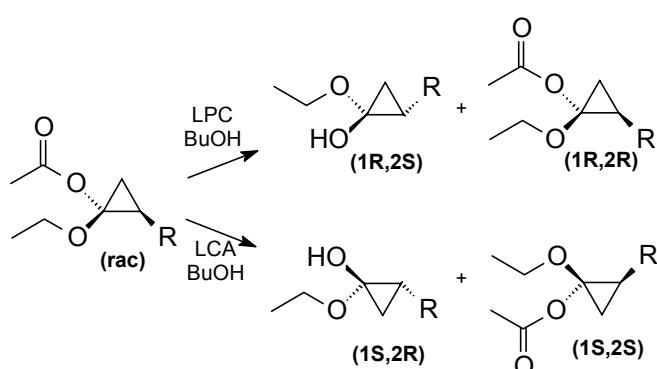


# Enantiomerenreine Cyclopropyl-Homoenolat-Äquivalente

## – Biokatalytische Synthese und präparative Anwendung –

Dissertation von Birte Krebs, Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule Paderborn

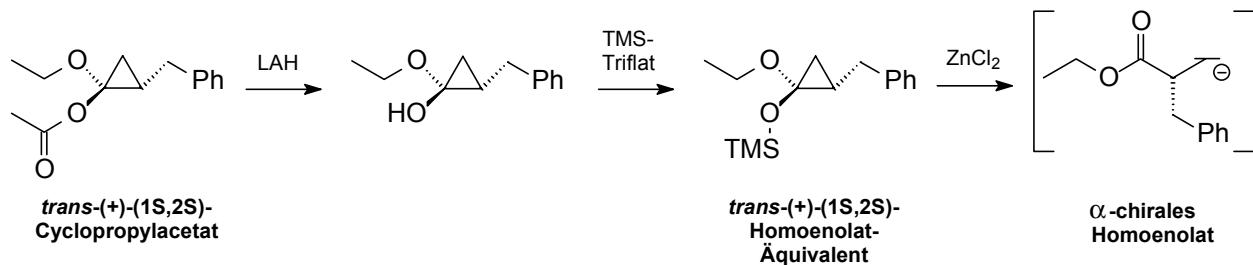
Die Bereitstellung optisch aktiver Synthesebausteine ist von eminentem Interesse für die pharmazeutische Forschung. Der Beitrag, den homologe Enolate (Homoenolate) dazu leisten können, ist weitestgehend unerforscht. Homoenolate sind wertvolle C<sub>3</sub>-Bausteine mit einer für Carbonylverbindungen ungewöhnlichen d<sup>3</sup>-Reaktivität. Bis heute gibt es keine allgemeingültige Methode zur Herstellung enantiomerenangereicherter,  $\alpha$ -chiraler Homoenolate.



R = Benzyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-

In der vorliegenden Arbeit ist es erstmalig gelungen, enzymatische Umsetzungen an quaternären Acetalen durchzuführen. Die Entdeckung der ungewöhnlichen, gegenteiligen Enantioselektivitäten der Lipasen aus *Pseudomonas cepacia* (LPC) und aus *Candida antarctica* (LCA) ermöglichte die Isolierung beider Enantiomere der Cyclopropylacetate mit ausgezeichneten Enantiomerenüberschüssen und in sehr guten Ausbeuten.

In einer beispielhaften Reaktion wurde gezeigt, daß sich die Cyclopropylacetate in die optisch aktiven Homoenolat-Äquivalente überführen und zu den  $\alpha$ -chiralen Homoenolaten spalten lassen.



Im Zuge der Dissertation ist erstmalig die Addition von Homoenolaten an Iminoverbindungen gelungen. Durch derartige Additionen entstehen  $\gamma$ -Aminocarbonylverbindungen, die zu nicht natürlichen Aminosäuren umgesetzt werden können, welche zum Beispiel als Protease-Hemmer wirken. Die absolute Konfiguration eines Produkts konnte mit Hilfe der chiralen Information des Edukts und einer Röntgenstrukturanalyse verifiziert werden.

