



Doctoral Thesis

Ueber die enzymatische Reduktion von 2-, 3- und 4-Alkyl-cyclohexanonem

Author(s):

Helmchen-Zeier, Ruth Edith

Publication Date:

1973

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090168> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4991

Über die enzymatische Reduktion von 2-, 3- und 4-Alkyl-Cyclohexanonen

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

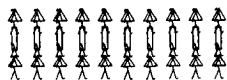
RUTH EDITH HELMCHEN-ZEIER

dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 14. Juni 1940
von Aesch (Kt. Luzern)

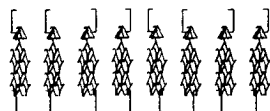


Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. V. Prelog, Referent
PD Dr. H. Dutler, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1973



3. ZUSAMMENFASSUNG



- 3.1. Zur Untersuchung der Stereospezifität der LADH-katalysierten Reduktion stellt man die racemischen konstitutionsisomeren Methyl-, Aethyl-, i-Propyl- und t-Butyl-cyclohexanone und -cyclohexanole her.
- 3.2. Um die Produktanalyse bei der enzymatischen Reduktion zu ermöglichen wurden einige der Alkyl-cyclohexanole über diastereomere β -Acetoxy- Δ^5 -aetiansäureester in die reinen Enantiomeren gespalten und diese in die optisch reinen Ketone überführt.
- 3.3. Die chemische Reinheit aller Substrate wurde durch gaschromatographische Analyse gesichert.
- 3.4. Die im präparativen Massstab durchgeführten Reduktionen von racemischem 2-Methyl- und 2-Aethyl-cyclohexanon mit LADH führten zu optisch reinem (1S,2S)-trans-2-Methyl-cyclohexanol bzw. (1S,2S)-trans-2-Aethyl-cyclohexanol. Die racemischen 2-i-Propyl- und 2-t-Butyl-cyclohexanon liessen sich durch LADH nicht reduzieren.

Bei der Reduktion des racemischen 2-Methyl-cyclohexanons mit Schweineleber-Fettsäuresynthetase traten als Produkte (1S,2S)-trans- und (1S,2R)-cis-2-Methyl-cyclohexanol auf.

- 3.5. Nach kurzen Reaktionszeiten lieferte die LADH-katalysierte Reduktion von racemischem 3-Methyl-, 3-Aethyl-, 3-i-Propyl- und 3-t-Butyl-cyclohexanon nur die entsprechenden (1S,3S)-trans-Alkohole. Dieses Phänomen wurde zur Gewinnung optisch reiner Substrate verwendet.

Längere Reduktionszeiten führten beim 3-Methyl-cyclohexanon auch zu den cis-Alkoholen und ein stark mit (3R)-3-Aethyl-cyclohexanon angereichertes Edukt ergab das (1S,3R)-cis-3-Aethyl-cyclohexanol; beim 3-i-Propyl- sowie auch beim 3-t-Butyl-cyclohexanon trat bei längerer Reaktionszeit nur das rascher entstehende trans-Produkt auf.

- 3.6. Von der 4-Alkyl-cyclohexanonen wurde das 4-Methyl- und das 4-i-Propyl-cyclohexanon bei der LADH-katalysierten Reduktion untersucht. Zu Beginn der Reaktion traten bei beiden Substraten gleiche Mengen cis- und trans-Produkt auf; längere Reaktionszeiten liessen in beiden Fällen eine thermodynamische Kontrolle der Reaktion erkennen: die Menge cis-Alkohol nahm ab während diejenige des trans-Alkohols zunahm.
- 3.7. Post festum lassen sich die Ergebnisse mit Hilfe der konformationellen Analyse *grosso modo* deuten. Sie stehen im Einklang mit den bisher entwickelten Vorstellungen über den sterischen Verlauf der Reduktion von Carbonylverbindungen durch Oxydoreduktasen.

