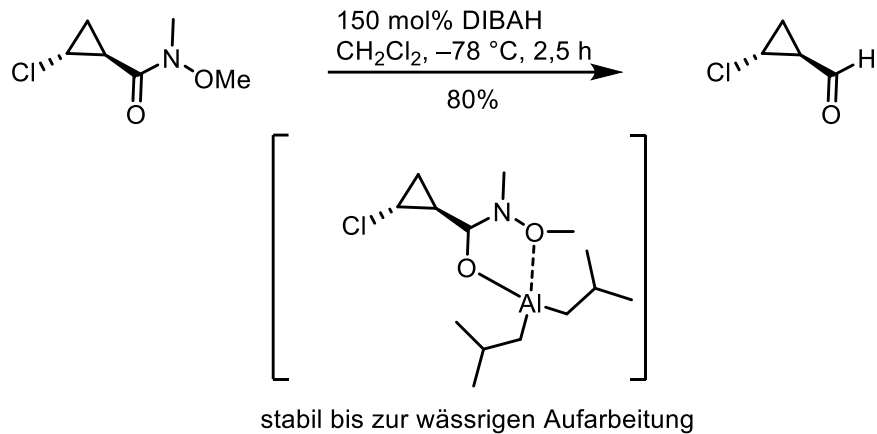
D. A. Evans, D. M. Fitch, T. E. Smith, V. J. Cee *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10033.

### 11.2.3. Ester $\rightarrow$ Aldehyd



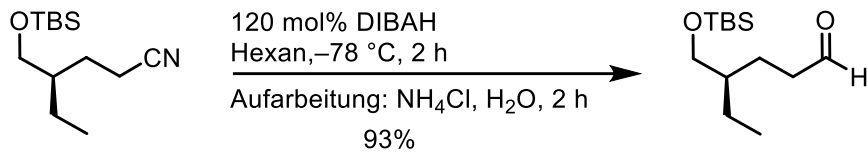
D. A. Evans, D. M. Fitch, T. E. Smith, V. J. Cee *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10033.

11.2.4. Weinreb-Amid → Aldehyd



B. M. Trost, J. L. Gunzner, O. Dirat, Y. H. Rhee *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10396.

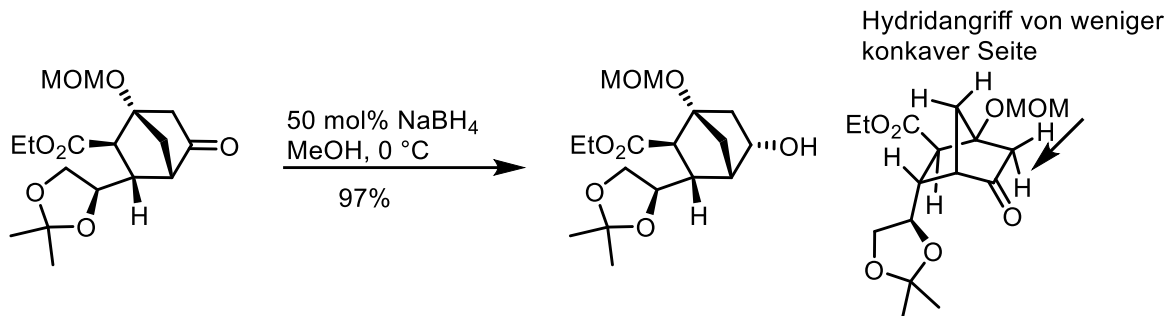
11.2.5. Nitril → Aldehyd



J. D. White, R. Hanselmann, R. W. Jackson, W. J. Porter, Y. Ohba, T. Tiller, S. Wang *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5217.

**11.3. Natriumborhydrid**

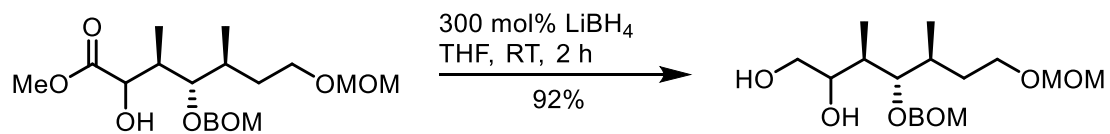
11.3.1. Keton → Alkohol



H. Miyaoka, T. Baba, H. Mitome, Y. Yamada *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9233.

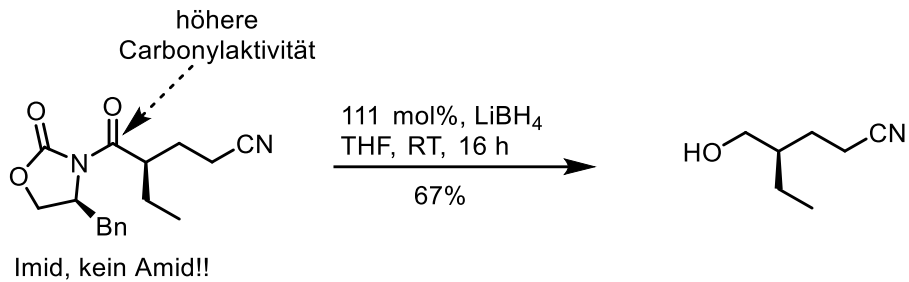
**11.4. Lithiumborhydrid**

11.4.1. Ester → Alkohol



S. Hanessian, J. Ma, W. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10200.

11.4.2. Reduktive Spaltung von *N*-Acyl-1,3-oxazolidin-2-onen

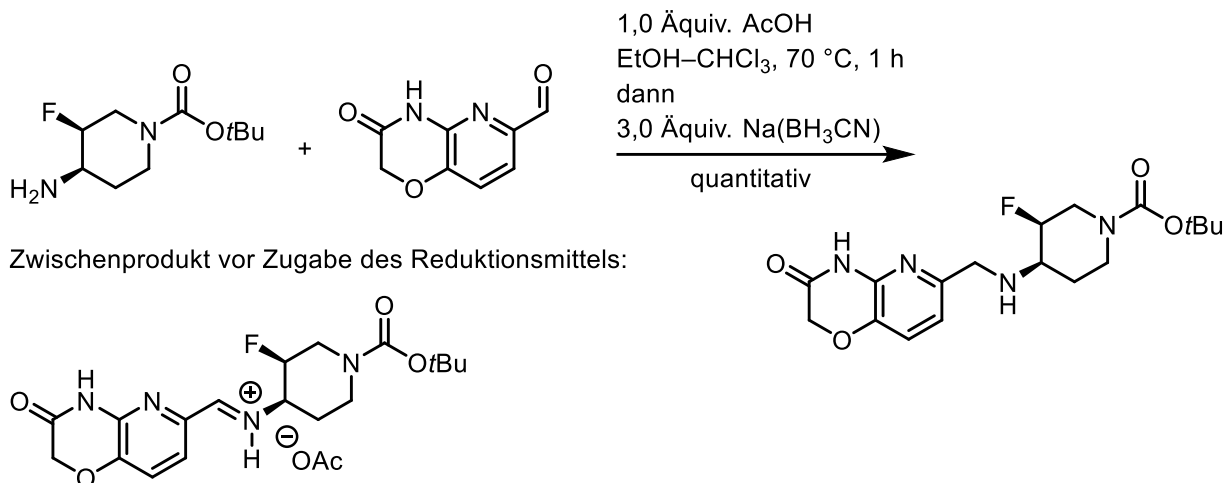


Reaktivität von Lithiumborhydrid zu gering zur Reduktion von Nitrilen; Natriumborhydrid auch.

J. D. White, R. Hanselmann, R. W. Jackson, W. J. Porter, Y. Ohba, T. Tiller, S. Wang *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5217.

**11.5. Natriumcyanoborhydrid, Natriumtriacetoxyborhydrid**

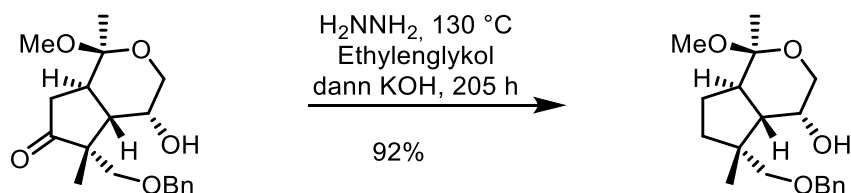
11.5.1. Reduktive Aminierung



S. Hameed P. *et al. J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 4889.

**11.6. Weitere Reduktionsmethoden**

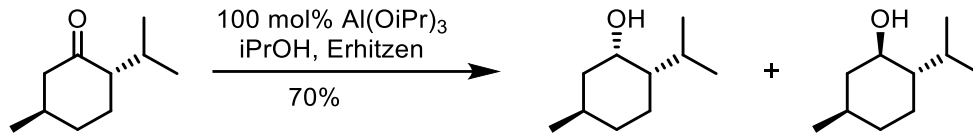
11.6.1. Huang-Minlon-Variante der Wolff-Kishner-Reduktion



H. Miyaoka, T. Baba, H. Mitome, Y. Yamada *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9233.

Huang-Minlon *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2487.

11.6.2. Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (MPV-Reduktion)

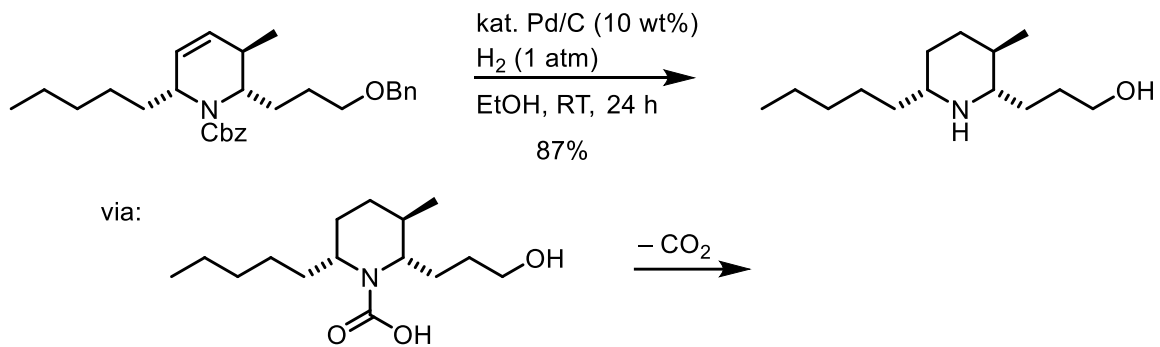


Organikum, 23. Auflage, S. 578

Methode: H. Meerwein, R. Schmidt *Justig Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 39, 221.

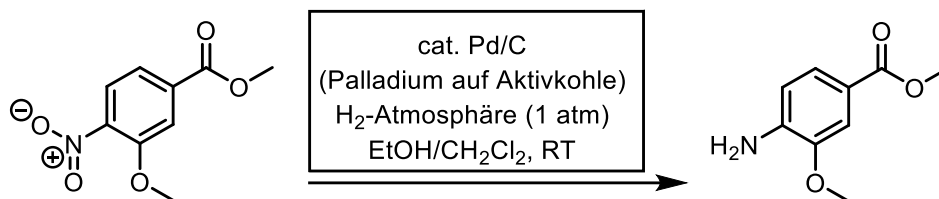
W. Ponndorf *Angew. Chem.* **1926**, 39, 138. M. Verley *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, 37, 871.

11.6.3. Hydrierung



C. Shu, A. Alcuia, J. Yin, L. S. Liebeskind *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12477.

11.6.4. Schlagen Sie eine Reagenzienkombination für folgende Reduktion vor!

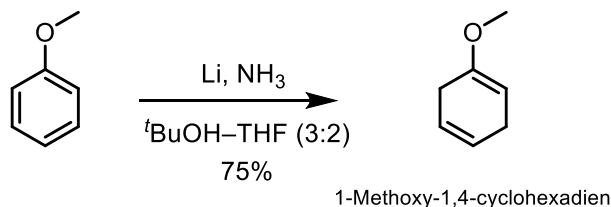


Eisen/Essigsäure geht auch

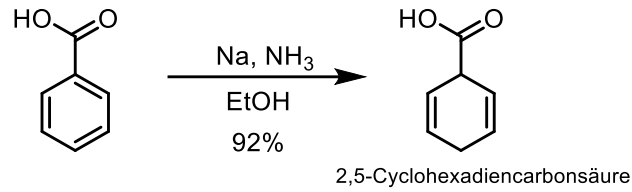
normalerweise kann man Nitrogruppen auch mit  $\text{LiAlH}_4$  reduzieren, hier inkompatibel mit Ester!

11.6.5. Birch-Reduktion

Formulieren sie den Mechanismus der Birch-Reduktion anhand der folgenden zwei Beispiele. Welche Produkte entstehen?



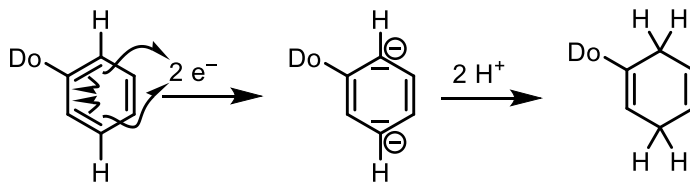
A. J. Birch, K. B. Chamberlain *Org. Synth.* **1977**, 57, 107.



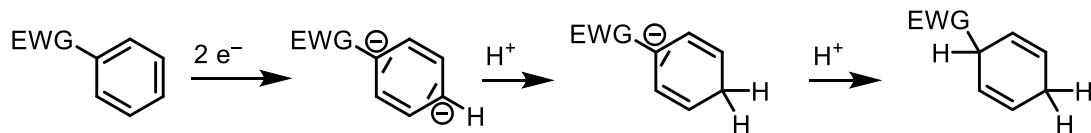
M. E. Kuehne, B. F. Lambert *Org. Synth.* **1963**, 43, 22.

bei donorststituierten Beispielen Protonierung in *ortho*-Stellung zum Substituenten  
akzeptorststituierte Benzole werden in *para*-Stellung zum Substituenten protoniert

vereinfachter Mechanismus:

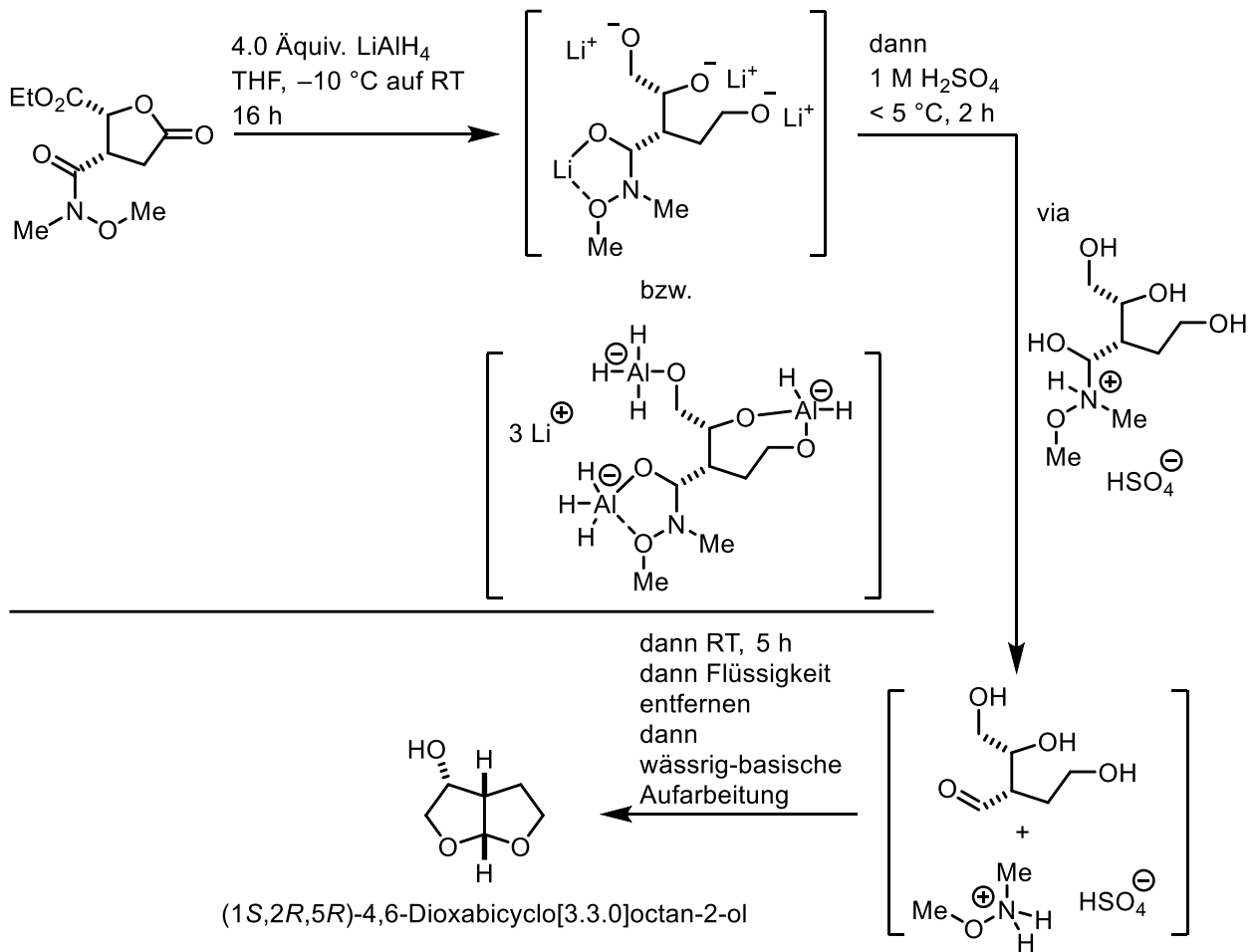


negative Ladungen weichen sich gegenseitig  
und dem Donor aus



negative Ladungen weichen sich gegenseitig aus  
Akzeptor stabilisiert negative Ladung

11.7. Reaktionsfolge



Basierend auf G. L. Moore, R. W. Stringham, D. S. Teager, T.-Y. Yue, *Org. Proc. Res. Dev.* **2017**, 21, 98.  
<http://www.dx.doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00377>

-Ende-