

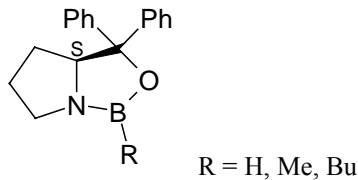
# Stereoselektive Reduktion von Carbonylverbindungen; CBS-Reduktion

Formel zur Berechnung des Enantiomenüberschusses:  $\% ee = 100 \frac{x_R - x_S}{x_R + x_S}$   $x_R > x_S$

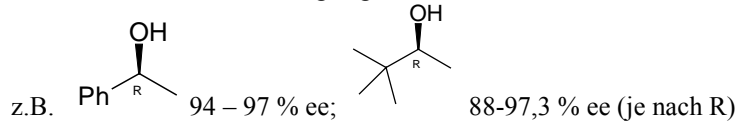
## optisch aktive Katalysatoren:

(Reduktionsmittel:  $BH_3 \cdot THF$ ;  $BH_3 \cdot Me_2S$ ; Catecholboran)

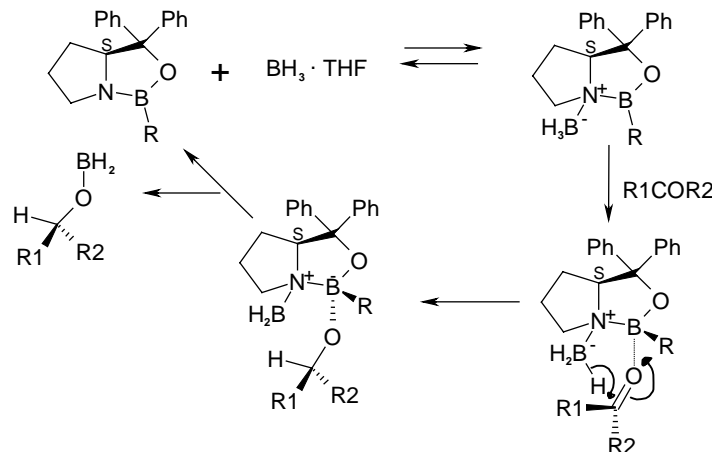
### 1.) Oxazaborolidine (CBS-Reduktion: Corey, Bakshi, Shibata)



**Enone** und sterisch leicht gehinderte Ketone wie **Aryl-Alkyl-Ketone** werden mit **hoher Stereoselektivität** reduziert. Reaktivere Ketone (sterisch weniger gehindert) reagieren auch ohne Katalysator geringere Stereoselektivität. Gar nicht geeignet sind  $\alpha$ -Oxo-Ester.

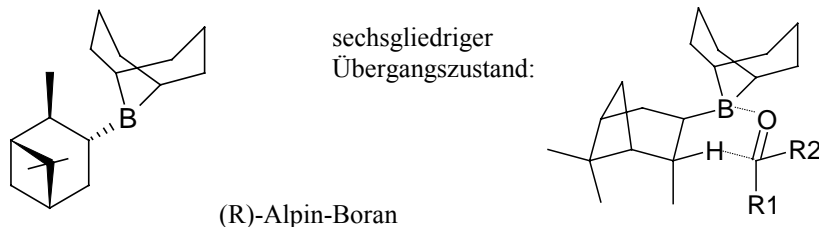


Mechanismus:

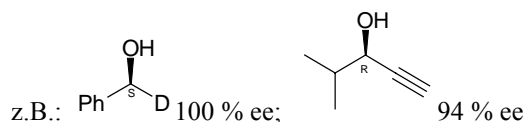


praktische Anwendung: Prostaglandin-Synthese

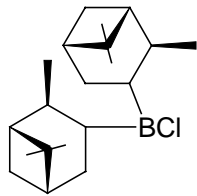
### 2.) B-3-pinanyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Alpine-Boran)



Es können  $\alpha$ -Oxo-Ester, **Cyano-Ketone** sowie **Alkynyl-Ketone** mit hoher Stereoselektivität reduziert werden. Letztere können vielseitig weiterreagieren. Praktische Anwendung: Synthese von Steroiden und deuterierten optisch aktiven Alkoholen zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und biochemischen Reaktionen. Nicht geeignet zur Reduktion von aliphatischen und aromatischen Ketonen.

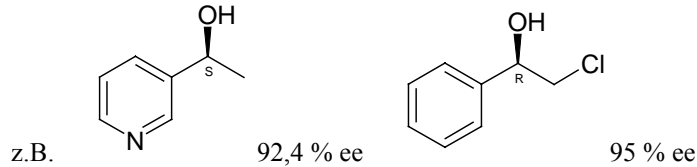


### 3.) Chlorodiisopinocampheylboran (Ipc<sub>2</sub>BCl)



(-)-Ipc<sub>2</sub>BCl

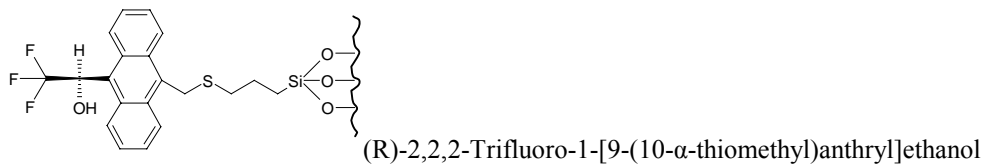
Geeignet für **Aryl-Alkyl-Ketone**,  **$\alpha$ -tert.-Alkyl-Ketone** und  **$\alpha$ -halogenierte Ketone**. Nicht geeignet für Alkyl-Ketone, Enone und  $\alpha$ -Oxo-Ester.



### Bestimmung des Enantiomerenüberschusses

- durch Messung des Drehwinkels des Enantiomerengemisches  
nur möglich wenn der Drehwinkel der reinen Enantiomere bekannt ist  
oft ungenaues Ergebnis durch Lösungsmittelrückstände oder andere Verschmutzungen

- durch Chromatographie  
als stationäre Phase verwendet man ein optisch aktives Reagenz,  
z.B.:



Enantiomere werden getrennt

- NMR  
mit achiralen Lösungsmitteln: Enantiomerengemisch reagiert mit enantiomerenreiner Substanz Stereoisomere  
mit chiralen Lösungsmitteln: Verschiebungen der Enantiomeren sind verschieden