

Bol. inst. quim. univ. nal. autón. Méx. IX, págs. 22-24 (1957).

## REDUCCION ESTEREOESPECIFICA CON HIDRUROS METALICOS COMPLEJOS\*

O. H. Wheeler y J. L. Mateos

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los métodos para reducir cetonas cíclicas en que se usa, ya sea la reducción catalítica o simples hidruros de metal, producen, generalmente, mezclas de alcoholes isoméricos (1, 2) que frecuentemente son difíciles de separar. Dauben y sus colaboradores (2) han investigado recientemente la reducción de cetonas esteroidales utilizando el "control de formación de producto" y el "control por medio estérico", dependiendo la importancia de cada uno de ellos, en los casos estudiados, de la naturaleza estérica de las cetonas. Nos pareció probable que, usando un hidruro metálico estéricamente voluminoso, se podría acentuar la importancia del "control por medio estérico" y que la reducción se haría más estereoespecífica, lo cual resultó cierto.

Brown y McFarlin (3) prepararon recientemente tri-*tert.* butilato de aluminio con hidruro de litio y ahora nosotros hemos investigado los productos formados en la reducción de cuatro cetonas esteroidales con este reactivo (Tabla I). En todos los casos los únicos productos aislados fueron alcoholes (rendimiento > 90%) y la reacción fue casi enteramente estereoespecífica. La estructura más probable en el estado de transición, tiene el grupo alcoholesido voluminoso en una posición ecuatorial y el producto será el alcohol ecuatorial ( $\beta$  en la mayor parte de los casos, pero  $\alpha$  en el caso del coprostanol). La mayor

---

\* Traducido de *Chemistry and Industry* 395 (1957), con permiso de los editores.

basisidad del hidruro puede también contribuir a la mayor estabilidad del complejo ecuatorial. El reactivo debe ser útil, tanto por su fácil preparación como por la estereoespecificidad de su reacción.

TABLA I

Porcentaje de isómero <sup>a</sup>

	LiAlH <sub>4</sub> <sup>b</sup>	NaBH <sub>4</sub> <sup>c</sup>	LiAlH	
			(tBuO) <sub>3</sub> <sup>d</sup>	LiAlH <sub>4</sub> AlCl <sub>3</sub> <sup>e</sup>
Colestan-3-ona	88	85	98.5	99
Coprostan-3-ona	7	13	3.5	6
Colest-4-en-3-ona	74	95	99	-f
Colest-5-en-3-ona	87	83	99	-g

(a) Los porcentajes están normalizados al 100%; (b) en éter, (4); (c) en isopropanol (5); (d) este trabajo, en tetrahydrofurano (c. f. 3); (e) este trabajo en éter (c. f. 6); (f) Mezcla de 90% de colest-4-eno y de 10% de colestano; (g) mezcla de 83% de colest-4-en-3-ona, más mezcla de alcoholes.

En la tabla I se dan también las cantidades para comparar los rendimientos de los productos de las reducciones obtenidas por la reacción de dichas sustancias con hidruro de litio y aluminio, boro hidruro de sodio y el complejo hidruro de litio y aluminio-cloruro de aluminio.

Esta investigación, hecha con fondos de la Fundación Rockefeller, New York, será continuada y esperamos publicar los resultados detalladamente.

## BIBLIOGRAFIA

1. Cf. D. S. Noyce y D. J. Denney, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5743; (1950); J. B. Umland y B. W. Williams, *J. Org. Chem.*, 21, 1302 (1956).
2. W. G. Dauben, G. J. Fonken y D. S. Noyce, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2579 (1956); W. G. Dauben, E. J. Blanz, J. Jiu y R. A. Micheli, *ibid.*, 78, 3752 (1956).
3. H. C. Brown y R. F. McFarlin, *ibid.*, 78, 1302 (1956).
4. H. R. Nace y G. L. O'Connor, *ibid.*, 73, 5824 (1951).
5. O. H. Wheeler y J. L. Mateos. Resultados no publicados.
6. R. F. Nystrom, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2544, (1955).