

Optimierung der Dirhodium-Methode

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Chem. Jens Torsten Mattiza
geboren am 14.08.1976
in Leipzig

2010

Hierdurch erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie eventuell zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben sind.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 08.04.2010

Referent: Prof. Dr. Helmut Duddeck

Korreferent: Prof. Dr. Holger Butenschön

Tag der Promotion: 08. April 2010

**Meinen verstorbenen
Eltern**

Kurzfassung

Jens Torsten Mattiza

Optimierung der Dirhodium-Methode.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Optimierung der chiralen Dirhodium-tetracarboxylat-Komplexe als NMR-Auxiliare sowie ihrer Anwendung auf neue Liganden.

Bei der Dirhodium-Methode wird aus dem zu untersuchenden Substrat und **Rh*** ein Addukt gebildet. Diese Adduktbildung kommt durch elektrostatische sowie HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zu Stande. Durch die Adduktbildung (schneller Ligandenaustausch) werden NMR-Signale der Liganden verschoben (Komplexierungsverschiebung $\Delta\delta$) und aufgespalten (diastereomere Dispersion $\Delta\nu$).

Diese Unterschiede für diverse Ligandentypen werden an Hand von Ethern, Thioethern **1-5**, Sulfonen **6-10** und Sulfoxiden **11-31** untersucht.

Ferner wird an diastereomeren Sulfoxiden eine Konformationsanalyse mit Hilfe ab-initio-Berechnungen und Röntgenstrukturen durchgeführt.

Mit Hilfe von bifunktionellen Sauerstoffverbindungen **32-69** werden Selektivitätsstudien bei der Adduktbildung mit **Rh*** durchgeführt. Es konnte erstmals eine Enantiomerendifferenzierung von primären Alkoholen mit der Dirhodium-Methode durchgeführt werden, eine Reihenfolge bezüglich der Donorstärke von verschiedensten Sauerstoffliganden erstellt und eine hervorragende Selektivität von **Rh*** nachgewiesen werden.

Die Ausdehnung des anisotropen Feldes von **Rh***, sowie die Größenverhältnisse der Kavität werden mit Hilfe von Nanosonden ermittelt. Hierzu kommen verschiedene Adamantanderivate **71-88** zum Einsatz. Schließlich wird der chirale Carboxylatrest in dem Dirhodiumkomplex optimiert. Mit verschiedenen geschützten Aminosäuren werden neue chirale Dirhodiumkomplexe **90-102** synthetisiert und anschließend ihre Leistungsfähigkeit als chirales NMR-Auxiliar zur Enantiomerendifferenzierung bei verschiedenen Liganden verglichen.

Schließlich kann **100** als das optimale NMR-Auxiliar für die Enantiomerendifferenzierung angesehen werden, wodurch **Rh*** aber keineswegs obsolet wird.

Schlagworte: Komplexierungsuntersuchungen von Ethern, Thioethern, Sulfoxiden, Sulfonen; Selektivitätsstudien von **Rh***; Nanosonden im anisotropen Feld von **Rh***, Optimierung des NMR-Auxiliars für die Enantiomerendifferenzierung.

Abstract

Jens Torsten Mattiza

Optimization of the Dirhodium method

This work attends to improve dirhodium tetracarboxylate complexes as chiral NMR auxiliaries (dirhodium method) and includes some further applications.

During the dirhodium experiment the free ligand and **Rh*** form an adduct. This formation is based on electrostatic attraction and may be assisted by HOMO-LUMO interactions. Because of the adduct formation chemical shifts differ from those of the free ligand (complexation shift $\Delta\delta$) and NMR signals may be splitted (diastereomeric dispersion $\Delta\nu$).

Differences of these parameters are being analyzed by using different ligand types like ethers, thioethers **1-5**, sulfones **6-10** and sulfoxides **11-31**. Furthermore, a conformation analysis of diastereomeric sulfoxides is accomplished *via ab initio* calculations and X-ray structures.

The selectivity of **Rh*** in adduct formation is determined on the basis of bifunctional oxygen-containing ligands **32-69**. For the first time, the enantiodifferentiation of primary alcohols with the dirhodium method was successful. Due to the selectivity of **Rh***, it was also possible to establish an order of donor strengths of various oxygen functionalities (esters, ethers, amides, epoxides, alcohols, carbonates).

With the aid of adamantane derivatives as nano-probes, the magnetic anisotropy field range of **Rh*** and its cavity proportions were estimated. This was achieved using several adamantane derivatives **71-88**.

Finally, the chiral residue in the carboxylates of the dirhodium complex was optimized. New dirhodium complexes were synthesized with different protected amino acids as chiral information carriers **90-102**. These complexes were compared in their ability to discriminate enantiomers of five test ligands. It turned out that **100** is the optimal NMR auxiliary for enantiodifferentiation. This, however, does not make **Rh*** obsolete.

Keywords: Chiral dirhodium tetracarboxylate complexes, enantiodifferentiation, magnetic anisotropy effects, thioether, sulfoxides, ethers, esters, epoxides, amides, carbonates, adamantanes, absolute configuration.

Danksagung

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Helmut Duddeck, danke ich für die interessante Themenstellung und die vielfältigen Freiheiten und Entfaltungsmöglichkeiten sowie der großzügigen Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Seine nicht immer nur beruflichen Ratschläge haben zu dem Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen, und schließlich rundete sein humorvolles Auftreten die Sache ab.

Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön danke ich herzlichst für die Übernahme des Korreferates.

Bei den Mitarbeitern der Spektroskopie, Dr. Edgar Hofer, Monika Rettstadt, Christine Bartetzko, Dagmar Körtje, Rainer Nöthel und Jochen Küster möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima sowie die zahlreichen Messungen jeglicher Art bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei ebenfalls Annette Kandil, die immer schnell und zuverlässig organisatorische Probleme erledigt hat.

Bei Herrn Dr. Michael Wiebke und Frau Dr. Sonja Locmelis möchte ich mich für die Röntgenstrukturen und die damit verbundenen Diskussionen herzlichst bedanken.

Ich danke der Leibniz Universität Hannover sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Für die praktische Unterstützung meiner Arbeit und der damit verbundenen freundschaftlichen Laboratmosphäre, möchte ich meinen Diplomanten Oliver Kassner, Zahid Hassan, Gülsüm Dermitaş, Tanja Heine, und Vera J. Meyer sowie einigen Praktikanten danken.

Ebenso möchte ich mich bei Verena Dreyer und Vera Meyer, den beiden fleißigen und unermüdlichen Korrekturlesern dieser Arbeit bedanken, sowie bei all meinen Freunden für die schönen und aufregenden Jahre in Hannover. Aber auch bei meinen beiden Kommilitonen Richard Dehn und Alexander Hammerschmidt möchte ich mich für neun aufregende Jahre bedanken; Ihr wart mir zwei wichtige Freunde.

Aber das Schönste und zugleich wichtigste in den letzten drei Jahren war es, dich zu finden meine liebe Vera.

Abkürzungen

Äq.	Äquivalent
äq	Äquatorial
ax	Axial
c	Konzentration
COSY	Correlation spectroscopy
DEPT	Distorsionless enhancement by polarisation transfer
<i>ee</i>	Enantiomeric excess
ESI	Electrospray ionisation
ΔG^\ddagger -Werte	Energiebarriere in kJ/mol
HSAB	Harten und Weichen Säuren und Basen nach Pearson
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HMQC	Heteronuclear multiple quantum coherence
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HPLC	High performance liquid chromatography
HRMS	High resolution mass spectrometry
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
<i>J</i>	Skalare Kopplungskonstante
LUMO	Lowest occupied molecular orbital
ppm	Parts per million
NMR	Nuclear magnetic resonance
Smp	Schmelzpunkt
TsOH	Toluol-4-sulfonsäure
$[\alpha]_D^{20}$	Optischer Drehwert bei 589 nm und 20 °C
δ	Chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Chiralitätserkennung mittels der NMR-Spektroskopie	3
1.2	Die Dirhodium-Methode	6
1.3	Aufgabenstellung	10
2.	Untersuchungen zur Dirhodium-Methode	12
2.1	Untersuchungen zur Komplexierung von Ethern, Thioethern, Sulfoxiden und Sulfonen	12
2.2	Konkurrenzverhalten diverser Sauerstoff-Funktionalitäten	41
2.2.1	Ether und Ester	42
2.2.2	Ether und Alkohole	46
2.2.3	Ether und Amide	48
2.2.4	Ester und Carbonate	50
2.2.5	Ether und Epoxide	53
2.2.6	Diskussion der Ergebnisse	57
2.3	Adamantane als Nanosonden im anisotropen Magnetfeld der Phenylgruppen in Rh*	61
2.4	Optimierung der chiralen Carboxylate im Dirhodium-Komplex	71
3.	Zusammenfassung	88
4.	Experimentelles	90
4.1	Durchführung des Standard-Dirhodium-Experiments	90
4.2	Apparatives	90

4.3	Durchführung der Synthesen	92
4.3.1	Synthesen der Ether, Thioether, Sulfone und Sulfoxide	92
4.3.1.1	Synthese der Thioether 1 - 5	92
4.3.1.2	Synthese der Sulfone 6 - 10	96
4.3.1.3	Synthese der Sulfoxide 11 - 31	99
4.3.2	Synthesen der Sauerstoffkonkurrenzverbindungen	106
4.3.2.1	Ether - Ester - Konkurrenzverbindungen 33 - 40	106
4.3.2.2	Ether - Alkohol - Konkurrenzverbindungen 41 - 45	115
4.3.2.3	Ether - Amid - Konkurrenzverbindungen 46 - 56	121
4.3.2.4	Ester - Carbonat - Konkurrenzverbindungen 57 - 62	133
4.3.2.5	Ether - Epoxid - Konkurrenzverbindungen 63 - 69	137
4.3.3	Synthesen der Adamantanverbindungen	141
4.3.3.1	Synthese der Ketone 71 - 76	141
4.3.3.2	Synthese der Acetale 77 - 82	146
4.3.3.3	Synthese der Thioacetale 83 - 88	151
4.3.4	Synthesen der Dirhodiumkomplexe	158
4.3.4.1	Darstellung von Rh* , 90 , 91 , 92 , 93 , 96 und 97	158
4.3.4.2	Darstellung von 98 , 99 , 100 , 101 und 102	165
4.3.4.3	Darstellung der geschützten (<i>S</i>)- <i>tert</i> -Leucine 103 - 108 und der Testliganden	169
5.	Lebenslauf und Publikationsliste	181
6.	Literaturverzeichnis	184

Eine Übersicht aller Strukturen ist am Ende als Formelblatt beigelegt.

1. Einleitung

In der Natur gibt es eine große Anzahl von Stoffen, welche in den letzten Jahrzehnten immer mehr in den Fokus verschiedener naturwissenschaftlicher Bereiche geraten sind. Die große Klasse der Naturstoffe ist dabei für viele Chemiker von besonderem Interesse. Hier erhofft sich zum Beispiel die Pharmazie das Finden neuer Wirkstoffe.

Der Contergan-Skandal in den 70er Jahren, wobei racemisches Thalidomid als Schlaf- und Beruhigungsmittel verabreicht wurde, diese beiden Racemate jedoch unterschiedliche Wirkungen besaßen, lenkte die Aufmerksamkeit auf die Chiralitätsproblematik und verpflichtete die Pharmaindustrie, die Unbedenklichkeit beider Enantiomere eines Medikaments nachzuweisen und dieses in enantiomerenreiner Form anzubieten.

Heute werden elegante Synthesewege bereits bekannter Naturstoffe und deren Derivate in den Laboratorien erforscht. Dabei bestimmt die Stereochemie der Moleküle die physiologische Wirkung und damit letztendlich die pharmakologische Wirkung von Substanzklassen auf den menschlichen Metabolismus. Deswegen ist eine sichere und schnelle Diskriminierung der einzelnen Enantiomere von enormer Wichtigkeit. Hierfür stehen heute im Labor verschiedene Analyseverfahren zur Verfügung. Obwohl die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von Produkten der Pharmazie und Feinchemie vor allem über die präzisere GC und HPLC mit chiralen stationären Phasen läuft, ist für viele Chemiker die NMR-Spektroskopie eine wichtige Alternative.

- Chromatographie

Mit Hilfe der Chromatographie können Stoffgemische in ihre einzelnen Substanzklassen getrennt werden. Werden hierbei chirale stationäre Phasen verwendet, ist hiermit eine Differenzierung von Enantiomeren möglich. Diese Säulen besitzen ein Trägermaterial, welches in den meisten Fällen aus Kieselgel mit einer modifizierten Matrix besteht. Der Trennmechanismus kann dabei durch Ligandenaustausch erfolgen; diese Matrix besteht z. B. aus kovalent gebundenen Aminosäure-Kupfer(II)-Komplexen und eignet sich für Diskriminierung von Aminosäuren. Desweiteren kann die Matrix aus modifizierten Cellulosephasen bestehen, wobei es hierbei zu einer Trennung durch polare- und π - π -Wechselwirkungen kommt. Oder aber die Matrix besteht aus einer Proteinphase,

wodurch enantioselektive Bindungen an chiralen Protein-Oberflächenstrukturen auftreten. Diese Säulen sind heute gängige HPLC-Säulen.

Eine weitere Möglichkeit, Enantiomere mittels Chromatographie zu differenzieren, ist das Verwenden von chiralen Derivatisierungsreagenzien. Dabei wird vorweg die zu untersuchende Substanz mit dem chiralen Reagenz versetzt, es tritt eine Diastereomerenbildung auf, die dann mittels GC oder HPLC (achirale stationäre Phase) getrennt und schließlich detektiert werden können. Folglich müssen Derivatisierungsreagenzien einen hohen Grad an Enantiomerenreinheit besitzen.

- Chiroptische Methoden

Unter den chiroptischen Methoden sind die CD-Spektroskopie (Circulardichroismus) und die ORD-Spektroskopie (Optische Rotationsdispersion) die beiden Wichtigsten. Dabei wird als „chirales Hilfsreagenz“ circular-polarisiertes Licht verwendet, welches unterschiedlich stark von beiden Enantiomeren absorbiert wird. Die Differenz der Absorptionen wird für unterschiedliche Wellenlängen im CD-Spektrum dargestellt und ist somit unterschiedlich für beide Enantiomere. Bei der ORD-Spektroskopie wird im Gegensatz dazu die Brechung des Lichts und die damit einhergehende Beeinflussung der Ausbreitung des circular-polarisierten Lichts beobachtet. In Kombination beider Spektroskopiearten werden letztendlich Aussagen über Absolutkonfigurationen von Molekülen möglich. Dies findet bei Aminosäuren und Zuckern Anwendung. Bei komplexen Strukturen wie Peptiden und Nukleinsäuren ermöglicht diese Methode zusätzlich eine Aussage über die Sekundärstruktur der Verbindung. Seit den letzten Jahren tritt eine weitere Methode in den Blickpunkt, die VCD-Spektroskopie (Vibrations-CD). Dies ist eine Kombination aus der IR-Spektroskopie und der CD-Spektroskopie. Mit Hilfe moderner Vergleichsrechnungen zur Molekülstruktur können hier die Absolutkonfigurationen von Molekülen bestimmt werden.

- Anormale Röntgenbeugung

Im Gegensatz zur normalen Röntgenbeugung, die Aussagen über die relative Lage eines Atoms in einem Einkristall erlaubt, wird bei der anormalen Röntgenbeugung eine Aus-

sage über die Absolutkonfiguration von chiralen Atomgerüsten möglich. Beide Methoden setzen aber das Vorhandensein eines Einkristalls in ausreichender Qualität voraus.

- Kernmagnetische Resonanz

Soll die kernmagnetische Resonanzspektroskopie für die Differenzierung von Enantiomeren genutzt werden, so ist dies immer mit dem Verwenden eines chiralen Auxiliars verbunden. Dieses Auxiliar tritt in Wechselwirkungen mit der zu untersuchenden Substanz, wodurch eine Bildung von diastereomeren Addukt-Komplexen auftritt. Diese resultierenden Spezies besitzen unterschiedliche physikalische Eigenschaften und sind somit in der NMR-Spektroskopie unterscheidbar.

1.1 Chiralitätserkennung mittels der NMR-Spektroskopie

In der Kernresonanz-Spektroskopie können die chiralen Auxiliare grundsätzlich in zwei unterschiedliche Typen eingeteilt werden, zum einen in die chiralen Derivatisierungsreagenzien (CDA)¹ und zum anderen in die chiralen Solvatisierungsreagenzien (CSA). Parker unterteilte 1991 die chiralen Solvatisierungsreagenzien weiter und erweiterte die Einteilung der Methoden um die chiralen Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzien.^{1a}

- Chirale Derivatisierungsreagenzien (CDA)

Hierbei wird das Substratmolekül durch zu meist kovalente chemische Bindungen mit dem chiralen Derivatisierungsreagenz in die Diastereomere überführt. Für das Gelingen muss eine ausreichend reaktive funktionelle Gruppe im Molekül vorhanden sein; es bieten sich hier nach Raban und Mislow besonders Alkohole und Amine an, welche in ihre Ester und Amide umgewandelt werden.² Hierzu verwendeten sie das reaktive Säurechlorid der enantiomerenreinen (*R*)-(-)-*O*-Methylmandelsäure. Dies kann als erster Einsatz eines chiralen Derivatisierungsreagenzes in den 1960er Jahren angesehen wer-

den. Heute werden hauptsächlich die Mosher-Säure, das Anderson-Shapiro-Reagenz und das Selon (Abb. 1) als chirale Derivatisierungsreagenzien verwendet. Außer ihrer guten Reaktivität mit Alkoholen und Aminen zeichnet diese Reagenzien auch das Auftreten von Heteroatomen aus.

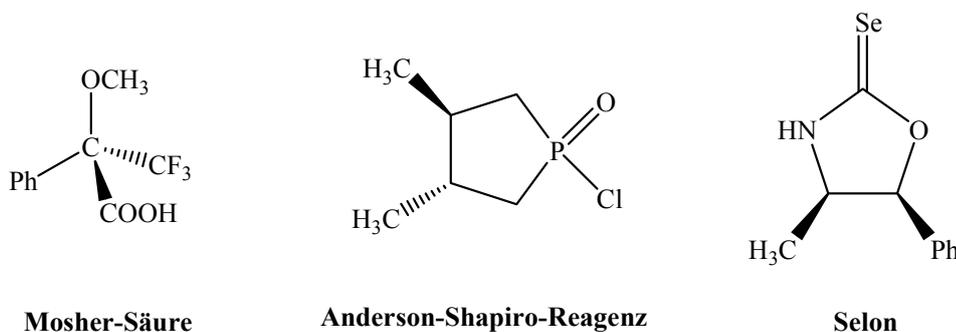


Abbildung 1: Chirale Derivatisierungsreagenzien.

Die vorhandenen empfindlichen ¹⁹F-, ³¹P- und ⁷⁷Se-Kerne in diesen Derivatisierungsreagenzien werden anschließend zur Enantiomerendifferenzierung ausgenutzt. Diese drei Kerne zeichnen sich alle durch eine große Dispersion für die beiden Enantiomeren aus.

- Chirale Solvatisierungsreagenzien (CSA)

Bei den chiralen Solvatisierungsreagenzien wird keine echte kovalente Bindung zwischen dem Substrat und dem Auxiliar ausgebildet. Vielmehr orientiert sich hierbei eine chirale Solvathülle um das Substrat und versetzt dieses in ein meist temporäres diastereomeres Addukt. Eine Möglichkeit, dieses zu erreichen, ist das Verwenden von chiralen Lösungsmittel als CSA. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Substrat und das verwendete Lösungsmittel funktionelle Gruppen besitzen, welche starke Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) untereinander ausbilden, so dass sich ein relativ langlebiges diastereomeres Addukt bilden kann. Dies nutzte als erster Pirkle aus; er diskriminierte Amine mit chiralen Alkoholen als Lösungsmittel.^{1b} Diese Lösungsmittel besitzen alle ein aromatisches Ringsystem, welche einen Anisotropieeffekt ausbilden, der letztendlich für die Unterscheidbarkeit der diastereomeren Solvations-

komplexe verantwortlich ist. Außerdem bilden aromatische Systeme Sekundärbindungen über π - π -Wechselwirkungen aus.

- Chirale Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzien (CLSR)

Eine heute immer noch vielfach angewandte Methode zur Differenzierung von Enantiomeren ist der Einsatz von chiralen Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzien. Diese Verbindungsklasse wird der zu untersuchenden Lösung direkt zugegeben und bildet mit dem Substrat nach dem HSAB-Prinzip einen diastereomeren Addukt-Komplex aus. Die CLSR werden den harten Lewis-Säuren zugeordnet und bieten sich somit besonders bei den harten Lewis-Basen ($-\text{NH}_2$, $-\text{CR}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$) als Auxiliar zur Enantiomerendifferenzierung an. Bei der Verwendung dieser Reagenzien müssen aber aufgrund des Paramagnetismus der Lanthanoidionen zwei beträchtliche Nachteile hingenommen werden. Zum einen tritt eine meist deutliche Linienverbreiterung der Signale im NMR-Spektrum auf, hervorgerufen durch die verkürzte T_2 -Relaxationszeit. Zum anderen kommt es zu deutlichen Signalverschiebungen der einzelnen Atome im Spektrum. Dies beruht auf der starken Änderung des magnetischen Feldes am Ort des zu messenden Kerns, was durch das starke Dipolfeld der Lanthanoidionen hervorgerufen wird. Ein heute gebräuchliches chirales Lanthanoid-Verschiebungsreagenz ist in Abb. 2 gezeigt.

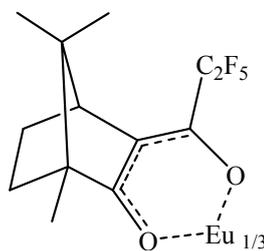


Abbildung 2: Tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium(III).

1.2 Die Dirhodium-Methode

Die Dirhodium-Methode ist eine Ergänzung zu den chiralen Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzien ohne die zuvor genannten negativen Begleiterscheinungen. Der chirale enantiomerenreine $\text{Rh}^{(+II)}_2[(R)\text{-}(+)\text{MTPA}]_4$ -Komplex (**Rh***, Abb. 3) ist diamagnetisch, was nicht zu einer Linienverbreiterung der Signale im Spektrum führt; auch bei höheren Konzentrationen tritt dieses Phänomen nicht auf. Des Weiteren zeichnet er sich durch seine zwar nur mäßige, aber in der Praxis völlig ausreichende Löslichkeit in deuteriertem Chloroform (Standard NMR-Lösungsmittel) sowie die Abwesenheit von hygroskopischen Eigenschaften aus.

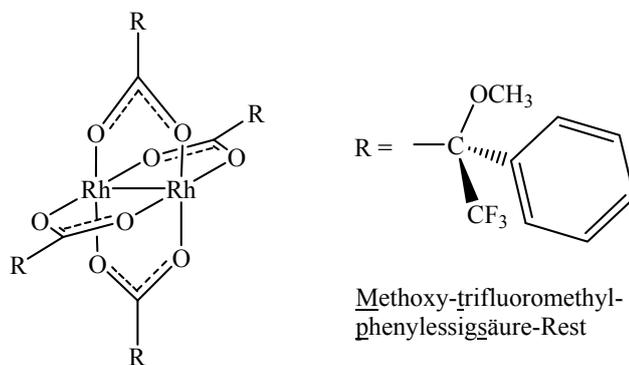


Abbildung 3: $\text{Rh}^{(+2)}_2[(R)\text{-}(+)\text{MTPA}]_4$ -Komplex (**Rh***).

Die Dirhodium-Methode wird seit den 90er Jahren im Arbeitskreis Duddeck mit guten Ergebnissen erforscht. Dabei wird **Rh*** der zu untersuchenden Substanz in einem äquimolaren Verhältnis zugesetzt. Es bilden sich zwei diastereomere Addukte aus, welche aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften leicht mittels der Kernresonanz-Spektroskopie differenziert werden können. Auch gelang mit dieser Methode die Bestimmung der Absolutkonfiguration von verschiedenen organischen Substanzklassen.³

Der zweikernige Dirhodium-Komplex kann nach dem HSAB-Prinzip in die Kategorie der weichen Lewis-Säuren eingeordnet werden. Demnach bildet er bevorzugt mit weichen Lewis-Basen ein Komplex-Addukt in Lösung. Hierzu gehören die Phosphane, Selenide, Schwefelverbindungen und auch Bromide und Jodide. Da **Rh*** über zwei Komplexierungsstellen verfügt, ist es möglich, dass während der Messung neben dem

1:1-Addukten auch immer geringe Mengen von 1:2-Addukten, sowie freies **Rh*** nebeneinander in Lösung vorliegen; alle Spezies unterliegen einem schnellen Austausch.

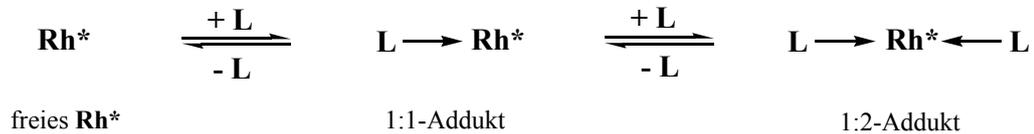


Abbildung 4: Komplex-Addukte während des Dirhodiumexperiments. Links: freies Rh*, Mitte: 1:1-Addukt, rechts: 1:2-Addukt.

Bei der Adduktbildung liegt zwar ein dynamisches Gleichgewicht vor, aber auch bei hohen Konzentrationen von freiem **Rh*** ($K < 1$) ist das oben gezeigte Adduktbildungsgleichgewicht in den meisten Fällen für eine chirale Erkennung ausreichend. Eine Ausnahme bilden hierbei die Phosphane; mit ihnen gelingt eine Titration der beiden freien Komplexierungsstellen und die Lebenszeit der Addukte ist groß relativ zur NMR-Zeitskala; man sieht im Spektrum alle Spezies nebeneinander.⁴

Das Adduktbildungsgleichgewicht wird von der Natur der Liganden bestimmt. Duddeck teilte 2005 die Liganden in vier unterschiedliche Kategorien, geordnet nach ihrer thermodynamischen Gleichgewichtskonstante (K) ein.⁵

Kategorie I: Starke Donatoren (weiche Basen) mit langsamen Ligandenaustausch und großer Adduktbildungsenergie.

Bei diesen Liganden liegt das Gleichgewicht völlig auf der Seite der Addukte, $K \gg 1$. Des Weiteren ist die Lebensdauer der einzelnen Spezies lang genug, um die jeweiligen NMR-Signale einzeln beobachten zu können.

Beispiel: Phosphane

Kategorie II: Starke Donatoren (weiche Basen) mit mittelschnellem Ligandenaustausch.

Auch hier liegt das Gleichgewicht weitestgehend auf der Seite des Addukts, $K \gg 1$. Aber aufgrund des relativ schnellen Ligandenaustauschs und der damit verbundenen kurzen Lebensdauer auf der NMR-Zeitskala werden nur zeitgemittelte Signale beobachtet.

Beispiel: Selenide, Phosphansulfide und Phosphanselenide

Kategorie III: Mittelstarke Donatoren (weiche Basen) mit mittlerem oder hohem Ligandenaustausch.

Bei dieser Kategorie ist die Adduktbildungsgleichgewichtskonstante ≥ 1 . Dies hat zur Folge, dass hierbei ein Gleichgewicht zwischen dem freien \mathbf{Rh}^* , dem freien Liganden und dem Addukt besteht; es liegen alle Spezies nebeneinander vor. Auch hier können aufgrund des schnellen Ligandenaustauschs nur zeitlich gemittelte Signale beobachtet werden.

Beispiel: Thioether, Phosphansulfide

Kategorie IV: Schwache und sehr schwache Donatoren (harte Basen) mit hohem Ligandenaustausch.

Hier liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der freien Spezies. Die Gleichgewichtskonstante ist viel kleiner als eins ($K < 1$ oder $K \ll 1$).

Beispiel: Ketone, Ester, Ether, Alkohole, Epoxide

Das Dirhodium-Experiment liefert zwei wichtige Messparameter:

- Diastereomere Dispersion ($\Delta\nu$): Diastereomere Dispersionen können im Prinzip an jedem Atom unabhängig von der Entfernung zur Komplextionsstelle beobachtet werden. Es ist oft sogar so, dass sie in größerer Entfernung deutlicher sichtbar sind als nahe der Komplextionsstelle, weil sie dann den Phenylgruppen vom **Rh*** mit ihren Anisotropieeffekten (siehe oben) stärker ausgesetzt sind. Letztere sind ganz überwiegend für die chirale Differenzierung verantwortlich. Die diastereomere Dispersion ist definiert als $\Delta\nu = \nu(R) - \nu(S)$. Bei nicht-racemischen Liganden kann es gelingen, die beiden Datensätze für die enantiomeren Liganden voneinander zu unterscheiden und Vorzeichen von $\Delta\nu$ zu ermitteln. Dies wurde unter anderem zur Bestimmung der Absolutkonfiguration ausgenutzt.⁶ In Abb. 5 ist ein Beispiel für die diastereomere Dispersion ($\Delta\nu$) gezeigt.

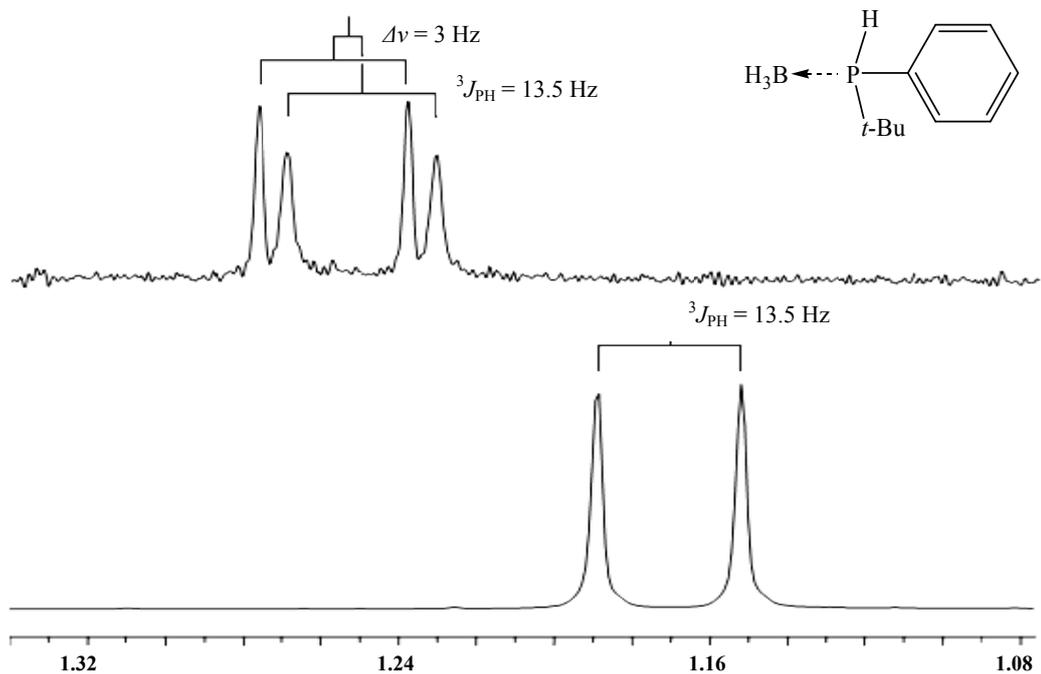


Abbildung 5: Ausschnitt $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Unten: racemisches Gemisch, oben: gleiche Verbindung mit einem Moläquivalent Rh^* . Das gezeigte Signal stammt von der *tert.*-Butylgruppe⁷.

- Komplexierungsverschiebung ($\Delta\delta$): Die Adduktbildung in Lösung kommt aufgrund von dipolaren Anziehungen zustande. In Folge der Adduktbildung wird die Elektronegativitätswirkung der Rhodiumatome verstärkt, wodurch die umgebenen Atome im Liganden entschirmt und somit ihre Signale im Spektrum sichtbar paramagnetisch verschoben werden.

Die Signalverschiebungen $\Delta\delta$ sind signifikant, wenn sie Werte von 0.03 ppm für ^1H und 0.3 ppm für ^{13}C überschreiten. Sie sind positiv, wenn die entsprechenden Atome nur wenige Bindungen von der Komplexierungsstelle entfernt sind. Es kommt vor, dass sie negativ sind, was dann aber durch diamagnetische Effekte der Phenylgruppen im Rh^* -Komplex hervorgerufen wird (Ringstromeffekt).

Aus diesen Tatsachen ergibt sich, dass die bevorzugte Komplexierungsstelle anhand deutlich positiver $\Delta\delta$ -Werte identifiziert werden kann.

Nach erfolgreicher Durchführung der Dirhodium-Methode erhält man einen doppelten Signalsatz für die NMR-aktiven Kerne des Liganden. Diese Signale können integriert werden, wodurch eine direkte Aussage über das Enantiomerenverhältnis der zu untersuchenden Substanz ermöglicht wird.

Die Durchführung eines Standard-Dirhodium-Experiments ist in Kapitel 4.1 wiedergegeben.

1.3 Aufgabenstellung

Seit einigen Jahren wird im Arbeitskreis Duddeck die Dirhodium-Methode systematisch untersucht. Dabei hat sie sich zu einer gut funktionierenden Methode entwickelt, die komplementär zur Anwendung der CLSR ist. Nach jüngsten Forschungsergebnissen eignet sich die Dirhodium-Methode auch für die Enantiomerendifferenzierung von harten Liganden.⁸

Folgende Teilprojekte, welche die Dirhodium-Methode für den praktischen Einsatz optimieren sollen, wurden bearbeitet:

a) Es sollen Untersuchungen über die Natur der Adduktbildung bei schwachen Liganden (harte Donatoren, z.B. Sauerstoff) durchgeführt werden. Hierfür wurden chirale diastereomere Sulfoxide und zum Vergleich chirale Thioether synthetisiert und deren Adduktbildung mit dem chiralen Dirhodiumkomplex in Lösung untersucht. Außerdem sollen die Bindungseigenschaften zwischen Sauerstoff- und Schwefelatomen bei der Komplexbildung mit **Rh*** verglichen werden.

b) Weiterhin soll die Selektivität des Dirhodiumkomplexes eingehend untersucht werden. Hierfür werden systematisch bifunktionelle Moleküle mit konkurrierenden Komplexbildungsstellen und variierenden sterischen und elektronischen Ansprüchen synthetisiert. Mit deren Hilfe soll eine Selektivitäts-Reihe für die verschiedenen funktionellen Gruppen in multifunktionellen Molekülen (z. B. Naturstoffen) erstellt werden.

c) Des Weiteren soll versucht werden, mit Hilfe von Nanosonden-Liganden Informationen über die Größe der Kavitäten an den beiden Rhodiumatomen von **Rh*** zu erhalten. Hierfür wurden verschiedene Adamantanderivate synthetisiert und anschließend Komplexbildungsversuche mit dem Dirhodiumkomplex durchgeführt. Aufgrund ihrer kugelförmigen Grundgerüststruktur kann unter anderem auf die Größe der Kavitäten und die räumliche Auswirkung von Anisotropieeffekten zurückgeschlossen werden.

d) Schließlich soll noch im Rahmen dieser Arbeit die Leistungsfähigkeit der Dirhodium-tetracarboxylat-Komplexe als chirale Auxiliare verbessert werden. Für diesen Zweck wurde eine Reihe von neuen chiralen Dirhodiumkomplexen synthetisiert und diese systematisch hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit untersucht.

2. Untersuchungen zur Dirhodium-Methode

2.1 Untersuchungen zur Komplexierung von Ethern, Thioethern, Sulfoxiden und Sulfonen

Unlängst wurden im Arbeitskreis Duddeck verschiedene Etherverbindungen untersucht, welche folgende gemeinsame Grundgerüste besitzen⁸:

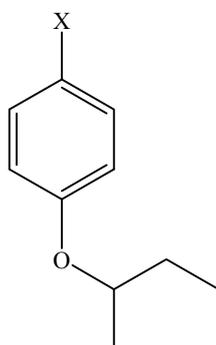


Abbildung 6: Grundgerüst der *para*-substituierten Etherverbindungen.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass die *ipso*-Kohlenstoffatome keine großen Verschiebungen im Dirhodium-Experiments zeigten, obwohl im Addukt das Sauerstoffatom eine größere Elektronenaffinität durch die Bindung an das Rhodiumatom erhält und somit die Kohlenstoffatome, welche direkt an den Sauerstoff gebunden sind, entschirmt sein sollten. Im Gegensatz dazu erfuhren aber die *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome eine deutliche Entschirmung. Diese Beobachtungen wurden auf induktive sowie auf Resonanzeffekte zurückgeführt. Die aliphatischen Kohlenstoffatome, welche Signalverschiebungen bis zu 1.3 ppm zeigten, wurden im Wesentlichen durch den induktiven Effekt des Sauerstoffs beeinflusst, die Signalverschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome hingegen von den Resonanzeffekten des Sauerstoffatoms. Diese beiden Effekte beeinflussen sich gegenseitig; der Resonanzeffekt besitzt einen Einfluss auf den induktiven Effekt des Sauerstoffs. Die erhaltenen $\Delta\delta$ -Werte wurden graphisch gegen die Hammett-Konstante (σ_R)⁹ von X aufgetragen und dabei wurde eine

zufriedenstellende Korrelation mit einer negativen Steigung der verschiedenen Ether festgestellt.

Eine Berechnung des HOMOs zeigte deutlich, dass die n_{π} -Orbitale des Sauerstoffs und die des Halogensubstituenten an dem HOMO des Moleküls beteiligt sind. Dies bedeutet, dass durch Austausch der Halogensubstituenten ein direkter Einfluss auf das HOMO des Ethers möglich ist und somit auch auf den Resonanzeffekt. Diese Modulation verhält sich linear. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Sauerstoff des Ethers das komplexierende Atom bei der Adduktbildung mit dem **Rh*** ist und trotz des kinetisch instabilen Gleichgewichts eine Enantiomerendifferenzierung möglich ist. Die Bindungsenergie bei den Ethern wird im Wesentlichen durch elektrostatische Wechselwirkungen erzeugt, Orbital-Wechselwirkungen spielen hierbei keine Rolle, da die 2p-Orbitale des Sauerstoffs energetisch zu weit entfernt von den 4d-Orbitalen des Rhodiums sind und es somit nicht zu einer wirksamen π -Bindung kommen kann.

Im Folgenden wurden analoge Untersuchungen über die Natur der Adduktbildung bei Thioethern, Sulfoxiden und Sulfonen durchgeführt und diese mit ihrem jeweiligen Sauerstoffanalogon (Ethern) verglichen.

• **Ether, Thioether und Sulfone**

Es wurden folgende Verbindungen synthetisiert; sie zeichnen sich durch ihre strukturelle Analogie zu den Ethern von Diaz⁸ aus.

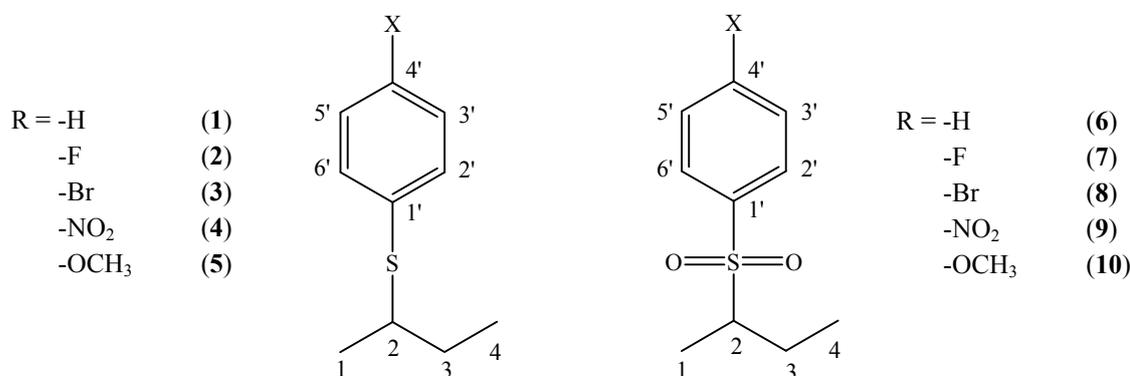


Abbildung 7: Untersuchte Thioether und Sulfone.

Alle Verbindungen wurden mit der Standard-Dirhodium-Methode untersucht. Die chemischen Verschiebungen aus den Dirhodium-Experimenten sind für die Thioether in Tabelle 1 und für die Sulfone in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die daraus resultierenden Signalverschiebungen ($\Delta\delta$) und Signaldispersionen ($\Delta\nu$) sind in Tabelle 3 und 4 gezeigt. Die chemischen Verschiebungen der reinen Verbindungen sind in Kapitel 5 abgedruckt.

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen [ppm] der Thioether nach Zugabe eines Moläquivalents Rh* ($\Delta\delta$).

	1	2	3	4	5
C-1	20.5	20.5	20.4	20.2	20.5
C-2	44.8	45.9	45.0	43.2	46.2
C-3	29.4	29.4	29.4	29.3	29.3
C-4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
C-1'	135.5	130.1	134.8	145.1	125.2
C-2'/6'	128.7	135.0	133.3	127.7	135.5
C-3'/5'	131.8	115.8	131.8	123.9	114.2
C-4'	126.5	162.2	120.6	147.3	159.3
OCH ₃	---	---	---	---	55.2
H-1	1.27	1.23	1.26	1.38	1.21
H-2	3.15	3.04	3.13	3.40	2.96
H-3 ^a	1.53 / 1.66	1.50 / 1.60	1.52 / 1.64	1.65 / 1.75	1.47 / 1.60
H-4	1.00	1.00	1.00	1.05	0.99
H-2'/6'	7.39	7.40	7.24	7.36	7.38
H-3'/5'	7.27	6.99	7.40	8.12	6.83
H-4'	7.20	---	---	---	---
OCH ₃	---	---	---	---	3.79

a: Diastereotope Protonen, keine genaue stereochemische Zuordnung.

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen [in ppm] der Sulfone nach Zugabe eines Moläquivalents Rh* ($\Delta\delta$).

	6	7	8	9	10
C-1	12.5	12.6	12.6	12.5	12.6
C-2	61.4	61.8	61.7	61.7	61.7
C-3	22.4	22.6	22.5	22.5	22.6
C-4	11.0	11.1	11.1	11.0	11.2
C-1'	137.4	133.5	136.5	143.4	128.8
C-2'/6'	128.9	131.8	132.4	130.5	131.1
C-3'/5'	129.0	116.4	130.6	124.2	114.2
C-4'	133.4	165.8	128.9	150.9	163.6
OCH ₃	---	---	---	---	55.6
H-1	1.27	1.27	1.27	1.30	1.26
H-2	2.96	2.94	2.94	3.02	2.91
H-3 ^a	1.44 / 2.01	1.44 / 2.02	1.43 / 2.00	1.47 / 2.01	1.40 / 2.02
H-4	0.96	0.99	0.99	1.01	0.97
H-2'/6'	7.88	7.89	7.70	8.09	7.79
H-3'/5'	7.56	7.23	7.74	8.41	7.02
H-4'	7.65	---	---	---	---
OCH ₃	---	---	---	---	3.89

a: Diastereotope Protonen, keine genaue stereochemische Zuordnung.

Tabelle 3: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Thioether nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	1	2	3	4	5
C-1	-2.5 / 11	-2.5 / 10	-2.6 / 15	-2.5 / 10	-2.5 / 11
C-2	3.4 / 7	2.6 / 3	3.1 / 6	4.4 / 4	2.3 / 5
C-3	-1.8 / 4	-1.7 / 4	-1.8 / 3	-1.8 / 4	-1.7 / 6
C-4	-0.3 / 11	-0.3 / 10	-0.5 / 13	-0.7 / 13	-0.3 / 11
C-1'	-6.1 / 0	-5.4 / 0	-6.1 / 0	-6.0 / 4	-5.3 / 5
C-2'/6'	0.1 / 1	1.2 / 2	1.9 / 5	5.5 / 2	0.3 / 4
C-3'/5'	2.3 / 3	0.1 / 1	3.5 / 1	-0.3 / 1	0.1 / 2
C-4'	2.6 / 0	1.2 / 0	3.1 / 0	0.1 / 0	1.3 / 0
OCH ₃	---	---	---	---	0.2 / 1
H-1	0.22 / 4	0.25 / 4	0.23 / 7	0.18 / 9	0.20 / 4
H-2	0.61 / 1	0.72 / 1	0.62 / 0	0.67 / 1	0.71 / 0
H-3 ^a	0.42 / 0	0.44 / 1	0.47 / 0	0.32 / 1	0.47 / 1
H-4	0 / 5	0 / 5	0 / 5	0 / 8	0 / 4
H-2'/6'	0.46 / 0	0.43 / 2	0.46 / 1	0.43 / 0	0.33 / 2
H-3'/5'	n.d. ^b	-0.12 / 6	-0.13 / 0	-0.24 / 2	-0.18 / 7
H-4'	0.11 / 1	---	---	---	---
OCH ₃	---	---	---	---	-0.14 / 3

a: Diastereotope Protonen, keine genaue stereochemische Zuordnung.

b: Signalüberlagerung, nicht detektierbar.

Tabelle 4: $\Delta\delta$ -Werte [in *ppm*] und $\Delta\nu$ -Werte [in *Hz*] der Sulfone nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	6	7	8	9	10
C-1	0 / 0	-0.1 / 0	-0.1 / 0	-0.1 / 1	-0.1 / 2
C-2	0.1 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0.1 / 1
C-3	0.1 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 1
C-4	0.1 / 0	-0.1 / 1	-0.1 / 0	-0.1 / 0	-0.1 / 1
C-1'	0.1 / 0	n.d. ^a	-0.1 / 0	-0.1 / 0	-0.2 / 1
C-2'/6'	0.2 / 0	0 / 1	0 / 0	0 / 0	0.3 / 0
C-3'/5'	0.3 / 0	0 / 1	0 / 0	0 / 2	0.1 / 0
C-4'	0.1 / 0	0.1 / 0	0 / 0	0 / 0	0.1 / 0
OCH ₃	---	---	---	---	0.2 / 1
H-1	0 / 0	0.01 / 0	0 / 0	0 / 0	0.02 / 2
H-2	0.03 / 0	0.02 / 0	0.03 / 0	0.03 / 0	0.08 / 2
H-3 ^b	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
H-4	-0.01 / 0	-0.01 / 0	-0.01 / 0	-0.01 / 0	-0.02 / 0
H-2'/6'	0.02 / 0	0.02 / 0	-0.01 / 0	0.01 / 0	0.05 / 0
H-3'/5'	0.05 / 0	n.d. ^a	0.01 / 0	-0.02 / 1	-0.01 / 0
H-4'	-0.10 / 0	---	---	---	---
OCH ₃	---	---	---	---	0.01 / 0

a: Signalüberlagerung, nicht detektierbar.

b: Diastereotope Protonen, keine genaue stereochemische Zuordnung.

Ein Vergleich der Signalverschiebungen der C-2'/6'-Kohlenstoffatome bei den Thioethern mit den Werten der Etheranaloga macht sehr leicht den Unterschied ersichtlich. Während sie bei den Ethern zwischen +0.1 bis +1.5 *ppm* liegen, erreichen diese Kohlenstoffatome hier Werte von +0.3 bis +5.5 *ppm*. Die größten Signalunterschiede treten bei dem Nitroderivat (+5.5 *ppm*) und dem Methoxyderivat (+0.3 *ppm*) auf. Erstaunlicherweise sind das die beiden Ethernverbindungen, welche mit +0.11 und +1.5 *ppm* sich am stärksten im direkten Vergleich unterscheiden. Der Vergleich der C-2-Kohlenstoffatome zeigt das gleiche Bild. Während bei den Ethern Signalverschiebungen von +0.2 bis +1.3 *ppm* auftreten, sind diese bei den Thioethern um ein Vielfaches größer. Hierbei werden Signalverschiebungen zwischen +2.6 bis +4.4 *ppm* detektiert. Die $\Delta\delta$ -Werte der C-1'-Atome (α -Position im Benzolring) der Ether liegen alle nahe bei Null (± 0.15 *ppm*). Bei den Verbindungen **1-5** hingegen sind sie stark negativ (-5.3 bis -6.1 *ppm*), diese Kerne werden im Addukt komplex abgeschirmt.

Die Erklärung für das Verhalten bei den Ethern ist, dass die Signalverschiebungen sich durch den Resonanzeffekt des Sauerstoffs ergeben. Bei den Thioethern (**1-5**) kann zu-

erst einmal von der gleichen Interpretation ausgegangen werden. Dieser Entschirmungseffekt lässt sich hier ebenfalls durch die Variation der *para*-Substituenten am Benzolring modulieren. Allerdings erklärt dies nicht die Tatsache, dass die Signalverschiebungen um ein Vielfaches größer sind. Betrachtet man das HOMO der Ether und vergleicht diese mit dem der Thioether, so ist festzustellen, dass diese grundlegend verschieden sind (vergleiche Abb. 8).

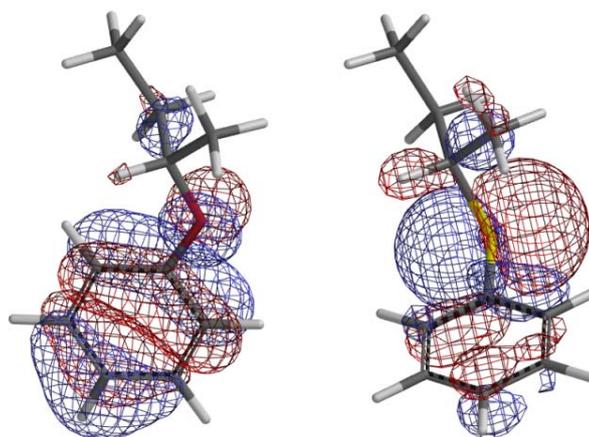


Abbildung 8: Links das HOMO des Ethers, Rechts das des Thioethers. Berechnet mit der Dichtefunktional-Methode (B3LYP 6-31G*), Spartan 2008.¹⁰

Bei dem Ether erstreckt sich das HOMO über den Benzolring unter relativ geringfügiger Einbeziehung des n_{π} -Orbitals des Sauerstoffs. Die Orbitale liegen in einer koplanaren Ausdehnung zueinander vor, was zur Folge hat, dass die Überlappung der Orbitale maximal ist. Der Torsionswinkel φ ($C_2-O-C_{\text{ipso}}-C_2'$) beträgt hier 2° .

Bei den Thioethern hingegen erstreckt sich das HOMO sehr viel weniger über den Benzolring hinweg und liegt auch nicht mehr in einer koplanaren Ausdehnung vor. Hier ist das HOMO hauptsächlich am Schwefelatom (p -Orbital) lokalisiert, wobei es nahezu in der σ -Ebene des Rings liegt. Der entsprechende Torsionswinkel φ ($C_2-O-C_{\text{ipso}}-C_2'$) beträgt hier 73.5° . Dies hat zur Folge, dass sich \mathbf{Rh}^* viel leichter diesem gut zugänglichen Orbital (n_s) nähern und es zur Adduktbildung nutzen kann. Daraus resultiert direkt, dass bei diesen Verbindungsklassen eine zusätzliche Wechselwirkung bei der Adduktbildung, mit einem stabilisierenden Effekt auftritt. Es handelt sich um eine HOMO-LUMO-Wechselwirkung des Thioethers (HOMO n_s) mit \mathbf{Rh}^* (LUMO $\sigma_{\text{Rh-Rh}}$). Diese

wirkt zusätzlich stabilisierend auf das Addukt, da es zu einer Verringerung des Energiegehalts des Addukts führt.

Dies ist der Grund für die größeren Signalverschiebungen ($\Delta\delta$) im Addukt-Komplex bei den Thioethern, da die chemische Verschiebung einen entscheidenden paramagnetischen Anteil besitzt, siehe auch Gleichung 1.

$$\sigma_p = \langle E \rangle^{-1} * r_{2p}^{-3} \quad (\text{Gl. 1})$$

Demzufolge nimmt der Energiegewinn des Addukts zu, wenn der energetische Abstand des HOMOs und des LUMOs sich verringert oder die Grundenergie des HOMOs (Thioether) angehoben wird (Abb. 9).

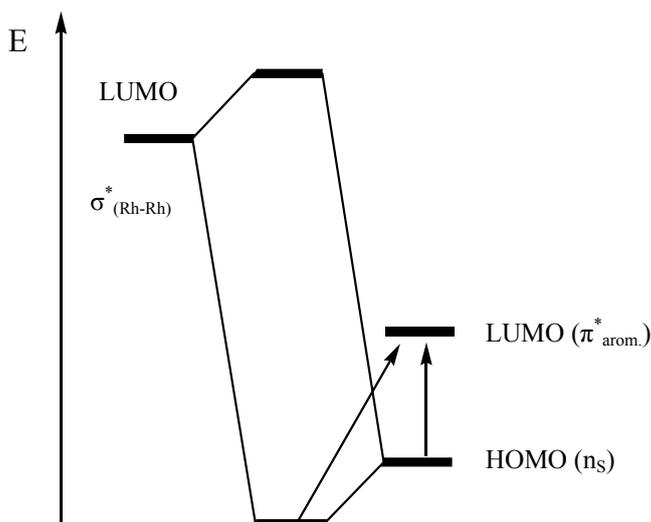


Abbildung 9: Bei der Adduktbildung beteiligte Molekülorbitale.

Eine zweite direkte Folge daraus ist, dass die Anregungsenergie zum $\text{LUMO}(\pi^*_{\text{arom.}})$ ansteigt, da das tieferliegende HOMO im Addukt-Komplex gebildet und besetzt wird. Nun muss die Anregung aus dem tiefergelegenen HOMO des Addukt-Komplexes geschehen. Die berechneten Energien der HOMOs, sowie die im Experiment ermittelten $\Delta\delta$ -Werte sind in Tabelle 5 gegenübergestellt. Die größte Signalverschiebung tritt bei dem Nitroderivat auf, die kleinste bei dem Methoxyderivat. Dies ist mit den Energieberechnungen der HOMOs in Übereinstimmung.

Tabelle 5: Berechnete HOMO-Energien und die beobachteten $\Delta\delta$ -Werte der Thioether (1-5).

	1	2	3	4	5
E (HOMO) [in kJ/mol]	- 572.0	- 560.3	- 593.3	- 608.9	- 559.0
$\Delta\delta$ (C-2') [in ppm]	+ 3.4	+ 2.6	+ 3.1	+ 4.4	+ 2.3

Während der Methoxythioether die kleinste Signalverschiebung im Experiment aufweist, zeigt der Nitrothioether die Größte. Wird die Hammett-Konstante (σ_R) gegen die Signalverschiebung aufgetragen, so ergibt sich folgender Graph (Abb. 10):

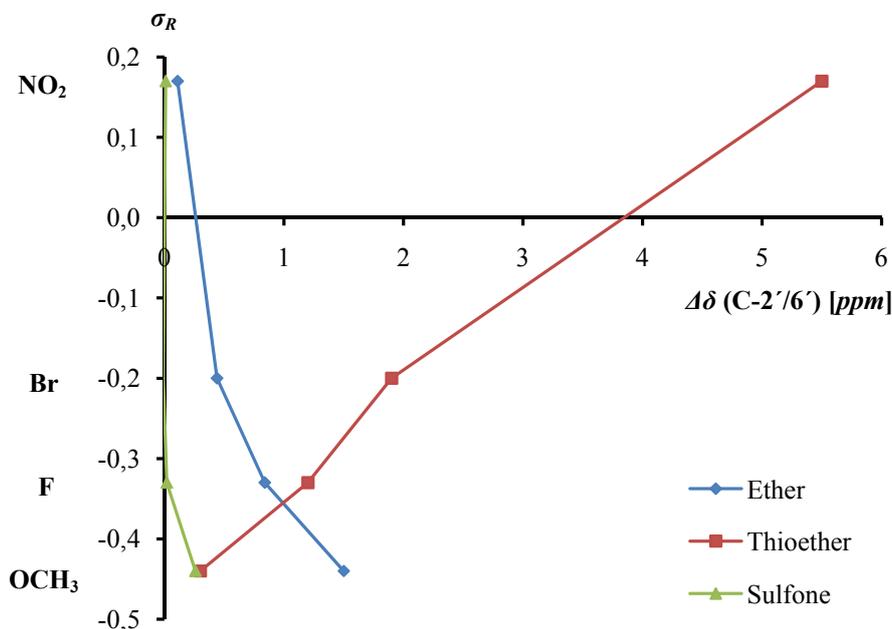


Abbildung 10: Auftragung der Signalverschiebungen ($\Delta\delta$) der C-2'/6'-Kohlenstoffatome gegen die Hammett-Konstante (σ_R) von X.

Bei dieser Auftragung fallen sofort die unterschiedlichen Steigungen für die beiden Verbindungsklassen auf. Während die Ether eine negative Steigung zeigen, weisen die Thioether eine positive auf. Auch dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass hier unterschiedliche Bindungseigenschaften in den Addukten vorliegen müssen. Während die Ether die Adduktbildung über dipolare Wechselwirkungen erreichen, tritt bei den Thioethern eine HOMO-LUMO-Interaktion auf, welche zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Addukts führt.

Die Trendlinie der Sulfone zeigt die Grenzen der Dirhodium-Methode auf. Bei den Sulfonen kommt es nur noch zu einer leichten dipolaren Anziehung, eine HOMO-LUMO-Wechselwirkung spielt hierbei jedoch keine Rolle mehr. Die Addukte sind deswegen sehr kurzlebig und zusätzlich ist das Adduktbildungsgleichgewicht stark auf die Seite der freien Spezies verschoben. Dadurch treten keine signifikanten Dispersionen im Experiment auf und somit wird bei dieser Verbindungsklasse eine Enantiomerendifferenzierung schwer möglich sein. Bei den Etherverbindungen und erst recht bei den Thioethern ist dies hingegen ohne Probleme möglich.

- **Sulfoxide**

Sulfoxide stellen aus mehreren Gründen eine interessante Verbindungsklasse dar. Sie besitzen ein weiches Schwefelatom, welches als wahrscheinliche Komplexierungsstelle im Dirhodiumexperiment in Frage kommen sollte. Dies wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht und konnte auch durch eine Röntgenstruktur im Einkristall eindeutig als Komplexierungsstelle nachgewiesen werden.¹¹

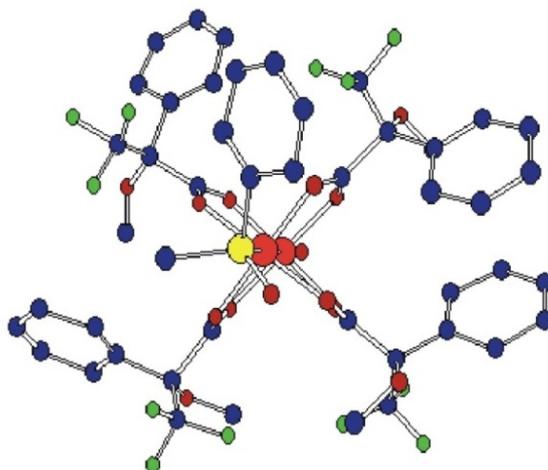


Abbildung 11: Röntgenstruktur eines Sulfoxid-Dirhodiumadduktes.

Die Sulfoxide liegen eher als Verbindungen mit einem starken ionischen Charakter vor, wie es in Abb. 12 gezeigt ist. Das HOMO des Sulfoxids ist ein π -Orbital, welches über der Schwefel-Sauerstoff-Einfachbindung liegt, wobei beide Elektronen in den p-Orbitalen am Sauerstoffatom lokalisiert sind. Dies zeigt ebenfalls deutlich den dipolaren Charakter dieser Bindung.

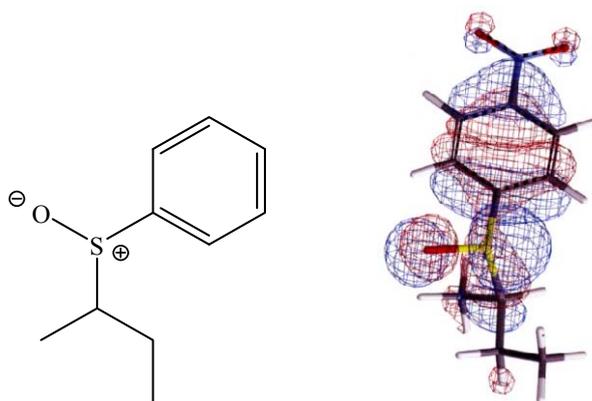


Abbildung 12: Sulfoxid mit seiner ionischen Bindung zwischen dem Schwefelatom und dem Sauerstoffatom. Rechts: Berechnetes HOMO für ein Nitroderivat.

Neben dem Schwefelatom existiert in Sulfoxiden ein Sauerstoffatom, welches wesentlich härter ist; und es gibt die oben bereits erwähnten stark polaren Bindung. Hierbei können bei der Adduktbildung folglich Konkurrenzreaktionen zwischen dem weichen Schwefelatom und dem harten Sauerstoffatom auftreten.

Eine weitere interessante Eigenschaft der hier besprochenen Sulfoxide ist, dass nicht nur der *sec.*-Butylrest ein chirales Kohlenstoffatom besitzt, sondern dass das Schwefelatom selber ein Chiralitätszentrum ist; es besitzt ein freies Elektronenpaar. Dieses Chiralitätszentrum ist konfigurativ stabil, womit von jeder Verbindung vier diastereomere Moleküle vorliegen. Aus diesem Grund wurde als Startsubstanz bei der Synthese der Sulfoxide jeweils der enantiomerenreine *sec.*-Butylalkohol verwendet. Dadurch gelang der relativ einfache Zugang (Säulenchromatographie) zu allen vier Diastereomeren einer Verbindung. Dies sollte im Folgenden dazu verwendet werden, die Diastereomere einzeln und als nicht racemisches Enantiomerenpaar im Dirhodium-Experiment zu untersuchen. Im hier durchgeführten Experiment A wurden diastereomere Enantiomerenpaare vermessen, im Experiment B hingegen die einzelnen Diastereomere. Folgende Verbindungen wurden hierfür synthetisiert und anschließend mittels Säulenchromatographie in ihre Diastereomere getrennt:

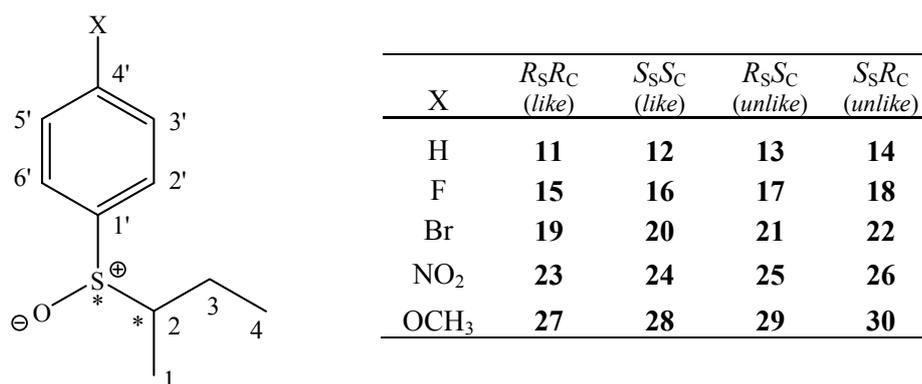


Abbildung 13: Untersuchte Sulfoxide mit Atomnummerierung.

In den nachfolgenden Tabellen 6–9 sind die Signalverschiebungen der einzelnen Atome sowie die dazugehörigen diastereomeren Dispersionen, welche durch das Dirhodium-Experiment ermittelt wurden ($\Delta\nu = \nu[R_S R_C] - \nu[S_S S_C]$ und $\Delta\nu = \nu[R_S S_C] - \nu[S_S R_C]$), gezeigt. Im Experiment A wurden immer die diastereomeren Enantiomerenpaare vermessen, im Experiment B hingegen die einzelnen Diastereomere. Die diastereomere Dispersionen können hierbei mit einem Vorzeichen angegeben werden, da die Diastereomere einzeln vorlagen und somit die Signale in den Spektren den einzelnen Spezies zugeordnet werden konnten. Die in den Tabellen angegebenen Relativkonfigurationen (*like* bzw. *unlike*) wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt.

Schon bei den Probenvorbereitungen zeigten sich stark unterschiedliche Effekte der einzelnen Sulfoxide. So ist bei den Fluorsulfoxiden nach längerem Stehenlassen der Proben ein hell-violetter Niederschlag ausgefallen, welcher auch bei weiterer Lösungsmittel-Zugabe unlöslich blieb. Hier kann vermutet werden, dass sich oligomere Ketten gebildet haben, wobei am **Rh**^{*} beide Ligandenplätze belegt sind. Dies ist auch plausibel, da bei den Sulfoxiden zwei Komplextionsstellen im selben Molekül vorliegen; sie sind also für eine Kettenbildung prädestiniert. Ebenso könnten aber auch die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Diastereomere für diesen Effekt verantwortlich sein, z.B. durch unterschiedliche Löslichkeiten.

Tabelle 6: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Phenylsulfoxide nach Zugabe eines Mol äquivalents Rh*. Experiment A mit racemischen Gemisch; B reine Verbindungen.

	Exp.	11 (<i>like</i>)	12 (<i>like</i>)	13 (<i>unlike</i>)	14 (<i>unlike</i>)
H-1	A	0.20 / -5	0.21 / -5	0.19 / -8	0.20 / -8
	B	0.20 / -4	0.24 / -4	0.23 / 44	0.12 / 44
H-2	A	0.65 / n.d. ^a	0.65 / n.d. ^a	0.70 / n.d. ^a	0.70 / n.d. ^a
	B	0.57 / 16	0.53 / 16	0.57 / 64	0.41 / 64
H-3a ^b	A	0.04 / -12	0.07 / -12	0.16 / 14	0.09 / 14
	B	0.06 / -10	0.11 / -10	0.13 / 16	0.09 / 16
H-3b ^b	A	0.26 / 13	0.23 / 13	0.34 / n.d. ^a	0.34 / n.d. ^a
	B	0.23 / 8	0.21 / 8	0.22 / 22	0.19 / 22
H-4	A	-0.09 / -5	-0.10 / -5	-0.14 / 17	-0.09 / 17
	B	-0.09 / -12	-0.06 / -12	-0.13 / -28	-0.06 / -28
H-2'/6'	A	0.31 / 18	0.28 / 18	0.32 / -14	0.32 / -14
	B	0.25 / 32	0.17 / 32	0.32 / 76	0.13 / 76
H-3'/5'	A	-0.04 / 14	-0.07 / 14	-0.04 / -18	-0.08 / -18
	B	-0.08 / 20	-0.13 / 20	-0.08 / -4	-0.07 / -4
H-4'	A	0.02 / 0	0.02 / 0	-0.03 / 0	0 / 0
	B	-0.01 / 24	-0.07 / 24	-0.05 / 16	-0.09 / 16
C-1	A	-0.6 / -37	-0.5 / -37	0.6 / 0	0.6 / 0
	B	-0.5 / -27	-0.2 / -27	0.7 / 46	0.2 / 46
C-2	A	0.8 / 15	0.7 / 15	0.9 / 0	0.9 / 0
	B	0.7 / 26	0.4 / 26	0.8 / 54	0.3 / 54
C-3	A	0.3 / 0	0.3 / 0	-1.3 / -11	-1.4 / -11
	B	0.1 / 11	0 / 11	-1.2 / -51	-0.7 / -51
C-4	A	-0.1 / 0	-0.1 / 0	-0.4 / -5	-0.4 / -5
	B	0 / 2	0 / 2	-0.5 / -19	-0.3 / -19
C-1'	A	-2.6 / -2	-2.6 / -2	-3.0 / 0	-3.0 / 0
	B	-2.4 / -4	-2.3 / -4	-3.3 / 73	-4.0 / 73
C-2'/6'	A	1.0 / 6	0.9 / 6	1.6 / -49	1.2 / -49
	B	0.9 / 20	0.7 / 20	1.2 / 63	0.5 / 63
C-3'/5'	A	0 / 0	0 / 0	-0.1 / 7	0 / 7
	B	-0.1 / 0	-0.1 / 0	0 / 14	-0.2 / 14
C-4'	A	-2.9 / 0	-2.9 / 0	-3.0 / 0	-3.0 / 0
	B	0.3 / 12	0.2 / 12	0.6 / 50	0.1 / 50

a: Signalüberlagerung, Werte nicht detektierbar.

b: Diastereotope Protonen.

Tabelle 7: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Fluorsulfoxide nach Zugabe eines Mol-äquivalents Rh*. Experiment A mit racemischen Gemisch; B reine Verbindungen.

	Exp.	15 (<i>like</i>)	16 (<i>like</i>)	17 (<i>unlike</i>)	18 (<i>unlike</i>)
H-1	A	0.25 / 15	0.22 / 15	0.21 / -4	0.19 / -4
	B	0.12 / -12	0.15 / -12	0.22 / 28	0.15 / 28
H-2	A	0.75 / n.d. ^a	0.75 / n.d. ^a	0.67 / n.d. ^a	0.71 / n.d. ^a
	B	0.25 / -12	0.28 / -12	0.51 / 12	0.48 / 12
H-3a ^b	A	0.11 / n.d. ^a	0.10 / n.d. ^a	0.14 / n.d. ^a	0.12 / n.d. ^a
	B	0.10 / 4	0.09 / 4	0.12 / 4	0.11 / 4
H-3b ^b	A	0.28 / n.d. ^a	0.28 / n.d. ^a	0.30 / n.d. ^a	0.30 / n.d. ^a
	B	0.33 / -24	0.39 / -24	0.31 / 32	0.23 / 32
H-4	A	-0.10 / 26	-0.20 / 26	-0.10 / 13	-0.12 / 13
	B	0.01 / 20	-0.04 / 20	-0.12 / -20	-0.07 / -20
H-2'/6'	A	0.31 / -44	0.46 / -44	0.28 / 49	0.34 / 49
	B	0.08 / -36	0.17 / -36	0.29 / 56	0.15 / 56
H-3'/5'	A	0.34 / -32	0.43 / -32	0.18 / -38	0.24 / -38
	B	0.00 / 12	-0.03 / 12	-0.03 / -12	0.01 / -12
C-1	A	-0.5 / 9	-0.6 / 9	0.6 / -7	0.6 / -7
	B	-0.5 / -19	-0.3 / -19	0.7 / 43	0.3 / 43
C-2	A	1.0 / -8	1.1 / -8	1.1 / 6	1.0 / 6
	B	0.4 / -21	0.6 / -21	0.7 / 45	0.3 / 45
C-3	A	0.5 / 54	0 / 54	-0.9 / -31	-0.7 / -31
	B	0.8 / 81	0 / 81	-1.1 / -45	-0.6 / -45
C-4	A	-0.1 / -9	-0.1 / -9	-0.4 / 2	-0.4 / 2
	B	0.5 / -50	0 / -50	-0.4 / -7	-0.3 / -7
C-1'	A	0.4 / 16	0.2 / 16	0.1 / -4	0.1 / -4
	B	-2.6 / 10	-2.7 / 10	-3.0 / -9	-2.9 / -9
C-2'/6'	A	1.2 / 34	0.9 / 34	1.2 / -26	1.3 / -26
	B	-0.1 / -61	0.5 / -61	1.4 / 61	0.8 / 61
C-3'/5'	A	0 / -33	0.4 / -33	0 / 7	-0.1 / 7
	B	-0.2 / -6	-0.1 / -6	-0.1 / 13	-0.2 / 13
C-4'	A	-3.8 / -8	-3.9 / -8	-3.4 / 5	-3.1 / 5
	B	-0.2 / -48	0.3 / -48	0.4 / 28	0.1 / 28

a: Signalüberlagerung, Werte nicht detektierbar.

b: Diastereotope Protonen.

Tabelle 8: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Bromsulfoxide nach Zugabe eines Mol-äquivalents Rh*. Experiment A mit racemischen Gemisch; B reine Verbindungen.

	Exp.	19 (like)	20 (like)	21 (unlike)	22 (unlike)
H-1	A	0.21 / -21	0.35 / -21	0.34 / -36	0.25 / -36
	B	0.23 / -4	0.24 / -4	0.18 / -8	0.20 / -8
H-2	A	0.69 / n.d. ^a	0.69 / n.d. ^a	0.75 / n.d. ^a	0.75 / n.d. ^a
	B	0.74 / 48	0.62 / 48	0.68 / -20	0.73 / -20
H-3a ^b	A	0.11 / -12	0.14 / -12	0.13 / 24	0.20 / 24
	B	0.12 / -4	0.13 / -4	0.13 / -32	0.21 / -32
H-3b ^b	A	0.26 / 7	0.24 / 7	0.33 / n.d. ^a	0.33 / n.d. ^a
	B	0.27 / 12	0.24 / 12	0.30 / -4	0.31 / -4
H-4	A	-0.12 / -21	-0.07 / -21	-0.14 / 20	-0.09 / 20
	B	-0.10 / -16	-0.06 / -16	-0.13 / -8	-0.11 / -8
H-2'/6'	A	0.02 / 36	-0.07 / 36	0.06 / -8	-0.02 / -8
	B	0.04 / 40	-0.06 / 40	0.07 / 44	-0.04 / 44
H-3'/5'	A	0.08 / 36	0.01 / 36	0.08 / -14	-0.01 / -14
	B	0.11 / 48	-0.01 / 48	0.04 / 32	-0.04 / 32
C-1	A	-0.5 / -22	-0.7 / -22	0.7 / -13	0.5 / -13
	B	-0.5 / -16	-0.4 / -16	0.5 / -3	0.5 / -3
C-2	A	1.0 / 15	0.9 / 15	0.8 / -9	0.7 / -9
	B	0.9 / 30	0.6 / 30	0.5 / -4	0.5 / -4
C-3	A	0.1 / 12	-0.1 / 12	-1.2 / 20	-1.0 / 20
	B	0.1 / -57	0.7 / -57	-1.2 / -35	-0.8 / -35
C-4	A	-0.1 / -5	-0.2 / -5	-0.5 / 3	-0.5 / 3
	B	0.2 / -10	0.1 / -10	-0.5 / 3	-0.5 / 3
C-1'	A	-3.4 / -15	-3.5 / -15	-3.6 / n.d. ^a	-3.6 / n.d. ^a
	B	-3.7 / -99	-2.7 / -99	-2.8 / 107	-3.9 / 107
C-2'/6'	A	1.0 / 18	0.8 / 18	1.1 / -10	1.0 / -10
	B	1.0 / 29	0.7 / 29	0.9 / 2	0.9 / 2
C-3'/5'	A	-0.1 / 9	0 / 9	0 / 9	-0.1 / 9
	B	0 / 21	-0.2 / 21	-0.1 / 49	-0.6 / 49
C-4'	A	0.8 / 12	0.7 / 12	0.9 / -10	0.8 / -10
	B	0.9 / 54	0.3 / 54	0.6 / -28	0.8 / -28

a: Signalüberlagerung, Werte nicht detektierbar.

b: Diastereotope Protonen.

Tabelle 9: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Nitrosulfoxide nach Zugabe eines Mol-äquivalents Rh*. Experiment A mit racemischen Gemisch; B reine Verbindungen.

	Exp.	23 (<i>like</i>)	24 (<i>like</i>)	25 (<i>unlike</i>)	26 (<i>unlike</i>)
H-1	A	0.22 / -23	0.28 / -23	0.27 / 6	0.20 / 6
	B	0.18 / -20	0.23 / -20	0.19 / -12	0.22 / -12
H-2	A	0.78 / n.d. ^a	0.78 / n.d. ^a	0.68 / n.d. ^a	0.68 / n.d. ^a
	B	0.55 / -12	0.58 / -12	0.56 / -32	0.64 / -32
H-3a ^b	A	0.18 / n.d. ^a	0.18 / n.d. ^a	0.18 / n.d. ^a	0.18 / n.d. ^a
	B	0.11 / -20	0.16 / -20	0.11 / -20	0.16 / -20
H-3b ^b	A	0.29 / n.d. ^a	0.29 / n.d. ^a	0.30 / n.d. ^a	0.30 / n.d. ^a
	B	0.22 / -8	0.24 / -8	0.25 / -20	0.30 / -20
H-4	A	-0.08 / -20	-0.03 / -20	-0.12 / 18	-0.08 / 18
	B	-0.06 / -12	-0.03 / -12	-0.11 / -8	-0.09 / -8
H-2'/6'	A	0.28 / 27	0.21 / 27	0.25 / -23	0.19 / -23
	B	0.20 / 16	0.16 / 16	0.18 / 4	0.17 / 4
H-3'/5'	A	-0.19 / 34	-0.27 / 34	-0.19 / -32	-0.27 / -32
	B	-0.17 / 24	-0.23 / 24	-0.18 / 16	-0.21 / 16
C-1	A	-0.5 / -13	-0.4 / -13	0.6 / -5	0.6 / -5
	B	-0.4 / -9	-0.4 / -9	0.4 / 1	0.4 / 1
C-2	A	1.0 / 7	1.0 / 7	0.7 / -2	0.6 / -2
	B	0.7 / 5	0.7 / 5	0.4 / -2	0.4 / -2
C-3	A	0.2 / 6	0.1 / 6	-0.9 / 8	-1.0 / 8
	B	0.1 / 6	0.1 / 6	-0.9 / -3	-0.9 / -3
C-4	A	-0.2 / -7	-0.1 / -7	-0.6 / 4	-0.5 / 4
	B	-0.2 / 0	-0.2 / 0	-0.5 / 0	-0.5 / 0
C-1'	A	-3.9 / 15	-4.0 / 15	-3.1 / -8	-3.1 / -8
	B	-2.6 / -20	-2.7 / -20	-1.8 / 1	-2.1 / 1
C-2'/6'	A	1.0 / 12	0.9 / 12	1.0 / -6	1.0 / -6
	B	0.8 / 9	0.7 / 9	0.8 / -4	0.8 / -4
C-3'/5'	A	-0.1 / 3	-0.1 / 3	-0.1 / -5	-0.1 / -5
	B	-0.2 / 4	-0.3 / 4	-0.2 / 4	-0.3 / 4
C-4'	A	0.4 / 9	0.3 / 9	-0.7 / -7	-0.8 / -7
	B	-0.1 / 9	-0.2 / 9	-0.7 / 0	-0.7 / 0

a: Signalüberlagerung, Werte nicht detektierbar.

b: Diastereotope Protonen.

Tabelle 10: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Methoxysulfoxide nach Zugabe eines Mol-äquivalents Rh*. Experiment A mit racemischen Gemisch; B reine Verbindungen.

	Exp.	27 (<i>like</i>)	28 (<i>like</i>)	29 (<i>unlike</i>)	30 (<i>unlike</i>)
H-1	A	0.26 / -14	0.29 / -14	0.19 / 15	0.23 / 15
	B	0.20 / -20	0.25 / -20	0.28 / 28	0.21 / 28
H-2	A	0.75 / n.d. ^a	0.75 / n.d. ^a	0.79 / n.d. ^a	0.79 / n.d. ^a
	B	0.48 / 64	0.32 / 64	0.52 / 28	0.45 / 28
H-3a	A	0.06 / n.d. ^a	0.13 / n.d. ^a	0.16 / 12	0.18 / 12
	B	0.09 / -20	0.14 / -20	0.08 / -16	0.04 / -16
H-3b	A	0.28 / n.d. ^a	0.28 / n.d. ^a	0.33 / n.d. ^a	0.33 / n.d. ^a
	B	0.31 / 20	0.26 / 20	0.39 / 64	0.23 / 64
H-4	A	-0.12 / -24	-0.08 / -24	-0.12 / 12	-0.09 / 12
	B	-0.09 / 4	-0.10 / 4	-0.11 / 8	-0.13 / 8
H-2'/6'	A	0.31 / -34	0.22 / -34	0.32 / -33	0.24 / -33
	B	0.15 / -32	0.26 / -32	0.28 / 12	0.25 / 12
H-3'/5'	A	-0.10 / 26	-0.17 / 26	-0.11 / -27	-0.18 / -27
	B	-0.18 / -8	-0.16 / -8	-0.11 / 4	-0.12 / 4
OCH ₃	A	-0.04 / 11	-0.07 / 11	-0.05 / 10	-0.07 / 10
	B	-0.08 / -7	-0.06 / -7	-0.04 / 1	-0.04 / 1
C-1	A	-0.6 / -29	-0.3 / -29	0.5 / -10	0.6 / -10
	B	-0.5 / -13	-0.4 / -13	0.7 / 34	0.4 / 34
C-2	A	1.0 / 22	0.8 / 22	0.8 / -14	0.7 / -14
	B	0.6 / -13	0.7 / -13	0.8 / 9	0.7 / 9
C-3	A	-0.1 / 10	-0.2 / 10	-1.1 / -3	-1.1 / -3
	B	0 / 10	-0.1 / 10	-0.6 / 29	-1.1 / 29
C-4	A	-0.1 / -4	-0.1 / -4	-0.5 / 4	-0.4 / 4
	B	0 / 4	-0.1 / 4	-0.5 / 6	-0.5 / 6
C-1'	A	-2.6 / 0	-2.6 / 0	-3.3 / 0	-3.3 / 0
	B	-4.0 / 7	-4.1 / 7	-4.6 / -10	-4.5 / -10
C-2'/6'	A	1.1 / 16	1.0 / 16	1.8 / -1	1.8 / -1
	B	0.3 / -73	1.0 / -73	1.4 / -13	1.8 / -13
C-3'/5'	A	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
	B	-0.2 / -25	0.1 / -25	0 / 21	-0.2 / 21
C-4'	A	0.4 / 8	0.3 / 8	0.5 / -8	0.4 / -8
	B	-0.2 / -53	0.4 / -53	0.5 / 7	0.4 / 7
OCH ₃	A	0.1 / 4	-0.1 / 4	0.1 / -3	0 / -3
	B	0.1 / -23	0.2 / -23	0.1 / 15	-0.1 / 15

a: Signalüberlagerung, Werte nicht detektierbar.

b: Diastereotope Protonen.

Wegen der Nitrogruppe ist eine Kristallisation am ehesten bei den Nitrosulfoxiden zu erwarten. Sie wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Cyclohexan durchgeführt. Es konnten von beiden *unlike*-Isomeren Einkristalle gewonnen werden. Die *like*-Isomere hingegen setzten sich als amorphes Material ab, wodurch eine Einkristalluntersuchung nicht möglich war.

Da folglich nur experimentelle Daten von den Nitrosulfoxiden vorliegen, wird an diesen Verbindungen die nun nachfolgenden Diskussionen geführt. Die Konformationsanalysen können aber mit größter Wahrscheinlichkeit auf die anderen Isomeren übertragen werden.

Die Synthese aller Sulfoxide wurde mit enantiomerenreinen *sek.*-Butylalkoholen begonnen, somit ist die Konfiguration an den chiralen Kohlenstoffatomen immer bekannt. Das entstandene Reaktionsprodukt (Diastereomerenpaar) wurde *via* Säulenchromatographie getrennt. Dabei eluierte immer das unpolarere Isomer zuerst. Im Fall der Nitrosulfoxide waren dies die *unlike*-Isomere (**25** und **26**, siehe Abb. 14 und 15), welche Enantiomerenpaare sind. Die polareren Isomere dieser Verbindungen eluierten als zweites, dies waren dann die *like*-Isomere (**23** und **24**). Somit ist die Absolutkonfiguration der vier Nitrosulfoxiden eindeutig charakterisiert.

Bei der Betrachtung der chemischen Verschiebungen der Diastereomerenpaare (*like* gegen *unlike*) des Nitrosulfoxids (**23** - **26**) fallen besonders die Unterschiede an H-1 (1.19 zu 1.03 ppm), H-2 (2.78 zu 2.60 ppm), H-3 (1.48/1.72 zu 1.57/2.01 ppm), H-4 (1.01 zu 1.15 ppm), C-1 (12.1 zu 10.0 ppm) und die Werte von C-3 (21.7 zu 24.2 ppm) auf. Diese paarweisen Verschiebungen der oben genannten Atome treten bei allen Derivaten der Sulfoxide paarweise (*like* und *unlike*) auf. Die beiden *like*-Isomere sind Enantiomere. Die Ursache für diese genannten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen liegt in der Stereochemie der Diastereomerenpaare. Verantwortlich hierfür kann die polare S-O-Bindung sein, welche einen Anisotropieeffekt besitzt. R. J. Abraham hat hierfür Inkremente abgeleitet, die sich allerdings auf cyclische Schwefelverbindungen beziehen, bei unseren konformativ flexiblen acyclischen Sulfoxiden aber leider versagen.¹²

Ebenfalls sind die gemessenen Drehwerte dieser Verbindungen gute Parameter zur Unterscheidung von Diastereomeren. Der Drehsinn aller (R_C)-konfigurierten Sulfoxide ist rechts bei den *like*-Isomeren und links bei den *unlike*-Isomeren. Für alle (S_C)-konfigurierten Sulfoxide (Enantiomere) gilt genau das Umgekehrte. Als Resultat aus dem Auftreten der paarweisen chemischen Verschiebungen sowie der Drehwerte aller *like*- und *unlike*-Sulfoxide kann die oben getroffene Aussage über die Absolutkonfiguration der Nitrosulfoxide auf alle anderen Derivate übertragen werden. Somit ist die Stereochemie aller Sulfoxide eindeutig bestimmt.

Eine theoretische Berechnung der Molekülenergien wurde mit der Dichte-Funktionalmethode (B3LYP/6-21H*, Basissatz 6-311++G**) durchgeführt. Die erhaltenen Werte wurden mit Werten nach Møller-Plesset (MP2, 6-31++G**) verglichen. Die errechneten Molekülparameter beziehen sich dabei immer auf Moleküle in der Gasphase ohne Solvatationshülle. Durchgeführt wurden die Berechnungen für die Phenylsulfoxide (**13** - **16**), die Fluorsulfoxide (**17** - **20**) und schließlich für die Nitrosulfoxide (**25** - **28**). Bei diesen Isomeren wurde ersichtlich, dass die Molekülenergien für alle verschiedenen Konformationen sehr ähnlich sind; die folgende Diskussion wird auf die Nitrosulfoxide beschränkt. Molekülenergien über $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, von der niedrigsten ausgehend, werden für die nachfolgende Konformationsanalyse nicht berücksichtigt, da der prozentuale Anteil dieser Konformationen im Gleichgewicht zu vernachlässigen ist. Die Standardabweichung bei diesen Berechnungen wird hier mit $1\text{-}2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angenommen. Außerdem sollen diese theoretischen Berechnungen im Folgenden mit den Daten aus der Einkristallanalyse verglichen werden.

Tabelle 11: Berechnete Konformationsenergien der Nitrosulfoxide relativ zu A und C (siehe Abb. 14 und 15).

	Konformation [kJ* mol^{-1}]	Dichte-Funktionalmethode		Møller-Plesset
		G-31*	6-311++G**	6-31G*
<i>unlike</i>	A	0	0	0
	B	1.4	1.3	1.9
<i>like</i>	C	0	0	0
	D	1.4	1.7	0.4
	E	2.2	2.4	4.3
	F	3.6	3.8	1.7

Aus den berechneten Konformationsenergien folgt, dass für die *unlike*-Nitrosulfoxide zwei Konformationen **A** und **B** (Abb. 14) existieren, welche etwa zu gleichen Teilen in Lösung vorliegen. Bei den *like*-Nitrosulfoxide sind vier (**C**, **D**, **E**, **F**, Abb. 15) signifikant. Auffallend ist weiterhin, dass die mit der Dichte-Funktionalmethode berechneten Energien von **A** und **B** sich stark ähneln. Vergleicht man diese mit den Daten aus der Møller-Plesset-Methode, so werden einige signifikante Unterschiede ersichtlich. Die größten Unterschiede treten bei den *like*-Isomeren **E** und **F** auf. Aufgrund dieser Energieberechnungen kann davon ausgegangen werden, dass keine bevorzugte Konformation in Lösung existiert. Vielmehr muss ein Wechsel zwischen den Konformationen über eine Rotation um eine Einfachbindung stattfinden. Beide Methoden liefern aber die gleiche Molekülgeometrie mit der geringsten Energie.

Tabelle 12: Molekülgeometriedaten von 25; berechnet und Experimentell (Röntgenstruktur).

Geometrie- daten	Dichte-Funktional-M.		MP2	Röntgen- struktur
	6-31G*	6-311++G**	6-31G*	
d(S – O) [pm]	151.6	151.6	151.7	149.6
d(S – C-2) [pm]	188.3	188.8	184.2	177.9
d(S – C-1') [pm]	182.7	183.1	180.6	179.8
α (O – S – C-2) [°]	107.2	107.3	106.8	106.4
α (O – S – C-1') [°]	106.6	106.1	106.7	107.7
ϕ (O – S – C-2 – C-1) [°]	-45.3	-45.3	-46.5	-51.9
ϕ (O – S – C-2 – C-3) [°]	-78.7	-79.5	-76.9	-71.6
ϕ (O – S – C-1' – C-2') [°]	-177.6	-178.1	-177.5	-175.3

Werden diese Daten mit den experimentellen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen, so ist festzustellen, dass die theoretischen Berechnungen mit der Møller-Plesset-Methode bessere Ergebnisse liefert als die Dichte-Funktional-Methode. Auch die durchgeführten Berechnungen der Molekülgeometrien (hier Bindungslängen und Bindungswinkel) liefern als Ergebnis, dass die Methode nach Møller-Plesset deutlich besser ist als die der Dichte-Funktional-Methode. Inwieweit dieses Ergebnis aber auf andere Moleküle anwendbar ist, kann hier nicht beurteilt werden. Ein Vergleich der

theoretischen Daten mit den Daten aus der Einkristallanalytik liefert als Ergebnis, dass das Konformer **B** mit der von uns aufgenommenen Röntgenstruktur übereinstimmt (Tabelle 12). Daher soll die folgende Diskussion mit den beiden *unlike*-Isomeren begonnen werden; hier konnten Einkristallmessungen erfolgreich durchgeführt werden.

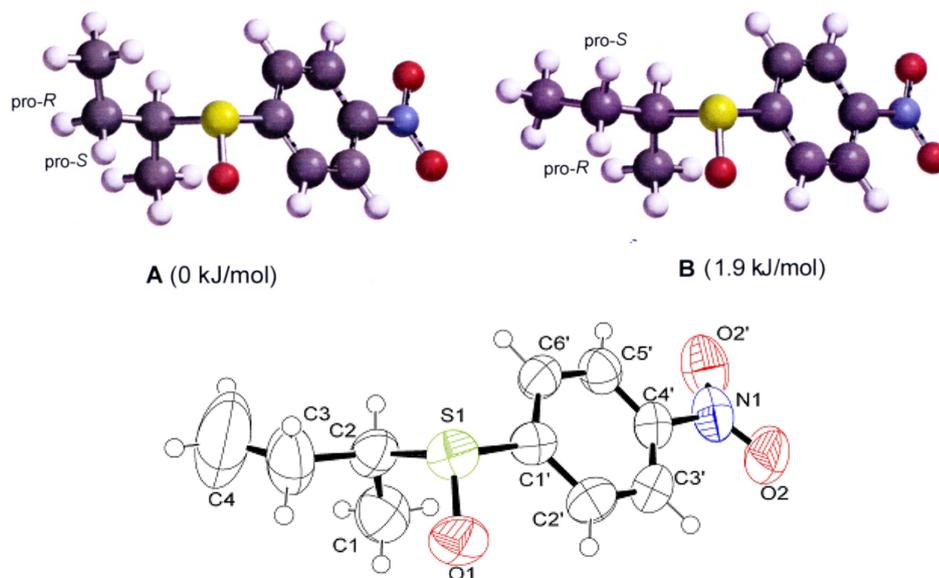


Abbildung 14: Die beiden berechneten Konformationen **A** und **B** von **25** (oben) und die Röntgenstruktur der gleichen Verbindung (unten).

In Abb. 14 sind die beiden berechneten Konformation **A** und **B** sowie im Vergleich dazu die Röntgenstruktur von **25** im Festkörper dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das berechnete Konformer **B** mit der Röntgenstruktur von **25** übereinstimmt. Das Konformer **B** ist zwar das Molekül mit der etwas höheren Energie in der Gasphase, aber im Festkörper ist es leicht verständlich, dass ein gestrecktes Molekül leichter zu stapeln ist als ein gewinkeltes. Außerdem unterscheiden sich diese beiden Moleküle lediglich um eine Drehung von ca. 90° um die σ -Bindung bei der Ethylgruppe des *sek.*-Butylrests. Ein Stoe – Pulverdiffraktogramm von **25** liefert nur fünf signifikante Reflexe, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass dieses Molekül eine bevorzugte Konformation (Konformer **B**) im Kristall besitzt. Weitere Daten aus der Röntgenkristallanalyse können der Tabelle 13 entnommen werden. Diese Struktur ist beim Kristallographischen Datenzentrum in Cambridge, England, unter der Nummer **CCDC 746478** gespeichert.

Tabelle 13: Kristallographische Daten von 25 ($R_S S_C$), CCDC 746478.

	25 ($R_S S_C$)
Chemical formula	$C_{10}H_{13}NO_3S$
Formula weight	227.27 g/mol
Temperature	297 K
Crystal system, space group	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
Unit cell parameters	
$a = 9.049(3)$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$b = 10.448(4)$	
$c = 12.547(8)$	
Cell volume	1186.2(10)
Z	4
Calculated density	1.273 g/cm ³
Absorption coefficient	0.260 mm ⁻¹
Crystall color and size	white, 0.31 x 0.29 x 0.11 mm
Reflections collected	16664
Independent reflections	2329
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	1358
Min. and max. transmission	$\theta_{\min} = 2.5^\circ$, $\theta_{\max} = 26.1^\circ$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0501$, $wR_2 = 0.1125$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0879$, $wR_2 = 0.1280$
Goodness-of-fit on F^2	1.005
Largest difference map peak and hole	0.372 eÅ ⁻³ , -0.202 eÅ ⁻³
Flack Parameter	-0.01(19)

Auch von dem Enantiomer **26** ($S_S R_C$) wurde eine Einkristalluntersuchung durchgeführt. Die Werte entsprechen den oben gezeigten, allerdings sind die Vorzeichen der Torsionswinkel entgegengesetzt.

Die aufgenommene Röntgenstruktur hinterlässt aber erhebliche Zweifel an ihrer Zuverlässigkeit. Sie zeigt zwar exakt das Spiegelbild mit einer $S_S R_C$ -Konfiguration, wie es auch sein sollte, aber im Stoe – Pulverdiffraktogramm existiert eine große Anzahl von Reflexen. Aufgrund dieser beiden Tatsachen kommt man hier zu dem Schluss, dass dieses *unlike*-Isomer nicht mit einer bevorzugten Konformation im Einkristall vorliegt, vielmehr müssen mehrere Konformationen nebeneinander existieren. Man sollte allerdings nicht unbeachtet lassen, dass es sich hierbei auch um Unterschiede im Kristallisationsprozess handeln kann.

Anders sieht es bei den *like*-Isomeren der Nitrosulfoxide aus. Für das *like*-Isomere **23** ($R_S R_C$) sind vier mögliche Konformationen (**C**, **D**, **E**, **F**) berechnet worden, wobei nur die ersten beiden Konformationen (**C** und **D**) sinnvoll erscheinen.

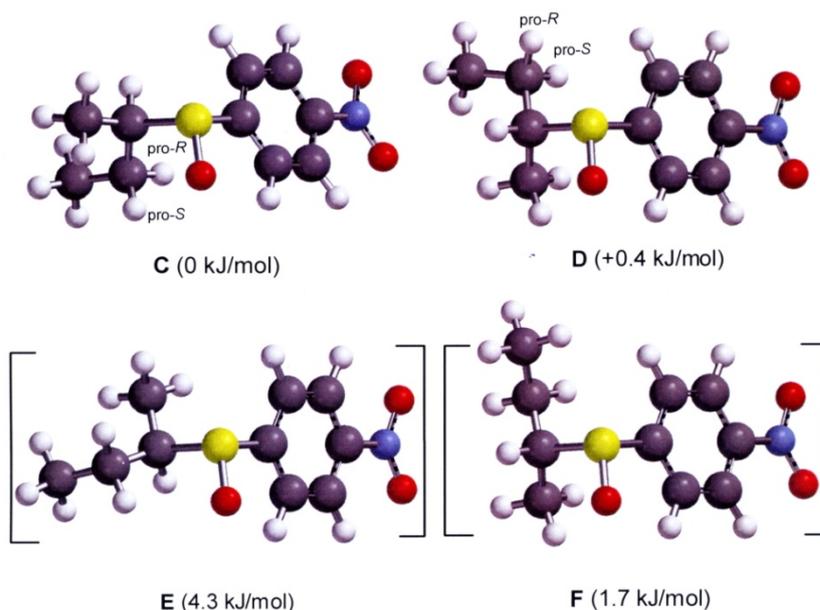


Abbildung 15: Die vier berechneten Konformationen des *unlike*-Isomers **26**, mit ihren Energien relativ zu **C**.

Wenn diese Verbindung so vorliegt, wie es bisher angenommen wurde, müssen dies die Kopplungskonstanten dies widerspiegeln. Für diesen Nachweis sind besonders die Protonenkopplungen zwischen den H-2 und H-3 Protonen mit den entsprechenden flankierenden Methylgruppen H-1 und H-4 des *sek.*-Butylrestes geeignet. Die Signale der genannten Protonen sind alle 1. Ordnung, womit eine einfache Auswertung der Signalaufspaltungen als Kopplungskonstanten zuverlässig ist.¹³ Diese Kopplungskonstanten sind in bemerkenswerter Weise bei allen Diastereomerenpaaren gleich, unabhängig von der Natur des Substituenten am Benzolring. Hierbei können Kopplungskonstanten mit folgenden Größen beobachtet werden: ${}^3J_{(H-2,H-3a)} = 9.2 \text{ Hz}$ und ${}^3J_{(H-2,H-3b)} = 4.1 \text{ Hz}$. Diese Kopplungskonstanten zeigen, dass H-2 und H-3a *anti-periplanar* zueinander stehen müssen und H-2 und H-3b eine *gauche* Anordnung annehmen. Die berechneten Konformationen **C** und **D** zeigen in beiden Fällen eine *gauche*-Orientierung des Protons H-3 (*pro-R*) zu H-2 mit einem Winkel von 54.3° bei **C** und 65.8° bei **D**. Das zweite

Proton an C-3 (*pro-S*) steht antiperiplanar zu H-2. Hierbei konnte ein Winkel von 170.0° für **C** und 177.2° für **D** errechnet werden. Demzufolge ist bei diesen Isomeren eine Aussage über die Stereochemie möglich. Das Proton H-3 (*pro-S*) ist H-3a und das Proton H-3 (*pro-R*) ist das Proton H-3b. Diese beiden getroffenen Aussagen sind bei seinem Enantiomer **24** ($S_S S_C$) genau umgekehrt gültig. In Abbildung 16 ist die hier geführte Diskussion noch einmal in der Newman-Projektion veranschaulicht. Die Projektion ist entlang der C-2 - C-3 Bindung und die $S^+ - O^-$ -Bindung ist hierbei mit ihrem Dipolcharakter dargestellt.

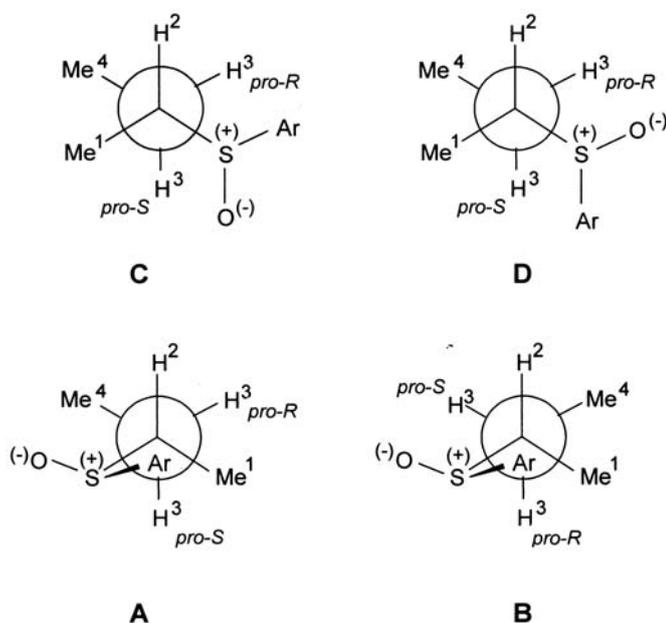


Abbildung 16: Newman-Projektion der *like*-Isomeren **C** und **D** und der *unlike*-Isomeren **A** und **B**.

Bei den *unlike*-Isomeren **25** und **26** ($R_S S_C$ und $S_S R_C$) kann eine solche Aussage nicht getroffen werden. Bei **25** steht H-3 (*pro-R*) *gauche* zu H-2, mit einem berechneten Winkel von 73.9° bei dem Konformer **A**, aber beim Konformer **B** steht es *antiperiplanar* mit einem berechneten Winkel von -171.6° . Das zweite Proton H-3 (*pro-S*) verhält sich hierbei genau umgekehrt. Es steht bei dem Konformer **A** *antiperiplanar* (berechneter Winkel: -171.6°) und im Konformer **B** *gauche* (berechneter Winkel: -61.2°). In Folge dessen können hierbei nur gemittelte Kopplungskonstanten dem Spektrum entnommen werden.

Sie betragen für ${}^3J_{(H-2,H-3a)} = 7.3$ Hz und für ${}^3J_{(H-2,H-3b)} = 6.6$ Hz. Somit ist bei den *unlike*-Isomeren keine Aussage über die Stereochemie der H-3a und H-3b Protonen möglich.

Der bereits mehrfach erwähnte dipolare Charakter der S-O-Bindung soll im Folgenden Gegenstand der Diskussion sein. Diese Bindung bietet **Rh*** zwei Möglichkeiten zu koordinieren, am Sauerstoffatom und am Schwefelatom. Das Schwefelatom sollte dem **Rh*** als weiche Base die bessere Komplexierungsstelle bieten. Hierbei käme es zu einer zusätzlichen stabilisierenden HOMO-LUMO-Wechselwirkung, wie es bereits bei den Thioethern diskutiert wurde. Das Sauerstoffatom hingegen besitzt eine partiell negative Ladung, die ebenfalls zu einer Bindung mit **Rh*** führen kann. Diese Komplexierung würde ihre Triebkraft durch die elektrostatische Anziehung erhalten. Beide Bindungsphänomene laufen parallel. Nach einer erfolgten Annäherung des Liganden an **Rh*** (dipolare Anziehung) kann es zu einer zusätzlichen stabilisierenden HOMO-LUMO-Wechselwirkung kommen, wenn die erforderlichen Orbitale vorhanden sind.

Um die Komplexierungsstelle eindeutig zu bestimmen, sollen im Folgenden die Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$ -Werte) der Atome miteinander verglichen werden. Desweiteren sollen, wie es bereits bei den Thioethern durchgeführt wurde¹⁴, die $\Delta\delta$ -Werte der C-2'/6'-Kohlenstoffatome gegen die entsprechenden Hammett-Konstante (σ_R) von X graphisch aufgetragen.

Die größte Entschirmung wird jeweils an den C-2- und H-2-Atomen aller Diastereomeren detektiert. Da diese Atome direkt benachbart zu der S-O-Gruppe sind, stellt diese die Komplexierungsstelle dar. Desweiteren können keine signifikanten Verschiebungen an Protonen oder Kohlenstoffatomen beobachtet werden, welche in der direkten Nachbarschaft zur Methoxygruppe, Nitrogruppe oder zum Brom sind. Somit fallen diese Substituenten als mögliche Komplexierungsstelle aus. Weitere signifikante $\Delta\delta$ -Werte können an dem C-1-Kohlenstoffatom beobachtet werden. Diese Werte sind aber inkonsistent; das bedeutet, dass dieses Atom in den *unlike*-Isomeren entschirmt (+0.2 bis +0.7 ppm) und in den *like*-Isomeren abgeschirmt (-0.2 bis -0.5 ppm) wird. Dieser Effekt beruht auf dem Anisotropieeffekt der Phenylringe der Moshersäurereste. Der Anisotropieeffekt kompensiert hierbei den induktiven Komplexierungseffekt des **Rh***, je nach Lage und Ausrichtung der Anisotropiekegel der Phenylringe. Um letztendlich eine Aussage über die Komplexierungsstelle in der SO-Gruppe zu treffen, werden die $\Delta\delta$ -Werte

der C-2'/6'-Kohlenstoffatome gegen die Hammett-Konstante (σ_R) graphisch aufgetragen. Diese Auftragungen liefern folgende Graphen:

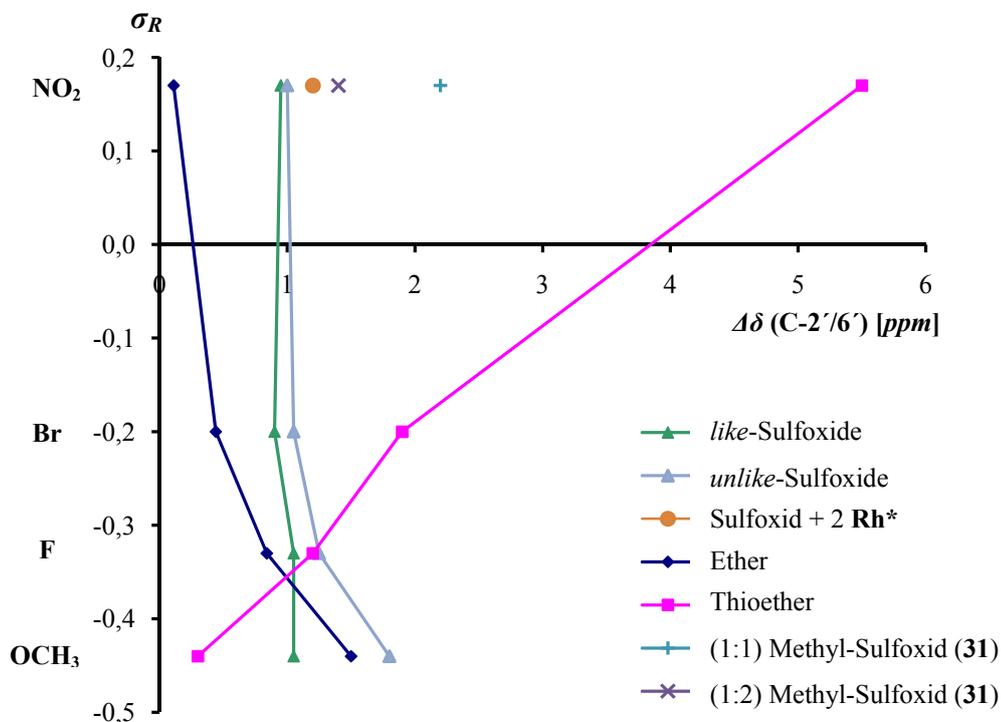


Abbildung 17: Auftragung σ_R vs. $\Delta\delta$ -Werte der C-2'/6'-Kohlenstoffatome.

Zu Vergleichszwecken sind noch einmal die Werte der Ether und Thioether mit dargestellt. Bei den Ethern ist das komplexierende Atom das Sauerstoffatom. Dies spiegelt sich in der steilen negativen Steigung des Graphen wieder. Diese Komplexierung beruht ausschließlich auf elektrostatischer Anziehung. Bei den Thioethern hingegen tritt zusätzlich zu der dipolaren Anziehung eine HOMO-LUMO-Wechselwirkung des Schwefelatoms mit **Rh*** auf. Dies äußert sich durch eine mäßige positive Steigung. Die Sulfoxide sind separat aufgetragen (*like* und *unlike*). Hierbei fällt auf, dass beide Auftragungen zwischen denen der Ether und denen der Thioether liegen, mit einer leicht negativen Steigung. Dies bedeutet, dass es bei den Sulfoxiden zu einer bevorzugten Komplexierung über das Sauerstoffatom kommt, mit einem geringen Anteil an einer Schwefelkomplexierung. Dieses im ersten Moment verwunderliche Komplexierungsgleichgewicht kann damit erklärt werden, dass **Rh*** bei der Annäherung an das Schwefelatom aus sterischen Gründen nicht nah genug in die Sphäre des Schwefelatoms gelangt, um

dort eine wirksame HOMO-LUMO-Wechselwirkung mit ihm auszubilden. Das freie Elektronenpaar am Schwefel wird hierbei durch den *sek.*-Butylrest abgeschirmt, welcher frei drehbar ist (Abb. 12). Zusätzlich ist das HOMO ein π -Orbital am Sauerstoffatom, welches über der Schwefel-Sauerstoff-Einfachbindung liegt, wobei beide Elektronen in den p-Orbitalen am Sauerstoffatom lokalisiert sind. Dieses Orbital ragt vom Molekül weg in den freien Raum hinein, wodurch der Zugang für **Rh*** an dieser Stelle bevorzugt wird. Dieses HOMO konjugiert zusätzlich mit dem Aromaten und somit mit den *para*-Substituenten an diesem. Bei der Nitrogruppe tritt hierdurch eine Verstärkung der Elektronendichte auf, beim Fluor hingegen eine Erniedrigung dieser. Diese Besonderheit von S-O-Orbitalen ist bereits in früheren Arbeiten beschrieben und wird dort auch als frustrierte Orbitale bezeichnet.¹⁵ Diese Bezeichnung beruht auf einer Hinderung der Wechselwirkung bei Lewis-Säure-Base-Paaren. Wenn hier eine solche Hinderung existiert, sollte diese durch eine Erniedrigung des sterischen Anspruchs in der Nähe des Schwefelatoms verringert oder sogar ausgeglichen werden. Hierfür wurde zusätzlich die Verbindung *p*-Nitrophenyl-methylsulfoxid (**31**) synthetisiert, die nur noch eine Methylgruppe statt des *sek.*-Butylrestes besitzt, wodurch der sterische Anspruch stark verringert und eine Komplexbildung über das Schwefelatom erleichtert werden sollte. Die gemessene Komplexbildungsverschiebung der C-2'/6'-Kohlenstoffatome beträgt hierbei +1.4 ppm (Abb. 17), bei seinem Butylanalogon liegt dieser Wert bei +1.0 ppm. Diese größere Abschirmung deutet auf eine stärkere Komplexbildung am Schwefelatom hin. Desweiteren kann auch eine starke negative Komplexbildungsverschiebung (-3.2 ppm) an der Methylgruppe detektiert werden, welche bei dem 2:1-Experiment auf -4.6 ppm steigt. Auch dies deutet auf eine stärker werdende Komplexbildung über das Schwefelatom hin. Dies wurde bereits in früheren Arbeiten bei Elementen aus der 3. Periode (Phosphor und Schwefel) festgestellt.¹⁶ Hierbei konnte eine starke Abschirmung bei der Komplexbildung mit **Rh*** an α -Kohlenstoffatomen beobachtet werden. Diese starke Abschirmung ist die Konsequenz einer π -Rückbindung, wobei Elektronen vom HOMO des **Rh*** in das LUMO (d-Orbital) dieser Elemente verschoben werden, so dass es letztendlich zu einer Verringerung des induktiven Effekts kommt.³

Desweiteren sollte auch durch eine Erhöhung des molaren Verhältnisses von **Rh*** zum Liganden eine Verschiebung des Komplexbildungsgleichgewichts hin zum Schwefelatom erreicht werden können. Durch eine Erhöhung der **Rh***-Menge in der zu messen-

den Lösung wird der Anteil von Schwefeladdukten erhöht. Auch hierdurch sollte der $\Delta\delta$ -Wert der C-2'/6'-Kohlenstoffatome deutlich größer werden. Das Experiment zeigte in der Tat einen erhöhten Wert von +2.2 ppm. Schließlich wurde dieses Experiment (Molverhältnis 1:2) auch noch mit **25** und **26** als racemisches Gemisch durchgeführt. Auch hierbei konnte eine Vergrößerung des $\Delta\delta$ -Werts der C-2'/6'-Kohlenstoffatome von +1.0 ppm auf +1.2 ppm beobachtet werden. Alle diese Befunde lassen sich in einem Adduktbildungs-gleichgewicht (Abb. 18) formulieren. Dieses beschreibt bei dieser Verbindungsklasse das Gleichgewicht wesentlich besser als unsere bisher stark vereinfachte Darstellung (siehe Kapitel 1.2, Abb. 4). Hierbei ist die Wanderung des **Rh*** zwischen den beiden unterschiedlichen Komplexierungsstellen bei einem Sulfoxid gezeigt. Nicht berücksichtigt ist dabei die Bildung eines 2:1-Adduktes, wobei an einem Molekül **Rh*** zwei Sulfoxidmoleküle komplexiert sind, die dabei zum Beispiel über das gleiche Atom (Schwefelatom oder Sauerstoffatom) komplexieren. Diese 2:1-Addukte liegen hier mit großer Sicherheit auch vor, werden aber wegen geringer prozentualer Anteile vernachlässigt. Somit ist das angegebene Gleichgewicht zwar auch nur eine Näherung; diese ist aber für unseren Zweck ausreichend.

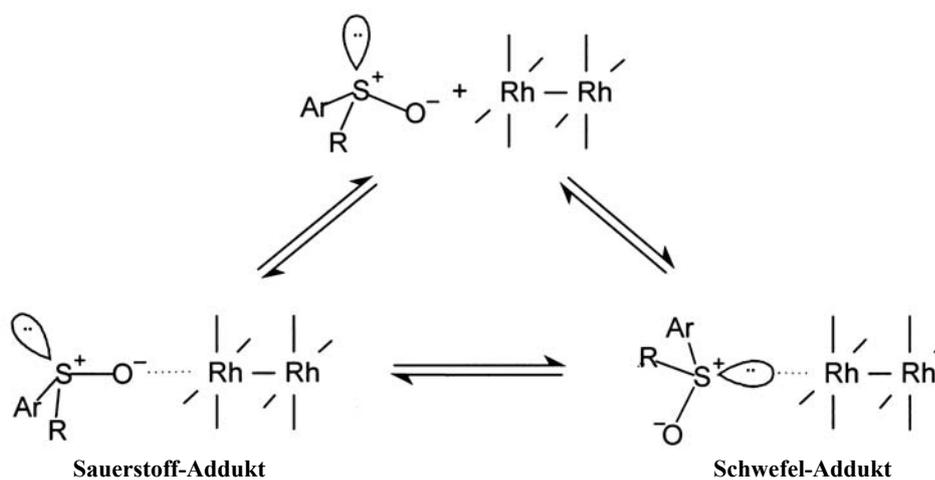


Abbildung 18: Dynamisches Gleichgewicht bei der Adduktbildung von Sulfoxiden.

Desweiteren lässt sich bei dieser Verbindungsklasse festhalten, dass eine Enantiomeren-differenzierung mit der Standard-Dirhodium-Methode ohne Probleme möglich ist. Mit dem Experiment **A** (Enantiomergemische) können diastereomere Dispersionen von bis zu 20 Hz bei den ^1H -NMR-Spektren und bis zu 30 Hz bei den ^{13}C -NMR-Spektren detektiert werden. Diese Aufspaltungen lassen sich völlig unproblematisch integrieren, wodurch eine Berechnung des Enantiomerenüberschusses möglich wird. Ausserdem wurde hierbei mit nicht-racemischen Gemischen gearbeitet, wodurch zusätzlich eine Angabe des Vorzeichens der diastereomeren Dispersionen ermöglicht wird. Dabei wurden die Dispersionen nach folgenden beiden Gleichungen bestimmt:

$$\Delta\nu = \nu(R_S R_C) - \nu(S_S S_C) \quad (\text{für die } \textit{like}\text{-Isomeren}) \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\Delta\nu = \nu(R_S S_C) - \nu(S_S R_C) \quad (\text{für die } \textit{unlike}\text{-Isomeren}) \quad (\text{Gl. 3})$$

Da wir bei unseren Untersuchungen zu den Sulfoxiden von allen Diastereomerenpaaren die reinen Enantiomeren isolieren konnten, wurden diese zusätzlich mit der Dirhodium-Methode untersucht. Dieses Experiment **B** zeigte unerwartete Ergebnisse. Einige Kerne erfuhren hierbei eine andere Komplexierungsverschiebung und somit eine andere Dispersion als dies im Experiment **A** der Fall ist. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die zu untersuchenden Lösungen eine etwas andere Konzentration aufwiesen, die Messtemperatur (Tagestemperatur) variierte oder aber die Lösung eine andere magnetische Suszeptibilität besaß. Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Effekt kann eine unterschiedliche Adduktbildung während des Dirhodium-Experiments sein. Da es immer zu dem Auftreten von 2:1- oder 1:2-Addukten neben den gewünschten 1:1-Addukten während des Dirhodium-Experiments kommt und diese Addukte sich in ihrer Konformation unterscheiden, werden auch die Atome der Liganden unterschiedlich starken Anisotropieeffekten ausgesetzt. Daraus resultiert eine unterschiedliche Komplexierungsverschiebung, einhergehend mit einer veränderten diastereomeren Dispersion. Dieser letztgenannte Effekt wird durch das Auftreten von racemischen Gemischen und den separaten enantiomerenreinen Verbindungen im Experiment noch verstärkt. Solch ein typisches Spektrum ist nachfolgend gezeigt. Dabei sind die unterschiedlichen Verschiebungen im Vergleich von Experiment **A** zu Experiment **B** und die daraus resultierende Veränderung der $\Delta\delta$ -Werte sowie der $\Delta\nu$ -Werte dargestellt.

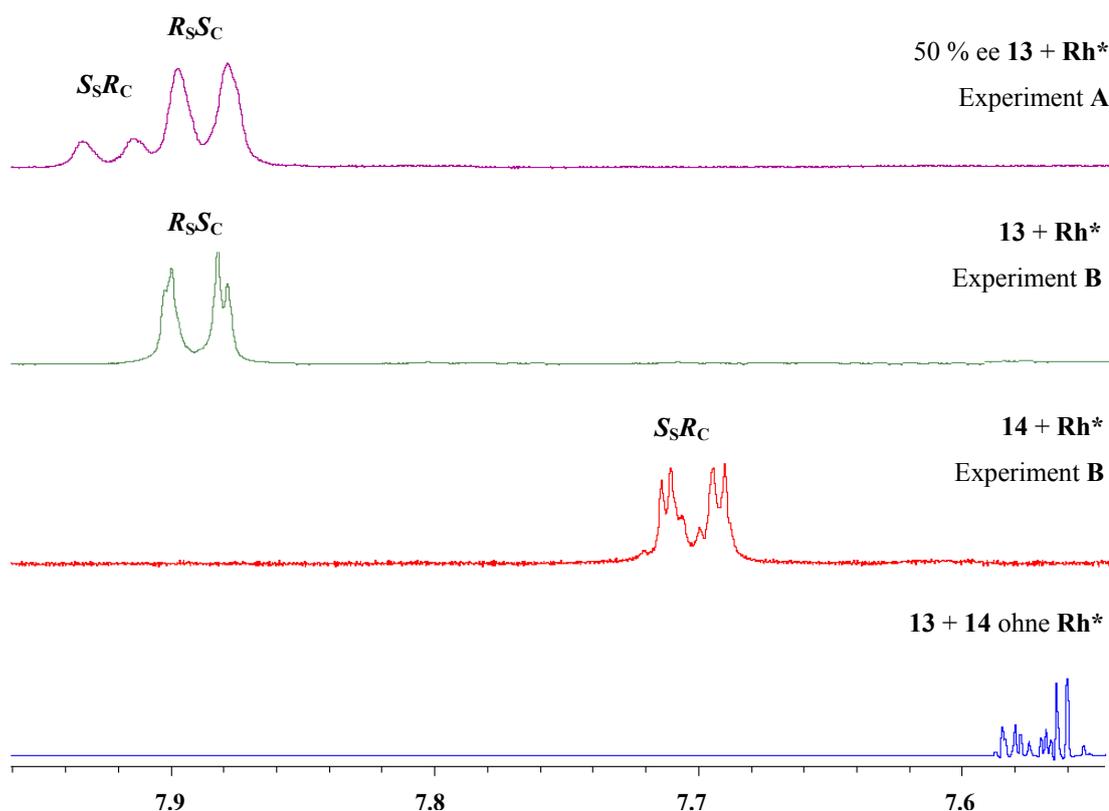


Abbildung 19: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von H-2'/6' der *unlike*-Isomere des Phenylsulfoxids (**13** und **14**). Von unten: racemisches Gemisch ohne Rh*, **14** mit Rh* Experiment B, **13** mit Rh* Experiment B, **14** mit Rh* Experiment A.

Die Verbindungen **13** und **14** wurden hierfür bewusst ausgewählt, da hierbei die stärksten auftretenden Unterschiede zu detektieren sind. Es sind die beiden H-2'/6'-Protonen (*ortho*) gezeigt. Im Fall des Experiments A (nicht racemisches Gemisch) kann ein $\Delta\delta$ -Wert von 0.32 ppm für **13** und ein Wert von 0.35 ppm für **14** ermittelt werden. Dem gegenüber kann im Experiment B (Einzelmessung der diastereomeren Enantiomere) für **13** die gleiche Verschiebung von 0.32 ppm detektiert werden, für **14** aber nur 0.13 ppm. Das gleiche spiegelt die diastereomere Dispersion wieder. In dem Experiment A wird ein $\Delta\nu$ -Wert von -14 Hz gemessen, im Gegensatz dazu wird bei dem Experiment B eine Dispersion von +76 Hz errechnet.

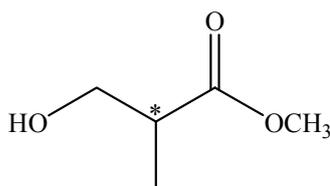
Trotz dieser gravierenden Unterschiede ist eine Enantiomerendifferenzierung in beiden Experimenten problemlos möglich.

2.2 Konkurrenzverhalten diverser Sauerstoff-Funktionalitäten

In den letzten beiden Jahrzehnten wurde eine Reihe von unterschiedlichen Verbindungsklassen mit der Dirhodium-Methode untersucht. Eines der Ergebnisse dieser Untersuchungen war die Einteilung der verschiedenen Funktionalitäten in vier Ligandenkategorien (siehe Kapitel 1.2).

Bei diesen Studien wurde das Hauptaugenmerk auf die praktische Durchführbarkeit und die damit verbundene Enantiomerendifferenzierung mittels NMR-Spektroskopie gelegt. Die dabei untersuchten Verbindungsklassen besaßen überwiegend eine einzige Komplexierungsstelle für den **Rh*** im Molekül.

Die moderne organische Chemie befasst sich heute unter anderem mit der Synthese von Naturstoffen und deren Derivaten mit zahlreichen, oft unterschiedlichen Sauerstoff-Funktionalitäten. Diese große Gruppe von Naturstoffen besitzt im Molekül meist eines oder mehrere Stereozentren und außerdem funktionelle Gruppen. Somit bieten sich dem chiralen Dirhodiumkomplex mehrere Komplexierungsstellen. Ob hierbei eine Selektivität des **Rh*** bei der Adduktbildung vorliegt und somit eine bequeme Enantiomerendifferenzierung möglich ist, soll im Folgenden untersucht und diskutiert werden. Hierfür wurde folgendes Grundgerüst gewählt.



3-Hydroxy-2-methyl-propionsäuremethylester (**32**)

Abbildung 20: 3-Hydroxy-2-methylpropansäuremethylester (Roche-Ester, 32).

Die Verbindung **32** zeichnet sich durch ihre Bifunktionalität sowie durch ihr Chiralitätszentrum aus. Sie besitzt eine Ester- und zugleich eine Alkoholgruppe. Diese beiden Funktionalitäten sind durch zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt. Dies ist eine wichtige Randbedingung für die folgenden Selektivitätsuntersuchungen, denn hierdurch soll vermieden werden, dass beide Gruppen sich bei der Adduktbildung gegenseitig beeinflussen, z.B. durch Konjugation bei Tautomerisierung.

Aufgrund der Entfernung zueinander kann davon ausgegangen werden, dass intramolekulare elektrostatische Anziehungseffekte vernachlässigbar sind. Diese könnten nämlich dazu führen, dass sich die Konformationen im Molekül während des Experiments stark ändern, was mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Verschiebung im Adduktbildungs-gleichgewicht und schon allein dadurch zu starken Signalverschiebungen führen würde.

Folgende Funktionalitätenpaare wurden für die folgenden Experimente ausgewählt:

- Ether und Ester
- Ether und Amide
- Ether und Alkohole
- Ester und Carbonate
- Ether und Epoxide

Diese Funktionalitäten werden alle der Ligandenkategorien IV zugeordnet. Hierbei wird die Adduktbildung von elektrostatischer Anziehung dominiert. Funktionelle Gruppen der Kategorie I und II wurden bewusst nicht ausgewählt. Diese Gruppen verschieben die Adduktbildungs-gleichgewichte vollständig auf die Adduktseite, und es wäre kaum eine Selektivität zu erwarten.

2.2.1 Ether und Ester

Das Ethersauerstoffatom ist eine härtere Lewis-Base als das Carbonylsauerstoffatom des Esters. Des Weiteren besitzt das Carbonylsauerstoffatom eine höhere Teilladung; C=O-Bindungen sind wesentlich polarer als C-O-Bindungen. Es soll sich zeigen, ob Rh^* bei diesem Ligandensystem selektiv ist. Hierzu wurde der Esterrest substituiert, indem die Größe und die sterischen sowie elektronischen Eigenschaften der Reste (R) variiert werden. Folgende Verbindungen wurden synthetisiert:

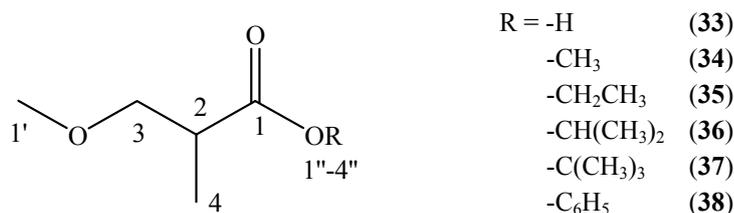


Abbildung 21: Derivate der 3-Hydroxy-2-methylpropansäuremethylester und Atomnummerierung.

 Tabelle 14: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	Grundgerüst				Etherseite	Esterseite				
	1	2	3	4	1'	1''	2''	3''	4''	
¹ H	33	---	0.53 / n.d. ^[a]	0.71 / 8	0.11 / 7	0.48 / 14	---	---	---	---
	34	---	0.31 / n.d. ^[a]	0.65 / 14	0.02 / 7	0.35 / 4	0.14 / 0	---	---	---
	35	---	0.44 / n.d. ^[a]	0.65 / 13	0.02 / 5	0.50 / 0	0.06/n.d. ^[a]	-0.06 / 1	---	---
	36	---	n.d. ^[a]	0.64 / n.d. ^[a]	0.01 / 4	0.47 / 0	0.10 / 2	-0.04 / 6	---	---
	37	---	0.56 / n.d. ^[a]	0.62 / n.d. ^[a]	0.03 / 3	0.44 / 3	0.01 / 0	---	---	---
	38	---	0.40 / n.d. ^[a]	0.53 / 3	-0.01 / 7	0.57 / 0	-0.06 / 0	-0.05 / 0	n.d. ^[a]	---
¹³ C	33	0.9 / 26	0.2 / 10	1.6 / 26	0.1 / 7	2.1 / 21	---	---	---	---
	34	1.2 / 6	-0.3 / 4	2.2 / 4	-0.1 / 3	2.7 / 5	0.3 / 1	---	---	---
	35	1.5 / 4	-0.3 / 4	2.1 / 0	-0.2 / 3	2.2 / 0	1.1 / 3	-0.2 / 0	---	---
	36	1.5 / 0	-0.3 / 4	1.9 / 0	-0.2 / 2	2.5 / 0	0.9 / 0	-0.2 / 2	---	---
	37	2.4 / 5	-0.2 / 2	1.8 / 0	-0.2 / 5	2.1 / 5	1.5 / 0	-0.2 / 0	---	---
	38	0.6 / 8	-0.6 / 1	2.4 / 7	-0.2 / 3	3.1 / 9	-0.1 / 6	-0.1 / 1	0.0 / 1	0

a: Signalüberlagerungen, Werte nicht detektierbar.

Im Folgenden werden die Signalverschiebungen betrachtet, welche Aussagen über die Komplexierungsstelle im Molekül ermöglichen (Vergleiche Kapitel 1.2). Wie deutlich an den $\Delta\delta$ -Werten für C1, C2 und C5 zu erkennen ist, findet eine Adduktbildung bei den Verbindungen **33**, **34**, **35** und **36** überwiegend an den Ethersauerstoffatomen statt. Diese Ergebnisse sind im ersten Moment verwunderlich, wird hier doch intuitiv eine Bevorzugung der Esterfunktion erwartet. Erstaunlicherweise findet erst bei der Einführung des *tert*-Butylrestes an die Esterseite eine Komplexierung an beiden Funktionen statt. Dies widerspricht der Ausgangshypothese von der Wirkung einer sterischen

Abstoßung; offensichtlich kann eine räumlich anspruchsvolle Gruppe R aufgrund ihrer Entfernung von der Bindungsstelle (Carbonyl-Sauerstoff) relativ leicht ausweichen. Vielmehr wirkt sich hier der +I-Effekt der *tert*-Butylgruppe positiv auf die Komplexbildung an dem Estersauerstoffatom aus. In der Tat erhöht sich die berechnete Teilladung (semiempirisch, PM3) am Ester-Sauerstoffatom von -0.612 (Methylester) auf -0.661 (*tert*-Butylester). Der Ersatz der *tert*-Butylgruppe durch einen Phenylrest wiederum verschiebt sich die Komplexbildung vollständig auf die Etherseite. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die negative Teilladung des Carbonyl-Sauerstoffatoms durch Konjugation mit der Phenylgruppe erniedrigt wird; sie berechnet sich zu -0.599.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im Folgenden die Methylgruppe des Ethers so substituiert, dass es auch an dieser Seite zu einer stärkeren sterischen Abschirmung kommt, wodurch die Komplexbildungsstelle hin zur Carbonylgruppe verschoben werden soll. Zugleich bleibt die Esterseite unverändert (-COOCH₃). Hierfür wurden folgende Verbindungen synthetisiert:

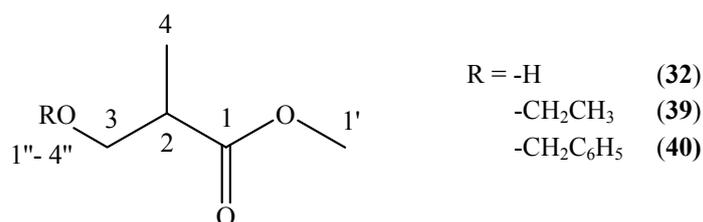


Abbildung 22: Verwendete Etherderivate und Atomnummerierung.

Tabelle 15: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	Grundgerüst				Esterseite	Etherseite				
	1	2	3	4	1'	1''	2''	3''	4''	
¹ H	32 ^a	---	0.34 / n.d. ^b	0.47 / n.d. ^b	0 / +2 ^c	0 / -13 ^c	---	---	---	---
	39	---	0.20 / n.d. ^b	0.37 / n.d. ^b	0.01 / 2	0 / 0	0.41 / n.d. ^b	0.09 / 1	---	---
	40	---	0.16 / n.d. ^b	0.18 / 2	0 / 2	0.01 / 1	0.20 / 5	---	-0.05 / 0 ^d	0 / 0 ^d
¹³ C	32 ^a	1.1 / +10	-0.9 / -5	1.9 / 3	-0.4 / +2 ^c	0.3 / -1 ^c	---	---	---	---
	39	0.8 / 2	-0.1 / 2	0.8 / 2	-0.1 / 2	0.2 / 1	1.8 / 2	-0.3 / 0	---	---
	40	0.8 / 0	0 / 1	0.4 / 1	0.2 / 1	0.4 / 1	0.7 / 1	0.5 / 1	0.2 / 1	0.4 / 0

a: Beachte: **32** ist kein Ether, sondern ein primärer Alkohol.

b: Signalüberlagerungen, Werte nicht detektierbar.

c: Angabe des Vorzeichens möglich, nicht racemisches Gemisch, (*S*)-isomer: ee = 50%.

d: Diastereotope Protonen, Mittelwert.

Bei diesen Experimenten lässt sich besonders gut die starke Selektivität von **Rh*** erkennen, sobald eine primäre Alkoholfunktion in dem bifunktionellen Molekül enthalten ist. Bei **32** wird die Komplexierung von dem Sauerstoffatom des Alkohols dominiert. Dies ist an der großen Entschirmung des C-3 Kohlenstoffatoms (+1.9 ppm) zu erkennen. Im Vergleich dazu wird das C-1-Signal hier nur um +1.1 ppm verschoben. Auch die Protonenverschiebungen zeigen dieses Bild der Komplexierung (H-2 +0.34 zu H-3 +0.47). Bei **39** ist die Etherseite mit einer Ethylgruppe substituiert und die Esterseite mit einer Methylgruppe. Es kann also von einer ähnlichen sterischen und elektronischen Abschirmung ausgegangen werden. Beim Dirhodium-Experiment wird eine starke Komplexierung über das Ethersauerstoffatom festgestellt. Das C-1''-Kohlenstoffatom zeigt bei dem Experiment eine Verschiebung von +1.8 ppm, dies steht im Gegensatz zu einer wesentlich geringeren Komplexierungsverschiebung von +0.8 ppm an dem C-1-Kohlenstoffatom. Wird an der Etherseite der Ethylrest durch einen Benzylrest ersetzt, wie dies bei **40** geschehen ist, reicht diese Veränderung aus, um das Adduktgleichgewicht in die Richtung des Esters zu schieben. Hierbei wird zwar noch eine Komplexierung am Ethersauerstoffatom beobachtet, nur ist diese nun wesentlich schwächer. Bei diesem Experiment sinkt die Entschirmung des C-1''-Kohlenstoffatoms von zuvor +1.8 ppm auf +0.7 ppm, während die des C-1 Kohlenstoffatoms konstant bei +0.8 ppm bleibt.

Eine Erklärung für die Gleichgewichtsverschiebung im Benzylfall (**40**) liefert eine Berechnung (semiempirisch, PM3) der Teilladungsdichten am Ethersauerstoffatom: Im Falle des Alkohols (**32**) und Ethylethers (**39**) sind diese Werte (elektrostatische Teilladung) -0.189 bzw. -0.194, fällt aber bei dem Benzylether (**40**) auf -0.151 ab. Damit ist dieses Atom im Benzylether für eine Komplexbildung mit **Rh*** deutlich geschwächt.

2.2.2 Ether und Alkohole

Aufgrund ihrer harten Lewis-basischen Eigenschaften (HSAB-Prinzip) wurde erwartet, dass Alkohole die schlechtesten Liganden in der Dirhodium-Methode sind. Dies gilt *a-priori* nicht für primäre Alkohole, wie dies in dem vorhergehenden Kapitel experimentell festgestellt werden konnte. Bei **41** sollte demzufolge eine bevorzugte Komplexierung an der Alkoholfunktion zu erkennen sein. Bei den anderen Derivaten (*tert.*-Alkohole) sollte eine bevorzugte Komplexierung an dem Ethersauerstoffatom erfolgen. Für diese Experimentreihe wurden folgende Verbindungen synthetisiert:

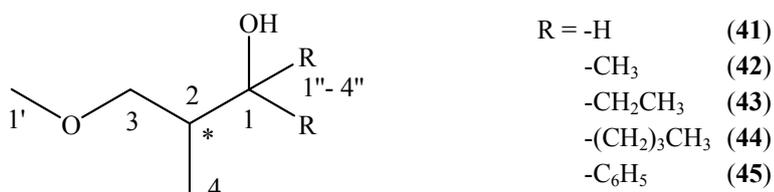


Abbildung 23: Verwendete Derivate und Atomnummerierung.

Tabelle 16: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	Grundgerüst				Etherseite	Alkoholseite				
	1	2	3	4	1'	1''	2''	3''	4''	
¹ H	41	0.64 / 4	0.58 / 0	0.38 / 6 ^a	-0.04 / 2	+0.18 / 0	---	---	---	---
	42	---	0.39 / 0	0.32 / 2 ^a	0.11 / 0	-0.05 / 2	-0.20 / 0	---	---	---
	43	---	0.28 / 0	0.40 / 2 ^a	0.24 / 5	0 / 2	-0.24 / 0	0.03 / 3	---	---
	44	---	0.11 / 0	0.45 / 0 ^a	0.09 / 0	0 / 9	-0.23 / 0	-0.15 / 0	-0.17 / n.d. ^b	0.07 / 0
	45	---	-0.15 / 7	0.15 / 2 ^a	0.02 / 4	0.11 / 4	---	0.01 / 0	-0.09 / 0	0.04 / 0
¹³ C	41	4.6 / 12	-1.1 / 9	3.3 / 6	-0.5 / 2	1.4 / 12	---	---	---	---
	42	-0.1 / 0	-0.4 / 0	0.6 / 0	-0.2 / 0	0.1 / 0	-0.1 / 0 ^c	---	---	---
	43	-0.7 / 0	-0.3 / 0	0.6 / 0	0.1 / 2	0 / 0	0 / 2	-0.2 / 5	---	---
	44	0.2 / 0	-0.3 / 2	0.6 / 0	0.1 / 4	0.1 / 8	-0.9 / 6	-0.3 / 0	-0.1 / 4	-0.3 / 4
	45	0.2 / 3	-0.2 / 0	0.4 / 3	0.1 / 0	0.3 / 4	-0.3 / 0	0.2 / 0	0.2 / 2	-0.1 / 0

a: Diastereotope Protonen, Mittelwert.

b: Signalüberlagerungen, Werte nicht detektierbar.

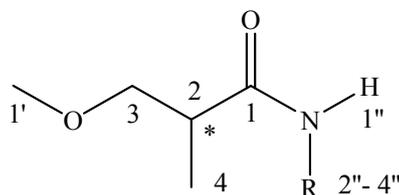
c: Weiterer Wert: -0.2 / 0.

Verbindung **41** zählt zu den primären Alkoholen, hier findet eine bevorzugte Komplexierung über das Sauerstoffatom des Alkohols statt. Dies wird sehr gut an dem großen positiven $\Delta\delta$ -Wert von C-1 (+4.6 ppm) ersichtlich. Der aber immer noch auftretende signifikante Wert von C-1' (1.4 ppm) lässt darauf schließen, dass hierbei auch der Ether als Komplexierungsstelle eine Rolle spielt, wenn auch in sehr stark untergeordneter Position. Die große Entschirmung des C-3 Kohlenstoffatoms weist auch auf eine Komplexierung an der Alkoholfunktion hin, da dies in direkter Nachbarschaft zu ihr liegt. Wird an der Alkoholseite die sterische Hinderung erhöht, spielt die Komplexierung über den Alkohol keine Rolle mehr; es kommt zu einer vorwiegenden Komplexierung über das Ethersauerstoffatom, auch wenn noch eine schwache Tendenz zur Komplexbildung über das Alkoholsauerstoffatom zu beobachten ist. Dies zeigen die positiven $\Delta\delta$ -Werte der C-3-Kohlenstoffatome sowie die negativ werdenden $\Delta\delta$ -Werte der C-1''-Kohlenstoffatome. Das gleiche Ergebnis liefern ebenfalls die Signalverschiebungen der Protonen.

2.2.3 Ether und Amide

Bei diesem Konkurrenzsystem wurde eine bevorzugte Komplexierung über das Sauerstoffatom der Amidfunktion erwartet. Das Stickstoffatom scheidet als Komplexierungsstelle aus, weil es praktisch nicht mehr nucleophil ist. Es existiert eine Mesomerie zwischen der Carbonylgruppe und dem Stickstoffatom, wonach das Stickstoffatom eher als Lewis-Säure angesehen werden kann. Dieser Effekt sorgt zugleich für eine höhere Ladungsdichte am Sauerstoffatom, wodurch der Dipolcharakter der C=O-Bindung zusätzlich erhöht wird. Dies sollte die Attraktivität für **Rh*** zur Adduktbildung gegenüber dem Ethersauerstoffatom steigern.

Um zu sehen, wie stark hierbei sterische Gegebenheiten Einfluss auf die Komplexierungsstelle haben, diese möglicherweise zur Etherseite zu verschieben, wurden folgende Verbindungen synthetisiert:



R = -H	(46)
-CH ₃	(47)
-CH ₂ CH ₃	(48)
-(CH ₂) ₂ CH ₃	(49)
-CH(CH ₃) ₂	(50)
-(CH ₂) ₃ CH ₃	(51)
-C(CH ₃) ₃	(52)
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	(53)
-C ₆ H ₅	(54)
-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	(55)
-2 x CH ₃	(56)

Abbildung 24: Amide und Atomnummerierung.

Tabelle 17: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	Grundgerüst				Etherseite	Amidseite				
	1	2	3 ^a	4	1'	1''	2''	3''	4''	
¹ H	46	---	0.56 / 33	0.76 / 18	0.09 / 18	0.53 / 30	0.94 / n.d. ^c	0.94 / n.d. ^c	---	---
	47	---	0.54 / n.d. ^b	0.60 / 12	-0.02 / 16	0.46 / 5	0.58 / 40 ^c	-0.03 / 26 ^c	---	---
	48	---	0.55 / 21	0.60 / 21	-0.01 / 23	0.46 / n.d. ^b	0.69 / n.d. ^c	-0.04 / 29 ^c	-0.15 / 33	-0.15 / 33
	49 ^d	---	0.57 / n.d. ^b	0.62 / 21	0 / 23	0.46 / 3	0.60 / n.d. ^c	0.08 / n.d. ^b	-0.10 / 6	-0.10 / 6 ^c
	50	---	0.58 / n.d. ^b	0.66 / 12	0.02 / 26	0.47 / 12	0.56 / 6 ^c	0.28 / n.d. ^b	-0.07 / 26	-0.07 / 26
	51 ^d	---	0.56 / n.d. ^b	0.61 / 13	-0.01 / 23	0.45 / n.d. ^b	0.59 / n.d. ^c	0.09 / n.d. ^b	-0.09 / n.d. ^b	-0.09 / n.d.
	52	---	0.63 / 7	0.65 / n.d. ^b	0.05 / 7	0.35 / 7	0.54 / n.d. ^c	---	0.01 / 15	0.01 / 15 ^c
	53	---	0.57 / n.d. ^b	0.79 / n.d. ^b	-0.01 / 22	0.42 / 8	0.56 / n.d. ^b	0.05 / n.d. ^b	-0.09 / n.d. ^b	-0.15 / 26
	54 ^d	---	0.50 / 10	0.48 / 58	-0.01 / 20	0.35 / 24	0.26 / 1 ^c	---	-0.02 / 52	-0.02 / 52
	55 ^f	---	0.55 / 32	0.78 / n.d. ^b	-0.20 / n.d. ^b	0.44 / 5	0.38 / 26	0.25 / n.d. ^b	0.03 / 8	-0.08 / 36
	56	---	0.24 / 2	1.25 / n.d. ^b	0.02 / 14	0.78 / 10	0 / 45	---	---	---
¹³ C	46	6.4 / 11	0.9 / 6	3.0 / 23	-0.4 / 21	3.4 / 9	---	---	---	---
	47	2.7 / n.d. ^b	0.3 / 0	3.0 / 48	1.0 / 26	3.6 / 26	---	0.3 / 13	---	---
	48	2.8 / 17	0.3 / 1	2.8 / 52	-1.1 / 14	3.4 / 13	---	0.7 / 13	0.3 / 6	---
	49	2.9 / 27	0.4 / 0	2.5 / n.d. ^b	-1.0 / 17	3.3 / 19	---	0.5 / n.d. ^b	-0.3 / 6	-0.3 / 2
	50	3.0 / 24	0.5 / 0	2.4 / 58	-1.0 / 13	3.4 / 3	---	1.0 / 16	-0.8 / n.d. ^b	---
	51 ^e	3.0 / n.d. ^b	0.3 / 2	2.9 / n.d. ^b	-1.0 / 12	3.3 / n.d. ^b	---	0.6 / 9	-0.3 / 8	-0.2 / 2
	52	3.4 / n.d. ^b	0.4 / 8	1.0 / 8	-0.4 / 17	2.4 / 14	---	1.0 / 3	-0.4 / 3	---
	53	3.2 / n.d. ^b	0.4 / 11	2.4 / n.d. ^b	-0.9 / 20	3.2 / 26	---	0.6 / 12	-0.2 / 8	-0.3 / 5
	54 ^e	-1.9 / 31	0.5 / 18	2.5 / 12	-0.7 / 21	3.2 / 68	---	-0.5 / 9	-0.8 / 9	-4.6 / 16
	55 ^f	3.5 / n.d. ^b	0.6 / n.d. ^b	2.3 / 17	-0.7 / 18	3.3 / n.d. ^b	---	0.9 / n.d. ^b	-0.5 / 6	-0.5 / 5 ^g
56	n.d. ^b	1.2 / n.d. ^b	3.2 / n.d. ^b	-1.0 / 36	4.3 / 22	1.1 / 10	---	---	---	

a: Diastereotope Protonen, weitere Werte : 0.97 / n.d.^b; 0.84 / 17; 0.83 / n.d.^b; 0.82 / n.d.^b; 0.87 / 26; 0.81 / n.d.^b; 0.56 / 29; 0.78 / 29; 0.64 / 28; 0.62 / n.d.^b; und 1.21 / 21.

b: Signalüberlagerungen, Werte nicht detektierbar.

c: Diastereotope Protonen, Mittelwerte.

d: Weitere Werte für 5'': -0.15 / 18; -0.13 / n.d. und -0.33 / 23.

e: Weitere Werte für 5'': -0.7 / 1 und -4.8 / 10.

f: Diastereomeres Amid, Mittelwert, keine stereochemische Zuordnung.

g: Weiterer Wert: 0.0 / 3.

Bei der Verbindung **46** ist eine deutliche Selektivität zu erkennen. Hier findet die Komplexierung an der Amidfunktion statt, was zu erwarten war. Wird jedoch eines der beiden Protonen am Stickstoff substituiert, beginnt sich das Adduktbildungsgleichgewicht zu verschieben. Bereits die Einführung einer Methylgruppe (**47**) bewirkt, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Komplexierungsstellen einstellt. Dies ist sehr gut an den $\Delta\delta$ -Werte von C-1 und C-1' zu beobachten. Entsprechendes gilt auch für alle anderen sekundären Amide mit Alkylsubstituenten (**48, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 56**).

Wird schließlich eine Phenylgruppe an das Amid substituiert, so findet keine Komplexierung mehr über das Amid statt. Es ist ausschließlich eine Komplexierung über den Ether zu beobachten. Dies spiegelt der negative $\Delta\delta$ -Wert von C-1' in Verbindung **54** wieder. Weiterhin kann aus den hier durchgeführten Experimenten abgeleitet werden, dass in der Amidgruppe die Komplexierung mit **Rh*** offensichtlich über das Sauerstoffatom erfolgt und nicht etwa über das Stickstoffatom. Dies ist sehr gut an den unterschiedlichen $\Delta\delta$ -Werten von C-2' und C-1 zu erkennen. Die Signalverschiebungen von C-1 sind zu denen von C-2' um einen Faktor von 3 größer. All diese Ergebnisinterpretationen können auch an Hand der Protonenwerte verifiziert werden.

2.2.4 Ester und Carbonate

Carbonate sind die Ester der Kohlensäure. Bei dieser Kombination – Ester der Kohlensäure und der Carbonsäure – ist eine Vorhersage nicht trivial. Vielmehr treten hier gegenläufige Effekte auf. Für eine Komplexierung über die Sauerstoffatome des Carbonats spricht die größere Anzahl von Elektronen um die O-(CO)-O-Bindung, sowie die geringere sterische Hinderung. Der Ester wiederum besitzt die polarere C=O-Bindung. Im Folgenden wird untersucht, ob sich die Komplexierungsstelle verschiebt, wenn an der Carbonatseite des Moleküls der Organylrest vergrößert wird. Folgende Verbindungen wurden hierfür synthetisiert und untersucht:

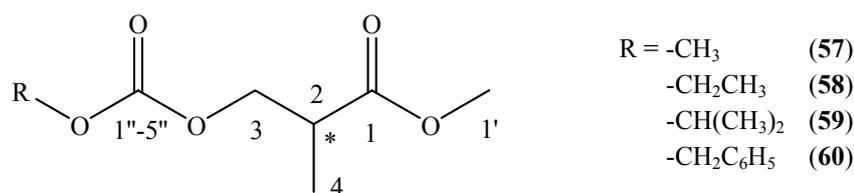


Abbildung 25: Verwendete Derivate und Atomnummerierung.

 Tabelle 18: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	Grundgerüst				Esterseite	Carbonatseite				
	1	2	3 ^a	4	1'	1''	2''	3''	4''	
¹ H	57	---	0.08 / 0	0.08 / 0	0.08 / 0	0.04 / 0	---	0.02 / 0	---	---
	58	---	0.07 / 0	0.08 / 0	-0.01 / 0	0.05 / 0	---	0.05 / 0	-0.02 / 0	
	59	---	0.05 / 0	0.07 / 1	0 / 0	0.03 / 0	---	0.06 / 1	0 / 3	
	60	---	0.05 / 0	0 / 2	-0.01 / 1	0.03 / 0	---	---	0.03 / 0	0 / 0
¹³ C	57	1.3 / 0	0.2 / 0	0.2 / 0	-0.1 / 0	0.4 / 0	0.7 / 0	-0.1 / 0	---	---
	58	1.4 / 0	0.4 / 0	0.5 / 0	0.1 / 0	0.6 / 0	0.9 / 0	0.6 / 0	0.1 / 0	
	59	0.9 / 0	0.2 / 0	0.2 / 0	-0.1 / 0	0.3 / 0	0.5 / 0	0.4 / 0	0 / 0	
	60	1.1 / 0	0.2 / 0	0 / 0	-0.1 / 0	0.1 / 0	0.1 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0

a: Diastereotope Protonen, weitere Werte: 0.06 / 0; 0.07 / 0; 0.05 / 1; 0 / 2.

Bei Verbindung **57** wird ersichtlich, dass die Komplexierung über beide möglichen Carbonylgruppen im Molekül erfolgt, mit einer leichten Bevorzugung des Esters. Auch die Verbindung **58** zeigt noch immer das gleiche Verhalten. Erst die Substitution gegen eine Isopropylgruppe (**59**) zeigt deutlich, dass die Komplexierung hier nun überwiegend über den Ester erfolgt, wobei immer noch eine leichte Komplexierung über die Carbonatseite zu erkennen ist. Bei den berechneten elektrostatischen Teilladungen ergibt sich für **57** -0.657 am Carbonat und -0.612 beim Ester und für **59** -0.671 bzw. -0.611. Die Werte entsprechen hier nicht exakt den Erwartungen; man muss aber bedenken, dass sie stark von der verwendeten Konformation des Moleküls beeinflusst werden. Erst die Einführung eines Phenylrestes (**60**) bringt den gewünschten Erfolg; es findet eine Komplexbildung ausschließlich über den Ester statt.

Dies liegt an der deutlichen Erniedrigung der elektrostatischen Teilladung am Carbonat-Sauerstoffatom (-0.641).

Passend zu dieser Kombination aus Carbonat und Ester wurden uns vom Institut für Chemie der Universität Kuwait zwei Verbindungen mit analogen Teilstrukturen überlassen. An diesen wurde ebenfalls das Dirhodium-Experiment durchgeführt.

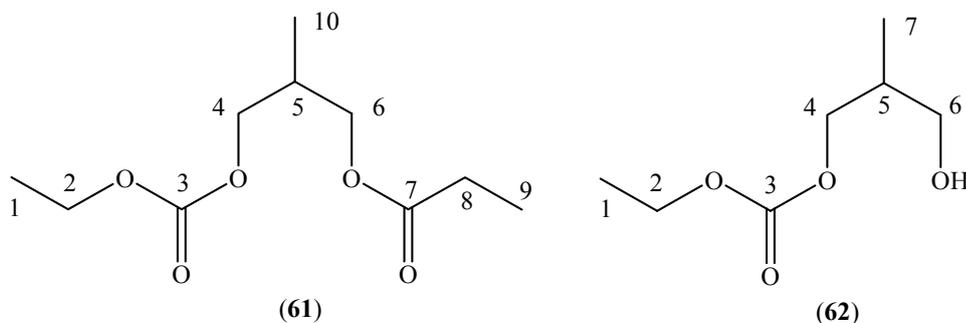


Abbildung 26: Struktur und verwendete Nummerierung.

Tabelle 19: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents Rh^* .

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
^1H	61	0 / 0	0.05 / 0	---	0.05 / 0	0.04 / 0	0.12 / 0.5	---	0.10 / 0	0.04 / 2	0.01 / 0
	62	-0.04 / 1	-0.01 / 2	---	-0.03 / 0	0.31 / 0	0.63 / 2	0.01 / 4	---	---	---
^{13}C	61	0 / 1	0.2 / 0	0.4 / 0	0.1 / 0	0 / 2	0.5 / 0	1.5 / 1	0.2 / 0	0.1 / 1	-0.1 / 1
	62	-0.1 / 0	0.3 / 0	0.7 / 1	0.2 / 3	-0.5 / 3	2.0 / 2	-0.2 / 1	---	---	---

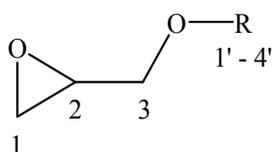
Die erste Verbindung (**61**) verhält sich ganz analog zu den zuvor untersuchten Verbindungen dieser Kombination. Die Komplexierung erfolgt fast ausschließlich über die Esterfunktion, wobei ebenfalls eine leichte Orientierung des Rh^* zum Sauerstoffatom des Carbonats zu erkennen ist. Dieses Ergebnis ist aus einem Vergleich der Signalverschiebungen der Kohlenstoffatome C-3 (+0.4 ppm) und C-7 (+1.5 ppm) zu erkennen. Die Protonenwerte sind hier nur bei H-6 (+0.12 ppm) und H-8 (+0.10 ppm) signifikant, was die Ergebnisinterpretation unterstreicht.

Die zweite Verbindung, ein primärer Alkohol, reiht sich ebenfalls gut in die bisher experimentell gefundenen Ergebnisse ein. Hier ist die Komplexierungsstelle das Sauerstoffatom des Alkohols, auch wenn noch eine leichte Affinität zum Carbonat besteht, was aus den Signalverschiebungen von C-6 (+2.0 ppm) und C-3 (+0.7 ppm) hervorgeht.

Auch die Entschirmung der H-6-Protonen von +0.63 ppm im Dirhodium-Experiment kann als deutlicher Hinweis auf die Komplexierung über das primäre Alkoholsauerstoffatom verstanden werden.

2.2.5 Ether und Epoxide

Bei dieser Kombination von zwei unterschiedlichen Funktionalitäten innerhalb eines Moleküls sollte das Sauerstoffatom des Epoxids gegenüber dem Ethersauerstoffatom die bevorzugte Komplexierungsstelle für **Rh*** darstellen. Aufgrund der Dreiringstruktur des Epoxids ist das Sauerstoffatom im Epoxid freier zugänglich als das im Ether. Desweiteren wird auch das Konkurrenzverhalten des Epoxids mit einem primären Alkohol und einer Esterfunktion experimentell untersucht. Folgende Verbindungen wurden untersucht:



- | | |
|------------------------------------|------|
| R = -H | (63) |
| -CH ₃ | (64) |
| -CH ₂ CH ₃ | (65) |
| -CH(CH ₃) ₂ | (66) |
| -C(CH ₃) ₃ | (67) |
| -C ₆ H ₅ | (68) |

Abbildung 27: Verwendete Epoxide und Atomnummerierung.

Tabelle 20: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	Epoxidseite			Esterseite				
	1 ^a	2	3 ^a	1'	2'	3'	4'	
¹ H	63	0.56, 0.55 / 0, 0	0.68 / 0	0.47, 0.51 / 53, 6	n.d. ^b	---	---	---
	64	0.36, 0.29 / 0, 4	0.53 / 0	0.55, 0.73 / 0, 2	0.51 / 1	---	---	---
	65	0.55, 0.41 / 0, 0	0.57 / 0	0.63, 0.65 / 5, 2	0.61 / 0	0.11 / 7	---	---
	66	0.50, 0.32 / n.d. ^b	0.43 / 0	0.47, 0.53 / n.d. ^b	0.43 / 0	0.12 / 7	0.11 / 0	---
	67	0.52, 0.47 / n.d. ^b	0.51 / 0	0.28, 0.24 / 3, 5	---	0.01 / 5	---	---
	68	0.43, 0.41 / n.d. ^b	0.43 / 0	0.23, 0.17 / 3, 4	---	0.02 / 0	0.01 / 0	0.02 / 0
¹³ C	63	2.8 / 9	3.6 / 4	1.2 / 14	---	---	---	---
	64	1.2 / 3	2.3 / 0	1.3 / 7	2.1 / 4	---	---	---
	65	1.9 / 9	3.3 / 0	-0.4 / 1	2.5 / 0	-0.6 / 4	---	---
	66	1.8 / 5	2.9 / 0	-0.6 / 3	3.1 / 5	-0.4 / 5	-0.4 / 0	---
	67	2.6 / 7	3.2 / 5	-0.8 / 7	0.8 / 6	0 / 1	---	---
	68	2.2 / 0	2.7 / 7	-0.6 / 6	0.1 / 0	0.2 / 0	0 / 1	2.9 / 0

a: Diastereotope Protonen, keine genaue stereochemische Zuordnung getroffen.

b: Signalüberlagerungen, Werte nicht detektierbar.

Bei der Verbindung **63** dominiert das Epoxidsauerstoffatom die Konkurrenz gegenüber dem Alkoholsauerstoffatom, wobei der Alkohol auch als Adduktseite im Experiment fungiert, wenn auch wesentlich schwächer. Dies zeigen die Kohlenstoffverschiebungen von C-1 (+2.8 ppm) und C-2 (+3.6 ppm) gegenüber der von C-3 (+1.2 ppm). Das Ergebnis spiegeln auch die Protonenverschiebungen wieder. Hier sind die größten Verschiebungen ebenfalls an den H-1 und H-2 Protonen zu erkennen. Bei der Verbindung **64** handelt es sich um einen Ether. Bei dieser Verbindung ist die Komplexbildung von Rh* ausgeglichen. Es findet eine Komplexbildung über das Epoxid sowie über den Ether statt. Die Kohlenstoffatome C-2 (+2.3 ppm) und C-1' (+2.1 ppm) zeigen hierbei eine fast gleich große Entschirmung. Die entsprechenden Protonen verhalten sich mit +0.53 und +0.55 ppm gleich. Bei dieser Kombination stellt sich also ein dynamisches Gleichgewicht in der Adduktbildung zwischen den beiden Komplexbildungsstellen mit ähnlichen Molverhältnissen ein. Dieses Verhalten ändert sich auch nicht signifikant, wenn die Etherseite stärker sterisch beansprucht wird. Bei den Verbindungen **65** und **66** zeigt sich das gleiche Bild.

Wird der Raumbedarf jedoch weiter erhöht (**67**: *tert*-Butyl), so ist eine Verschiebung des Adduktbildungsgleichgewichts hin zum Epoxidsauerstoffatom zu beobachten. Dabei ist aber immer noch eine leichte Komplexierung am Ether feststellbar. Hierfür können die Kohlenstoffsignale von C-2 (+3.2 ppm) und C-1' (+0.8 ppm) verglichen werden. Der Anisotropieeffekt der Phenylringe der Mosher-Säurereste ist hierbei verantwortlich für die negativen Signalverschiebungen der C-3 Kohlenstoffatome. Wenn **Rh*** über das Sauerstoffatom des Epoxids komplexiert, befindet sich der Phenylring in einem günstigen Abstand zu diesen Kohlenstoffatomen. Demzufolge sind auch die zunehmenden negativen Signalverschiebungen der C-3 Kohlenstoffatome (**64** - **68**) ein Hinweis darauf, dass eine Zunahme der Affinität des **Rh*** zu beobachten ist, über das Epoxidsauerstoffatom zu komplexieren. Dies widerspricht auch nicht den experimentell gefundenen Daten von **64**. Bei dieser Verbindung ist das C-3 Kohlenstoffatom noch mit +2.1 ppm entschirmt; hier wurde aber von einem dynamischen Adduktbildungsgleichgewicht bei der Komplexierung ausgegangen, wodurch der induktive Effekt bei der Komplexierung über das Alkoholsauerstoffatom an Bedeutung für dieses Kohlenstoffatom gewinnt. Schließlich bewirkt erst der Austausch gegen den Phenylrest eine Adduktbildung über das Epoxidsauerstoffatom. Dies spiegelt die Kohlenstoffverschiebung von C-2 (+2.7 ppm) zu der von C-1' (+0.1 ppm) wieder.

Tabelle 21: Berechnete elektrostatische Teilladungen an Sauerstoffatomen (semiempirisch, PM3).^a

R =	H (63)	Methyl (64)	Ethyl (65)	Isopropyl (66)	<i>tert</i> -Butyl (67)	Phenyl (68)
Epoxid-O	-0.246	-0.226	-0.236	-0.249	-0.244	-0.231
Ether-O	-0.533	-0.243	-0.250	-0.345	-0.475	-0.379

a: Die Werte beziehen sich auf die jeweils stabilste Konformation; bei sehr ähnlichen Konformationsenergien sind Mittelwerte angegeben.

Interessanterweise ist die Affinität des Ethersauerstoffatoms gegenüber **Rh*** in Abhängigkeit vom Organylrest umgekehrt im Vergleich zu der der Ester (siehe Verbindungen **32** - **36**). Außerdem zeigt sich, dass sie hier nicht durch eine Veränderung der Teilladungsdichte am Ether-Sauerstoffatom dominiert wird, im Gegenteil (siehe Tabelle 21). Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, dass der

veränderliche Organylrest hier unmittelbar an den betreffenden Sauerstoffatomen gebunden ist, seine sterische Hinderung sich hier also unmittelbar auswirken kann und die gegenläufige elektronische Beeinflussung überkompensiert. Bei den Estern ist die Bindungsstelle dagegen zwei Bindungen weiter entfernt, so dass auch eine sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe ausweichen kann (siehe oben).

An dieser Stelle soll auch noch ein weiteres Konkurrenzsystem diskutiert werden, bestehend aus einem Epoxid und einem Ester. Hier sollte das Epoxidsauerstoffatom die Komplexierungsstelle im Molekül darstellen. Allerdings ist das Sauerstoffatom des Esters auch frei zugänglich und es besitzt einen beträchtlichen Dipolcharakter. Es sollte von daher etwas schwächer um die Komplexierung mit **Rh*** konkurrieren, als die zuvor untersuchten Alkohole und zum Teil auch die Ether.

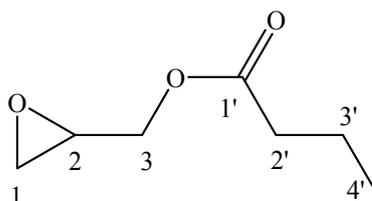


Abbildung 28: Verwendetes Epoxid (**69**) und Atomnummerierung.

Tabelle 22: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents **Rh***.

	Epoxidseite			Esterseite			
	1 ^a	2	3 ^b	1'	2'	3'	4'
¹ H 69	0.33 / 0	0.36 / 0	0.20 / 4	---	0.03 / 5	-0.01 / 2	0.04 / 1
¹³ C 69	1.6 / 2	1.9 / 1	0.9 / 7	1.9 / 0	0.1 / 1	0.1 / 1	0 / 2

a: Diastereotope Protonen, keine Zuordnung getroffen, weiterer Wert: 0.35 / 0.

b: Diastereotope Protonen, keine Zuordnung getroffen, weiterer Wert: 0.20 / 5.

Bei dieser Verbindung ist die Komplexierung von **Rh*** ausgeglichen. Es findet eine Komplexierung über das Epoxid sowie über den Ester statt. Die Kohlenstoffatome C-2 (+1.9 ppm) und C-1' (+1.9 ppm) zeigen hierbei eine gleich große Entschirmung. Bei

dieser Kombination stellt sich also ebenfalls ein dynamisches Gleichgewicht in der Adduktbildung zwischen den beiden Komplexierungsstellen mit ähnlichen Molverhältnissen ein.

2.2.6 Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die Komplexierungsergebnisse der Dirhodiumexperimente mit den hier untersuchten Molekülen und vergleicht diese mit den Ergebnissen von Diaz¹⁷, der eine Reihe, geordnet nach der Donatorstärke von verschiedenen Sauerstofffunktionalitäten aufstellte, weichen diese auf den ersten Blick voneinander ab. Diaz legte die Einteilung wie folgt fest: Ester > Ether > Alkohole. Demnach wären die Esterverbindungen allen anderen Donatoren überlegen und hätten als bevorzugte Komplexierungsstelle im Molekül fungieren müssen. Diaz untersuchte Verbindungen wie Cryptophane, Adamantanderivate und cyclische Ether und Epoxide und teilte aufgrund seiner Ergebnisse diese Funktionalitäten in die oben genannte Reihe ein. Diese Verbindungen weisen zu einem Teil stark sterisch gehinderte Sauerstofffunktionen auf, zum anderen ist die Beweglichkeit der Moleküle (intramolekulare Rotation) stark bis sogar ganz gehindert. Dadurch bleibt die Konformation in den Molekülen erhalten. Durch diese beiden genannten Gründe zeigt **Rh*** in der Arbeit von Diaz eine hervorragende Selektivität. In unseren Verbindungen hingegen liegen in den meisten Fällen keine großen Rotationsbehinderungen vor, somit auch keine energetisch begünstigte Konformation. Dies bedeutet, dass die Moleküle mehrere Konformationen annehmen können und sich somit die Zugänglichkeit für **Rh*** ständig verändert. Eine theoretische Berechnung der energetisch günstigsten Konformationen von Verbindung **34** spiegelt dies wieder. Diese drei strukturell recht unterschiedlichen Konformationen besitzen ungefähr die gleiche Energie, eine Bevorzugung einer Konformation ist demzufolge nicht zu erwarten. Insgesamt kann diese Verbindung als hochbeweglich angesehen werden, und das gilt mit Sicherheit auch für die anderen Derivate.

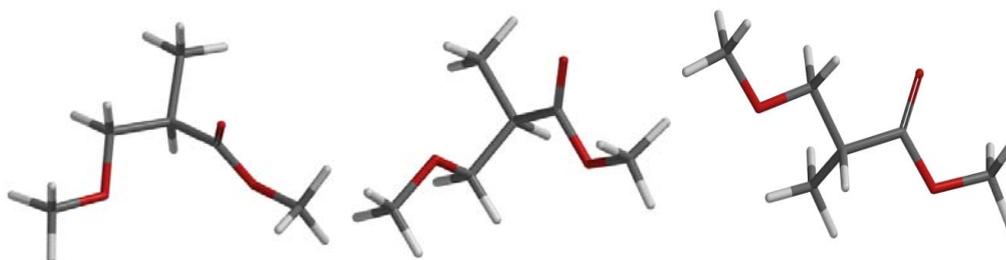


Abbildung 29: Stabilste Konformationen des 3-Methoxy-2-methylpropionsäuremethylesters.

Des Weiteren werden hier Liganden der Kategorie IV verglichen, bei denen die Adduktbildung ausschließlich durch dipolare Anziehung zu Stande kommt. Bei einem äquimolaren Verhältnis liegen die Liganden und **Rh*** größtenteils als freie Spezies vor. Dadurch wird es dem **Rh***-Komplex ermöglicht, beide vorhandenen Funktionen zur Komplexierung zu nutzen. Vergleicht man die ΔG^\ddagger -Werte der Adduktbildung von den hier untersuchten Verbindungsklassen, so ist leicht zu erkennen, dass die Energieunterschiede auch hier sehr gering sind und praktisch bei Raumtemperatur-Messungen keine Rolle mehr spielen.

Außerdem sollte der Abstand der beiden Funktionalitäten in einem Molekül nicht außer Acht gelassen werden; er beträgt drei C-C-Bindungen. Dadurch liegen beide Komplexierungszentren relativ nahe zusammen, auch wenn sie nicht durch Konjugation verbunden sind. Die Adduktbildung kommt durch elektrostatische Anziehungen zustande, wodurch **Rh*** die Möglichkeit erhält, beiden Stellen nahe zu kommen. Einführung sterischer und elektronischer Beeinflussungen durch Substitution zeigt hier deutlich, dass **Rh*** auf diese Art der Wechselwirkung sehr empfindlich reagiert. Besonders erwähnenswert sind hierbei die Alkohole. Während ein primärer Alkohol mit seiner geringen sterischen Hinderung und seiner hohen Teilladung ein guter Adduktpartner ist, ist ein *tert*-Alkohol kaum noch in der Lage, mit **Rh*** ein diastereomeres Addukt zu bilden (siehe auch Tabelle 16, Verbindung **42**). Diese Beeinflussung der Adduktbildung ist bei allen Liganden zu beobachten.

Letztendlich konnte gezeigt werden, dass ein primärer Alkohol die Komplexbildung in fast allen Fällen für sich entscheidet, außer bei einem gleichzeitigen Auftreten eines Epoxids; hierbei kommt es zu einem dynamischen Adduktbildungsgleichgewicht. Wenn

der Alkohol tertiär ist, so versagt hierbei diese Gruppe für die Dirhodium-Methode; bei tertiären Alkoholen konnte keine Komplexierung festgestellt werden. Die Epoxide stellten sich, wie zuvor erwartet, als starke Donatoren im Dirhodium-Experiment heraus, einhergehend mit einer guten Selektivität. Tritt in einem Molekül gleichzeitig ein zweiter Ether auf, so konkurriert dieser solange erfolgreich mit dem Epoxid, bis der sterische Anspruch auf der Etherseite die Komplexierung für **Rh*** verhindert. Allgemein konnte bei Ethern eine starke Selektivität von **Rh*** beobachtet werden. Die Etherverbindungen stellten sich in diesen Versuchsreihen als bessere Donatoren heraus als die Ester und die Amide. Die untersuchten Esterverbindungen konnten letztendlich nur gegenüber den Carbonaten eindeutig dominieren. Durch die hier aufgeführten Experimente lässt sich eine Reihe für die Donatorfähigkeit von Sauerstoffverbindungen formulieren:

Epoxide \geq prim. Alkohole \gg Ether \geq Ester $>$ Amide $>$ Carbonate $>$ *tert*-Alkohole.

Diese Sequenz kann durch Substitution an Nachbargruppen beeinflusst werden, wobei diese Nachbareffekte für den betreffenden Sauerstoffliganden positiv oder negativ sein können. Untersucht man chirale Verbindungen mit der Dirhodium-Methode, welche mehr als eine Komplexierungsmöglichkeit im Molekül besitzen, so ist eine Selektivität immer dann zu erwarten, wenn die beiden funktionellen Gruppen folgende Eigenschaften besitzen:

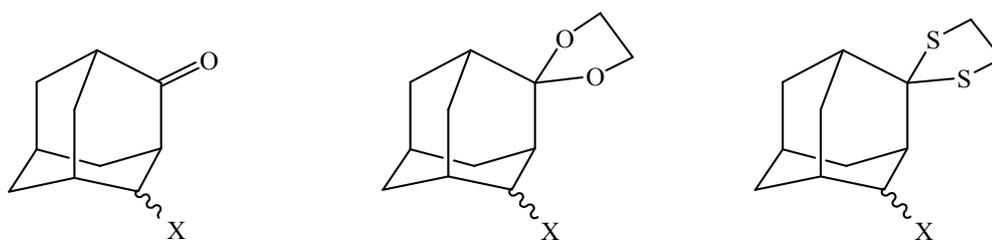
- möglichst großer räumlicher Abstand zueinander,
- deutliche Unterscheidung der ΔG^\ddagger -Werte,
- sterische Abschirmung oder Hinderung bei einer Gruppe

Abschließend lässt sich festhalten, dass in jedem Fall eine Enantiomeren-Differenzierung mit der Dirhodium-Methode bei den hier untersuchten Verbindungen möglich ist. Eine hohe Selektivität kann dies durch Verstärkung der Dispersionseffekte verbessern; eine schwächere Selektivität hingegen wird aller Erfahrung nach trotzdem noch eine

Differenzierung erlauben. Letzteres gilt besonders für Signale von Atomen und Gruppen, die relativ weit von der Komplexierungsstelle entfernt sind, zum Beispiel H-4. Die von Diaz aufgestellte Reihe, geordnet nach der Donatorenstärke, muss modifiziert werden. Diaz konnte Effekte, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, noch nicht berücksichtigen.

2.3 Adamantane als Nanosonden im anisotropen Magnetfeld der Phenylgruppen in Rh*

Adamantane sind molekulare Bruchstücke aus dem Diamantgitter. Ihre Strukturen sind klar definiert, funktionelle Gruppen lassen sich leicht, selektiv und mit guten Ausbeuten einführen. Heute finden Adamantane vielfach Anwendung bei Oberflächenbeschichtungen¹⁸, widerstandsfähigen Fasern und Kunststoffen und in der Medizin¹⁹. Für unsere Arbeiten ist allerdings die Verwendung als Nanosonde für **Rh*** von Bedeutung. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Abschätzungen zur Größe der Kavität am Dirhodium-Komplex vorzunehmen.



X	axial	äquatorial	axial	äquatorial	axial	äquatorial
Br	71	72	77	78	83	84
I	73	74	79	80	85	86
Ph	75	76	81	82	87	88

Abbildung 30: Verwendete Adamantanderivate.

Das kleinste Diamantoid Adamantan enthält jeweils nur eine Sorte von tertiären und sekundären Kohlenstoffatomen. Die Nomenklatur der Adamantane nach IUPAC entspricht dabei folgenden Regeln. Die Atomnummerierung der Adamantane beginnt grundsätzlich an einem Brückenkopfatom. Sie wird dabei so gewählt, dass das Carbonyl-Kohlenstoffatom die niedrigst mögliche Ziffer erhält und danach das substituierte Kohlenstoffatom die nächst kleinere.

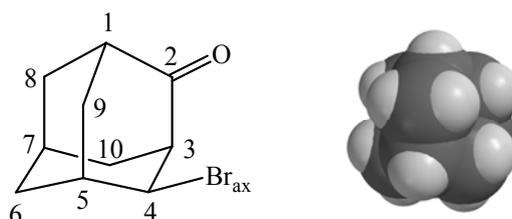


Abbildung 31: links: 4-ax-Bromadamantan-2-on, rechts: Kugelförmiges Model von Adamantan.

Ist dies geschehen, verfolgt man den größtmöglichen Ring zurück auf C-1. Es bleiben noch zwei Brücken-C, wobei das C-Atom zwischen den kleineren Nummern (1 und 5) die Ziffer 9 und das zwischen den größeren Nummern (3 und 7) die Ziffer 10 erhält. An jedem C-Atom gilt für die Wasserstoffatome die stereochemische Bezeichnung aus dem jeweils höher substituierten Ring. Die Einführung des monofunktionellen Substituenten (Br in Abb. 31) führt dazu, dass die Adamantane chiral werden.

Adamantan besitzt eine exakt definierte kugelförmige Struktur (Abb. 31, rechts). Ihre Größe liegt im unteren Nanobereich und sollte somit sehr gut in die Kavität von **Rh*** passen, welche im Bereich von 7 - 8 Å liegt. Die Kavität an den beiden Rhodiumatomen des Komplexes ist keineswegs starr, vielmehr verfügt sie über eine gewisse Flexibilität. Dies lässt sich leicht ableiten, wenn die große Anzahl von Molekülen betrachtet wird, welche alle bereits mit der Dirhodium-Methode erfolgreich untersucht wurden. Die hier verwendeten Adamantanderivate besitzen einen ungefähren Durchmesser von 5 Å; somit sollten Rückschlüsse über die Größe der Kavität möglich werden. Desweiteren sind alle Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome auf der Oberfläche des Adamantans angeordnet. Daher kann auf die räumliche Auswirkungen der Anisotropieeffekte der Phenylgruppen der Mosher-Säurereste geschlossen werden. Zu diesem Zweck wurden alle Adamantanderivate mit der Standard-Dirhodium-Methode untersucht. In den folgenden Tabellen sind die diastereomeren Dispersionen ($\Delta\nu$) und die diastereomeren Verschiebungen ($\Delta\delta$) der einzelnen Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome gezeigt. Die diastereomeren Dispersionen ($\Delta\nu$) lassen am besten eine quantitative Aussage über die räumliche Wirkung des Anisotropieeffekts zu. Alle Messungen sind mit einem 500-MHz-Gerät durchgeführt; dementsprechend größer sind die Dispersionen, im Vergleich zu den Dispersionen in den anderen Kapiteln (Verhältnis 500:400 = +20 %).

Tabelle 23: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Verbindungen 71 - 76 nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	71	72	73	74	75 ^a	76 ^b
H-1	0.53 / 0-1	0.52 / 0	0.45 / 4	0.36 / 0	0.65 / 20	0.62 / 3
H-3	0.56 / 6	0.48 / 4	0.47 / 21	0.39 / 2	0.62 / 7	0.56 / 2
H-4	0.11 / 3	0.17 / 4	0.24 / 10	0.23 / 5	0.09 / 2	0.18 / 16
H-5	0.06 / 10	0.04 / 13	0.10 / 5	0.06 / 14	0.02 / 30	0.04 / 13
H-6 _{ax}	0.01 / n.d. ^c	0.05 / 0	-0.06 / 0	0.06 / 3	0.06 / n.d. ^c	0.05 / 0
H-6 _{äq}	-0.01 / n.d. ^c	0.02 / 0	-0.06 / 0	0.01 / 13	0.01 / 13	0.02 / 0
H-7	0 / n.d. ^c	0.03 / 0	-0.03 / n.d. ^c	0.01 / 5	0.02 / 3	0.02 / 14
H-8 _{ax}	0.07 / n.d. ^c	-0.01 / 0	-0.05 / 0	0.02 / n.d. ^c	-0.04 / 14	0.08 / 38
H-8 _{äq}	0.02 / n.d. ^c	0.06 / n.d. ^c	-0.02 / 0	0 / n.d. ^c	0.02 / 8	-0.03 / 24
H-9 _{ax}	0.13 / 42	0.06 / 32	0.12 / 30	0.03 / 37	0.07 / 120	0.03 / ~35
H-9 _{äq}	-0.03 / 23	-0.03 / 26	-0.02 / 13	-0.08 / 25	-0.07 / 120	-0.02 / ~35
H-10 _{ax}	0.13 / n.d. ^c	0.13 / 12	-0.09 / 13	0.10 / 14	0.21 / n.d. ^c	0.15 / 23
H-10 _{äq}	0.03 / n.d. ^c	0.07 / 10	-0.03 / 18	0.08 / 12	0.08 / n.d. ^c	0.09 / 21
C-1	-0.4 / 4	0 / 4	-0.3 / 4	-0.3 / 3	0.4 / 14	-0.6 / 2
C-2	8.2 / n.d. ^c	8.2 / n.d. ^c	6.7 / n.d. ^c	7.8 / n.d. ^c	n.d. ^c	n.d. ^c
C-3	-0.3 / 3	-0.4 / 5	-0.3 / 3	-0.4 / 6	0.1 / 5	-0.1 / 6
C-4	0.8 / 0	1.9 / 7	3.4 / 3	1.9 / 44	0.8 / 0	0.4 / 2
C-5	-0.2 / 1-2	-0.2 / 2	-0.2 / 0	-0.2 / 7	0 / 0	-0.1 / 6
C-6	-0.2 / 0	0 / 0	-0.3 / 0	0.1 / 1	-0.1 / 7	-0.1 / 0
C-7	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 7	0 / 0
C-8	0.6 / 0	0.7 / 0	0.5 / 6	0.5 / 0	0.9 / 22	0.6 / 0
C-9	0.4 / 6	0.1 / 7	-0.5 / 6	-0.2 / 13	0.2 / 3	0.2 / 4
C-10	0.6 / 1	0.8 / 4	0.4 / 9	0.8 / 10	0.8 / 17	0.6 / 2

a: Weitere Werte für 75, ¹H: *ortho* 0.11 / 17, *meta* -0.13 / 29, *para* -0.10 / 25; ¹³C: *ipso* -0.3 / 9, *ortho* -0.1 / 6, *meta* -0.1 / 7, *para* 0 / 10.

b: Weitere Werte für 76, ¹H: *ortho* 0.20 / n.d.^c, *meta* 0 / n.d.^c, *para* -0.04 / n.d.^c; ¹³C: *ipso* -0.3 / 0, *ortho* 0.1 / 0, *meta* 0 / 0, *para* 0 / 0.

c: Signalüberlagerung, keine Aussage möglich.

Tabelle 24: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Verbindungen 77 - 82 nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	77	78	79	80	81 ^a	82 ^b
H-1	0.04 / 0	0.20 / n.d. ^c	0.08 / 1	-0.01 / 2	0.10 / 0	0.20 / 0
H-3	0.12 / 12	0.07 / 0	0.17 / 17	0.16 / 0	0.05 / 0	-0.01 / 0
H-4	0.31 / 12	0.13 / 3	0.54 / 6	0.24 / 14	0 / n.d. ^c	0.10 / 0
H-5	0.13 / 2	0.05 / 3	0.41 / 17	0.10 / 0	0 / 0	0 / 0
H-6 _{ax}	-0.08 / 13	0.03 / 0	-0.26 / 12	0.08 / 10	0 / 0	0 / 0
H-6 _{äq}	-0.07 / 10	0.10 / 7	-0.08 / n.d. ^c	0 / 20	0 / 0	-0.10 / 0
H-7	-0.30 / 0	0.10 / n.d. ^c	-0.09 / 0	0.04 / 0	0 / 0	0.10 / 0
H-8 _{ax}	0.01 / 2	0.02 / 3	0.01 / 0	0.02 / 0	0.02 / 0	0 / 0
H-8 _{äq}	0.01 / 2	0 / 0	0 / 0	0.01 / 0	0 / 0	0.10 / 0
H-9 _{ax}	0.10 / 0	-0.02 / 0	0.07 / 14	-0.05 / 17	0.10 / 0	0 / 0
H-9 _{äq}	0.03 / 12	-0.20 / 3	0.06 / 17	-0.09 / 8	0 / 0	0 / 0
H-10 _{ax}	-0.03 / 6	0.04 / 0	-0.09 / 13	0.09 / 0	0.20 / 0	0.10 / 0
H-10 _{äq}	-0.05 / 14	0.04 / 0	-0.14 / 27	0.08 / 0	0 / 0	0.10 / 0
H-11	-0.02 / n.d. ^c	0.01 / 0	0.06 / n.d. ^c	-0.06 / n.d. ^c	0.03 / 0	0 / 0
H-11'	-0.01 / n.d. ^c	0.01 / 0	0.06 / n.d. ^c	-0.06 / n.d. ^c	0.03 / 0	0 / 0
H-12	-0.02 / n.d. ^c	0.01 / 0	-0.02 / n.d. ^c	0.01 / n.d. ^c	0.01 / 0	0 / 0
H-12'	n.d. ^c	0	n.d. ^c	n.d. ^c	0	0
C-1	0 / 1	0 / 0	0.1 / 0	0 / 0	-0.1 / 0	-0.1 / 0
C-2	0 / 0	0.1 / 0	0.1 / 0	0 / 2	0.1 / 0	0 / 0
C-3	-0.2 / 0	0.1 / 2	0 / 0	-0.1 / 6	-0.1 / 0	-0.1 / 0
C-4	3.5 / 25	1.4 / 0	9.0 / n.d. ^c	5.6 / 18	0 / 0	0 / 0
C-5	-0.2 / 7	-0.1 / 2	-0.6 / 12	-0.4 / 8	-0.1 / 0	-0.1 / 0
C-6	-0.2 / 2	0.1 / 0	-0.6 / 1	0.3 / 2	0 / 0	0 / 0
C-7	0 / 0	0 / 0	0.1 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
C-8	0 / 1	0 / 0	-0.1 / 0	-0.1 / 0	0 / 0	0 / 0
C-9	0.2 / 0	-0.1 / 0	0.6 / 6	-0.8 / 3	0 / 0	0 / 0
C-10	-0.2 / 0	0.5 / 0	-0.5 / 0	0.4 / 4	0 / 0	0 / 0
C-11	0 / 0	0 / 0	0.1 / 0	0 / 5	0 / 0	0 / 0
C-12	0.1 / 0	0 / 2	0.3 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0

a: Weitere Werte für **81**, ¹H: *ortho* 0.20 / 0, *meta* 0.20 / 0, *para* 0 / 0; ¹³C: *ipso* 0.1 / 0, *ortho* 0.1 / 0, *meta* 0 / 0, *para* -0.1 / 0.

b: Weitere Werte für **82**, ¹H: *ortho* 0 / 0, *meta* 0 / 0, *para* 0 / 0; ¹³C: *ipso* 0 / 0, *ortho* 0 / 0, *meta* 0 / 0, *para* -0.1 / 0.

c: Signalüberlagerung, keine Aussage möglich.

Tabelle 25: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Verbindungen 83 - 88 nach Zugabe eines Moläquivalents Rh*.

	83	84	85	86	87^a	88^b
H-1	0.98 / 6	0.74 / 25	0.93 / 34	0.80 / 37	0.89 / 18	0.89 / 46
H-3	0.74 / 86	0.64 / 27	0.72 / 106	0.67 / 25	0.80 / 60	0.79 / 47
H-4	-0.24 / 138	0.30 / 26	-0.09 / 185	0.33 / 39	0.04 / 28	0.53 / 68
H-5	-0.17 / 3	-0.21 / 53	-0.11 / 26	-0.22 / 66	-0.05 / 71	-0.25 / 85
H-6 _{ax}	-0.15 / n.d. ^c	-0.12 / 27	-0.15 / n.d. ^c	-0.12 / 20	-0.04 / 66	-0.16 / 42
H-6 _{äq}	-0.15 / n.d. ^c	-0.15 / 4	-0.15 / 0	-0.12 / 0	-0.15 / 0	-0.14 / 12
H-7	-0.16 / 54	-0.22 / 0	-0.18 / 60	-0.25 / 5	-0.16 / 36	-0.22 / 0
H-8 _{ax}	0.34 / 32	0.26 / 12	0.25 / 50	0.32 / 18	0.12 / 2	0.41 / 30
H-8 _{äq}	-0.01 / 0	-0.16 / 37	-0.06 / 20	-0.13 / 40	-0.12 / 27	-0.06 / 49
H-9 _{ax}	0.06 / 14	0.14 / 15	0.06 / 17	0.16 / 17	0.04 / 0	0.23 / 5
H-9 _{äq}	-0.31 / 35	-0.43 / 19	-0.35 / 90	-0.45 / 20	-1.90 / 0	-0.75 / 44
H-10 _{ax}	0.26 / 5	0.04 / 119	0.26 / 15	0.01 / 131	-0.29 / 111	0.29 / 43
H-10 _{äq}	-0.44 / 97	-0.10 / 15	-0.47 / 22	-0.10 / 52	0.43 / 43	-0.19 / 72
H-11	0.50 / 0	0.45 / n.d. ^c	0.43 / 0	0.43 / 58	0.70 / 0	0.59 / n.d. ^c
H-11'	0.69 / 0	0.45 / n.d. ^c	0.53 / 50	0.54 / 42	0.35 / 18	0.59 / n.d. ^c
H-12	0.51 / n.d. ^c	0.52 / n.d. ^c	0.36 / n.d. ^c	0.62 / n.d. ^c	0 / n.d. ^c	0.48 / n.d. ^c
H-12'	0.56 / 0	0.52 / n.d. ^c	0.48 / n.d. ^c	0.62 / 0	0.45 / 41	0.57 / n.d. ^c
C-1	-1.1 / 0	-1.5 / 0	-1.3 / 10	-1.5 / 3	-1.4 / 10	-1.1 / 9
C-2	~5 / n.d. ^c	~3 / n.d. ^c	~9 / n.d. ^c	~3 / n.d. ^c	~9 / ~80	~10 / n.d. ^c
C-3	-2.0 / 37	-1.6 / 0	-2.3 / 44	-1.9 / 3	-1.1 / 58	-1.4 / 72
C-4	-1.0 / 64	-0.3 / 7	-1.3 / n.d. ^c	-0.8 / 4	0.3 / 9	1.9 / 31
C-5	-0.1 / 0	0 / 0	-0.2 / 0	0.2 / 3	-0.3 / 33	0.8 / 0
C-6	-0.1 / 0	-0.3 / 12	-0.3 / 18	-0.3 / 8	-0.4 / 25	-0.3 / 6
C-7	0 / 6	-0.2 / 6	-0.2 / 14	-0.2 / 7	-0.2 / 14	-0.3 / 5
C-8	2.3 / 0	0.7 / 0	2.1 / 0	0.9 / 0	2.2 / 25	1.3 / 2
C-9	-0.7 / 25	-0.7 / 34	-0.5 / 52	-0.8 / 32	-0.7 / 0	-0.8 / 0
C-10	-1.3 / 18	-0.1 / 13	-1.7 / 0	-0.6 / 15	-2.1 / 12	-0.6 / 5
C-11	2.6 / 72	2.5 / 0-1	1.3 / 135	2.9 / 7	2.0 / n.d. ^c	3.1 / 20
C-12	2.2 / 21	2.5 / 0	2.3 / 0	3.1 / 28	1.8 / 17	3.5 / 30

a: Weitere Werte für **87**, ¹H: *ortho* -0.08 / 18, *meta* -0.33 / 40, *para* -0.27 / 78; ¹³C: *ipso* 1.3 / 0, *ortho* 0.4 / 49, *meta* -0.1 / 10, *para* -1.1 / 45.

b: Weitere Werte für **88**, ¹H: *ortho* -0.10 / 19, *meta* -0.16 / 0, *para* -0.05 / 0; ¹³C: *ipso* -0.2 / 38, *ortho* 0.4 / 12, *meta* -0.1 / n.d.^c, *para* -1.1 / 3.

c: Signalüberlagerung, keine Aussage möglich.

Die Komplexierungsstelle in den Ketonen **71** - **76** stellt das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe dar. Dies ist deutlich an der starken Entschirmung des Kohlenstoffatoms C-2 zu erkennen (6.7 ppm - 8.2 ppm). Diese Signalverschiebungen können als extrem groß betrachtet werden; die Carbonylbindung ist ein eher schwacher Donator. Diese große Entschirmung kann jedoch auf eine reduzierte Geschwindigkeit beim Ligandenaustausch hindeuten, wodurch das Carbonylkohlenstoffatom für eine längere Zeit den induktiven Effekt des Sauerstoffatoms erfährt. Auch treten hier große Dispersionen an den H-9-Atomen auf, was ebenfalls für ein längeres Verweilen im Anisotropiefeld des Phenylrings der Mosher-Säurereste spricht. Bei den Wasserstoffatomen fallen besonders die H-1-Atome (0.36 ppm - 0.65 ppm) und die H-3-Atome (0.39 ppm - 0.62 ppm) durch ihre große Entschirmung auf. Auch dies deutet auf das Sauerstoffatom als Komplexierungsstelle hin, da diese beiden Wasserstoffatome die Carbonylgruppe flankieren. Eine leichte Konkurrenz tritt bei den Iod-Spezies auf. Hier tritt zusätzlich ein dynamisches Adduktgleichgewicht zwischen dem Iodat und dem Sauerstoffatom ein. Dies wurde bereits früher beobachtet.²⁰

Bei den Acetalen **77** - **82** sollte **Rh*** über die Sauerstoffatome des Dioxolanrings komplexieren. Hierbei muss erwähnt werden, dass eine deutlich schwächere Adduktbildung als im Fall der Ketone (**71** - **76**) auftrat. Dies ist nicht verwunderlich, da die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung (Ether) in den Dioxolanderivaten bei weitem nicht so polar ist wie die der Carbonylbindung. Die Signaldispersionen zeigen hier nur noch Werte von 0.04 ppm - 0.20 ppm bei den H-1-Atomen und 0.07 ppm - 0.16 ppm bei den H-3 Atomen. Die Signalverschiebungen der C-4-Kohlenstoffatome für die Iod-Spezies betragen 5.6 ppm und 9.0 ppm, die der Bromderivate 1.4 ppm und 3.5 ppm. Auch dies spricht wieder für eine Konkurrenz; die Adduktbildung findet auch über die Halogenatome statt. Bei den Verbindungen **81** und **82** (phenylsubstituiert) fallen keine signifikanten Signalverschiebungen auf. Diese Verbindungen komplexieren nicht ausreichend mit **Rh***, hier ist die Kavität von **Rh*** zu klein. Dies kann natürlich an dem großen zusätzlich angebrachten Phenylring liegen. Aber anscheinend erreichen beide Verbindungen (**75** und **76**) noch das anisotrope Feld von **Rh***, es können Dispersionen an den Wasserstoffatomen sowie an den Kohlenstoffatomen beobachtet werden. Besonders fallen diese an den Kohlenstoffatomen 8, 9 und 10 sowie an den Wasserstoffatomen 8

und 10 auf. Das bedeutet, dass das Anisotropiefeld über die eigentlichen Kavitäten des **Rh*** hinweg reicht.

Ganz anders sieht das Bild für die Dithiolan-Derivate (**83** - **88**) aus. Hier sind die Komplexierungsstellen im Molekül die beiden Schwefelatome. Die starken Entschirmungen der C-2 Kohlenstoffatome (3 ppm - 9 ppm), der C-11 Kohlenstoffatome (1.3 ppm - 3.1 ppm) sowie der C-12 Kohlenstoffatome (1.8 ppm - 3.5 ppm) spiegeln die Komplexstelle deutlich wieder. Das gleiche Komplexierungsmuster zeigen die Wasserstoffatome, nämlich die H-1 Wasserstoffatome mit Signalverschiebungen von 0.74 ppm - 0.98 ppm, die H-3 Wasserstoffatome mit 0.64 ppm - 0.80 ppm sowie die beiden Wasserstoffatome H-11 und H-12 mit Werten zwischen 0.43 ppm bis 0.69 ppm. Bei diesen Verbindungen wird eine deutlich stärkere Komplexierung beobachtet als bei den Dioxolan-Derivaten. Eine Bevorzugung eines der beiden Schwefelatome ist aber aus den $\Delta\delta$ -Werten nicht zu erkennen.

Tabelle 26: ^1H - und ^{13}C chemische Verschiebungen von den Thiolanen der 1:1-Addukte nach Zugabe eines Moläquivalents **Rh*.**

		11 / 11'	12 / 12'	Verhältnis
83^a	^1H	3.79/3.68 (3.84)	3.56/3.51 (3.71)	2:1
	^{13}C	42.1 (42.7)	39.4/39.5 ^c (39.5)	
84	^1H	3.82 (3.72)	3.62 (3.81)	2.3 : 1
	^{13}C	~41.5 (41.4)	41.4 (41.4)	
85	^1H	3.82 (3.79)	3.59 (3.70/3.60)	2:1
	^{13}C	41.4 (42.4)	41.4 (39.9)	
86	^1H	3.85 (3.70)	3.65 (3.88)	2:1
	^{13}C	41.9 (41.9)	41.9 (42.2)	
87	^1H	3.60 (3.67)	3.43 (3.30)	~ 2 : 1
	^{13}C	41.0 (40.9)	39.1 (40.6)	
88	^1H	3.86 (3.91)	3.72 (3.89)	2:1
	^{13}C	41.8 (41.9)	42.5 (42.4)	

a: Keine Aussage über Stereochemie der CH_2 -Gruppe möglich.

b: Dispersion: $\Delta\nu = 27$ Hz.

Dennoch war es möglich festzustellen, dass es bei allen Dithiolanen zwei unterschiedliche 1:1-Addukte gibt. Weil die Schwefelatome so starke Donatoren sind, zeigen die Signale der Dithiolanringe (C-2, C-11, C-12, H-1, H-3, H-11/11' und H-12/12') Aufspaltungen, die auf Koaleszenzen²¹ zurückzuführen sind. Für die Anwesenheit dieser temperaturabhängigen Dynamik-Phänomene spricht auch die Tatsache, dass viele andere Signale deutlich verbreitert sind. Wertet man die oben genannten Signale aus (Tabelle 26), kommt man zu dem Ergebnis, dass es sich um ein Gleichgewicht zweier verschiedener 1:1-Addukt-Spezies handelt, die im Verhältnis 2:1 vorliegen. Alternative Erklärungen, z.B. die Existenz von 2:1-Addukten (S–Rh–Rh–S) scheidet hierbei aus, da sie aus Gründen der Stöchiometrie nicht passen. Auch eine Komplexierung an den Halogenatomen ist aufgrund ihrer geringen Donatorenstärke nicht zu erwarten. Damit verbleibt ausschließlich die Annahme, dass es sich um die Komplexierungen der beiden diastereotopen Schwefelatome handelt (Abb. 32).

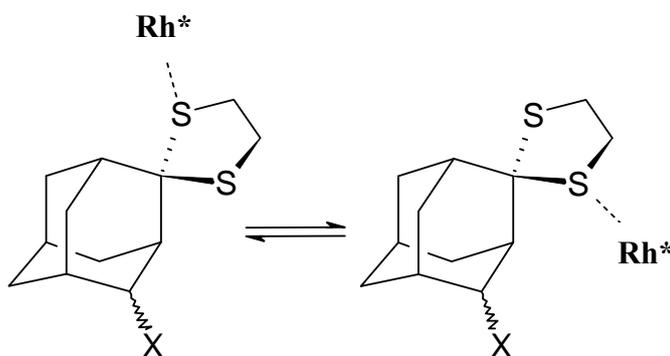


Abbildung 32: Gleichgewicht der Diastereomeren 1:1-Addukte der Thiolan-Derivate.

Auch wenn dies aus den Spektren nicht ableitbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Hauptkomponente dieses Gleichgewichts das Addukt mit demjenigen bindenden Schwefelatome ist, das dem Substituenten X abgewandt ist; bei dem anderen sind bedeutende sterische Abstoßungen zu erwarten, die das Addukt destabilisieren.

Die beste Aussage über die räumliche Wirkung des Anisotropieeffekts ist anscheinend mit den Keto-Derivaten (**71** - **76**) möglich. Die beiden phenylsubstituierten Verbindungen (**75** und **76**) sollten mit Vorsicht betrachtet werden, da hier Wechselwirkungen zwischen dem Phenylsubstituent des Adamantans und den Phenylringen der Mosher-Säurereste auftreten können. Bei den Verbindungen **71** bis **74** ist aber zu beobachten, dass die größte Dispersion an den Kohlenstoffatomen C-1 (3-4 Hz), und C-3 (3-6 Hz) auftritt, diese liegen scheinbar immer im maximalen Anisotropiefeld, bei keinem Experiment ist die Dispersion kleiner als 3 Hz. Die Kohlenstoffatome C-4 (0-7 Hz), C-8 (0-6 Hz), C-9 (6-13 Hz) und C-10 (1-10 Hz) liegen alle in einer Ebene. Dies ist scheinbar die Grenze im Anisotropiefeld, ab der der Ringstromeffekt kontinuierlich schwächer wird (siehe Abb. 32). Die Kohlenstoffatome jenseits dieser Grenze erfahren keinen nennenswerten Effekt mehr. Hier endet die Wirkung des Anisotropiefelds. Dazu gehören die Kohlenstoffatome C-5 (0-2 Hz), C-6 (0-1 Hz) und C-7 (0 Hz).

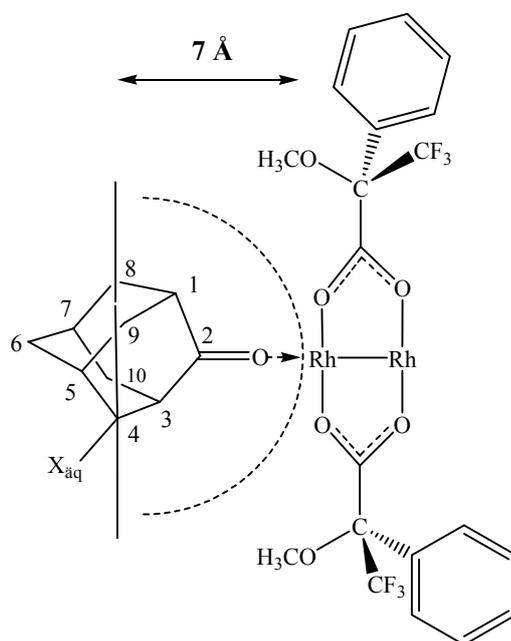


Abbildung 33: Eintritt eines Adamantanderivat in die Kavität von Rh*, nur 2 Mosher-Säurereste gezeigt.

Wenn der Durchmesser eines Adamantans ungefähr 5 Å beträgt, die Koordinationsentfernung des Sauerstoffatoms vom Liganden zum **Rh*** mit ungefähr 2-3 Å (C-C-Bin-

dung $\sim 1.5 \text{ \AA}$) angenommen und eine weitere C=O-Bindungslänge berücksichtigt wird, so erhält man als maximale Ausdehnung des Anisotropiefelds in Richtung Rh-Rh-Bindung einen ungefähren Wert von 7 \AA . Ab hier beginnt die Dispersionen zu verschwinden. Der Bereich, in dem der Anisotropieeffekt maximal ist, ist ungefähr in einer Entfernung von $3\text{-}5 \text{ \AA}$ vom Rhodiumatom zu finden.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Auswertungen und Interpretationen lassen bereits einen tiefen Einblick in diese Adduktsysteme zu, müssen aber dennoch als vorläufig betrachtet werden. Angesichts der Komplexität der Spektren ist eine detailliertere Auswertung mühsam und zeitaufwändig; dies wird aber in Kürze in unserem Arbeitskreis erfolgen und in einer bereits in Arbeit befindlichen Publikation veröffentlicht werden.

2.4 Optimierung der chiralen Carboxylate im Dirhodium-Komplex

In letzter Zeit wird verstärkt eine Vielzahl von neuen chiralen Carbonsäuren zur Bestimmung der Absolutkonfiguration²² eingesetzt. Bei der homogenen Katalyse wie zum Beispiel bei C-C Bindungsknüpfungsreaktionen²³ finden sie als Dirhodiumtetracarboxylate Verwendung. Seit 1994 wird der enantiomerenreine Dirhodiumkomplex **Rh*** hinsichtlich seiner Eignung als NMR-Auxiliar für die Enantiomerendifferenzierung systematisch untersucht (siehe vorherige Abschnitte).

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, neue chirale Dirhodiumkomplexe zu synthetisieren, welche als NMR-Auxiliar zur Enantiomerendifferenzierung verwendet werden können. Dieser Komplex soll die Eigenschaft besitzen, bei allen Ligandenkategorien eine ausreichende Aufspaltung zu erzeugen, welche ein problemloses Integrieren der Signale zulässt. Zuerst wurden chirale Verbindungen aus dem „Chiral-Pool“ ausgewählt (Aminosäuren), um diese anschließend zu einem enantiomerenreinen Dirhodiumkomplex umzusetzen. Auf die gleiche Art und Weise soll dies mit der 2-Methoxy-2-(1-naphthyl)propionsäure versucht werden, welche mir von N. Harada (Sendai, Japan und Columbia Universität, N.Y.) für diesen Zweck überlassen wurde.²⁴ Im nächsten Schritt soll experimentell bestimmt werden, inwieweit es möglich ist, die diastereomere Dispersion zu erhöhen, indem der Anisotropieeinfluss auf die Liganden variiert wird. Zu diesem Zweck wird das π -System vergrößert. Dies soll bequem durch die Veränderung der Schutzgruppen an den zuvor erwähnten Aminosäuren erreicht werden.

Einige der hierbei verwendeten chiralen Carbonsäurederivaten ließen sich nicht bzw. nur in sehr geringer Ausbeute zu einem chiralen NMR-Auxiliar umsetzen, oder die Löslichkeit in Standard-NMR-Lösemitteln war nicht in ausreichender Weise gegeben. All diese negativen Eigenschaften führten zu einem Untersuchungsabbruch. In der nachfolgenden Abbildung sind die verwendeten chiralen Verbindungen dargestellt, mit denen ein Komplexaufbau durchgeführt wurde.

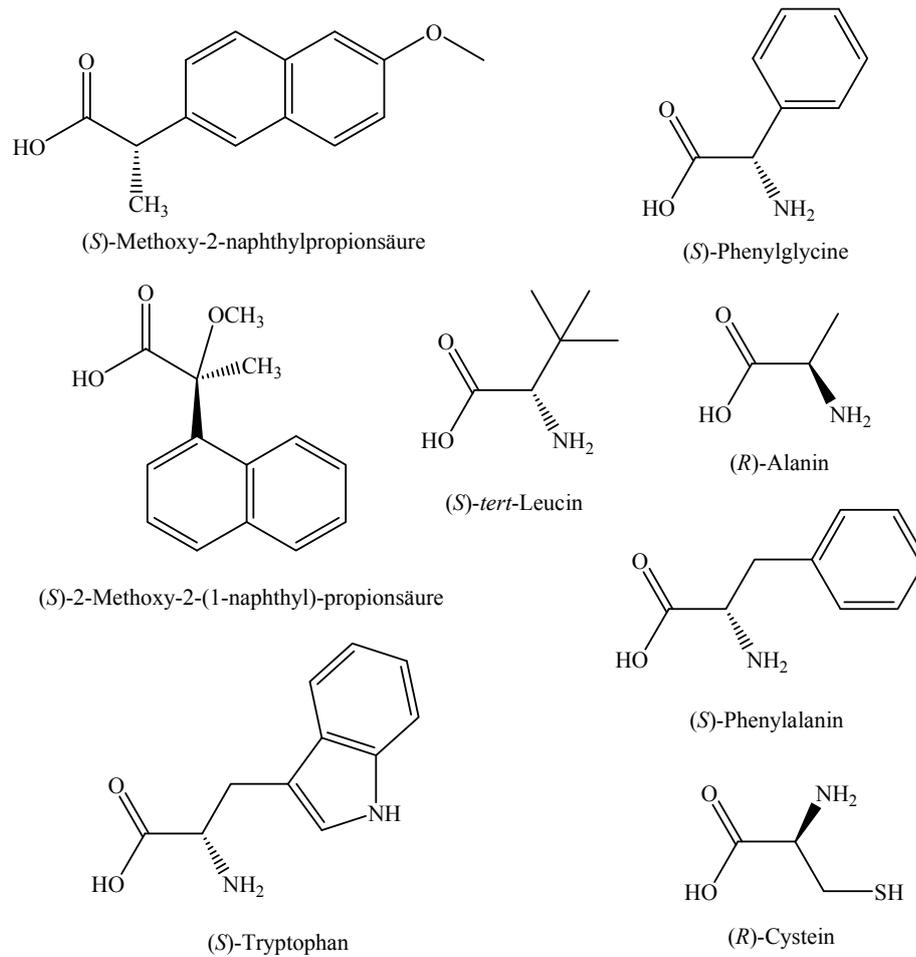


Abbildung 34: Chirale Bausteine der Dirhodiumkomplexe.

Durch Variieren der Schutzgruppen kann eine starke Zunahme des π -Elektronensystems in den Dirhodiumkomplexen erreicht werden. Ob die Einflüsse der π -Elektronen der Schutzgruppen und die der Aminosäuren sich positiv oder gar negativ beeinflussen, bleibt abzuwarten. Im Folgenden sind die hierbei verwendeten Schutzgruppen abgebildet.

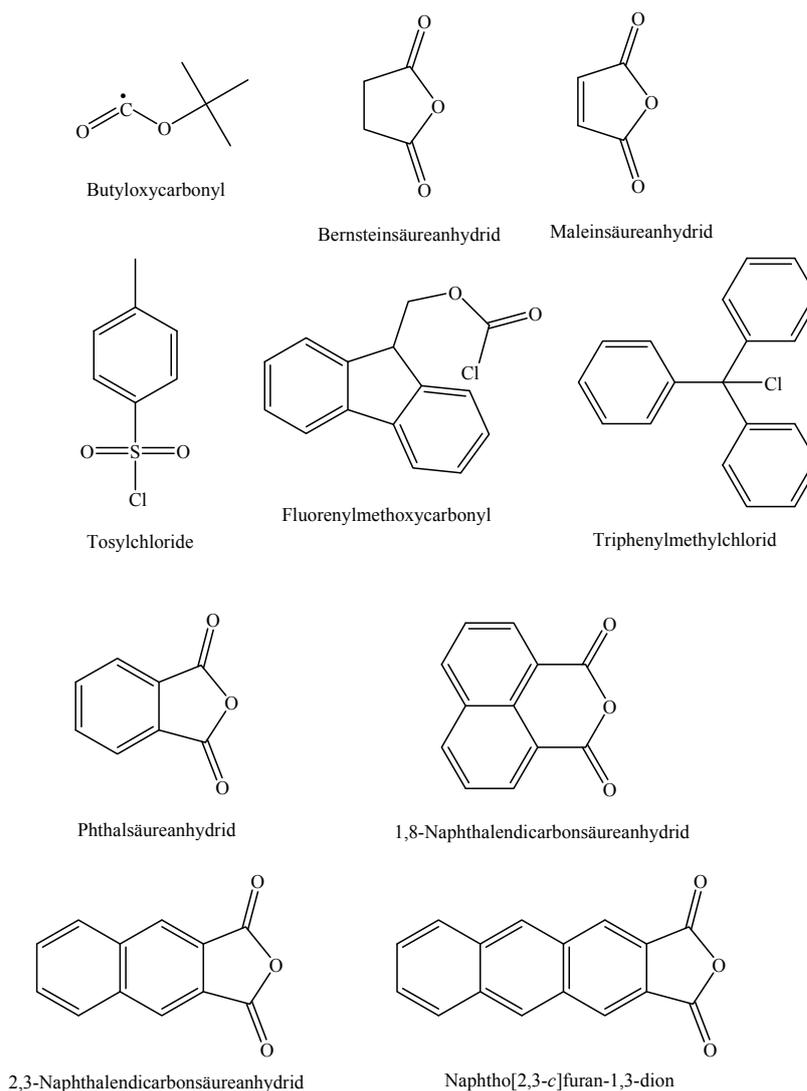


Abbildung 35: Verwendete Schutzgruppen bei den Dirhodiumkomplexen.

Um einen repräsentativen Vergleich der verschiedenen Dirhodiumkomplexe zu erhalten wurden alle Komplexe mit fünf unterschiedlichen Testliganden (siehe Abb. 36) umgesetzt. Diese Testliganden besitzen alle unterschiedliche Bindungseigenschaften (verschiedene Kategorien). Das bedeutet, sie sind Vertreter der harten Lewis-Basen bis hin zu den weichen Lewis-Basen. Ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium war hierbei das relativ einfache Spinsystem der Alkylkette. Dadurch soll eine genaue, vergleichbare Interpretation der Signale hinsichtlich der diastereomeren Dispersion sichergestellt werden. Mit allen der fünf gezeigten Testliganden wurde zuerst das Standard-Dirhodium-Experiment durchgeführt. Die aus diesen Experimenten gewonnenen Daten ($\Delta\nu$ und $\Delta\delta$)

sollten schließlich mit den experimentell ermittelten Daten der neu synthetisierten Dirhodiumkomplexen verglichen und diskutiert werden.

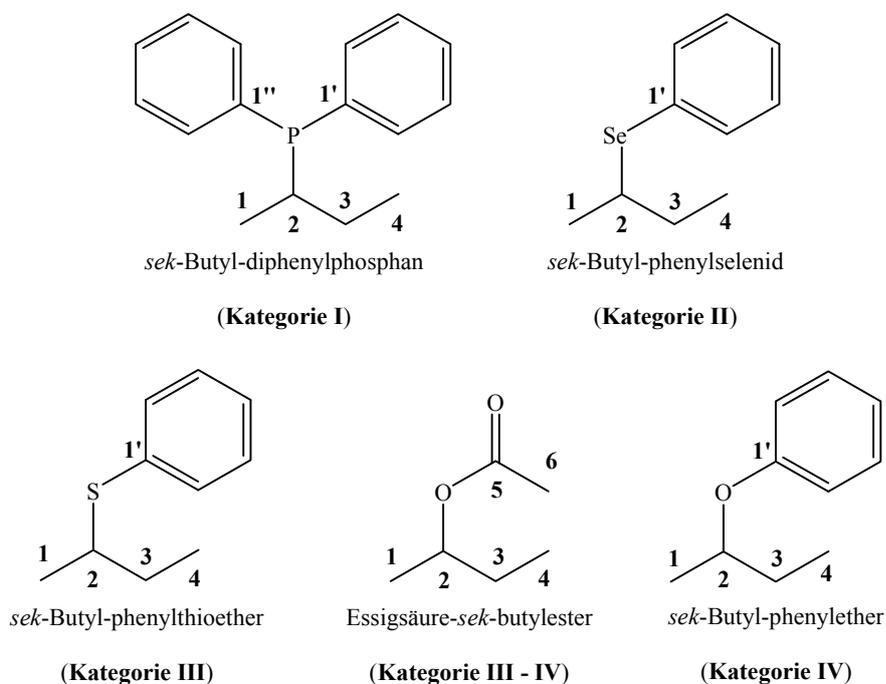


Abbildung 36: Die fünf synthetisierten Test-Liganden, ihre Zugehörigkeit zu den verschiedenen Kategorien und Atomnummerierung.

Um die Kosten und die Messzeiten in einem überschaubaren Rahmen zu halten, wurde mit allen Komplexen immer zuerst das Dirhodium-Experimente mit dem *sek*-Butyl-phenylselenid durchgeführt. Diese Verbindung gehört der Kategorie II an; das Gleichgewicht liegt auf der Adduktseite. Dadurch sollte gewährleistet werden, dass der Ligand den Anisotropieeffekt der verschiedenen Dirhodiumkomplexe vollständig erfährt und somit diastereomere Aufspaltungen auftreten. Wenn ein hier untersuchter Dirhodiumkomplex keine Aufspaltungen in den ^1H - und in den ^{13}C -NMR-Spektren zeigt, ist mit großer Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass er sich nicht als NMR-Auxiliar eignet. In diesem Fall wurden weitergehende Untersuchungen nicht mehr durchgeführt.

Bei den hier verwendeten Schutzgruppen zeigte sich als einzig gut funktionierende das Tosylat. Bei den anderen (siehe Abb. 35) erwies sich die Vergrößerung des π -Elektronensystems eher als störend. Hierbei ist anzunehmen, dass sich die aromatischen

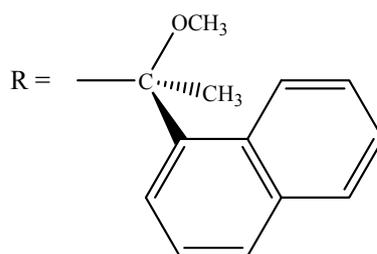
Ringsysteme aufgrund ihrer freien Beweglichkeit oder aber ihrer relativ weiten Entfernung keine oder sogar negative Effekte auf die diastereomere Dispersion haben. Für weitere Untersuchungen erwiesen sich das *N*-Ts-Tryptophan, *N*-Ts-Alanin und das *N*-Ts-Phenylalanin, neben der M α NP-Säure als brauchbar.

Um einen Vergleich der verschiedenen Dirhodiumkomplexe möglichst zu vereinfachen, werden Kennzahlen (*Keynumbers* = *KN*) eingeführt. Diese Kennzahlen sind hierbei der Durchschnitt der einzelnen diastereomeren Dispersionen der Testliganden, wobei für alle fünf Kategorien die Kennzahlen separat berechnet wurden. Die folgenden beiden Formeln zeigen die Berechnungen der Kennzahlen:

$$KN^H = \sum_i \frac{\Delta v_i(^1H)}{n_i} \{n_i\} \quad (\text{Gl. 3})$$

$$KN^C = \sum_i \frac{\Delta v_i(^{13}C)}{n_i} \{n_i\} \quad (\text{Gl. 4})$$

KN(max) spiegelt in der Tabelle die Anzahl der Atome in den Testliganden wieder, welche eine diastereomere Dispersion zeigen können. Der erste von uns untersuchte Komplex war **90**. Hierbei konnten interessante Ergebnisse erzielt werden. Der wesentliche Unterschied zu **Rh*** ist hierbei die Vergrößerung des aromatischen Systems. Während bei **Rh*** die Phenylgruppe der Moshersäure für den Anisotropieeffekt verantwortlich ist, so ist es bei **90** ein α -Naphthylrest. Diese Vergrößerung bewirkt bereits, dass es bei starken Donatoren (Ligandenkategorie I und II) zu einer Vergrößerung der diastereomeren Dispersion kommt. Bei schwachen Liganden hingegen, treten nur noch vereinzelt diastereomere Dispersionen auf.



(*S*)-2-Methoxy-2-(1-naphthyl)propionat (**90**)

Abbildung 37: Dirhodiumkomplex 90.

Dies hat seine Ursache darin, dass bei schwachen Donatoren die Adduktbildung aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zustande kommt. Diese Anziehung verliert seine Wirkung sehr stark mit vergrößertem Abstand (r^{-6}). Während starke Donatoren in die Kavität von **90** eindringen können und diese dabei vergrößern, indem der Methoxyrest aus der Kavität herausgedrückt wird, so funktioniert dieser Mechanismus bei schwachen Donatoren offenbar nicht. Bei starken Donatoren tritt eine zusätzliche HOMO-LUMO-Wechselwirkung auf, welche stabilisierend auf das Addukt wirkt. Dadurch kann die erforderliche Energie aufgebracht werden, um die Kavität von **90** zu modulieren. Bei schwachen Donatoren hingegen, spielen HOMO-LUMO-Wechselwirkungen keine Rolle bei der Adduktbildung. Die Liganden der Kategorie III und IV können folglich nicht vollständig in die Kavität von **90** eintreten. Die sterischen Abstoßungen überwiegen den Effekt der elektrostatischen Anziehung von schwachen Liganden. Dadurch erfahren diese Liganden den Anisotropieeffekt des Naphthylrests nur sehr kurz, was sich in den diastereomeren Dispersionen dieser Liganden widerspiegelt; diese gehen hierbei gegen Null. Somit ist dieser Komplex nur für die Enantiomerendifferenzierung der ersten beiden Ligandenkategorien verwendbar. Aus dieser ersten Erfahrung wird bereits ersichtlich, wie wichtig eine Modulation der Kavität des Dirhodiumkomplexes sein kann. Beruhend auf diesen ersten Ergebnissen, wurde im Folgenden das Grundgerüst der Dirhodiumkomplexe variiert.

Der Versuch, einen Dirhodiumkomplex darzustellen aus dem Tritylgeschützten tosyliertem Cystein sowie aus Methoxy-2-naphthylpropionsäure, scheiterte an der Vollständigkeit der Substitution an dem Dirhodiumzentrum. Es konnte kein Komplex synthetisiert werden, an dem vier Säurereste gebunden waren. Hierbei kann vermutet wer-

den, dass sich aufgrund von sterischen Abstoßungen diese Komplexe nicht darstellen lassen. Das Einbringen der Schutzgruppen, wie zum Beispiel das Fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc) erwies sich hierbei ebenfalls als störend. Zum einen konnten die Komplexe nicht mehr aus den Aminosäuren synthetisiert werden, oder aber die Löslichkeit ging so stark zurück, dass eine Messung unter normalen Bedingungen nicht möglich war. Als einzige sinnvolle Schutzgruppe erwies sich schließlich die Toluolsulfonsäure. Hieraus konnten aus *N*-Tosylalanin (**91**), *N*-Tosylphenylalanin (**92**) und *N*-Tosyltryptophan (**93**) neue Dirhodiumkomplexe synthetisiert werden.

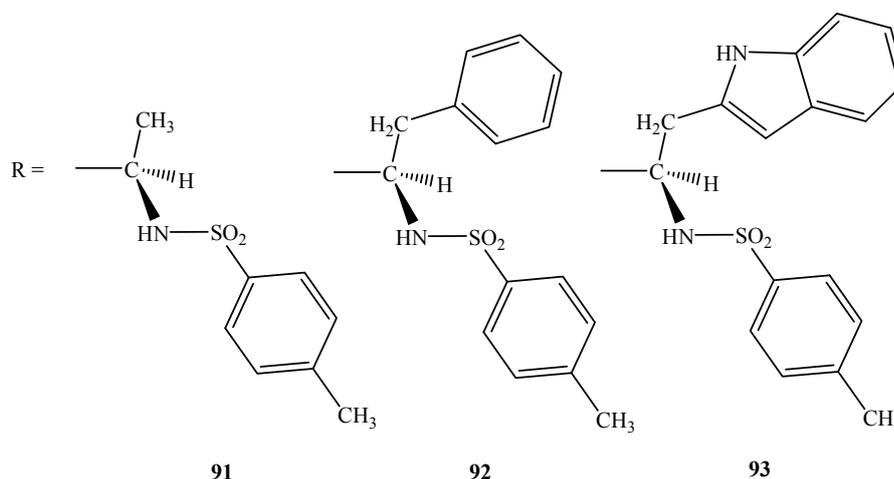


Abbildung 38: Dirhodiumkomplexe **91** -**93**.

Bei den Ergebnissen der einzelnen Dirhodiumkomplexe ist die Anzahl der Atome in Klammer gesetzt, welche während des Dirhodiumexperiments eine diastereomere Dispersion zeigten. Zum besseren Vergleich gegenüber **Rh*** wurden die Ergebnisse aus diesen Dirhodiumexperimenten mit angegeben.

Tabelle 27: Aus den Experimenten errechnete Kennzahlen für Rh^* , sowie für **90** – **93**.

Ligand	$KN(\text{max})$	Rh^*	90	91	92	93
P (Kat. I)	$K^H(7)$	8.1 (6)	K. ^a	6.6 (7)	K. ^a	K. ^a
	$K^C(12)$	5.5 (10)		2.2 (12)		
Se (Kat. II)	$K^H(8)$	1.2 (8)	3.3 (8)	1.1 (8)	4.5 (8)	K. ^a
	$K^C(8)$	1.6 (8)	8.5 (6)	5.5 (8)	6.4 (7)	
S (Kat. III)	$K^H(8)$	1.3 (7)	5.3 (7)	1.9 (8)	3.4 (8)	K. ^a
	$K^C(8)$	4.6 (8)	7.1 (8)	4.8 (8)	4.3 (8)	
C=O (Kat. III-IV)	$K^H(6)$	1.8 (6)	0.2 (6)	0.0 (6)	0.0 (6)	0.0 (6)
	$K^C(6)$	0.3 (6)	0.5 (6)	0.0 (6)	0.0 (5)	0.0 (6)
O (Kat. IV)	$K^H(8)$	0.0 (8)	0.6 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)
	$K^C(8)$	1.3 (8)	0.1 (8)	0.4 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)

a: Koaleszenz, keine Auswertung möglich.

Bei **91** kann festgestellt werden, dass dieser Komplex sich als chirales Auxiliar nur sehr bedingt eignet. Er erreicht gegenüber Rh^* bei den starken Donatoren geringere Aufspaltungen und versagt schließlich bei schwachen Donatoren vollständig.

Der Komplex **92** zeigt bei dem Phosphanliganden Koaleszenz bei Raumtemperatur. Dies beruht auf der großen Adduktbildungsenergie. Dieser Effekt kann durch eine Hochtemperaturmessung ausgeglichen werden, worauf hierbei bewusst verzichtet wurde, da dies keine schnelle und praktisch einfach anwendbare Methode zur Enantiomerendifferenzierung mehr darstellt. Bei dem Selenidligand können mit **92** Aufspaltungen (4.5 Hz) detektiert werden, welche ungefähr um den Faktor vier größer sind als bei Rh^* (1.2 Hz). Diese Vergrößerung der Dispersionen beruht ausschließlich auf der Vergrößerung des Anisotropieeffekts. Während bei Rh^* sechs π -Elektronen pro Carboxylatrest für den Ringstromeffekt verantwortlich sind, so sind es bei **92** bereits doppelt so viele. Auch bei dem Schwefelligand können mit **92** etwas größere Aufspaltungen erreicht werden als bei Rh^* . Bei den schwachen Donatoren versagt jedoch auch dieser Komplex vollständig.

Bei dem Komplex **93** ist das Koaleszenzverhalten noch stärker ausgeprägt. Hierbei tritt bei allen starken Donatoren, einschließlich der Kategorie III Koaleszenz auf. Bei den anderen beiden Kategorien (schwache Donatoren) versagt auch dieser Komplex wieder vollständig. Auch hier kommt es anscheinend nicht zu einer signifikanten Adduktbildung. Dies ist allerdings wenig verwunderlich, da bei **93** zwei große Reste pro Carboxylatligand die Kavität am Rhodiumatom praktisch vollständig abschirmen.

Zwei käuflich erwerbbar Dirhodiumkomplexe stellen in dieser Testreihe die Verbindungen **94** und **95** dar. Bei **94** ist das Grundgerüst aus *tert*-Leucin aufgebaut, bei **95** aus Phenylalanin. Beide Komplexe besitzen eine Phthalimidgruppe. Da bereits ersichtlich wurde, wie wichtig die Modulation der Kavität an den Dirhodiumkomplexen ist, wurden zusätzlich noch die entsprechenden Dirhodiumkomplexe **96** und **97** aus Alanin bzw. aus Phenylglycin synthetisiert.

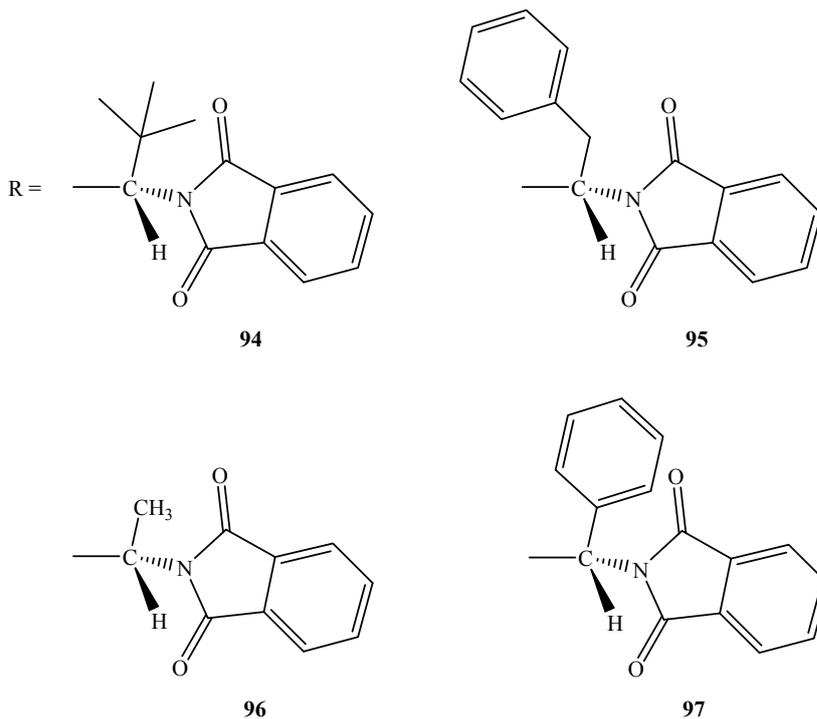


Abbildung 39: Dirhodiumkomplexe mit Phthalimidrest (94-97).

Tabelle 28: Aus den Experimenten errechnete Kennzahlen für die Verbindungen 94 - 97.

Ligand	$KN(\max)$	94	95	96	97
P (Kat. I)	$K^H(7)$	K. ^a	6.6 (7)	11.9 (7)	K. ^a
	$K^C(12)$		3.0 (12)	2.0 (12)	
Se (Kat. II)	$K^H(8)$	22.1 (8)	8.4 (8)	5.0 (8)	K. ^a
	$K^C(8)$	13.6 (7)	17.8 (6)	11.8 (8)	
S (Kat. III)	$K^H(8)$	20.2 (8)	9.8 (8)	5.3 (8)	0.0 (8)
	$K^C(8)$	20.9 (8)	13.6 (8)	9.1 (8)	1.1 (8)
C=O (Kat. III-IV)	$K^H(6)$	2.7 (6)	1.5 (6)	5.8 (6)	0.0 (6)
	$K^C(6)$	1.7 (6)	0.7 (6)	11.4 (5)	0.3 (6)
O (Kat. IV)	$K^H(8)$	1.5 (8)	0.0 (8)	0.1 (8)	0.0 (8)
	$K^C(8)$	3.8 (8)	0.1 (8)	0.8 (8)	0.0 (8)

a: Koaleszenz, keine Auswertung möglich.

Beim Phosphanliganden (Kategorie I) tritt bei **94** und **97** wieder Koaleszenz auf. Dieses Verhalten beruht auf sterischen Wechselwirkungen beim Eintritt des Liganden in die Kavität der Dirhodiumkomplexe. Der Phosphanligand besitzt zwei relativ große Phenylreste, wodurch es bei **94** mit der *tert*-Butylgruppe und bei **97** mit dem Phenylrest in α -Position zu ungünstigen sterischen Abstoßungen kommt. Bei **96** ist die *tert*-Butylgruppe gegen eine Methylgruppe substituiert worden, bei **95** ist die Phenylgruppe durch einen Benzylrest ersetzt worden. Bei diesen beiden Verbindungen kommt es nun nicht mehr zum Auftreten von Koaleszenzerscheinungen. Der Dirhodiumkomplex **94** zeigt bei den übrigen vier Testliganden wesentlich bessere diastereomere Dispersionen als **Rh***. Dies liegt an dem größeren π -Elektronensystem dieses Komplexes. Bei den schwachen Donatoren tritt ein zusätzlicher Effekt auf. Der Phthalimidrest legt sich über die Kavität, wodurch maximale Anisotropieeffekte auf die Liganden einwirken können. Das Ergebnis aus diesen strukturellen Eigenschaften von **94** ist eine bis zu 20-fach größere Dispersion. Bei **95** und **96** können immer noch größere Dispersionen als bei **Rh*** beobachtet werden. Auch hier ist die Phthalimidgruppe dafür verantwortlich. Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass die Dispersionen bei den schwachen Donatoren gegen Null gehen.

Die Aufenthaltsdauer im anisotropen Feld ist wesentlich geringer, es tritt hierbei ein seltenerer Ligandenaustausch auf. Bei **97** treten keine signifikanten diastereomeren Dispersionen mehr auf. Dies kann an dem Phenylrest liegen. Dieser kommt der Phthalimidgruppe nahe, steht aber zu ihr senkrecht, wodurch sich die Anisotropiefelder negativ kompensieren. Dieser Komplex eignet sich nicht als NMR-Auxiliar für die Enantiomerendifferenzierung.

Diese Versuchsreihe zeigt aber ganz eindeutig wie vorteilhaft die *tert*-Butylgruppe in α -Position ist. Sie sorgt für die Ausrichtung der Phthalimidgruppe (durch sterische Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen und der *tert*-Butylgruppe). Aufgrund dieser Beobachtungen ist offensichtlich das *tert*-Leucin das günstigste Grundgerüst für den Aufbau neuer Dirhodiumkomplexe darstellt.

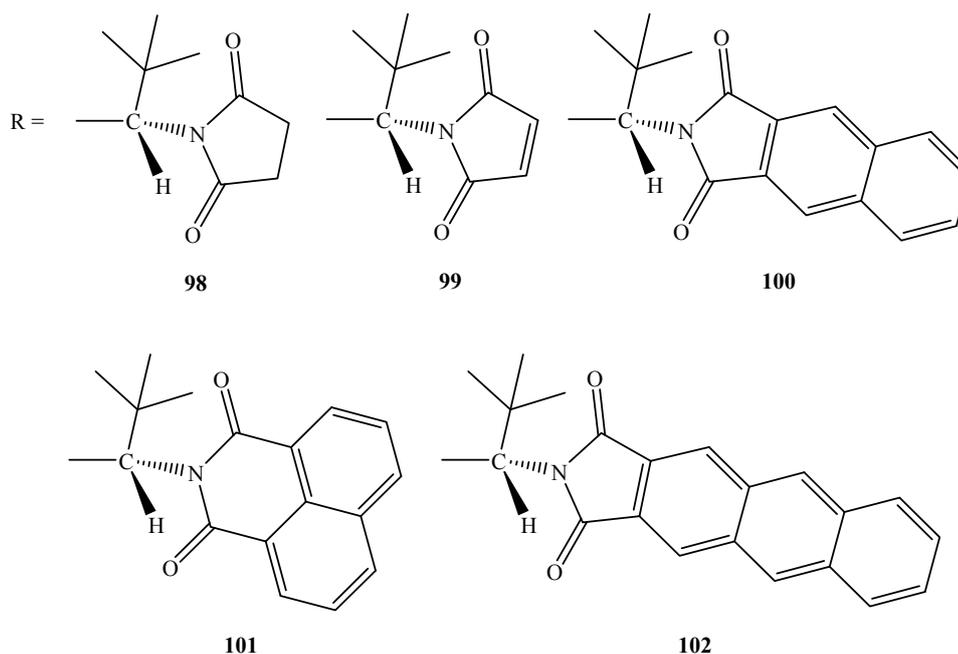


Abbildung 40: Dirhodiumkomplexe mit variierendem π -Elektronensystem (98-102).

Schließlich sollte das aromatische System am *tert*-Leucin so variiert werden, dass eine Enantiomerendifferenzierung bei allen Kategorien optimiert wird (siehe Abb. 40).

Tabelle 29: Aus den Experimenten errechnete Kennzahlen für die Verbindungen 98 - 102.

Ligand	$KN(\max)$	98	99	100	101	102
P (Kat. I)	$K^H(7)$	K. ^a	0.4 (7)	51.8 (7)	70.4 (7)	K. ^a
	$K^C(12)$		0.3 (12)	10.7 (12)	22.0 (10)	
Se (Kat. II)	$K^H(8)$	9.5 (8)	8.6 (8)	19.1 (8)	K. ^a	K. ^a
	$K^C(8)$	21.3 (8)	9.0 (8)	8.5 (8)		
S (Kat. III)	$K^H(8)$	7.5 (8)	7.5 (8)	30.3 (6)	K. ^a	21.5 (8)
	$K^C(8)$	13.9 (8)	6.1 (8)	14.5 (8)		13.4 (8)
C=O (Kat. III-IV)	$K^H(6)$	0.0 (6)	0.0 (6)	2.8 (6)	0.7 (6)	0.0 (6)
	$K^C(6)$	0.3 (6)	0.0 (6)	2.2 (6)	0.3 (6)	0.7 (6)
O (Kat. IV)	$K^H(8)$	0.0 (8)	0.0 (8)	3.8 (8)	2.3 (8)	0.0 (8)
	$K^C(8)$	0.0 (8)	0.4 (8)	2.3 (8)	1.4 (8)	0.4 (8)

a: Koaleszenz, keine Auswertung möglich.

Der Dirhodiumkomplex **98** zeigt bei dem Phosphanligand wieder Koaleszenzverhalten. Dies kann an den vier Protonen liegen, von denen zwei nach unten zeigen und somit den Eintritt in die Kavität behindern. Bei diesem Komplex existiert kein ungesättigtes System (abgesehen von C=O); der Anisotropieeffekt beruht hierbei ausschließlich auf den beiden Carbonylgruppen. Bei den Liganden der Kategorien II und III reicht dieser Effekt aber aus, um signifikante Dispersionen zu erzeugen, welche größer sind als bei unserem **Rh***. Dies ist nicht verwunderlich, da bei diesen Kategorien das Adduktbildungs-gleichgewicht auf der Seite des Addukts liegt und somit diese Liganden eine Verweilzeit besitzen, welche anscheinend ausreichend ist. Bei den schwachen Donatoren hingegen versagt dieser Komplex wieder. Hier reicht der Anisotropieeffekt nicht mehr für eine Dispersion während des Experiments aus.

Bei Verbindung **99** wurde eine zusätzliche Doppelbindung und damit eine Vergrößerung des Anisotropieeffekts eingebaut. Diese Imid-Gruppe besitzt nur noch zwei Protonen. Diese liegen in der Ringebene und behindern die Liganden beim Eintritt in die Kavität nicht mehr. Dieser Komplex zeigt kein Koaleszenzverhalten bei dem Phosphanliganden, aber auch keine signifikanten Dispersionen. Dieser Komplex eignet

sich als NMR-Auxiliar für die starken Donatoren, bei den schwachen Donatoren versagt er aber auch.

Bei dem Dirhodiumkomplex **100** wurde ein zweikernig-lineares aromatisches System eingebaut. Dieser Komplex besitzt ebenfalls wenig Hinderung beim Ligandeneintritt, aber ein ausgedehntes π -System. Bei der Kategorie I können mit diesem Komplex diastereomere Dispersionen erreicht werden, welche im $^1\text{H-NMR}$ um einen Faktor von sechs größer sind als bei unserem **Rh*** (51.8 Hz zu 8.1 Hz). Bei dem Schwefelliganden können hiermit sogar Dispersionen erreicht werden, welche mehr als 20 mal so groß sind (30.3 Hz zu 1.3 Hz). **100** zeigt bei den schwachen Donatoren ebenfalls sehr gute Dispersionen, auch hier ist dieser Komplex dem **Rh*** deutlich überlegen.

Die Verbindung **101** enthält ein zweikernig-laterales π -System. Dieser Komplex zeigt ebenfalls beachtliche Aufspaltungen bei dem Phosphorliganden (70.4 Hz); er versagt aber bei den Selenliganden und Schwefelliganden, hier tritt wieder Koaleszenz auf. Dies beruht wiederum an einer Hinderung beim Eintritt der Testliganden. Bei den Sauerstofftestliganden treten hiermit immer noch Dispersionen auf, welche größer als bei **Rh*** sind, aber kleiner als bei **100**. Ein lineares π -System ist also günstiger als ein laterales.

Schließlich sollte das lineare π -System von **100** noch um einen weiteren Benzolring vergrößert werden. Dies ist in der Verbindung **102** verwirklicht. Bei **102** kommt es nun aber wieder verstärkt zu Koaleszenzverhalten bei den Kategorien I und II. Anscheinend ist bei **100** ein Optimum des aromatischen Systems erreicht. **102** zeigt zwar beachtliche Dispersionen bei dem Schwefelliganden (21.5 Hz); diese sind aber bereits kleiner als bei **100**. Bei den Sauerstoffliganden versagt aber auch dieser Komplex im $^1\text{H-NMR}$. Es kommt hierbei zu keinen Aufspaltungen mehr, was dadurch erklärt werden kann, dass die Liganden nicht mehr weit genug in die Kavität eindringen können. Somit ist festzustellen, dass bei **102** das aromatische System bereits zu groß ist.

Der Dirhodiumkomplex **100** kann als ein ausgezeichnetes NMR-Auxiliar zur Enantiomerendifferenzierung angesehen werden. Es kommt bei allen Kategorien zu sehr großen diastereomeren Dispersionen, wobei er **Rh*** um Längen übertrifft. Desweiteren ist dieser Komplex sehr gut löslich in deuteriertem Chloroform, wodurch eine Verwendung als NMR-Auxiliar nichts im Wege steht. Dennoch bedeutet dies keineswegs, dass **Rh*** damit obsolet sei, dieser Komplex ist immerhin noch Zweitbester.

Tabelle 30: $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] nach Zugabe eines Moläquivalents der Dirhodiumkomplexe.

Kern	Rh*	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
³¹ P	47	K ^a	95	K ^a	K ^a	K ^a	174	125	K ^a	K ^a	190	295	228	180
⁷⁷ Se	105	40	n.d. ^b	180	K ^a	260	195	142	K ^a	n.d. ^b	128	365	K ^a	K ^a

a: Koaleszenz, keine Auswertung möglich.

b: Starke Linienverbreiterung, keine Aussage möglich.

Abschließend sollen noch die diastereomeren Dispersionen der beiden anderen NMR-aktiven Kerne (³¹P und ⁷⁷Se) betrachtet werden.

Auch im ³¹P-NMR-Spektrum tritt die größte diastereomere Dispersion bei **100** (295 Hz) auf. Im Gegensatz dazu beträgt dieser Wert bei unserem **Rh*** gerade einmal 47 Hz. Auch hier kann von einer ausgezeichneten Leistungssteigerung gesprochen werden. Bei einer weiteren Vergrößerung des aromatischen Systems ist wiederum zu beobachten, dass dies einen negativen Effekt auf die Dispersion hat. Noch deutlicher wird dieser Effekt bei dem ⁷⁷Se-NMR. Hierbei erreicht **Rh*** einen Wert von 105 Hz, **100** zeigt eine Dispersion von 365 Hz. Wird das aromatische System noch einmal vergrößert, so treten die ersten Koaleszenzphänomene auf. Auch dies beruht wieder auf sterischen Wechselwirkungen, welche die Adduktbildungsbarriere verstärken.

Auch diese beiden Werte (³¹P und ⁷⁷Se) zeigen eine deutliche Überlegenheit von **100** gegenüber dem bisher verwendeten **Rh***.

Abschließend sind noch Beispielspektren mit Signaldispersionen von **Rh*** und im Vergleich dazu von **100** gezeigt. In Abb. 41 sind Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren von dem Phosphan-Testliganden (Kategorie I) gezeigt. Hierbei tritt zusätzlich eine Kopplung zwischen den Protonen und dem Phosphoratom auf. In Abb. 42 ist das C-2-Kohlenstoffatom des Ether-Testligandens (Kategorie IV) im Vergleich mit beiden Dirhodiumkomplexen und schließlich ist in Abb. 43 ein Ausschnitt der ³¹P-NMR-Spektren ebenfalls von dem Phosphan-Testliganden.

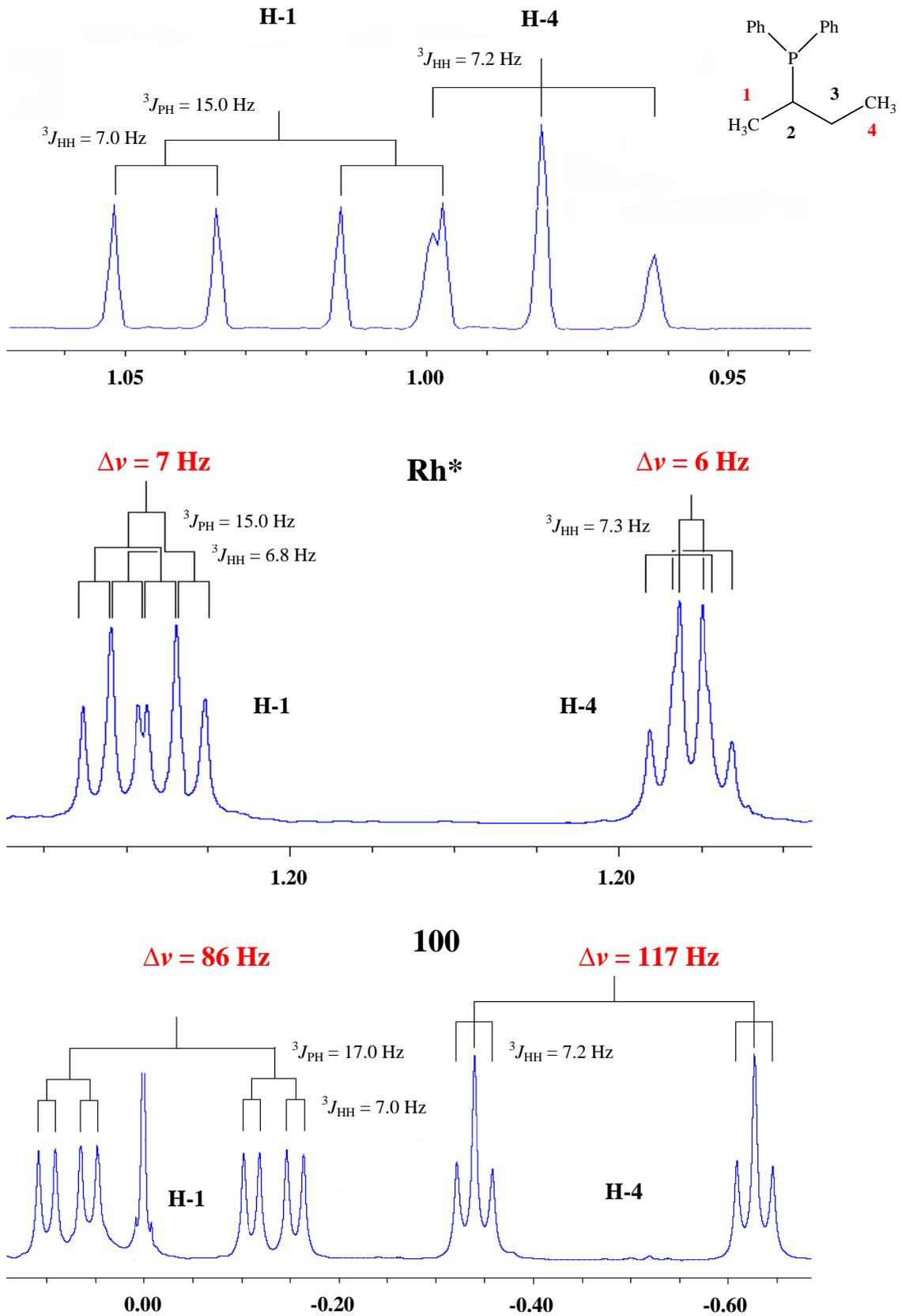


Abbildung 41: Erreichte Dispersionen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum; oben: freier Ligand (Kat. I),
 mitte: Ligand mit Rh^* (1:1), unten: Ligand mit 100 (1:1).

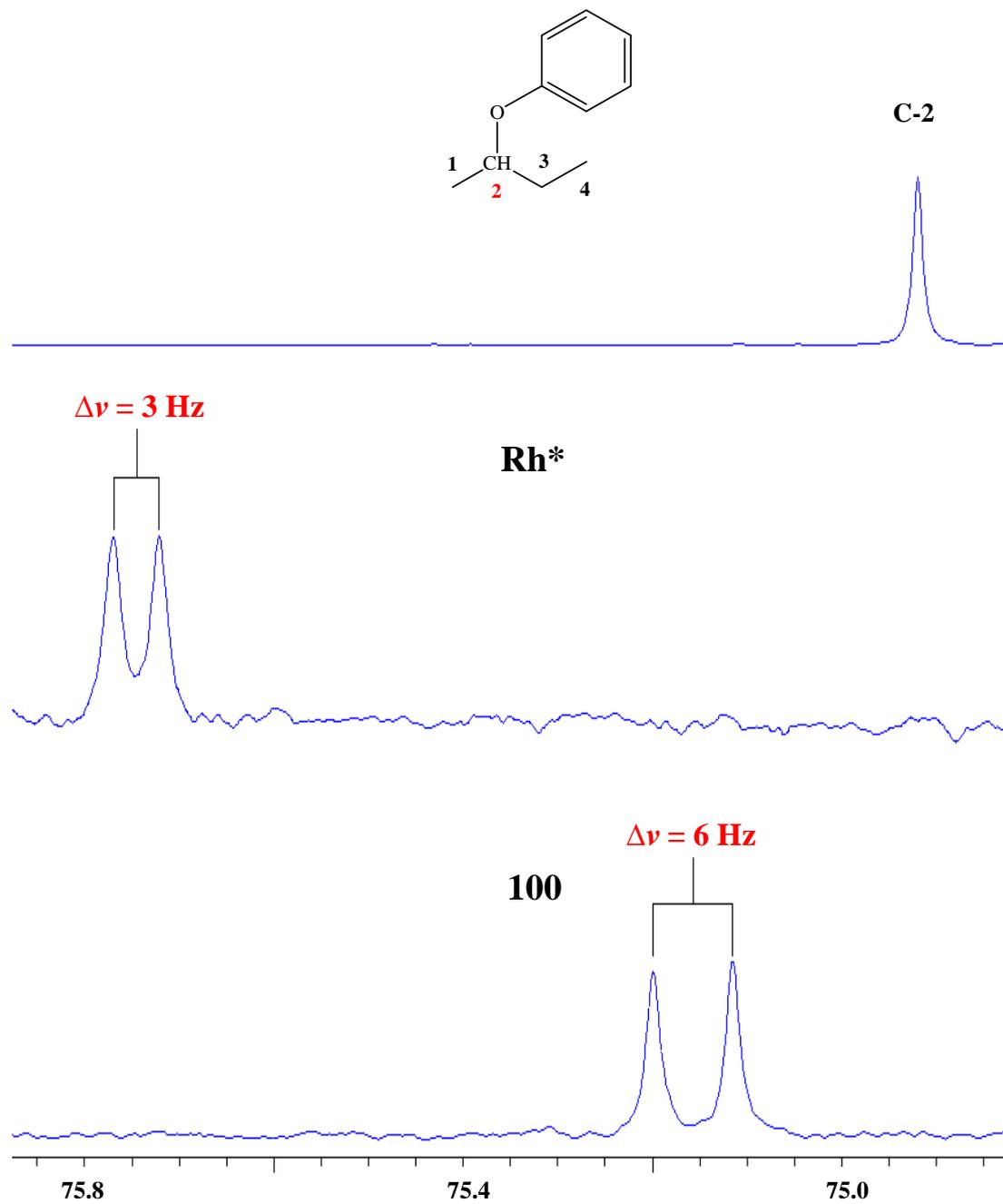


Abbildung 42: Erreichte Dispersionen im ^{13}C -NMR-Spektrum; oben: freier Ligand (Kat. IV),
mitte: Ligand mit Rh* (1:1), unten: Ligand mit 100 (1:1).

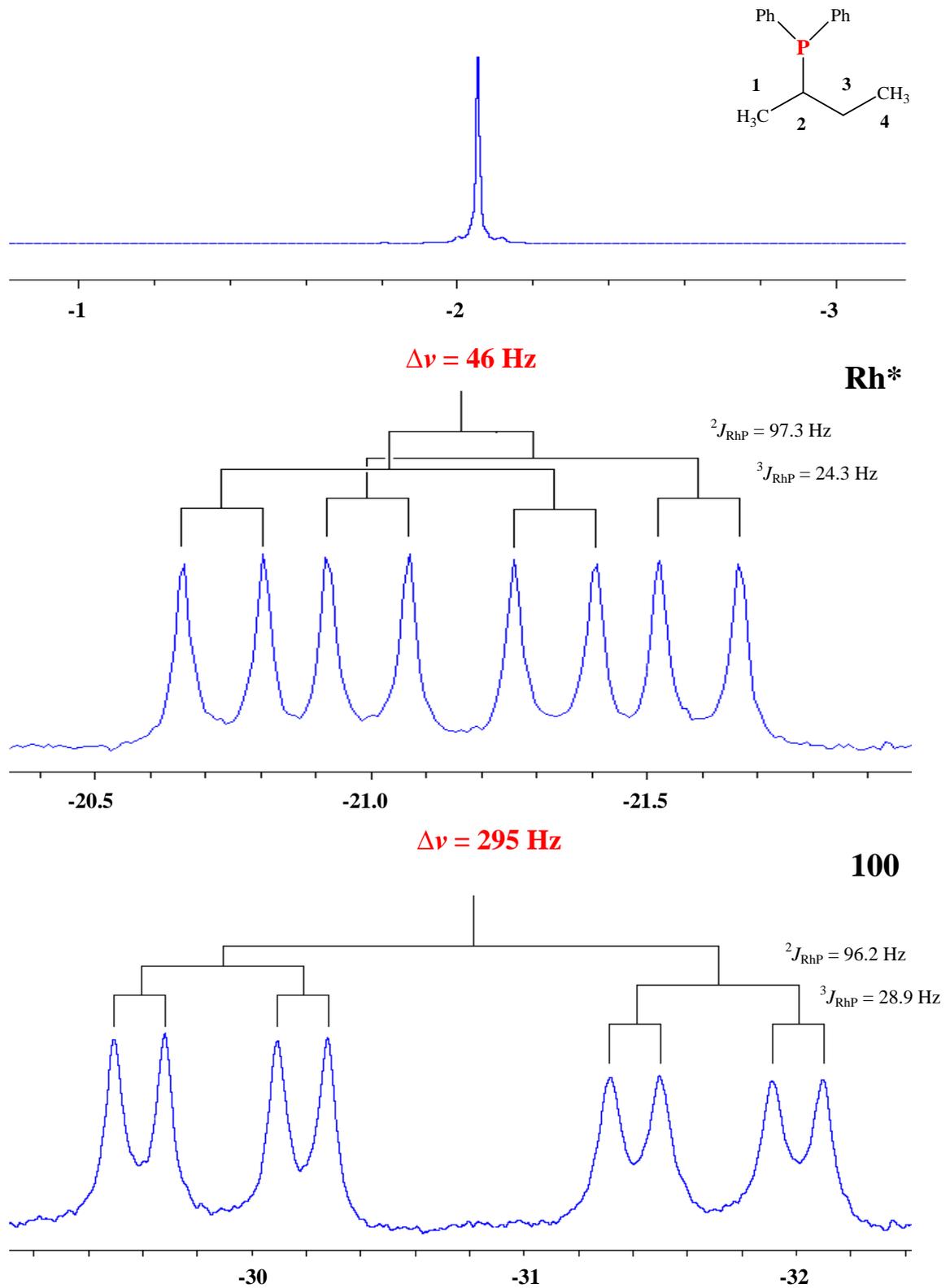


Abbildung 43: Erreichte Dispersionen im ^{31}P -NMR-Spektrum; oben: freier Ligand (Kat. I),
 mitte: Ligand mit Rh* (1:1), unten: Ligand mit 100 (1:1).

3. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt mehrere Teilprojekte. Zum einen geht es um Untersuchungen der Dirhodium-Methode hinsichtlich der Komplexierungsmechanismen bei Liganden der 6. Hauptgruppe (Sauerstoff und Schwefel), zum anderen um die Weiterentwicklung des chiralen NMR-Auxiliars.

Im Rahmen zur Untersuchung der Dirhodium-Methode wurden zuerst Unterschiede in den Bindungseigenschaften bei der Komplexbildung von **Rh*** mit Ethern, Thioethern, Sulfoxiden und Sulfonen untersucht. Ein Vergleich zeigte, dass hier grundsätzlich unterschiedliche Adduktbildungsphänomäne vorliegen. Während die Sauerstoffatome der Ether *via* elektrostatischer Anziehung mit **Rh*** komplexieren, tritt bei den Thioethern eine zusätzliche adduktstabilisierende HOMO-LUMO-Wechselwirkung auf. Bei den untersuchten Sulfonen konnte keine nennenswerte Komplexierung nachgewiesen werden; hier versagt deshalb die Dirhodium-Methode. Bei den Sulfoxidanaloga dieser Verbindungsreihen konnte gezeigt werden, dass die Adduktbildung über beide vorhandenen Komplexierungsstellen im Molekül stattfindet; hierbei existiert ein Adduktbildungsgleichgewicht mit schnellem Ligandenaustausch. Die Bevorzugung liegt aber auf der Seite des Sauerstoffatoms aufgrund der guten Zugänglichkeit und dem starken dipolaren Charakter dieser Bindung. Desweiteren konnte hierbei die Absolutkonfiguration der verwendeten Sulfoxide eindeutig geklärt werden.

Anschließend wurde die Selektivität des **Rh*** bei der Adduktbildung mit multifunktionalen Sauerstoffverbindungen untersucht. Hierfür wurden mehrere Konkurrenzsysteme untersucht: Ether und Ester, Ether und Amide, Ether und Alkohole, Carbonate und Ester und schließlich Epoxide und Ether. Besonders erwähnenswert ist, dass erstmals die Enantiomerendifferenzierungen von primären Alkoholen mit der Dirhodium-Methode erfolgreich durchgeführt werden konnten. Desweiteren konnte eine gute Selektivität bei der Adduktbildung von **Rh*** nachgewiesen werden. Diese Selektivität lässt sich durch elektrostatische sowie durch sterische Variation nahe der Komplexierungsstelle verändern. Als Ergebnis konnte eine Reihung für die Donatorfähigkeit von Sauerstoffverbindungen formuliert werden.

Epoxide \geq prim. Alkohole \gg Ether \geq Ester $>$ Amide $>$ Carbonate $>$ *tert*-Alkohole.

Im letzten Teil dieses Projekts wurde mit Hilfe von Nanosonden Aussagen über die räumliche Ausdehnung des Anisotropiefelds, sowie über die Größe der Kavitäten des **Rh*** getroffen. Als Nanosonden dienten hierbei verschiedene Adamantan-Derivate. Es konnte eine Bevorzugung in der Adduktbildung desjenigen Schwefelatoms beobachtet werden mit einem Verhältnis von ungefähr 2:1, welches abgewandt zum Substituenten X liegt. Hier findet eine Bevorzugung dieses Schwefelatoms statt. Bei den phenylsubstituierten Dioxolan-Derivaten konnte keine Komplexbildung mit **Rh*** beobachtet werden. Die Reichweite der Anisotropieeffekte aus den Phenylringen der Mosher-Säurereste liegt bei ca. 7 Å. Über größere Entfernungen nehmen diese Wechselwirkungen stark ab.

Im zweiten Teil wurde die Weiterentwicklung (Leistungssteigerung) des chiralen enantiomerenreinen NMR-Auxiliars (**Rh***) durchgeführt. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf der Vergrößerung der diastereomeren Dispersion ($\Delta\nu$) bei allen vier Kategorien und damit einhergehend die Durchführbarkeit der Enantiomerendifferenzierung. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden hierbei fünf Testliganden verwendet. Diese gehörten den unterschiedlichen Kategorien an. Als erstes wurde die Mosher-Säure in **Rh*** durch verschiedenste Carbonsäuren ersetzt. Dabei kristallisierte sich die Aminosäure *tert*-Leucin als günstigster Grundbaustein heraus. Aufgrund dieser Erfahrungen wurde das *tert*-Leucin mit verschiedenen großen aromatischen Systemen substituiert, was letztendlich zum Erfolg führte. Als optimales chirales NMR-Auxiliar zur Enantiomerendifferenzierung kann der Dirhodiumtetrakis-[(*S*)-*N*-naphthalen-2,3-dicarboxyl-*tert*-leucinat] (**100**) angesehen werden. Dieser Komplex zeichnet sich durch bis zu 40-fach größere Dispersionen im Vergleich zu **Rh*** aus.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht (siehe Kapitel 5, Ende).

4. Experimentelles

4.1 Durchführung des Standard-Dirhodium-Experiments

Im Standard-Dirhodium-Experiment werden 25 mg des chiralen enantiomerenreinen Dirhodiumkomplexes verwendet, welcher in 0.6 ml deuteriertem Chloroform vollständig gelöst wird. Durch leichtes Erwärmen des Lösungsmittels wird das Lösen des Komplexes wesentlich beschleunigt und vollständig. Die Komplexlösung ist nach erfolgtem Lösevorgang wieder auf Raumtemperatur abzukühlen. Anschließend wird ein äquimolarer Anteil des zu untersuchenden Substrats (Ligand) ebenfalls in deuteriertem Chloroform (0.1 ml) gelöst. Beide Lösungen werden schnell vereint und können anschließend kernresonanzspektroskopisch untersucht werden. Grundsätzlich kann eine bessere Löslichkeit der Komplexe in deuteriertem Benzol beobachtet werden. Eine Behandlung der Messlösung mit einem Ultraschallbad erwies sich hingegen als störend, da bei einigen Liganden ein Ausflocken der Lösung zu beobachten ist und der Niederschlag nicht wieder zurück in Lösung gebracht werden kann. Alternativ sollte die Menge des NMR-Auxiliar reduziert werden. Reduzierungen bis auf 10 mg konnten erfolgreich im Labor durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Löslichkeit zu verbessern, ist das Zusetzen von Spuren von tertiären-Alkoholen.

4.2 Apparatives

Alle Kernresonanzexperimente wurden bei Raumtemperatur an einem Bruker DPX-400 (9.4 Tesla) durchgeführt. Sämtliche Signalzuordnungen wurden mit Hilfe von ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, ^{77}Se -, ^1H , ^1H -COSY-, HMBC- sowie HMQC-Spektren durchgeführt. NOE-Messungen wurden zur Aufklärung der Stereochemie zu Hilfe genommen. Bei allen Experimenten wurden Standard-Parameter-Sätze der Firma Bruker verwendet.

Die massenspektrometrische Analysen erfolgten mit einem Micromass LCT mit Lock-Spray-Einheit. Die Injektion wurde in einem Loop-Modus in einer HPLC-Anlage der Firma Waters, Alliance 2695, durchgeführt.

Die Messung der spezifischen Drehwerte wurde an einem Perkin Elmer Polarimeter 341 bei Raumtemperatur und einer Wellenlänge von 589 nm durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer und Röntgenpulverdiffraktogramme mit einem Stoe Pulverdiffraktometersystem Stadi P mit PDS durchgeführt.

Die IR-Messungen wurden bei Raumtemperatur mit reiner Substanz mit einem FT-IR Spektrometer Vector 22 der Firma Bruker durchgeführt, in dem eine ATP-Einheit installiert ist.

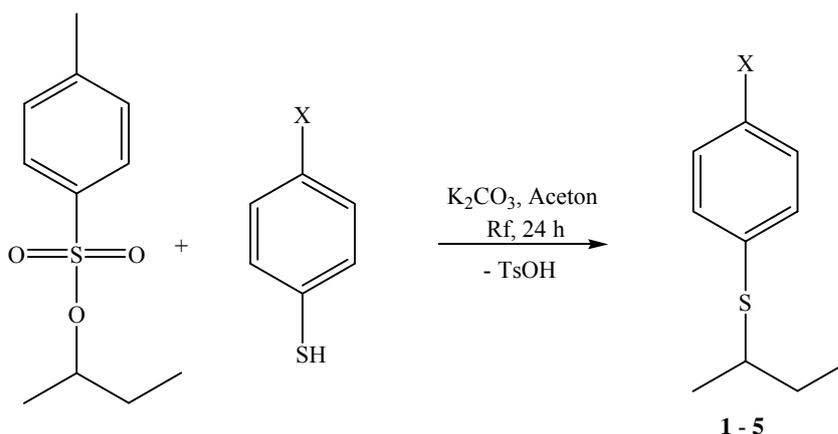
Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel der Firma Fluka als stationäre Phase durchgeführt. Die durchschnittlichen Partikelgröße betrug 0.063 - 0.200 mm. Die verwendeten Lösungsmittel finden sich in den nachfolgenden Durchführungsvorschriften.

4.3 Durchführung der Synthesen

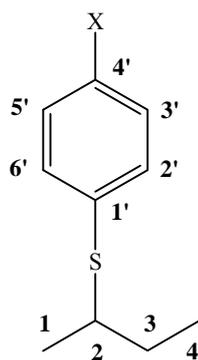
4.3.1 Synthesen der Ether, Thioether, Sulfone und Sulfoxide

Die Verbindungen **1**²⁵, **2**²⁶, **5**²⁷, **6**²⁸ und der 1-(4-Methoxyphenyl)-(2-butyl)-ether²⁹ sind Literaturbekannt und wurden bereits früher beschrieben. Alle anderen Verbindungen sind neu.

4.3.1.1 Synthese der Thioether **1** - **5**³⁰



Es wurden 1.06 g (7.0 mmol) K_2CO_3 in 6 ml Aceton und je 7.0 mmol des jeweiligen Thiophenols vorgelegt und mit 1.76 g (7.7 mmol) 2-Tosylbutan versetzt. Anschließend wurde 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Aceton wurde unter vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand in 10 ml Wasser gelöst und zweimal mit 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 10 ml 10 %iger Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Toluol unter vermindertem Druck abgezogen. Als Rohprodukt wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche über Kieselgel chromatographiert wurde (Laufmittel Petrol-ether/Aceton, 10:1). Die Thiophenole wurden als farblose leicht viskose Flüssigkeiten erhalten.



2-Butyl-phenylthioether (1): Ausbeute: 58 %.

^1H (δ in ppm): 1.00 (t, 3H, H-4); 1.27 (d, 3H, H-1); 1.53 und 1.66 (ddq, 2H, H-3a/b); 3.15 (tq, 1H, H-2); 7.20 (m, 1H, H-4'); 7.27 (m, 2H, H-3'/5'); 7.39 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 11.4 (CH₃, C-4); 20.5 (CH₃, C-1); 29.3 (CH₂, C-3); 44.8 (CH, C-2); 126.5 (C, C-4'); 128.7 (CH, C-2'/6'); 131.8 (CH, C-3'/5'); 135.5 (C, C-1').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3056, 2963, 2924, 1584, 1479, 1438, 1025, 740, 691.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 166 (38, M⁺), 110 (100, M⁺-C₄H₈), 77 (10, C₆H₅⁺), 65 (13).

1-(4-Fluorphenyl)-(2-butyl)-thioether (2): Ausbeute: 65 %.

^1H (δ in ppm): 1.00 (t, 3H, H-4); 1.23 (d, 3H, H-1); 1.50 und 1.60 (ddq, 2H, H-3a/b); 3.04 (tq, 1H, H-2); 6.99 (m, 2H, H-3'/5', $^3J_{\text{FH}} = 8.7$ Hz), 7.40 (m, 2H, H-2'/6', $^4J_{\text{FH}} = 8.7$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 11.4 (CH₃, C-4); 20.5 (CH₃, C-1); 29.4 (CH₂, C-3); 45.9 (CH, C-2, $^6J_{\text{FC}} = 1.0$ Hz); 115.8 (CH, C-3'/5', $^2J_{\text{FC}} = 21.7$ Hz); 130.1 (C, C-1', $^4J_{\text{FC}} = 3,4$ Hz), 135.0 (CH, C-2'/6', $^3J_{\text{FC}} = 8.1$ Hz); 162.2 (C, C-4', $^1J_{\text{FC}} = 247.1$ Hz).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3050, 2964, 1589, 1488, 1219, 828.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 184 (30, M⁺), 128 (100, M⁺-C₄H₈), 57 (20).

4-(1-Bromphenyl)-(2-butyl)-thioether (3): Ausbeute: 54 %.

^1H (δ in ppm): 1.00 (t, 3H, H-4); 1.26 (d, 3H, H-1); 1.52 und 1.64 (ddq, 2H, H-3a/b); 3.13 (tq, 1H, H-2); 7.24 (m, 2H, H-2'/6'); 7.40 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 11.4 (CH_3 , C-4); 20.4 (CH_3 , C-1); 29.4 (CH_2 , C-3); 45.0 (CH , C-2); 120.6 (C, C-4'); 131.8 (CH , C-3'/5'); 133.3 (CH , C-2'/6'); 134.8 (C, C-1').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3050, 2964, 2924, 1472, 1384, 1091, 1069, 1008, 810.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 244/266 (42/41, M^+), 188/190 (98/100, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$), 109 (68 $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+$), 57 (59).

1-(4-Nitrophenyl)-(2-butyl)-thioether (4): Ausbeute: 62 %.

^1H (δ in ppm): 1.05 (t, 3H, H-4); 1.38 (d, 3H, H-1); 1.65 und 1.75 (ddq, 2H, H-3a/b); 3.40 (tq, 1H, H-2); 7.36 (m, 2H, H-2'/6'); 8.12 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 11.4 (CH_3 , C-4); 20.2 (CH_3 , C-1); 29.3 (CH_2 , C-3); 43.2 (CH , C-2); 123.9 (CH , C-3'/5'); 127.7 (CH , C-2'/6'); 145.1 (C, C-1'); 147.3 (C, C-4').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3048, 2966, 2927, 1576, 1507, 1477, 1332, 1080, 837, 741.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 211 (98, M^+), 155 (100, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$), 109 (57, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^+$), 69 (54).

1-(4-Methoxyphenyl)-(2-butyl)-thioether (5): Ausbeute: 58 %.

^1H (δ in ppm): 0.99 (t, 3H, H-4); 1.21 (d, 3H, H-1); 1.47 und 1.60 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.96 (tq, 1H, H-2); 3.79 (s, 3H, OCH_3); 6.83 (m, 2H, H-3'/5'), 7.38 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 11.4 (CH_3 , C-4); 20.5 (CH_3 , C-1); 29.3 (CH_2 , C-3); 46.2 (CH , C-2); 55.2 (CH_3 , OCH_3); 114.2 (CH , C-3'/5'); 125.2 (C, C-1'); 135.5 (CH , C-2'/6'); 159.3 (C, C-4').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3060, 2960, 1570, 1325, 1283, 826.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 196 (88, M^+), 140 (100, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$), 109 (52), 69 (32).

1-(4-Methoxyphenyl)-(2-butyl)-ether: Ausbeute: 61 %.

^1H (δ in ppm): 0.97 (t, 3H, H-4); 1.26 (d, 3H, H-1); 1.65 (m, 2H, H-3a/b); 3.76 (s, 1H, OCH₃); 4.16 (ddq, 1H, H-2); 6.80 (m, 2H, H-3'/5'); 6.85 (m, 2H, H-2'/6').

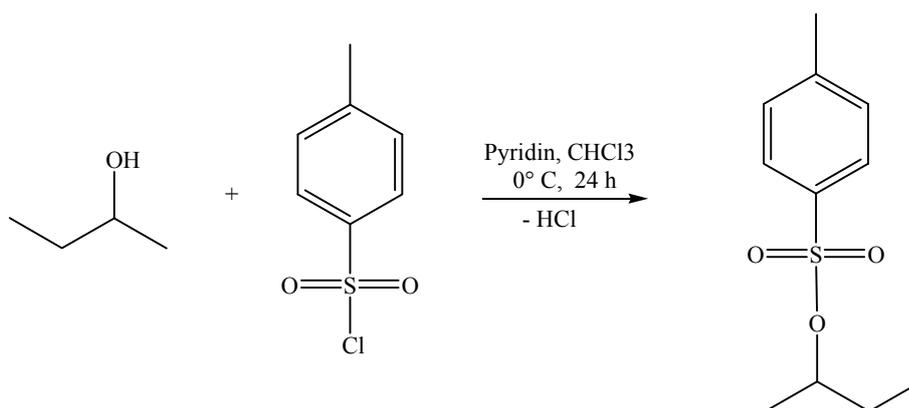
^{13}C (δ in ppm): 9.8 (CH₃, C-4); 19.3 (CH₃, C-1); 29.2 (CH₂, C-3); 55.7 (CH, C-2); 76.2 (CH₃, OCH₃); 114.6 (CH, C-3'/5'); 117.4 (CH, C-2'/6'); 152.2 (C, C-1'); 153.8 (C, C-4').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3048, 2978, 2927, 1576, 1487, 1377, 1221, 1080, 837.

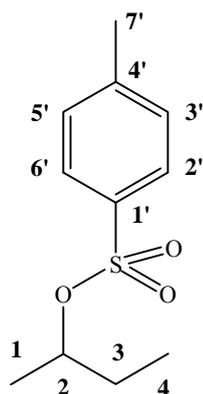
HRMS (ESI): m/z : berechnet für C₁₁H₁₅O₂: 179.1072 [M-H]⁻, gefunden: 179.1043

[M-H]⁻.

- Tosylierung von 2-Butanol³¹



Es wurden 23.76 g (124.6 mmol) Tosylchlorid in 50 ml Chloroform vorgelegt und je 12 ml (131.1 mmol) 2-Butanol hinzugefügt. Nach dem Herunterkühlen der Lösung auf 0 °C wurden langsam 17.6 ml (219.0 mmol) Pyridin zugetropft. Bei Raumtemperatur wurde die Lösung für 24 Stunden gerührt und anschließend mit einer Mischung aus 87.4 g Eis und 30.5 ml konzentrierter Salzsäure aufgearbeitet. Nachdem das Eis geschmolzen war, wurde die organische Phase abgetrennt, dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Petrolether/Aceton, 7:1). Es wurden 21.36 g (93.6 mmol, 75 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

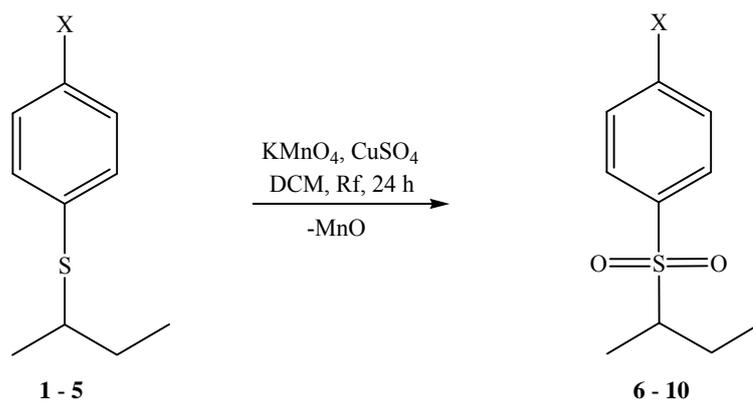


^1H (δ in ppm): 0.82 (t, 3H, H-4); 1.25 (d, 3H, H-1); 1.59 (m, 2H, H-3); 2.45 (s, 3H, H-7'); 4.56 (m, 1H, H-2); 7.34 (m, 2H, H-3'/5'); 7.81 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 10.2 (CH_3 , C-4); 11.1 (CH_3 , C-1); 20.9 (CH_3 , C-7'); 21.9 (CH_2 , C-3); 58.7 (CH , C-2); 126.4 (CH , C-2'/6'); 130.3 (CH , C-3'/5'); 134.3 (C, C-1'); 142.7 (C, C-4').

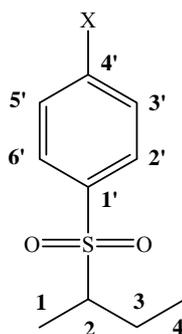
HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}$: 227.0742 $[\text{M}-\text{H}]^-$, gefunden: 227.0737 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

4.3.1.2 Synthese der Sulfone³² 6 - 10



0.25 g (1.5 mmol) des jeweiligen 2-Butyl-phenylthioethers wurden in 30 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu wurden 0.59 g (3.7 mmol) Kaliumpermanganat und 0.30 g (1.9 mmol) Kupfersulfat gegeben und für 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach

dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die violette Lösung über Celite 535 ($\text{pH} \geq 8.5$) filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan gespült. Das fast farblose Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Die Produkte wurden als farblose Flüssigkeiten und als weiße Feststoffe erhalten.



2-Butyl-phenylsulfon (6): Ausbeute: 74 %.

^1H (δ in ppm): 0.96 (t, 3H, H-4); 1.27 (d, 3H, H-1); 1.44 und 2.01 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.96 (tq, 1H, H-2); 7.56 (m, 2H, H-3'/5'); 7.65 (m, 1H, H-4'); 7.88 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 11.0 (CH_3 , C-4); 12.5 (CH_3 , C-1); 22.4 (CH_2 , C-3); 61.4 (CH, C-2); 128.9 (CH, C-2'/6'); 129.0 (CH, C-3'/5'); 133.4 (C, C-4'); 137.4 (C, C-1').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3023, 2934, 2912, 1584, 1336, 1287, 1151, 1020, 688.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 198 (83, M^+), 142 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 57 (42).

1-(4-Fluorphenyl)-(2-butyl)-sulfon (7): Ausbeute: 76 %.

^1H (δ in ppm): 0.99 (t, 3H, H-4); 1.27 (d, 3H, H-1); 1.44 und 2.02 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.94 (tq, 1H, H-2); 7.23 (m, 2H, H-3'/5', $^3J_{\text{FH}} = 8.5$ Hz), 7.89 (m, 2H, H-2'/6', $^4J_{\text{FH}} = 8.8$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 11.1 (CH_3 , C-4); 12.6 (CH_3 , C-1); 22.6 (CH_2 , C-3); 61.8 (C, C-2, $^6J_{\text{FC}} = 1.3$ Hz); 116.4 (CH, C-3'/5', $^2J_{\text{FC}} = 22.4$ Hz); 131.8 (CH, C-2'/6', $^3J_{\text{FC}} = 8.0$ Hz); 133.5 (C, C-1', $^4J_{\text{FC}} = 3.7$ Hz), 165.8 (C, C-4', $^1J_{\text{FC}} = 247.1$ Hz).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3025, 2935, 1578, 1321, 1235, 1212, 1117, 1068, 827, 802.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 216 (64, M^+), 160 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 149 (54), 57 (38).

4-(1-Bromphenyl)-(2-butyl)-sulfon (8): Ausbeute: 73 %.

^1H (δ in ppm): 0.99 (t, 3H, H-4); 1.27 (d, 3H, H-1); 1.43 und 2.00 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.94 (tq, 1H, H-2); 7.70 (m, 2H, H-2'/6'); 7.74 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): = 11.1 (CH_3 , C-4); 12.6 (CH_3 , C-1); 22.5 (CH_2 , C-3); 61.7 (CH, C-2); 128.9 (C, C-4'); 130.6 (CH, C-3'/5'); 132.4 (CH, C-2'/6'); 136.5 (C, C-1').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3030, 2962, 1510, 1331, 1250, 846, 763, 705.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 278/276 (87/85, M^+), 222/200 (98/100, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$), 141 (48 $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+$), 57 (24).

1-(4-Nitrophenyl)-(2-butyl)-sulfon (9): Ausbeute: 82 %.

^1H (δ in ppm): 1.01 (t, 3H, H-4); 1.30 (d, 3H, H-1); 1.47 und 2.01 (ddq, 2H, H-3a/b); 3.02 (tq, 1H, H-2); 8.09 (m, 2H, H-2'/6'); 8.41 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 11.0 (CH_3 , C-4); 12.5 (CH_3 , C-1); 22.5 (CH_2 , C-3); 61.7 (CH, C-2); 124.2 (CH, C-3'/5'); 130.5 (CH, C-2'/6'); 143.4 (C, C-1'); 150.9 (C, C-4').

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3068, 2924, 1522, 1348, 1291, 1131, 1085, 854, 759, 737, 705.

EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 244 (20, M^+), 188 (40, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$), 57 (100).

Smp.: 51.2 °C.

1-(4-Methoxyphenyl)-(2-butyl)-sulfon (10): Ausbeute: 67 %.

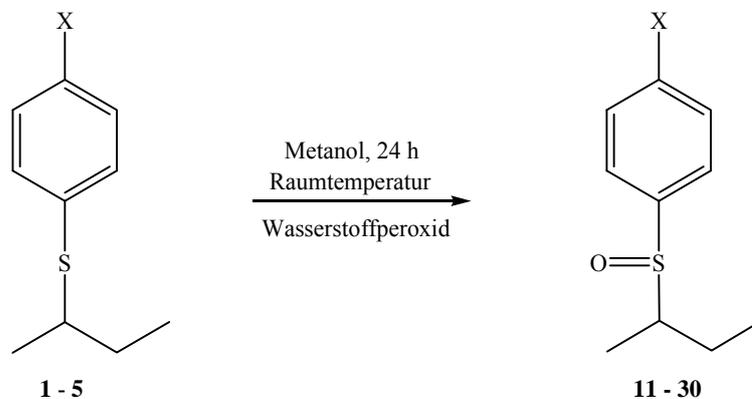
^1H (δ in ppm): 0.97 (t, 3H, H-4); 1.26 (d, 3H, H-1); 1.40 und 2.02 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.91 (tq, 1H, H-2); 3.89 (s, 3H, OCH_3); 7.02 (m, 2H, H-3'/5'), 7.79 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 11.2 (CH_3 , C-4); 12.6 (CH_3 , C-1); 22.6 (CH_2 , C-3); 55.6 (CH_3 , OCH_3); 61.7 (CH, C-2); 114.2 (CH, C-3'/5'); 128.8 (C, C-1'); 131.1 (CH, C-2'/6'); 163.6 (C, C-4').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3035, 2972, 1594, 1292, 1257, 1132, 1088, 833, 804.

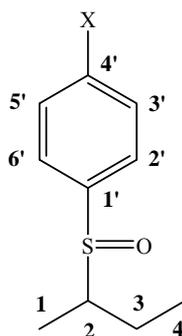
EI-MS 70 eV (rel. int. %) m/z : 242 (78, M^+), 186 (100, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$), 141 (37), 57 (21).

4.3.1.3 Synthese der Sulfoxide 11 - 31



Alle Synthesen wurden mit enantiomerenreinen Thioethern durchgeführt.

Es wurden je 0.37 g (2.2 mmol) der entsprechenden 2-Butyl-Phenyl-Thioethern in 5 ml Methanol vorgelegt. Dazu wurden 0,5 ml einer 1.6 %igen Schwefelsäurelösung in *tert*-Butanol und 0.18 g einer 35 %igen (5.1 mmol) Wasserstoffperoxid-Lösung dazu gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 5 ml gesättigte Kochsalzlösung hinzugefügt und 3 mal mit 5 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Chloroform unter verminderten Druck abgezogen. Zur Produktreinigung sowie zur Diastereomerentrennung wurde das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Petrolether/Essigester, 1:1). Die Sulfoxide wurden als farblose viskose Flüssigkeiten, bzw. als Feststoffe erhalten.



2-Butyl-phenylsulfoxid (*lk*, $R_C R_S$ und $S_C S_S$) (**11** und **12**): Ausbeute: 72 %.

^1H (δ in ppm): 1.01 (t, 3H, H-4); 1.09 (d, 3H, H-1); 1.46 und 1.81 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.72 (tq, 1H, H-2); 7.51 (m, 2H, H-3'/5'); 7.51 (m, 1H, H-4'); 7.62 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 10.9 (CH₃, C-4); 11.8 (CH₃, C-1); 22.0 (CH₂, C-3); 61.0 (CH, C-2); 125.3 (CH, C-2'/6'); 128.8 (CH, C-3'/5'); 131.0 (CH, C-4'); 141.5 (C, C-1').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3046, 2966, 2932, 1583, 1443, 1381, 1035, 748, 692.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₅OS: 183.0844 [M+H]⁺, gefunden: 183.0840 [M+H]⁺.

2-Butyl-phenylsulfoxid (*ul*, $R_C S_S$ und $S_C R_S$) (**13** und **14**): Ausbeute: 73 %.

^1H (δ in ppm): 1.06 (t, 3H, H-1); 1.09 (d, 3H, H-4); 1.48 und 1.94 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.55 (tq, 1H, H-2); 7.50 (m, 2H, H-3'/5'); 7.52 (m, 1H, H-4'); 7.57 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 10.2 (CH₃, C-1); 11.6 (CH₃, C-4); 23.8 (CH₂, C-3); 61.1 (CH, C-2); 124.7 (CH, C-2'/6'); 128.9 (CH, C-3'/5'); 130.7 (CH, C-4'); 141.7 (C, C-1').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3040, 2963, 2932, 1581, 1441, 1384, 1031, 748, 691.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₅OS: 183.0844 [M+H]⁺, gefunden: 183.0843 [M+H]⁺.

1-(4-Fluorphenyl)-(2-butyl)-sulfoxid (*lk*, $R_C R_S$ und $S_C S_S$) (**15** und **16**): Ausbeute: 51 %.

^1H (δ in ppm): 1.02 (t, 3H, H-4); 1.07 (d, 3H, H-1); 1.45 und 1.80 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.70 (tq, 1H, H-2); 7.22 (m, 2H, H-3'/5', $^3J_{\text{FH}} = 8.8$ Hz), 7.62 (m, 2H, H-2'/6', $^4J_{\text{FH}} = 8.5$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 10.9 (CH₃, C-4); 11.7 (CH₃, C-1); 22.1 (CH₂, C-3); 61.1 (CH, C-2, $^6J_{\text{FC}} = 1.0$ Hz); 116.2 (CH, C-3'/5', $^2J_{\text{FC}} = 21.2$ Hz); 127.6 (CH, C-2'/6', $^3J_{\text{FC}} = 8.3$ Hz); 136.9 (C, C-1', $^4J_{\text{FC}} = 3.1$ Hz), 164.4 (C, C-4', $^1J_{\text{FC}} = 245.6$ Hz).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3050, 2968, 2933, 1589, 1491, 1460, 1382, 1220, 834.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₄FOS: 201.0749 [M+H]⁺, gefunden: 201.0747 [M+H]⁺. Smp.: 71 – 72 °C.

1-(4-Fluorphenyl)-(2-butyl)-sulfoxid (*ul*, $R_C S_S$ und $S_C R_S$) (**17** und **18**): Ausbeute: 47 %.

^1H (δ in ppm): 1.05 (d, 3H, H-1); 1.09 (t, 3H, H-4); 1.46 und 1.93 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.52 (tq, 1H, H-2); 7.21 (m, 2H, H-3'/5', $^3J_{\text{FH}} = 9.0$ Hz), 7.57 (m, 2H, H-2'/6', $^4J_{\text{FH}} = 8.8$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 10.0 (CH₃, C-1); 11.4 (CH₃, C-4); 23.5 (CH₂, C-3); 61.0 (CH, C-2); 116.0 (CH, C-3'/5', $^2J_{\text{FC}} = 21.6$ Hz); 126.7 (CH, C-2'/6', $^3J_{\text{FC}} = 8.0$ Hz); 137.2 (C, C-1', $^4J_{\text{FC}} = 2.9$ Hz), 164.0 (C, C-4', $^1J_{\text{FC}} = 243.1$ Hz).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3046, 2966, 2937, 1592, 1487, 1460, 1380, 834.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₄FOS: 201.0749 [M+H]⁺, gefunden: 201.0756 [M+H]⁺. Smp.: 70 – 71 °C.

4-(1-Bromphenyl)-(2-butyl)-sulfoxid (*lk*, *R_CR_S* und *S_CS_S*) (**19** und **20**): Ausbeute: 62 %.

¹H (δ in ppm): 1.01 (d, 3H, H-1); 1.11 (t, 3H, H-4); 1.45 und 1.77 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.71 (tq, 1H, H-2); 7.49 (m, 2H, H-2'/6'); 7.66 (m, 2H, H-3'/5').

¹³C (δ in ppm): 11.0 (CH₃, C-4); 11.8 (CH₃, C-1); 22.0 (CH₂, C-3); 61.1 (CH, C-2); 125.6 (C, C-4'); 126.9 (CH, C-2'/6'); 132.1 (CH, C-3'/5'); 140.6 (C, C-1').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3042, 2966, 2931, 1571, 1471, 1385, 1063, 1036, 817.

HRMS (ESI): *m/z* berechnet für C₁₀H₁₄BrOS: 260.9949 [M+H]⁺, gefunden: 260.9954 [M+H]⁺.

4-(1-Bromphenyl)-(2-butyl)-sulfoxid (*ul*, *R_CS_S* und *S_CR_S*) (**21** und **22**): Ausbeute: 62 %.

¹H (δ in ppm): 1.06 (d, 3H, H-1); 1.11 (t, 3H, H-4); 1.46 und 1.94 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.51 (tq, 1H, H-2); 7.44 (m, 2H, H-2'/6'); 7.65 (m, 2H, H-3'/5').

¹³C (δ in ppm): 10.1 (CH₃, C-1); 11.6 (CH₃, C-4); 23.8 (CH₂, C-3); 61.3 (CH, C-2); 125.1 (C, C-4'); 126.3 (CH, C-2'/6'); 132.1 (CH, C-3'/5'); 141.3 (C, C-1').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3038, 2966, 2924, 1570, 1461, 1385, 1061, 1036, 814.

HRMS (ESI): *m/z* berechnet für C₁₀H₁₄BrOS: 260.9949 [M+H]⁺, gefunden: 260.9953 [M+H]⁺.

1-(4-Nitrophenyl)-(2-butyl)-sulfoxid (*lk*, *R_CR_S* und *S_CS_S*) (**23** und **24**): Ausbeute: 74 %.

¹H (δ in ppm): 1.01 (t, 3H, H-4); 1.19 (d, 3H, H-1); 1.48 und 1.72 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.78 (tq, 1H, H-2); 7.80 (m, 2H, H-2'/6'); 8.38 (m, 2H, H-3'/5').

¹³C (δ in ppm): 11.0 (CH₃, C-4); 12.1 (CH₃, C-1); 21.7 (CH₂, C-3); 61.4 (CH, C-2); 123.9 (CH, C-3'/5'); 126.3 (CH, C-2'/6'); 149.3 (C, C-1'), 149.6 (C, C-4').

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3050, 2968, 2932, 1602, 1521, 1343, 1038, 852.

HRMS (ESI): *m/z* berechnet für C₁₀H₁₄NO₃S: 228.0694 [M+H]⁺, gefunden: 228.0689 [M+H]⁺.

Smp.: 82 – 83 °C.

1-(4-Nitrophenyl)-(2-butyl)-sulfoxid (*ul*, $R_C S_S$ und $S_C R_S$) (25 und 26): Ausbeute: 76 %.

^1H (δ in ppm): 1.03 (d, 3H, H-1); 1.15 (t, 3H, H-4); 1.57 und 2.01 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.60 (tq, 1H, H-2); 7.76 (m, 2H, H-2'/6'); 8.38 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 10.0 (CH₃, C-1); 11.7 (CH₃, C-4); 24.2 (CH₂, C-3); 61.7 (CH, C-2); 124.0 (CH, C-3'/5'); 125.7 (CH, C-2'/6'); 149.3 (C, C-1'), 150.2 (C, C-4').

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3050, 2968, 2928, 1600, 1523, 1343, 1037, 858.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₄NO₃S: 228.0694 [M+H]⁺, gefunden: 228.0698 [M+H]⁺.

Smp.: 79 – 81 °C.

1-(4-Methoxyphenyl)-(2-butyl)-sulfoxid (*lk*, $R_C R_S$ und $S_C S_S$) (27 und 28):

Ausbeute: 94 %.

^1H (δ in ppm): 1.04 (t, 3H, H-4); 1.06 (d, 3H, H-1); 1.43 und 1.86 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.70 (tq, 1H, H-2); 3.86 (s, 3H, OCH₃); 7.01 (m, 2H, H-3'/5'); 7.54 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 10.9 (CH₃, C-4); 11.6 (CH₃, C-1); 22.3 (CH₂, C-3); 55.4 (CH₃, OCH₃); 61.0 (CH, C-2); 114.4 (CH, C-3'/5'); 127.2 (CH, C-2'/6'); 132.3 (C, C-1'), 162.0 (C, C-4').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3042, 2968, 1602, 1583, 1459, 1038, 850.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₁H₁₇O₂S: 213.0949 [M+H]⁺, gefunden: 213.0947 [M+H]⁺.

1-(4-Methoxyphenyl)-(2-butyl)-sulfoxid (*ul*, $R_C S_S$ und $S_C R_S$) (**29** und **30**):

Ausbeute: 96 %.

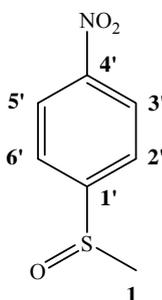
^1H (δ in ppm): 1.03 (d, 3H, H-1); 1.05 (t, 3H, H-4); 1.45 und 1.84 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.67 (tq, 1H, H-2); 3.86 (s, 3H, OCH_3); 7.02 (m, 2H, H-3'/5'); 7.55 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 10.5 (CH_3 , C-1); 11.5 (CH_3 , C-4); 23.3 (CH_2 , C-3); 55.5 (CH_3 , OCH_3); 61.1 (CH , C-2); 114.4 (CH , C-3'/5'); 126.5 (CH , C-2'/6'); 132.8 (C, C-1'), 161.7 (C, C-4').

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3051, 2970, 1606, 1582, 1449, 1040, 850.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{S}$: 213.0949 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden: 213.0952 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

1-(4-Nitrophenyl)-methylsulfoxid (**31**): Ausbeute: 64 %.



^1H (δ in ppm): 2.80 (s, 3H, H-1); 7.84 (dd, 2H, H-2'/6'); 8.40 (dd, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 43.9 (CH_3 , C-1); 124.5 (CH , C-3'/5'); 124.6 (CH , C-2'/6'); 149.5 (C, C-1'), 153.2 (C, C-4').

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3022, 2971, 1611, 1522, 1338, 1039, 860.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3\text{S}$: 186.0225 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden: 186.0223 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Smp.: 147 – 149 °C.

Tabelle 31: $\Delta\delta$ -Werte [in ppm] und $\Delta\nu$ -Werte [in Hz] der Verbindung 31. 1:1 und 2:1 Experiment.

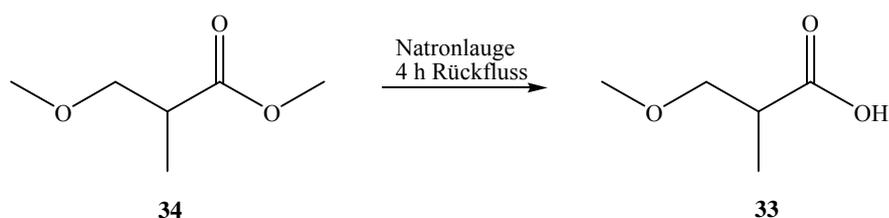
	1 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1
	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
H-1	0.63	4	0.81	10
H-2'/6'	0.21	0	0.28	10
H-3'/5'	-0.35	0	-0.42	32
C-1	-3.2	53	-4.6	62
C-1'	-3.7	9	-3.7	0
C-2'/6'	1.4	5	1.8	4
C-3'/5'	-0.4	4	-0.3	0
C-4'	-1.5	5	-0.3	0

4.3.2 Synthesen der Sauerstoffkonkurrenzverbindungen

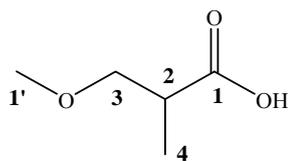
Die Verbindungen **34**, **63**, **64**, **65**, **66**, **67**, **68** und **69** sind käuflich erhältlich. Die Verbindungen **40**³³, **61** und **62**³⁴ sind Literaturbekannt und wurden bereits früher beschrieben. Alle anderen Verbindungen sind neu.

4.3.2.1 Ether - Ester - Konkurrenzverbindungen **33** - **40**

3-Methoxy-2-methyl-propionsäure (**33**):



In einem Zweihalskolben wurden 51 ml (0.4 mol) von **34** vorgelegt und mit 500 ml 1 molarer Natronlauge versetzt. Diese Lösung wurde vier Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure ein pH-Wert von 1 eingestellt. Anschließend wurden die Phasen im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde zweimal mit je 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute betrug 45 g (0.34 mmol, 94 %).



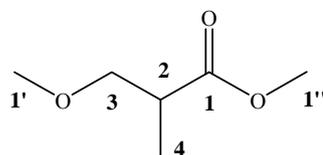
^1H (δ in ppm): 1.20 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 2.77 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 3.37 (s, 3H, H-1'); 3.46 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz); 3.59 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.6 (CH_3 , C-4); 39.9 (CH, C-2); 58.9 (CH_3 , C-1'); 74.1 (CH_2 , C-3); 180.8 (C=O, C-1).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2982, 2939, 1709, 1459, 1392, 1197, 1109, 954.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Na}$: 141.0528 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 141.0522 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

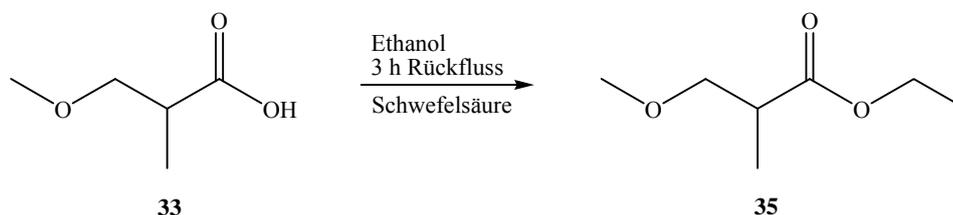
3-Methoxy-2-methyl-propionsäuremethylester (34):



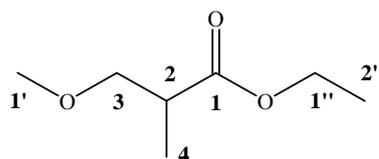
^1H (δ in ppm): 1.16 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 2.75 (m, 1H, H-2); 3.34 (s, 3H, H-1'); 3.41 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 3.58 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.70 (s, 3H, H-1'').

^{13}C (δ in ppm): 13.8 (CH_3 , C-4); 40.0 (CH, C-2); 51.7 (CH_3 , C-1''); 58.9 (CH_3 , C-1'); 74.4 (CH_2 , C-3); 175.3 (C=O, C-1).

3-Methoxy-2-methyl-propionsäureethylester (35):



In einem ausgeheiztem Dreihalskolben mit aufgesetztem Reverswasserabscheider wurden 1.0 g (8.5 mmol) von **33** und 0.8 ml wasserfreies Ethanol in 15 ml Chloroform vorgelegt. Nach Zugabe katalytischer Mengen Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch unter Rückflussbedingungen erhitzt, bis sich kein weiteres Wasser abschied. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Anschließend wurden die Phasen im Scheidetrichter getrennt und die organische Phase mit zweimal 15 ml destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 1.1 g (7.5 mmol, 88%) von **35** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



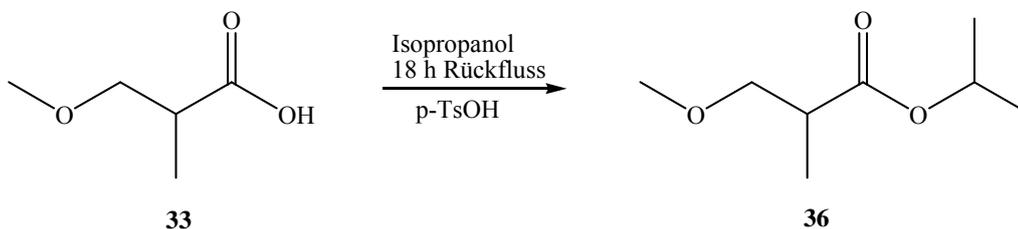
^1H (δ in ppm): 1.26 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 1.26 (t, 3H, H-2''); 2.72 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 3.34 (s, 3H, H-1'); 3.41 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 3.58 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 4.16 (q, 3H, H-1'', $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.9 (CH₃, C-4); 14.2 (CH₃, C-2''); 40.1 (CH, C-2); 58.9 (CH₃, C-1'); 60.4 (CH₂, C-1''); 74.5 (CH₂, C-3); 174.8 (C=O, C-1).

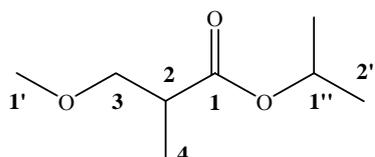
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2982, 2939, 2880, 1712, 1452, 1399, 1195, 1109, 968.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₇H₁₄O₃Na: 169.0846 [M+Na]⁺, gefunden: 169.0848 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-2-methyl-propionsäureisopropylester (36):



In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Reverswasserabscheider wurde 1.0 g (8.5 mmol) von **33** in 15 ml Chloroform vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 1.9 ml (4.5 mmol) Isopropanol und eine Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure addiert. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Anschließend wurden weitere 0.7 ml Isopropanol zugesetzt und weitere 3 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden 20 ml destilliertes Wasser zugesetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Anschließend wurde die organische Phase zweimal mit je 20 ml Natriumhydrogencarbonatlösung und mit destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und eine säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel Petrolether/Essigester, 7:1) durchgeführt. **36** konnte als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Die Ausbeute betrug 0.7 g (4.3 mmol, 52 %).



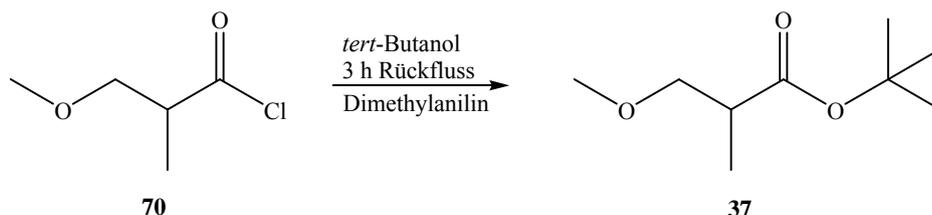
^1H (δ in ppm): 1.15 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 1.24 (d, 6H, H-2'', $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz); 2.68 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 3.34 (s, 3H, H-1'); 3.39 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 3.57 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 5.03 (dq, 1H, H-1'', $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.8 (CH₃, C-4); 21.7 (CH₃, C-2''); 21.8 (CH₃, C-2''); 40.3 (CH, C-2); 58.9 (CH₃, C-1'); 67.6 (CH₂, C-1''); 74.6 (CH₂, C-3); 174.3 (C=O, C-1).

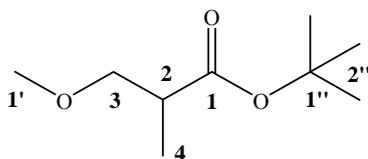
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2981, 2937, 2881, 1731, 1457, 1375, 1267, 1189, 1105, 968, 824.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_8H_{16}O_3Na$: 182.0997 $[M+Na]^+$, gefunden: 183.0988 $[M+Na]^+$.

3-Methoxy-2-methyl-propionsäure-*tert*-butylester (**37**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 3 ml Dimethylanilin und 2 ml (17.3 mmol) *tert*-Butanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 2 ml (16.5 mmol) des Säurechlorids von **33** zugesetzt und unter Luftausschluss 3 Stunden bei 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden 20 ml Diethylether zugesetzt und anschließend mit zweimal 20 ml 10%iger Schwefelsäure im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Danach wurde die organische Phase zweimal mit 30 ml Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 0.8 g (64 %) von **37** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



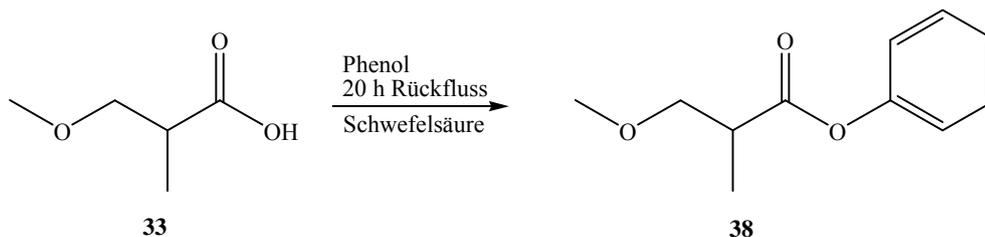
1H (δ in ppm): 1.12 (d, 3H, H-4, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz); 1.45 (s, 9H, H-2''); 2.62 (m, 1H, H-2, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz); 3.34 (s, 3H, H-1'); 3.36 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{HH} = 9.2$ Hz, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz); 3.54 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{HH} = 9.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.9 (CH₃, C-4); 28.0 (CH₃, C-2''); 40.9 (CH, C-2); 58.8 (CH₃, C-1'); 74.7 (CH₂, C-3); 80.2 (C, C-1''); 174.1 (C=O, C-1).

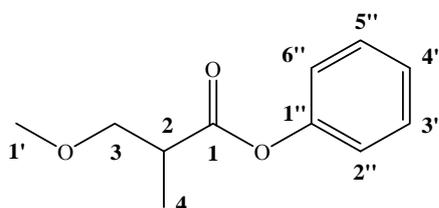
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2979, 2935, 2881, 1731, 1458, 1391, 1368, 1253, 1157, 1109, 968, 849, 764.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_9H_{18}O_3Na$: 197.1154 $[M+Na]^+$, gefunden: 197.1155 $[M+Na]^+$.

3-Methoxy-2-methyl-propionsäurephenylester (**38**):



In einem Zweihalsrundkolben mit Wasserabscheider wurden 1.0 g (8.5 mmol) von **33** und 1.6 g (17 mmol) Phenol in 15 ml Chloroform vorgelegt. Nach Zugabe katalytischer Mengen konzentrierter Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch für 20 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden 20 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Anschließend wurden die Phasen im Scheidetrichter getrennt und die organische Phase zweimal mit je 15 ml Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 0.1 g (0.5 mmol, 6 %) von **38** als gelbe ölige Flüssigkeit gewonnen werden.



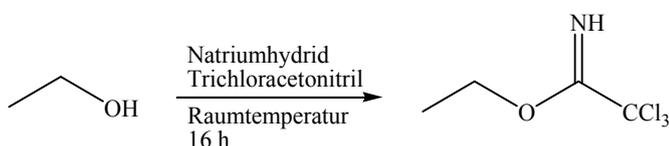
1H (δ in ppm): 1.31 (d, 3H, H-4, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz); 2.99 (m, 1H, H-2, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz); 3.40 (s, 3H, H-1'); 3.56 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{HH} = 9.2$ Hz, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz); 3.70 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{HH} = 9.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz); 7.08 (m, 2H, H-3''/5''); 7.22 (m, 1H, H-4''); 7.37 (m, 2H, H-2''/6'').

^{13}C (δ in ppm): 13.8 (CH_3 , C-4); 40.4 (CH , C-2); 59.1 (CH_3 , C-1'); 74.5 (CH_2 , C-3); 121.6 (CH , C-2''/6''); 125.7 (CH , C-4''); 129.4 (CH , C-3''/5''); 150.8 (C , C-1''); 174.1 ($\text{C}=\text{O}$, C-1).

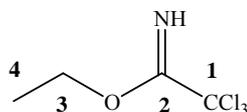
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2980, 2922, 1731, 1355, 1157, 1098, 761, 706, 699.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$: 217.0835 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 217.0842 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

- Schützen der Alkohole mit Trichloracetonitril³⁵



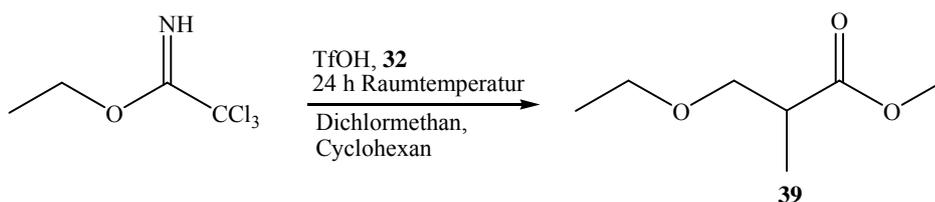
In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 0.2 g (5 mmol) einer 60 %igen Natriumhydrid-Suspension in 10 ml trockenem Diethylether vorgelegt. In weiteren 10 ml trockenem Diethylether wurden 2.7 ml (46.2 mmol) trockenes Ethanol gelöst und langsam zu der Natriumhydrid-Suspension getropft. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung von 4.6 ml (46.2 mmol) Trichloracetonitril in 10 ml trockenem Diethylether langsam zugetropft. Die Reaktion wurde eine Stunde bei 0 °C gehalten und weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 0.3 ml Methanol versetzt und so viel Petrolether zugesetzt, bis ein weißer Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Essigester, 3:1) gereinigt. Das Produkt konnte als farblose, ölige Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 2.4 g (28 %) isoliert werden.



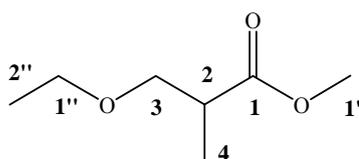
^1H (δ in ppm): 1.40 (t, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 4.36 (q, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 8.25 (s, 1H, H-2).

^{13}C (δ in ppm): 13.7 (CH_3 , C-4); 65.5 (CH_2 , C-3); 91.6 (CCl_3 , C-1); 162.9 ($\text{C}=\text{NH}$, C-2).

3-Ethoxy-2-methylpropionsäuremethylester (39):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurde ein Lösungsmittelgemisch aus 10 ml Dichlormethan und 20 ml Cyclohexan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Dazu wurden 1.4 g (7.4 mmol) des geschützten Ethanols und 1.7 g (14.4 mmol) von **32** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und anschließend mit 0.1 ml (1.1 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension über wenig Kieselgel filtriert und das Filtrat mit je 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester, 3:1) gereinigt. Es konnten 0.1 g (8 %) von **39** als farblose, ölige Flüssigkeit erhalten werden. Für die Synthese von **40** wurde der geschützte Benzylalkohol als Edukt verwendet. Hierbei konnte ein farblose, ölige Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 0.3 g (67 %) isoliert werden.



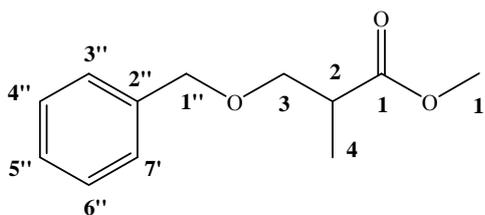
^1H (δ in ppm): 1.17 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 1.18 (t, 3H, H-2'', $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz); 2.75 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz); 3.44 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz); 3.49 (q, 2H, H-1'', $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz); 3.62 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 3.70 (s, 3H, H-1').

^{13}C (δ in ppm): 14.0 (CH₃, C-4); 15.0 (CH₃, C-2''); 40.1 (CH, C-2); 51.7 (CH₃, C-1'); 66.4 (CH₂, C-1''); 72.3 (CH₂, C-3); 175.4 (C=O, C-1).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2985, 1742, 1663, 1637, 1239, 1080, 1026, 890.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₇H₁₄O₃Na: 169.0835 [M+Na]⁺, gefunden: 169.0841 [M+Na]⁺.

3-Benzoyloxy-2-methylpropionsäuremethylester (40): Ausbeute: 67 %.



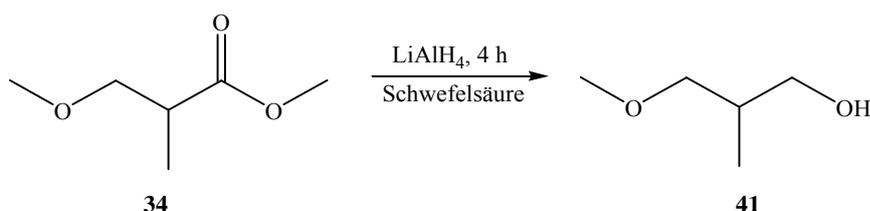
^1H (δ in ppm): 1.17 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 2.77 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 3.48 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 3.64 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 3.67 (s, 3H, H-1'); 4.50 (s, 2H, H-1''); 7.28 (m, 5H, H-3''/4''/5''/6''/7'').

^{13}C (δ in ppm): 13.8 (CH₃, C-4); 40.2 (CH, C-2); 51.5 (CH₃, C-1'); 71.8 (CH₂, C-3); 72.9 (CH₂, C-1''); 127.3 (CH, C-3''/7''); 127.4 (CH, C-5''); 128.2 (CH, C-4''/6''); 138.0 (C, C-2''); 175.4 (C=O, C-1).

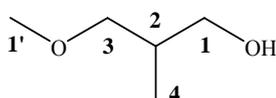
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3020, 2998, 1704, 1384, 1190, 1109, 956, 737; 698.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₂H₁₆O₃Na: 231.0986 [M+Na]⁺, gefunden: 231.0997 [M+Na]⁺.

4.3.2.2 Ether - Alkohol - Konkurrenzverbindungen 41 - 45

3-Methoxyisobutanol (41):

In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 0.4 g (10.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Zu dieser Suspension wurden langsam 2.6 g (19.6 mmol) von **34** zugetropft, so dass das Lösungsmittel mäßig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 4 Stunden lang nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Reaktionslösung langsam Eiswasser zugesetzt, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelte. Dabei viel ein weißer Niederschlag aus, welcher sich bei Zugabe einiger Tropfen 10%iger Schwefelsäure wieder löste. Die Phasen wurden mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend zweimal mit je 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Ausbeute betrug 1.7 g (85 %) einer farblosen Flüssigkeit.



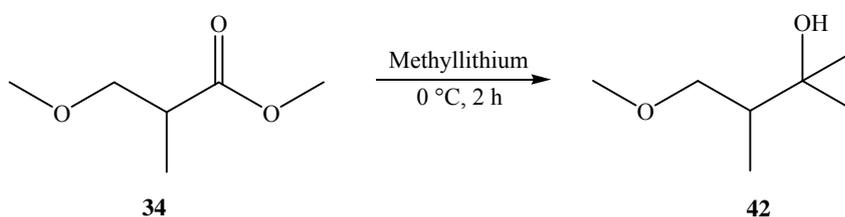
^1H (δ in ppm): 0.87 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 2.04 (m, 1H, H-2, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 3.35 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz); 3.36 (s, 3H, H-1'); 3.47 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz); 3.58 (dd, 1H, H-1a, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 3.64 (dd, 1H, H-1b, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.3 (CH_3 , C-4); 35.3 (CH , C-2); 59.1 (CH_3 , C-1'); 68.1 (CH_2 , C-1); 78.3 (CH_2 , C-3).

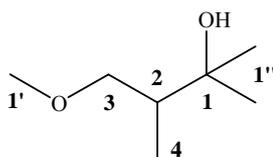
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3386, 2920, 2878, 1728, 1455, 1392, 1103, 994, 949.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Na}$: 127.0735 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 127.0733 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

4-Methoxy-2,3-dimethyl-butan-2-ol (**42**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.4 g (10.6 mmol) von **34** in 15 ml Diethylether vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden tropfenweise 17.7 ml (28.4 mmol) einer 1.6 molaren Methylolithiumlösung zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde unter Eiskühlung gerührt, anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Währenddessen verfärbte sich die Reaktionslösung dunkelgelb. Nach beendeter Reaktion wurden 20 g Eiswasser zugesetzt und die beiden Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 20 ml Diethylether extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Anschließend wurde mit zweimal 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und zweimal mit 25 ml destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte 1.2 g (9.0 mmol, 80%) von **42** als farblose Flüssigkeit erhalten werden.



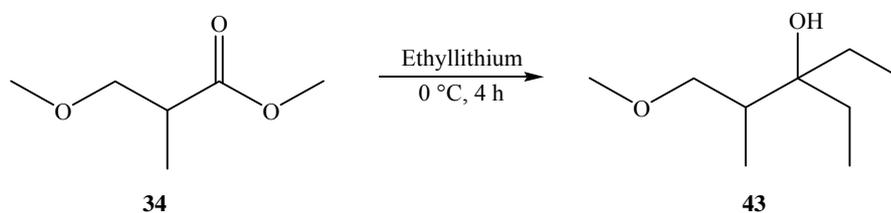
¹H (δ in ppm): 0.87 (d, 3H, H-4, ³J_{HH} = 7.2 Hz); 1.14 (s, 3H, H-1a''); 1.20 (s, 3H, H-1b''); 1.87 (m, 1H, H-2, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ³J_{HH} = 7.2); 3.35 (s, 3H, H-1'); 3.44 (dd, 1H, H-3a, ²J_{HH} = 9.4 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz); 3.47 (dd, 1H, H-3b, ²J_{HH} = 9.4 Hz, ³J_{HH} = 5.1 Hz); 3.58 (s, 1H, H-1).

¹³C (δ in ppm): 13.2 (CH₃, C-4); 24.5 (CH₃, C-1a''); 29.0 (CH₃, C-1b''); 42.5 (CH, C-2); 59.0 (CH₃, C-1'); 73.0 (C, C-1); 76.6 (CH₂, C-3).

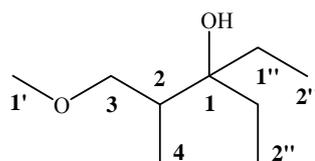
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3430, 2972, 2931, 1704, 1459, 1375, 1178, 1044, 947.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₇H₁₆O₂Na: 155.1048 [M+Na]⁺, gefunden: 155.1046 [M+Na]⁺.

4-Methoxy-2,3-dimethyl-butan-2-ol (43):



In einem ausgeheizten Zweihalsrundkolben wurden bei 0 °C unter Argonatmosphäre 0.8 g (6.0 mmol) von **34** in 20 ml Benzol vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden langsam 32 ml (15.8 mmol) einer 0.5 molaren Ethyllithiumlösung zugetropft, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung gelblich färbte. Das Reaktionsgemisch wurde unter Eiskühlung 3 Stunden gerührt und anschließend 20 g Eiswasser zugesetzt. Die beiden Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt und die organische Phase zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und anschließend zweimal mit 20 ml destilliertem Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und es konnten schließlich 0.9 g (6.2 mmol, 94 %) von **43** als gelbliche Flüssigkeit erhalten werden.



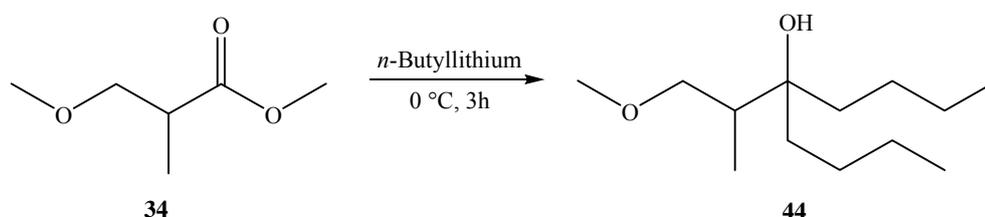
^1H (δ in ppm): 0.86 (t, 3H, H-2a'', $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); 0.89 (t, 3H, H-2b'', $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); 0.91 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 1.42 (dq, 2H, H-1a'', $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 1.50 (s, 3H, H-1b'', $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 1.93 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$); 3.09 (s, 1H, H-1); 3.34 (s, 3H, H-1'); 3.46 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz); 3.53 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 7.5 (CH₃, C-2a''); 7.7 (CH₃, C-2b''); 12.6 (CH₃, C-4); 27.4 (CH₂, C-1a''); 28.8 (CH₂, C-1b''); 38.7 (CH, C-2); 59.1 (CH₃, C-1'); 76.0 (C, C-1); 76.2 (CH₂, C-3).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3410, 3034, 2974, 2935, 1708, 1377, 1178, 1106, 1050, 923.

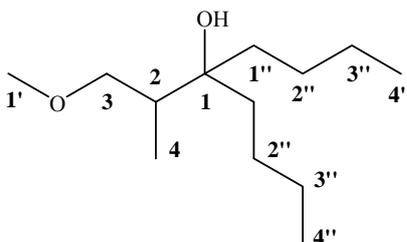
HRMS (ESI): m/z berechnet für C₉H₂₀O₂Na: 183.1361 [M+Na]⁺, gefunden: 183.1364 [M+Na]⁺.

5-(2-Methoxy-1-methyl-ethyl)-nonan-5-ol (44):



In einem ausgeheizten Zweihalsrundkolben wurde bei 0 °C unter Argonatmosphäre 1 g (0.8 mol) von **34** in 10 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden in einem Zeitintervall von 45 Minuten 14.5 ml (23.1 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht und 1 Stunde nachgerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 25 g Eis gegeben und der pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf pH = 7 eingestellt. Die entstandenen Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde zwei-

mal mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt über Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/Essigester, 5:1) gereinigt. Es konnten 1.7 g (7.9 mmol, 86 %) von **44** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



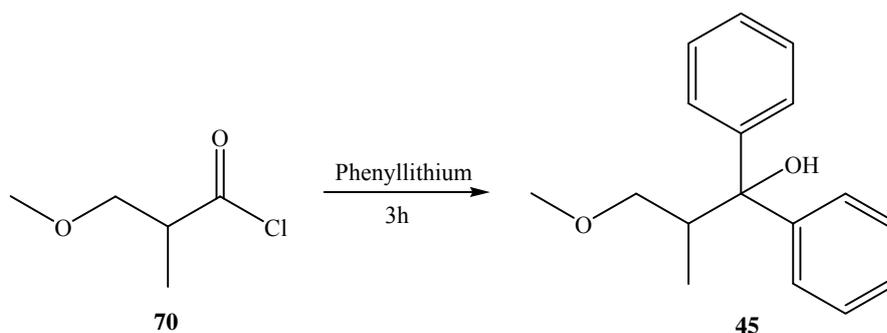
^1H (δ in ppm): 0.91 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 0.92 (t, 6H, H-4a"/ H-4b"); 1.44 (m, 12H, H-1a"/b"/H-2a"/b"/H-3a"/b"); 1.90 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz); 3.15 (s, 1H, H-1); 3.34 (s, 3H, H-1'); 3.46 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz); 3.51 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 12.7 (CH₃, C-4); 14.2 (CH₃, C-4"); 23.56 (CH₂, C-3"); 25.4 (CH₂, C-2"); 35.4 (CH₂, C-1a"); 37.0 (CH₂, C-1b"); 38.8 (CH, C-2); 59.1 (CH₃, C-1'); 75.9 (C, C-1); 76.2 (CH₂, C-3).

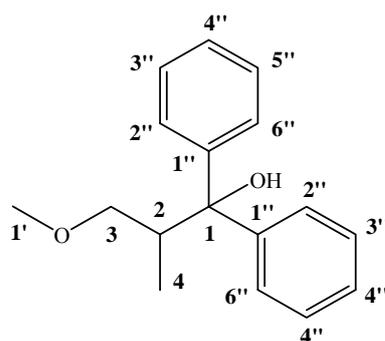
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3511, 2955, 2933, 2871, 1731, 1459, 1392, 1197, 1102, 968.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₃H₂₈O₂Na: 239.1987 [M+Na]⁺, gefunden: 239.1989 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-2-methyl-1,1-diphenylpropan-1-ol (**45**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden bei 0 °C unter Schutzgasatmosphäre 1.9 ml (15.0 mmol) von **70** in 20 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden langsam 16.5 ml einer 0.5 molaren Phenyllithiumlösung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und 2 Stunden nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit 25 ml destilliertem Wasser versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert und anschließend die vereinten organischen Phasen zweimal mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographische (Laufmittel Petrolether/Essigester, 10:1) gereinigt. Es konnten 2.6 g (10.1 mmol, 79%) von **45** als farblose Flüssigkeit erhalten werden.



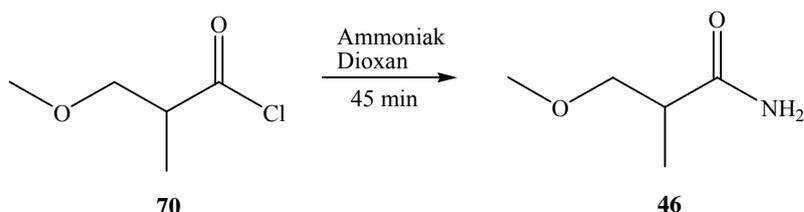
^1H (δ in ppm): 1.13 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 2.81 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz); 3.18 (s, 3H, H-1'); 3.40 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz); 3.44 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz); 4.54 (s, 1H, H-1); 7.13 (m, 2H, H-4''); 7.29 (m, 4H, H-3''/5''); 7.52 (m, 4H, H-2''/6'').

^{13}C (δ in ppm): 12.8 (CH₃, C-4); 40.3 (CH, C-2); 59.2 (CH₃, C-1'); 75.9 (CH₂, C-3); 80.7 (C, C-1); 125.4 (CH, C-3''/5''); 128.1 (CH, C-2''/6''); 126.2 (C, C-4''); 146.2 (C, C-1'').

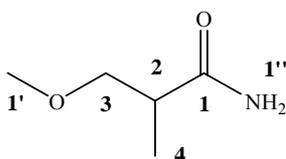
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3433, 3052, 2981, 1491, 1399, 1128, 1078, 967, 748, 706.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₇H₂₀O₂Na: 279.1361 [M+Na]⁺, gefunden: 279.1359 [M+Na]⁺.

4.3.2.3 Ether - Amid - Konkurrenzverbindungen 46 - 56

3-Methoxy-*i*-butansäureamid (46):

In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.4 g (10.2 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 12 ml (84 mmol) einer 7 molaren Ammoniaklösung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 45 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 3:2) gereinigt. Es konnten 0.2 g (1.7 mmol, 18 %) von **46** als farbloser Feststoff erhalten werden.



^1H (δ in ppm): 1.15 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 2.56 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.36 (s, 3H, H-1'); 3.44 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 3.48 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz); 5.83 (s, 1H, H-1'').

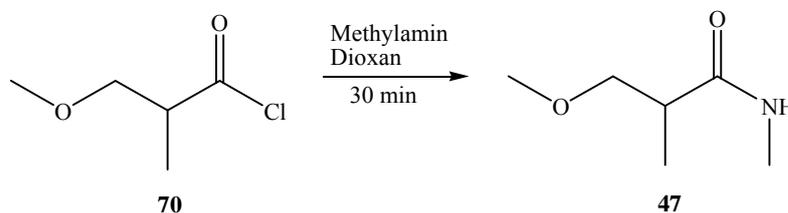
^{13}C (δ in ppm): 13.7 (CH₃, C-4); 40.5 (CH, C-2); 59.0 (CH₃, C-1'); 74.8 (CH₂, C-3); 177.1 (C=O, C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3353, 3199, 2930, 1657, 1458, 1302, 1195, 1099, 938.

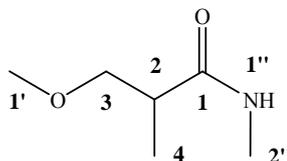
HRMS (ESI): m/z berechnet für C₅H₁₁NO₂Na: 140.0687 [M+Na]⁺, gefunden: 140.0687 [M+Na]⁺.

Smp: 56-58 °C.

3-Methoxy-*i*-butansäuremethamid (**47**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 2.0 g (14.6 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 24.5 ml (33 %) einer Methylaminlösung zugetropft. Es wurde 30 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 5:1) gereinigt. Es konnten 0.1 g (0.8 mmol, 6 %) von **47** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

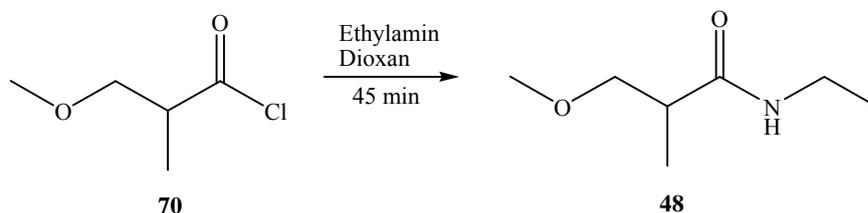


^1H (δ in ppm): 1.14 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 2.50 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 2.81 (s, 3H, H-2''); 3.36 (s, 3H, H-1'); 3.42 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.48 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz); 6.18 (s, 1H, H-1'').

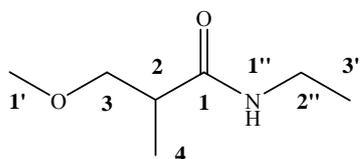
^{13}C (δ in ppm): 14.0 (CH₃, C-4); 26.2 (CH₃, C-2''); 41.0 (CH, C-2); 59.0 (CH₃, C-1'); 74.9 (CH₂, C-3); 175.3 (C=O, C-1).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3294, 2935, 1645, 1556, 1197, 1159, 1104, 954, 718.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₆H₁₃NO₂Na: 154.0844 [M+Na]⁺, gefunden: 154.0846 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-*i*-butansäureethylamid (48):

In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 0.8 g (5.9 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurden innerhalb von 20 Minuten 39 ml (78 mmol) einer 2 molaren Ethylaminlösung zugetropft. Anschließend wurde 45 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 3:2) gereinigt. Es konnten 0.1 g (0.8 mmol, 13 %) von **48** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



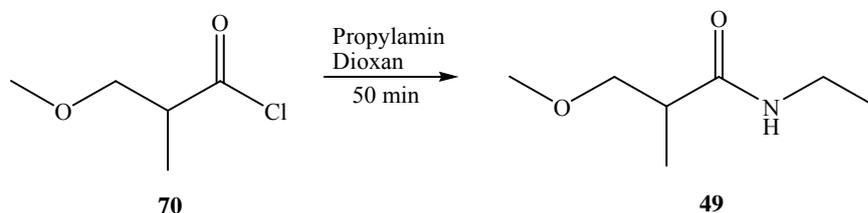
^1H (δ in ppm): 1.13 (t, 3H, H-3'', $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 1.14 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 2.47 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 3.29 (m, 2H, H-2''); 3.36 (s, 3H, H-1'); 3.42 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.48 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz); 6.07 (s, 1H, H-1'').

^{13}C (δ in ppm): 14.0 (CH₃, C-4); 14.1 (CH₃, C-3''); 34.1 (CH₂, C-2''); 41.2 (CH, C-2); 59.0 (CH₃, C-1'); 75.0 (CH₂, C-3); 174.9 (C, C-1).

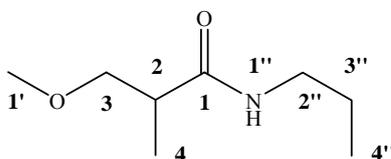
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3293, 3084, 2975, 2935, 2879, 1645, 1549, 1197, 1100, 923.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₇H₁₅NO₂Na: 168.1000 [M+Na]⁺, gefunden: 168.1001 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-*i*-butansäure-*n*-propylamid (**49**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.0 g (7.3 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurden innerhalb von 30 Minuten 0.5 ml (8.3 mmol) *n*-Propylamin zugetropft. Anschließend wurde 50 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrol-ether/Aceton, 3:1) gereinigt. Es konnten 0.3 g (1.9 mmol, 33 %) von **49** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



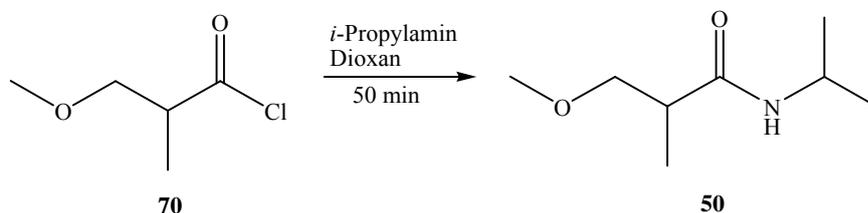
^1H (δ in ppm): 0.94 (t, 3H, H-4''); 1.16 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 1.53 (m, 2H, H-3''); 2.50 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.23 (m, 2H, H-2''); 3.38 (s, 3H, H-1'); 3.44 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.49 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz); 6.16 (s, 1H, H-1'').

^{13}C (δ in ppm): 11.9 (CH₃, C-4''); 14.0 (CH₃, C-4); 22.8 (CH₂, C-3''); 41.0 (CH, C-2); 41.7 (CH₂, C-2''); 58.9 (CH₃, C-1'); 75.0 (CH₂, C-3); 174.6 (C=O, C-1).

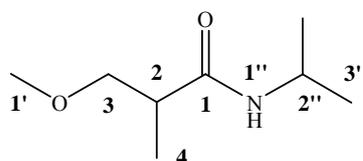
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3295, 3063, 2966, 2932, 2877, 1645, 1549, 1255, 1111, 936, 699.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₈H₁₇NO₂Na: 182.1157 [M+Na]⁺, gefunden: 182.1161 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-*i*-butansäure-*i*-propylamid (**50**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 0.3 g (2.1 mmol) von **70** in 1 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 0.5 ml (8.3 mmol) *i*-Propylamin zugetropft. Anschließend wurde 50 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 4:1) gereinigt. Es konnten 0.1 g (0.6 mmol, 29 %) von **50** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



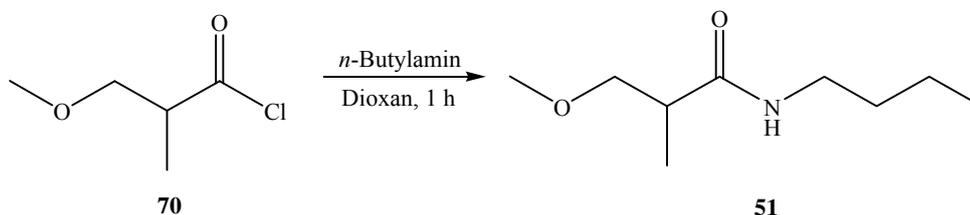
^1H (δ in ppm): 1.16 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 1.14 (d, 6H, H-3'', $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz); 2.43 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.36 (s, 3H, H-1'); 3.41 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.47 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz); 4.07 (m, 2H, H-2''); 5.90 (s, 1H, H-1'').

^{13}C (δ in ppm): 14.0 (CH₃, C-4); 22.8 (CH₂, C-3''); 41.0 (CH, C-2''); 41.2 (CH₂, C-2); 58.9 (CH₃, C-1'); 75.0 (CH₂, C-3); 173.7 (C=O, C-1).

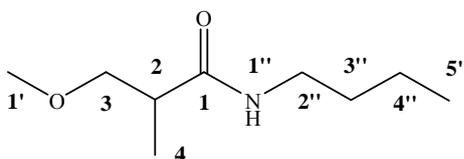
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3299, 2971, 2928, 2872, 2826, 1636, 1542, 1256, 1111. 952, 683.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₈H₁₇NO₂Na: 182.1157 [M+Na]⁺, gefunden: 182.1163 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-*i*-butansäure-*n*-butylamid (**51**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.1 g (8.1 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 5 ml (60.7 mmol) *n*-Butylamin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktion 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 4:1) gereinigt. Es konnten 0.5 g (2.9 mmol, 36 %) von **51** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



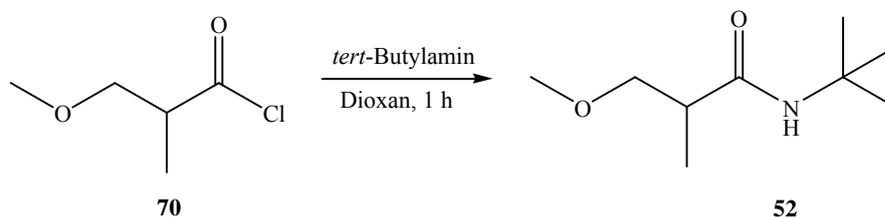
^1H (δ in ppm): 0.92 (t, 3H, H-5''); 1.14 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 1.35 (m, 2H, H-4''); 1.48 (m, 2H, H-3''); 2.47 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 3.25 (m, 2H, H-2''); 3.36 (s, 3H, H-1'); 3.42 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 3.47 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz); 6.10 (s, 1H, H-1'').

^{13}C (δ in ppm): 13.7 (CH₃; C-5''); 14.2 (CH₃, C-4); 20.0 (CH₂, C-4''); 31.7 (CH₂, C-3''); 39.1 (CH₂, C-2''); 41.2 (CH, C-2); 59.0 (CH₃, C-1'); 75.0 (CH₂, C-3); 174.6 (C, C-1).

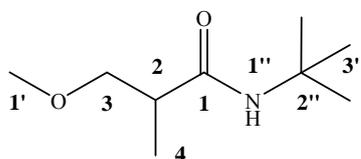
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3294, 2960, 2931, 2874, 1645, 1550, 1234, 1196, 1111, 952.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₉H₁₉NO₂Na: 196.1313 [M+Na]⁺, gefunden: 196.1310 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-*i*-butansäure-*tert*-butylamid (**52**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.1 g (8.1 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 65 ml (57.1 mmol) *tert*-Butylamin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrol-ether/Aceton, 4:1) gereinigt. Es konnten 0.5 g (2.9 mmol, 35 %) von **52** als weißer Feststoff erhalten werden.



^1H (δ in ppm): 1.14 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 1.34 (s, 9H, H-3''); 2.38 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 3.36 (s, 3H, H-1'); 3.39 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 3.45 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz); 5.93 (s, 1H, H-1'').

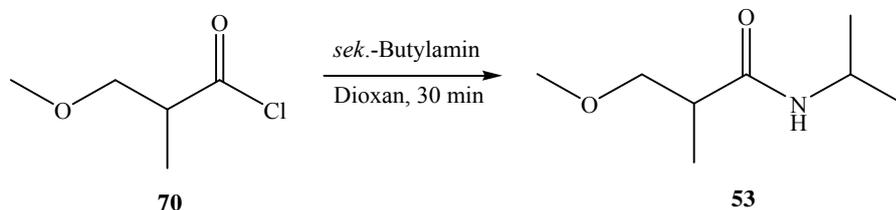
^{13}C (δ in ppm): 14.0 (CH₃, C-4); 28.8 (CH₃, C-3''); 41.8 (CH, C-2); 50.8 (C, C-2''); 58.9 (CH₃, C-1'); 75.2 (CH₂, C-3); 174.0 (C=O, C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3292, 3082, 2972, 2880, 1645, 1553, 1360, 1271, 1110, 928, 685.

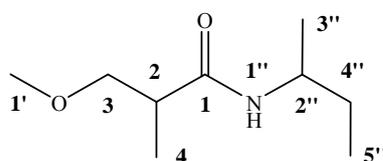
HRMS (ESI): m/z berechnet für C₉H₁₉NO₂Na: 196.1313 [M+Na]⁺, gefunden: 196.1308 [M+Na]⁺.

Smp: 115-117 °C.

3-Methoxy-*i*-butansäure-*sek.*-butylamid (53):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.81 g (13.2 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurde innerhalb von 30 Minuten 10.5 ml (0.1 mol) *sek.*-Butylamin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 30 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 5:1) gereinigt. Es konnten 0.8 g (4.6 mmol, 46 %) von **53** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

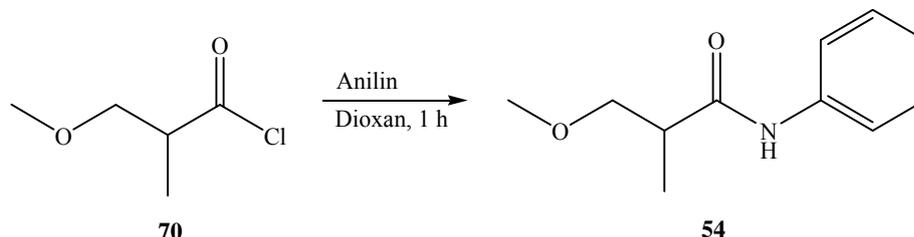


^1H (δ in ppm): 0.92 (d, 3H, H-2'', $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 1.11 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 1.13 (t, 3H, H-5'', $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz); 1.43 (m, 2H, H-4a''/b''); 2.49 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 3.36 (s, 3H, H-1'); 3.43 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 3.47 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz); 3.92 (m, 1H, H-3'', $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 5.58 (s, 1H, H-1'').

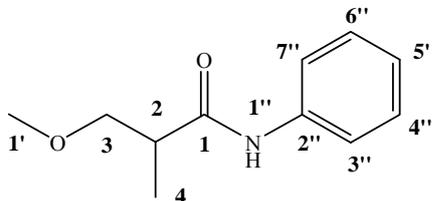
^{13}C (δ in ppm): 10.9 (CH₃, C-2''); 13.9 (CH₃, C-4); 20.6 (CH₃, C-5''); 29.6 (CH₂, C-4''); 41.2 (CH, C-2); 46.3 (CH, C-3''); 58.9 (CH₃, C-1'); 75.2 (CH₂, C-3); 176.1 (C=O, C-1).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3294, 2967, 2932, 1642, 1544, 1233, 1111, 923, 782.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₉H₁₉NO₂Na: 196.1313 [M+Na]⁺, gefunden: 196.1308 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-*i*-butansäurephenylamid (**54**):

In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.1 g (8.1 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurde Portionsweise 3.7 ml (41.2 mmol) Anilin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 3:1) gereinigt. Es konnten 0.2 g (1.0 mmol, 13 %) von **54** als weißer Feststoff isoliert werden.



^1H (δ in ppm): 1.25 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 2.70 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 3.47 (s, 3H, H-1'); 3.58 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 3.58 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz); 7.11 (m, 1H, H-5''); 7.34 (m, 2H, H-4''/6''); 7.55 (m, 2H, H-3''/7''); 8.25 (s, 1H, H-1'').

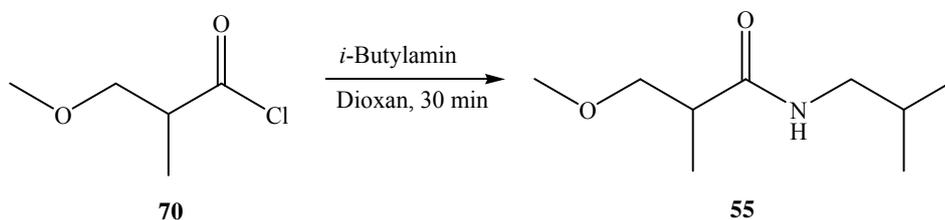
^{13}C (δ in ppm): 13.6 (CH₃, C-4); 41.7 (CH, C-2); 59.1 (CH₃, C-1'); 74.8 (CH₂, C-3); 119.7 (CH, C-3''/7''); 123.9 (CH, C-5''); 128.9 (CH, C-4''/6''); 138.2 (C, C-2''); 177.7 (C=O, C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3236, 3067, 2986, 2929, 1650, 1594, 1297, 1110, 933, 764, 697.

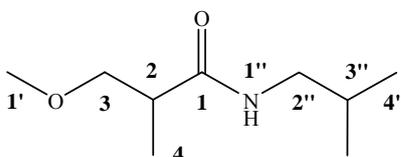
HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₁H₁₅NO₂Na: 216.1000 [M+Na]⁺, gefunden: 216.0992 [M+Na]⁺.

Smp: 144-146 °C.

3-Methoxy-*i*-butansäure-*i*-butylamid (**55**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.3 g (9.5 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Unter Rühren wurde innerhalb von 10 Minuten 5.5 ml (50.2 mmol) *i*-Butylamin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 30 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 3:1) gereinigt. Es konnten 0.2 g (1.1 mmol, 12 %) von **55** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



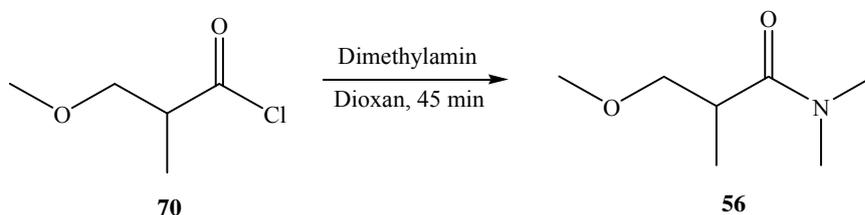
^1H (δ in ppm): 0.92 (d, 6H, H-4'', $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 1.17 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 1.78 (sep, 1H, H-3'', $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 2.51 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 3.30 (m, 2H, H-2''); 3.39 (s, 3H, H-1'); 3.45 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 3.49 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz); 6.24 (s, 1H, H-1'').

^{13}C (δ in ppm): 14.0 (CH₃, C-4); 20.1 (CH₃, C-4''); 28.5 (CH, C-3''); 41.2 (CH, C-2); 46.7 (CH₂, C-2''); 59.0 (CH₃, C-1'); 75.0 (CH₂, C-3); 174.7 (C=O, C-1).

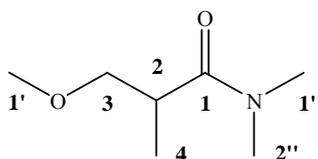
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3294, 2960, 2929, 2873, 1645, 1594, 1233, 1111, 953, 700.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₉H₁₉NO₂Na: 196.1313 [M+Na]⁺, gefunden: 196.1321 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-*i*-butansäuredimethylamid (**56**):



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.1 g (8.1 mmol) von **70** in 10 ml Dioxan vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C abgekühlt und dann innerhalb von 20 Minuten 7 ml (39.2 mmol) Dimethylamin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 45 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 2:1) gereinigt. Es konnten 0.1 g (0.7 mmol, 9 %) von **56** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



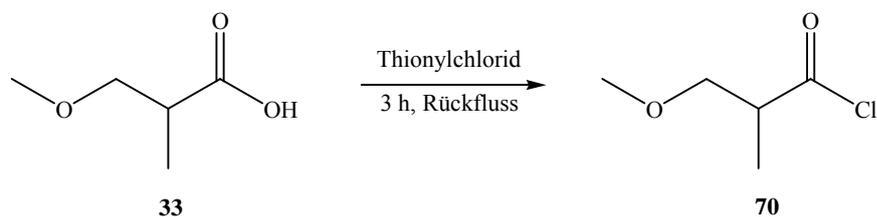
^1H (δ in ppm): 1.10 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 2.97 (s, 3H, H-1''); 3.03 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 4.9\text{Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 3.07 (s, 3H, H-2''); 3.32 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 3.33 (s, 3H, H-1'); 3.64 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 14.4 (CH₃, C-4); 35.6 (CH₃, C-1''); 37.2 (CH₃, C-2''); 41.4 (CH, C-2); 59.2 (CH₃, C-1'); 75.5 (CH₂, C-3); 176.3 (C=O, C-1).

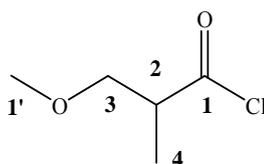
IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2937, 1707, 1458, 1196, 1090, 938.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₇H₁₅NO₂Na: 168.0995 [M+Na]⁺, gefunden: 168.0992 [M+Na]⁺.

3-Methoxy-*i*-butansäurechlorid (70):

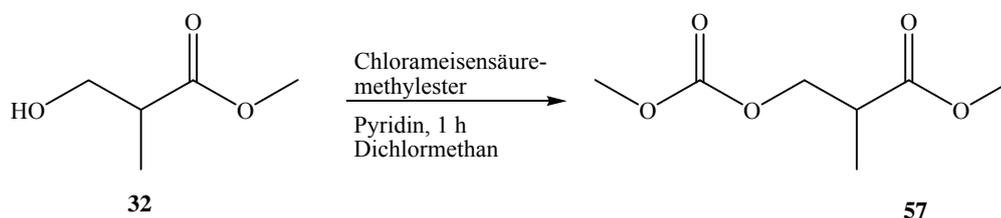


In einem ausgeheizten Rundkolben wurden 20.0 g (0.17 mol) von **34** und 40.8 g (0.34 mol) Thionylchlorid vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 3 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Rohprodukt zur Reinigung unter vermindertem Druck (10 mbar, 48 °C) destilliert. Es konnten 18.6 g (0.14 mol) von **70** als farblose Flüssigkeit erhalten werden.



^1H (δ in ppm): 1.20 (d, 3H, H-4); 2.77 (m, 1H, H-2); 3.37 (s, 3H, H-1'); 3.46 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz); 3.60 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz).

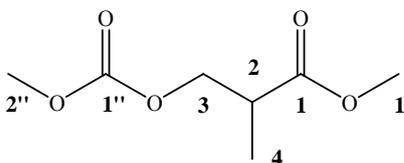
^{13}C (δ in ppm): 13.5 (CH₃, C-4); 39.9 (CH, C-2); 58.9 (CH₃, C-1'); 74.2 (CH₂, C-3); 185.7 (C=O, C-1).

4.3.2.4 Ester - Carbonat - Konkurrenzverbindungen 57 - 62³⁶

In einem ausgeheiztem Rundkolben wurden unter Argonschutzatmosphäre 0.2 g (1.7 mmol) von **32** in 10 ml getrocknetes Dichlormethan und 0.8 g (10 mmol) Pyridin vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eisbad auf ungefähr 0 °C abgekühlt und anschließend langsam 0.38 g (4 mmol) Chlorameisensäuremethylester zugetropft. Die Reaktionslösung verblieb für 5 Minuten im Eisbad, bevor sie bei Raumtemperatur weiter 60 Minuten nachgerührt wurde. Nach beendeter Reaktion wurden 20 ml destilliertes Wasser der Reaktion zugesetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wurde anschließend zweimal mit je 20 ml 0.2 molare Salzsäure, 25 ml destilliertem Wasser und mit 25 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Pentan/Essigester, 20:1) gereinigt. Das Produkt wurde für 4 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Carbonate konnten alle als farblose viskose Flüssigkeiten isoliert werden.

Die anderen Carbonate (**58 - 60**) wurden aus den entsprechenden Chlorameisensäureestern hergestellt.

Methyl-3-(methoxycarbonyloxy)-2-methylpropanoat (57): Ausbeute: 67 %.



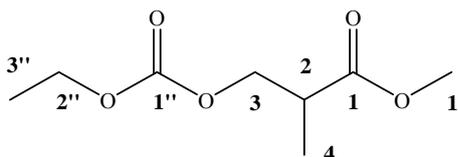
^1H (δ in ppm): 1.24 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 2.85 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz); 3.73 (s, 3H, H-1'); 3.80 (s, 3H, H-2''); 4.21 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz); 4.35 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.7 (CH₃, C-4); 39.0 (CH, C-2); 52.0 (CH₃, C-1'); 54.9 (CH₃, C-2''); 68.8 (CH₂, C-3); 155.5 (C=O, C-1''); 173.9 (C=O, C-1).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2959, 1737, 1441, 1257, 1200, 1090, 1064, 980.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₇H₁₂O₅Na: 199.0582 [M+Na]⁺, gefunden: 199.0592 [M+Na]⁺.

Methyl-3-(ethoxycarbonyloxy)-2-methylpropanoat (58): Ausbeute: 74 %.



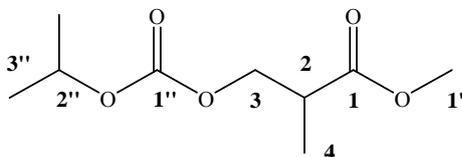
^1H (δ in ppm): 1.16 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 1.24 (t, 3H, H-3'', $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 2.78 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz); 3.76 (s, 3H, H-1'); 4.10 (q, 3H, H-2'', $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz); 4.14 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz); 4.26 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.6 (CH₃, C-4); 14.1 (CH₃, C-3''); 38.9 (CH, C-2); 51.8 (CH₃, C-1'); 64.0 (CH₂, C-2''); 68.5 (CH₂, C-3); 154.8 (C=O, C-1''); 173.8 (C=O, C-1).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2984, 1738, 1464, 1376, 1248, 1200, 1089, 1065, 1006, 840.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₈H₁₄O₅Na: 213.0739 [M+Na]⁺, gefunden: 213.0745 [M+Na]⁺.

Methyl-3-(isopropoxycarbonyloxy)-2-methylpropanoat (**59**): Ausbeute: 78 %.



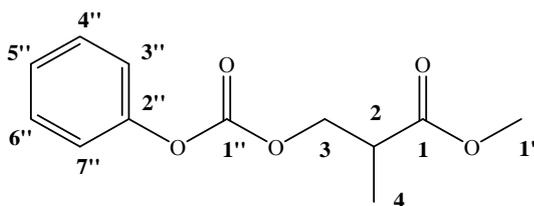
^1H (δ in ppm): 1.22 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 1.29 (d, 6H, H-3'', $^3J_{\text{HH}} = 6.3$); 2.84 (m, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz); 3.71 (s, 3H, H-1'); 4.16 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz); 4.32 (dd, 1H, H-3b; $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 4.87 (sep, 1H, H-2''; $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.7 (CH₃, C-4); 21.7 (CH₃, C-3''); 39.0 (CH, C-2); 51.9 (CH₃, C-1'); 68.4 (CH₂, C-3); 72.1 (CH₃, C-2''); 154.4 (C=O, C-1''); 174.0 (C=O, C-1).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2984, 1737, 1465, 1376, 1255, 1200, 1180, 1147, 1089, 960.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₉H₁₆O₅Na: 227.0895 [M+Na]⁺, gefunden: 227.0903 [M+Na]⁺.

Methyl-3-(phenoxy-carbonyloxy)-2-methylpropanoat (**60**): Ausbeute: 73 %.



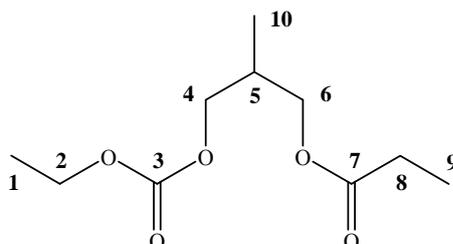
^1H (δ in ppm): 1.27 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 2.91 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz); 3.74 (s, 3H, H-1'); 4.31 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz); 4.43 (dd, 1H, H-3b; $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.18 (m, 2H, H-3''/7''); 7.24 (m, 1H, H-5''); 7.40 (m, 2H, H-4''/6'').

^{13}C (δ in ppm): 13.7 (CH₃, C-4); 39.0 (CH, C-2); 52.1 (CH₃, C-1'); 69.4 (CH₂, C-3); 121.0 (CH, C-3''/7''); 126.1 (CH, C-5''); 129.5 (CH, C-4''/6''); 151.0 (C, C-2''); 155.5 (C=O, C-1''); 173.9 (C=O, C-1).

IR (flüssig) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3032, 2955, 1761, 1736, 1593, 1458, 1237, 1198, 1058, 845.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{12}H_{14}O_5Na$: 261.0739 $[M+Na]^+$, gefunden: 261.0740 $[M+Na]^+$.

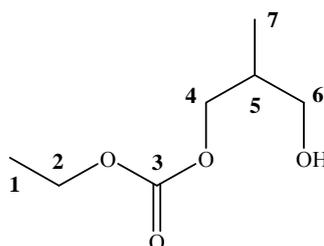
Propionsäure-3-(ethoxycarbonyloxy)-2-methylpropylester (61):



1H (δ in ppm): 1.01 (d, 3H, H-10, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz); 1.15 (t, 3H, H-9, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz); 1.31 (t, 3H, H-1, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz); 2.21 (m, 1H, H-5, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz); 2.34 (q, 2H, H-8, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz); 4.04 (m, 2H, H-6); 4.10 (m, 2H, H-4); 4.20 (q, 2H, H-2, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 9.1 (CH₃, C-9); 13.6 (CH₃, C-10); 14.2 (CH₃, C-1); 27.5 (CH₂, C-8); 32.5 (CH, C-5); 64.0 (CH₂, C-2); 65.4 (CH₂, C-6); 69.2 (CH₂, C-4); 155.2 (C=O, C-3); 174.3 (C=O, C-7).

Carbonsäureethylester-(3-Hydroxy-2-methyl-propyl)-ester (62):

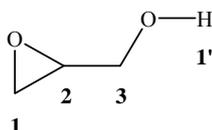


1H (δ in ppm): 0.98 (d, 3H, H-7, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz); 1.32 (t, 3H, H-1, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz); 2.04 (m, 1H, H-5); 3.54 (dd, 1H, H-6a, $^2J_{HH} = 11.2$ Hz, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz); 3.59 (dd, 1H, H-6b, $^2J_{HH} = 11.2$ Hz, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz); 4.15 (m, 2H, H-4, $^2J_{HH} = 10.9$ Hz, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz); 4.20 (q, 2H, H-2, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 13.3 (CH₃, C-7); 14.2 (CH₃, C-1); 35.5 (CH, C-5); 64.1 (CH₂, C-2); 64.3 (CH₂, C-6); 69.5 (CH₂, C-4); 155.6 (C=O, C-3).

4.3.2.5 Ether - Epoxid - Konkurrenzverbindungen 63 - 69

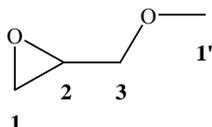
2,3-Epoxypropan-1-ol (63):



^1H (δ in ppm): 2.72 (s, 1H, H-1'); 2.75 (dd, 1H, H-1a, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz); 2.82 (dd, 1H, H-1b, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz); 3.17 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz); 3.58 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz); 3.95 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 44.2 (CH_2 , C-1); 52.3 (CH, C-2); 61.9 (CH_2 , C-3).

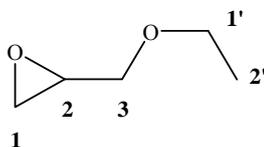
Methylglycidylether (64):



^1H (δ in ppm): 2.61 (dd, 1H, H-1a, $^2J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz); 2.80 (dd, 1H, H-1b, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz); 3.15 (m, 1H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz); 3.33 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 3.41 (s, 3H, H-1'); 3.70 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 44.1 (CH_2 , C-1); 50.6 (CH, C-2); 59.1 (CH_3 , C-1'); 73.1 (CH_2 , C-3).

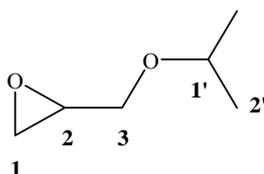
Ethylglycidylether (65):



^1H (δ in ppm): 1.22 (t, 3H, H-2', $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 2.61 (dd, 1H, H-1a, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz); 2.80 (dd, 1H, H-1b, $^2J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz); 3.16 (m, 1H, H-2); 3.38 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz); 3.56 (m, 2H, H-1', $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 3.71 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 15.1 (CH₃, C-2'); 44.3 (CH₂, C-1); 50.8 (CH, C-2); 66.8 (CH₃, C-1'); 71.2 (CH₂, C-3).

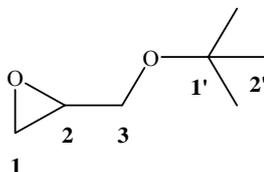
Isopropylglycidylether (66):



^1H (δ in ppm): 1.18 (dd, 6H, H-2', $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz); 2.61 (dd, 1H, H-1a, $^2J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz); 2.80 (dd, 1H, H-1b, $^2J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz); 3.13 (m, 1H, H-2); 3.42 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz); 3.65 (sep, 1H, H-1', $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz); 3.67 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 21.8 (CH₃, C-2'); 22.1 (CH₃, C-2'); 44.6 (CH₂, C-1); 51.1 (CH, C-2); 68.8 (CH₂, C-3); 72.1 (CH, C-1').

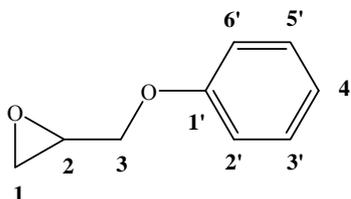
tert-Butylglycidylether (67):



^1H (δ in ppm): 1.21 (s, 9H, H-2'); 2.61 (dd, 1H, H-1a, $^2J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz); 2.80 (dd, 1H, H-1b, $^2J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz); 3.10 (m, 1H, H-2); 3.41 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz); 3.53 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 27.4 (CH_3 , C-2'); 45.1 (CH_2 , C-1); 51.4 (CH, C-2); 63.0 (CH_2 , C-3); 73.3 (C, C-1').

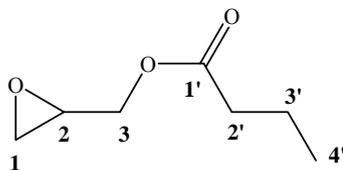
Phenylglycidylether (68):



^1H (δ in ppm): 2.75 (dd, 1H, H-1a, $^2J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz); 2.90 (dd, 1H, H-1b, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz); 3.35 (m, 1H, H-2); 3.96 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz); 4.21 (dd, 1H, H-3b, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz); 6.92 (m, 2H, H-2'/6'); 6.97 (m, 1H, H-4'); 7.29 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 44.7 (CH_2 , C-1); 50.1 (CH, C-2); 68.6 (CH_2 , C-3); 114.6 (CH, C-2'/6'); 121.2 (CH, C-4'); 129.5 (CH, C-3'/5'); 158.4 (C, C-1').

Glycidylbutyrat (69):



^1H (δ in ppm): 0.96 (t, 3H, H-4', $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 1.68 (m, 2H, H-3', $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 2.34 (t, 2H, H-2', $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz); 2.65 (dd, 1H, H-1a, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz); 2.85 (dd, 1H, H-1b, $^2J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz); 3.21 (m, 1H, H-2); 3.92 (dd, 1H, H-3a, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz); 4.42 (dd, 1H, H-3b; $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz).

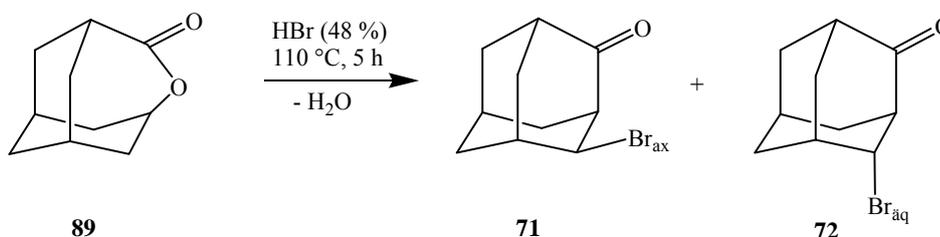
^{13}C (δ in ppm): 13.6 (CH₃, C-4'); 18.3 (CH₂, C-3'); 35.9 (CH₂, C-2'); 44.6 (CH₂, C-1); 49.3 (CH, C-2); 64.7 (CH₂, C-3); 173.3 (C=O, C-1').

4.3.3 Synthesen der Adamantanverbindungen

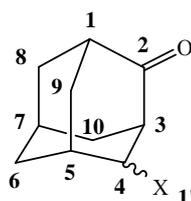
Die Verbindung **73**³⁷, **74**³⁷, **75**³⁸, **76**³⁸ und **89**³⁸ sind Literaturbekannt und wurden bereits früher beschrieben. Alle anderen Verbindungen sind neu.

4.3.3.1 Synthese der Ketone **71** - **76**

4-Bromadamantan-2-on (**71** und **72**):



In einem Rundkolben wurden 2 g (12 mmol) von **89** in 70 ml Bromwasserstoffsäure (48%) gelöst. Diese Lösung wurde für fünf Stunden bei 110°C unter Rückflussbedingung gekocht. Nach beendeter Reaktion wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und 3 mal mit jeweils 20 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösemittel unter vermindertem Druck abgezogen. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Aceton, 10:1) chromatographiert und beide Produkte für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.54 g (6.7 mmol) von **71** und 0.53 g (2.3 mmol) von **72** als weiße Feststoffe erhalten. Die Gesamtausbeute der Reaktion entspricht 75%.



4-ax-Bromadamantan-2-on (71):

^1H (δ in ppm): 2.01 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.03 (m, 1H, H-9_{äq}); 2.08 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.09 (m, 1H, H-7); 2.12 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.13 (m, H, H-8_{äq}); 2.20 (m, 1H, H-6_{äq}); 2.22 (m, 1H, H-10_{äq}); 2.32 (m, 1H, H-5); 2.59 (m, 1H, H-1); 2.67 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.93 (m, 1H, H-3); 4.77 (q, 1H, H-4).

^{13}C (δ in ppm): 26.2 (CH, C-7); 33.9 (CH₂, C-9); 35.4 (CH, C-5); 37.2 (CH₂, C-6); 39.5 (CH₂, C-8); 40.9 (CH₂, C-10); 46.1 (CH, C-1); 55.1 (CH, C-3); 60.4 (CH, C-4); 213.5 (C=O, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2924, 2857, 1725, 1268, 1108, 1045, 1024, 869, 662.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₃ONaBr: 251.0045 [M+Na]⁺, gefunden: 251.0047 [M+Na]⁺.

Smp.: 166 – 167 °C.

4-äq-Bromadamantan-2-on (72):

^1H (δ in ppm): 1.78 (m, 1H, H-6_{äq}); 1.87 (m, 1H, H-10_{ax}); 1.94 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.00 (m, 1H, H-7); 2.05 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.07 (m, H, H-8_{äq}); 2.24 (m, 1H, H-9_{äq}); 2.30 (m, 1H, H-5); 2.51 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.61 (m, 1H, H-1); 2.67 (m, 1H, H-10_{äq}); 2.83 (m, 1H, H-3); 4.51 (s, 1H, H-4).

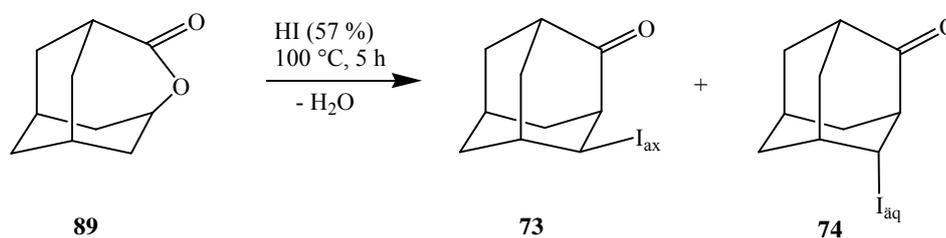
^{13}C (δ in ppm): 26.8 (CH, C-7); 30.4 (CH₂, C-6); 34.2 (CH₂, C-10); 34.9 (CH, C-5); 35.9 (CH₂, C-9); 39.5 (CH₂, C-8); 45.1 (CH, C-1); 55.0 (CH, C-3); 56.8 (CH, C-4); 212.9 (C=O, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2932, 2864, 1727, 1449, 1272, 1024, 871, 793, 684.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₃ONaBr: 251.0045 [M+Na]⁺, gefunden: 251.0041 [M+Na]⁺.

Smp.: 163 – 164 °C.

4-Iodadamantan-2-on (73 und 74):



Es wurden 2 g (12 mmol) von **89** in 70 ml Iodwasserstoffsäure (57%) gelöst und bei 100°C für fünf Stunden unter Rückflussbedingungen gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und dreimal mit 20 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mit einer Kieselgelsäule (Laufmittel Petrolether/ Aceton, 10:1). Die beiden Produkte wurden im Hochvakuum für 24 Stunden getrocknet. Es wurden 1.88 g (6.8 mmol) **73** und 0.58 g (2.1 mmol) **74** und als gelber Feststoffe erhalten. Die Gesamtausbeute der Reaktion entspricht 74%.

4-ax-Iodadamantan-2-on (73):

^1H (δ in ppm): 2.03 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.06 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.11 (m, 1H, H-9_{äq}); 2.14 (m, H, H-8_{äq}); 2.17 (m, 1H, H-7); 2.18 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.18 (m, 1H, H-6_{äq}); 2.27 (m, 1H, H-10_{äq}); 2.32 (m, 1H, H-5); 2.58 (m, 1H, H-1); 2.71 (m, 1H, H-9_{ax}); 3.00 (m, 1H, H-3); 4.96 (q, 1H, H-4).

^{13}C (δ in ppm): 26.4 (CH, C-7); 35.7 (CH₂, C-9); 36.4 (CH, C-5); 37.1 (CH₂, C-6); 39.6 (CH, C-4); 39.7 (CH₂, C-8); 41.8 (CH₂, C-10); 46.1 (CH, C-1); 56.4 (CH, C-3); 213.2 (C=O, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2906, 2857, 1719, 1702, 1445, 1064, 1055, 750, 702.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₃ONaI: 298.9909 [M+Na]⁺, gefunden: 298.9904 [M+Na]⁺.

Smp.: 91 – 93 °C.

4-äq-Iodadamantan-2-on (**74**):

^1H (δ in ppm): 1.85 (m, 1H, H-6_{äq}); 1.97 (m, 1H, H-7); 1.92 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.04 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.06 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.09 (m, H, H-8_{äq}); 2.25 (m, 1H, H-9_{äq}); 2.26 (m, 1H, H-5); 2.51 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.60 (m, 1H, H-10_{äq}); 2.67 (m, 1H, H-1); 2.80 (m, 1H, H-3); 4.74 (s, 1H, H-4).

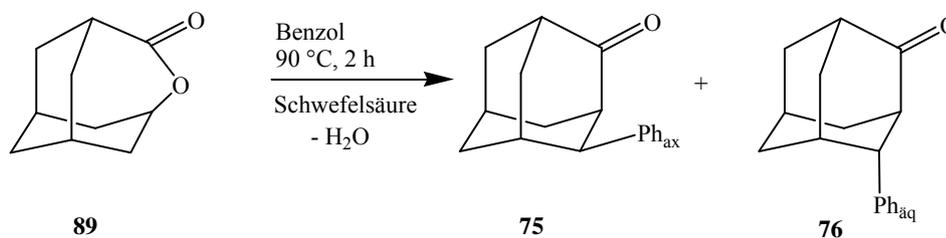
^{13}C (δ in ppm): 27.1 (CH, C-7); 31.9 (CH₂, C-6); 35.9 (CH₂, C-10); 35.9 (CH, C-5); 37.0 (CH₂, C-9); 37.3 (CH, C-4); 40.0 (CH₂, C-8); 45.9 (CH, C-1); 56.2 (CH, C-3); 212.2 (C=O, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2906, 2857, 1719, 1702, 1445, 1064, 1055, 965, 750, 703.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₄OI: 277.0089 [M+H]⁺, gefunden: 277.0100 [M+H]⁺.

Smp.: 56 – 58 C.

4-Phenyladamantan-2-on (**75** und **76**):



Die Synthese wurde in einer Soxhlet-Apparatur durchgeführt, welche mit Calciumhydrid befüllt war. Es wurden 7 g (42.2 mmol) von **89** in 400 ml Benzol gelöst und mit 0.5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Diese Lösung wurde für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach abkühlen der Lösung wurden 100 ml Wasser zugesetzt und die beiden Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 75 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 30 ml Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Petrolether/ Aceton, 20:1) getrennt. Die beiden Produkte wurden 24 Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.15 g

(5.1 mmol) von **75** und 1.28 g (5.7 mmol) von **76** als weiße bis leicht gelbliche Feststoffe erhalten. Die Gesamtausbeute der Reaktion entspricht 26%.

4-ax-Phenyladamantan-2-on (**75**):

^1H (δ in ppm): 1.81 (m, 1H, H-9_{äq}); 1.88 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.05 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.11 (m, 1H, H-7); 2.15 (m, H, H-8_{äq}); 2.18 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.18 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.18 (m, 1H, H-6_{äq}); 2.29 (m, 1H, H-5); 2.31 (m, 1H, H-10_{äq}); 2.53 (m, 1H, H-1); 3.04 (m, 1H, H-3); 3.51 (q, 1H, H-4); 7.19 (m, 1H, H-4'); 7.27 (m, 2H, H-2'/6'); 7.30 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 27.4 (CH, C-7); 32.5 (CH₂, C-9); 34.4 (CH, C-5); 38.1 (CH₂, C-6); 40.5 (CH₂, C-8); 41.5 (CH₂, C-10); 46.9 (CH, C-1); 50.0 (CH, C-3); 53.1 (CH, C-4); 126.1 (CH, C-4'); 127.1 (CH, C-2'/6'); 128.4 (CH, C-3'/5'); 143.7 (C, C-1'), 219.0 (C=O, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3022, 2911, 2854, 1704, 1466, 1450, 970, 730, 695.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₆H₁₉O: 227.1436 [M+H]⁺, gefunden: 227.1439 [M+H]⁺.

Smp.: 82 – 83 °C.

4-äq-Phenyladamantan-2-on (**76**):

^1H (δ in ppm): 1.76 (m, 1H, H-6_{äq}); 1.78 (m, 1H, H-10_{ax}); 1.95 (m, 1H, H-7); 2.03 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.09 (m, H, H-8_{äq}); 2.11 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.11 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.19 (m, 1H, H-10_{äq}); 2.25 (m, 1H, H-9_{äq}); 2.63 (m, 1H, H-5); 2.68 (m, 1H, H-1); 3.13 (m, 1H, H-3); 3.25 (s, 1H, H-4); 7.23 (m, 1H, H-4'); 7.34 (m, 2H, H-2'/6'); 7.36 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 27.2 (CH, C-7); 30.0 (CH, C-5); 30.7 (CH₂, C-6); 33.3 (CH₂, C-10); 38.8 (CH₂, C-9); 39.0 (CH₂, C-8); 46.1 (CH, C-1); 47.7 (CH, C-4); 49.8 (CH, C-3); 126.1 (CH, C-4'); 126.9 (CH, C-2'/6'); 128.6 (CH, C-3'/5'); 140.8 (C, C-1'), 217.4 (C=O, C-2).

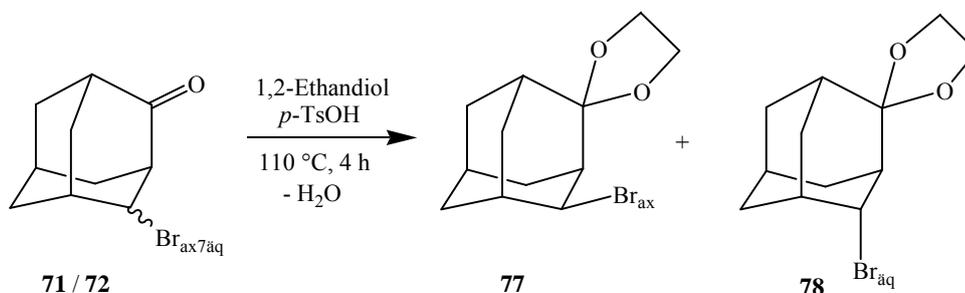
IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3022, 2926, 2901, 1711, 1465, 1411, 1130, 970, 730, 695.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₆H₁₉O: 227.1436 [M+H]⁺, gefunden: 227.1439 [M+H]⁺.

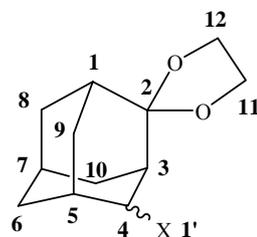
Smp.: 99 – 101 °C.

4.3.3.2 Synthese der Acetale **77** - **82**

4-(ax/äq)-Brom-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (**77** und **78**):



Die Synthesen für das äquatoriale und das axiale Enantiomer wurden separat durchgeführt. In einer Rückflussapparatur mit Wasserabscheider wurden je 0.24 g (1.05 mmol) 4-Brom-adamantan-2-on in 35 ml Toluol vorgelegt und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure zugesetzt. Anschließend wurden 0.1 ml (1.79 mmol) 1,2-Ethandiol zugesetzt und die Reaktionslösung für 4 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr abschied. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde sie mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und viermal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde für 2 Tage im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.28 g (1.03 mmol, 97 %) von **77** und 0.27 g (0.99 mmol, 96 %) von **78** als weiße Feststoffe erhalten.



4-(ax)-Brom-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (77):

^1H (δ in ppm): 1.71 (m, H, H-8_{aq}); 1.72 (m, 1H, H-9_{aq}); 1.79 (m, 1H, H-10_{aq}); 1.83 (m, 1H, H-7); 1.84 (m, 1H, H-1); 1.85 (m, 1H, H-6_{ax}); 1.91 (m, 1H, H-6_{aq}); 2.06 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.17 (m, 1H, H-5); 2.22 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.24 (m, 1H, H-3); 2.50 (m, 1H, H-9_{ax}); 4.63 (q, 1H, H-4); 3.91 (m, 2H, H-12a/b); 4.03 (m, 2H, H-11a/b).

^{13}C (δ in ppm): 25.6 (CH, C-7); 29.7 (CH₂, C-9); 34.7 (CH₂, C-8); 36.0 (CH, C-1); 36.2 (CH, C-5); 37.0 (CH₂, C-10); 38.9 (CH₂, C-6); 42.3 (CH, C-3); 58.8 (CH, C-4); 63.5 (CH₂, C-12); 64.2 (CH₂, C-11); 109.9 (C, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2912, 2336, 2104, 1999, 1234, 1192, 1122, 1036, 943, 915, 745, 678.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₂H₁₇O₂NaBr: 295.0310 [M+Na]⁺, gefunden: 295.0315 [M+Na]⁺.

Smp.: 67 – 69 °C.

4-(äq)-Brom-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (78):

^1H (δ in ppm): 1.53 (m, 1H, H-6_{aq}); 1.69 (m, H, H-8_{aq}); 1.79 (m, 1H, H-7); 1.80 (m, 1H, H-1); 1.86 (m, 1H, H-10_{ax}); 1.87 (m, 1H, H-9_{aq}); 2.01 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.02 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.09 (m, 1H, H-5); 2.09 (m, 1H, H-3); 2.27 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.28 (m, 1H, H-10_{aq}); 4.75 (s, 1H, H-4); 3.95 (m, 2H, H-11a/12a); 3.96 (m, 2H, H-11b/12b).

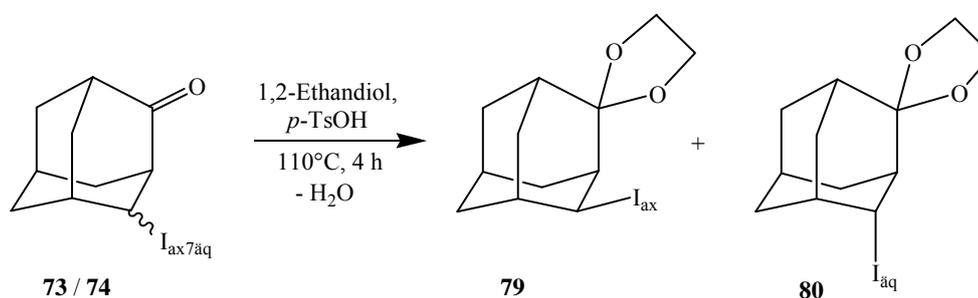
^{13}C (δ in ppm): 26.2 (CH, C-7); 29.2 (CH₂, C-10); 31.3 (CH₂, C-6); 34.1 (CH₂, C-9); 34.9 (CH, C-5); 35.0 (CH₂, C-8); 35.8 (CH, C-1); 44.8 (CH, C-3); 59.0 (CH, C-4); 64.4 (CH, C-11/12); 111.2 (C, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2910, 2342, 2105, 1123, 1036, 1012, 944, 915, 740, 680, 665.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₂H₁₇O₂NaBr: 295.0310 [M+Na]⁺, gefunden: 295.0313 [M+Na]⁺.

Smp.: 49 – 51 °C.

4-(ax/äq)-Iod-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (**79** und **80**):



Die Synthesen für das äquatoriale und das axiale Enantiomer wurden separat durchgeführt. In einer Rückflussapparatur mit Wasserabscheider wurden je 0.24 g (0.87 mmol) 4-Iod-adamantan-2-on in 35 ml Benzol gelöst und mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Zu dieser Lösung wurde 0.1 ml (1.79 mmol) 1,2-Ethandiol zugegeben und für 3.5 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildete. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde sie mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und viermal mit je 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde für 36 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.26 g (0.82 mmol, 94 %) von **79** und 0.25 g (0.81 mmol, 93 %) von **80** als gelbliche Feststoffe erhalten.

4-(ax)-Iod-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (**79**):

^1H (δ in ppm): 1.72 (m, H, H-8_{äq}); 1.77 (m, 1H, H-9_{äq}); 1.82 (m, 1H, H-1); 1.84 (m, 1H, H-6_{äq}); 1.88 (m, 1H, H-10_{äq}); 1.89 (m, 1H, H-7); 1.94 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.07 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.13 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.21 (m, 1H, H-5); 2.24 (m, 1H, H-3); 2.53 (m, 1H, H-9_{ax}); 4.84 (q, 1H, H-4); 3.93 (m, 2H, H-12a/b); 4.04 (m, 2H, H-11a/b).

^{13}C (δ in ppm): 25.8 (CH, C-7); 31.0 (CH₂, C-9); 34.9 (CH₂, C-8); 36.2 (CH, C-1); 36.4 (CH, C-4); 37.4 (CH₂, C-10); 37.6 (CH, C-5); 39.2 (CH₂, C-6); 42.6 (CH, C-3); 63.6 (CH₂, C-12); 63.8 (CH₂, C-11); 109.7 (C, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2924, 2905, 2874, 2362, 1446, 1242, 1124, 1024, 907, 675.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{12}H_{17}O_2NaI$: 343.0171 $[M+Na]^+$, gefunden: 343.0181 $[M+Na]^+$.

Smp.: 54 – 56 °C.

4-(äq)-Iod-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (**80**):

1H (δ in ppm): 1.61 (m, 1H, H-6_{äq}); 1.71 (m, H, H-8_{äq}); 1.77 (m, 1H, H-7); 1.85 (m, 1H, H-9_{äq}); 1.85 (m, 1H, H-1); 1.94 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.02 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.08 (m, 1H, H-5); 2.08 (m, 1H, H-3); 2.12 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.28 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.29 (m, 1H, H-10_{äq}); 3.94 (m, 2H, H-12a/b); 4.05 (m, 2H, H-11a/b); 5.00 (s, 1H, H-4).

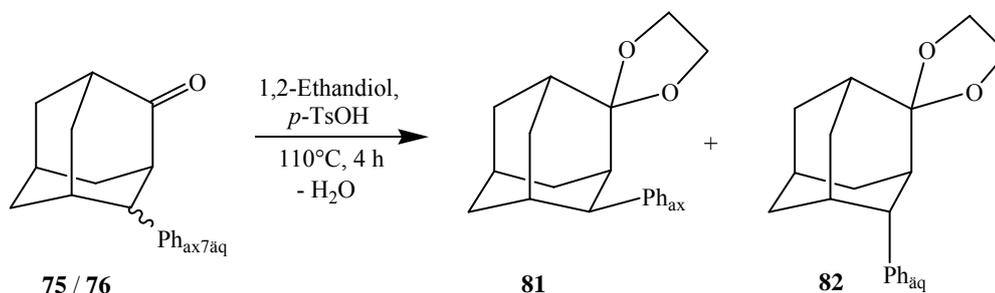
^{13}C (δ in ppm): 26.5 (CH, C-7); 30.8 (CH₂, C-10); 32.7 (CH₂, C-6); 34.9 (CH₂, C-9); 35.6 (CH₂, C-8); 36.1 (CH, C-5); 36.2 (CH, C-1); 40.7 (CH, C-4); 56.2 (C, C-3); 64.4 (CH₂, C-11); 64.5 (CH₂, C-12); 110.6 (C, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2910, 2342, 2105, 1123, 1036, 1012, 944, 915, 740, 680, 665.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{12}H_{17}O_2NaI$: 343.0171 $[M+Na]^+$, gefunden: 343.0175 $[M+Na]^+$.

Smp.: 56 – 58 °C.

4-Phenyl-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (**81** und **82**):



Die Synthesen für das äquatoriale und das axiale Enantiomer wurden separat durchgeführt. In einer Rückflussapparatur mit Wasserabscheider wurden je 0.20 g (0.88 mmol) 4-Phenyl-adamantan-2-on in 35 ml Benzol vorgelegt. Anschließend wurde eine katalyti-

sche Menge *p*-Toluolsulfonsäure und 0.1 ml (0.79 mmol) 1,2-Ethandiol zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3.5 Stunden unter Rückfluss am Sieden gehalten, bis sich kein Reaktionswasser mehr abschied. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde sie mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und viermal mit je 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde für 36 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.20 g (0.74 mmol, 83 %) von **81** und 0.18 g (0.67 mmol, 75 %) von **82** als weiße Feststoffe erhalten.

4-(ax)-Phenyl-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (**81**):

^1H (δ in ppm): 1.72 (m, 1H, H-1); 1.77 (m, H, H-8_{aq}); 1.77 (m, 1H, H-9_{aq}); 1.83 (m, 1H, H-6_{ax}); 1.90 (m, 1H, H-10_{aq}); 1.91 (m, 1H, H-7); 1.97 (m, 1H, H-6_{aq}); 2.03 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.20 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.41 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.49 (m, 1H, H-5); 2.52 (m, 1H, H-3); 3.17 (q, 1H, H-4); 3.46 (ddd, 1H, H-11a); 3.57 (ddd, 2H, H-11b); 3.78 (ddd, 1H, H-12a); 3.90 (ddd, 2H, H-12b); 7.14 (m, 1H, H-4'); 7.20 (m, 2H, H-3'/5'); 7.33 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 26.8 (CH, C-7); 28.2 (CH, C-5); 30.7 (CH₂, C-9); 35.1 (CH₂, C-8); 36.4 (CH, C-1); 36.5 (CH₂, C-10); 39.1 (CH₂, C-6); 40.4 (CH, C-3); 48.5 (CH, C-4); 63.6 (CH₂, C-11); 63.8 (CH₂, C-12); 110.9 (C, C-2); 124.7 (CH, C-4'); 125.9 (CH, C-2'/6'); 127.7 (CH, C-3'/5'); 144.9 (C, C-1').

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2909, 2856, 1497, 1112, 1041, 997, 952, 914, 734, 696.

HRMS (ESI): *m/z* berechnet für C₁₈H₂₃O₂: 271.1698 [M+H]⁺, gefunden: 271.1687 [M+H]⁺.

Smp.: 71 – 73 °C.

4-(äq)-Phenyl-2-(4',5'-dioxolano)-adamantan (**82**):

^1H (δ in ppm): 1.49 (m, 1H, H-6_{äq}); 1.70 (m, H, H-8_{äq}); 1.71 (m, 1H, H-7); 1.81 (m, 1H, H-10_{ax}); 1.81 (m, 1H, H-10_{äq}); 1.84 (m, 1H, H-6_{ax}); 1.90 (m, 1H, H-9_{äq}); 1.91 (m, 1H, H-1); 2.02 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.14 (m, 1H, H-9_{ax}); 3.34 (q, 1H, H-4); 2.38 (m, 1H, H-3); 2.41 (m, 1H, H-5); 4.03 (m, 4H, H-11a/b und 12a/b); 7.18 (m, 1H, H-4'); 7.33 (m, 2H, H-3'/5'); 7.35 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 26.8 (CH, C-7); 29.0 (CH₂, C-10); 29.9 (CH, C-5); 31.4 (CH₂, C-6); 34.8 (CH₂, C-8); 35.6 (CH₂, C-9); 36.1 (CH, C-1); 39.6 (CH, C-3); 43.6 (CH, C-4); 64.3 (CH₂, C-11); 64.3 (CH₂, C-12); 111.9 (C, C-2); 125.3 (CH, C-4'); 127.0 (CH, C-2'/6'); 128.2 (CH, C-3'/5'); 143.3 (C, C-1').

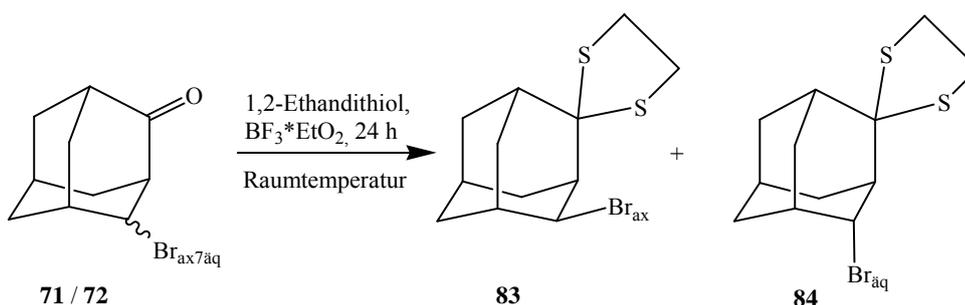
IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2914, 2875, 1497, 1450, 1116, 1086, 1044, 997, 952, 913, 822, 713.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₂H₂₃O₂: 271.1698 [M+H]⁺, gefunden: 271.1684 [M+H]⁺.

Smp.: 66 – 68 °C.

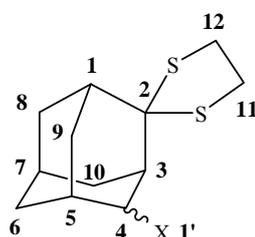
4.3.3.3 Synthese der Thioacetale **83 - **88****

4-(ax/äq)-Brom-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**83** und **84**):



Die Synthesen für das äquatoriale und das axiale Enantiomer wurden separat durchgeführt. Unter Argonatmosphäre wurde in einem ausgeheiztem Kolben 0.24 g (0.87 mmol) 4-Brom-adamantan-2-on in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst und mit 0.78 ml Bortrifluoridethyletherat und 0.11 ml (1.3 mmol) 1,2-Ethandithiol versetzt. Die

Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich gelb verfärbte. Anschließend wurde der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf pH = 7 - 8 eingestellt und dreimal mit jeweils 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.26 g (0.86 mmol, 81 %) von **83** und 0.20 g (0.67 mmol, 63 %) von **84** als leicht gelbliche Feststoffe erhalten.



4-(ax)- Brom-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**83**):

^1H (δ in ppm): 1.78 (m, H, H-8_{äq}); 1.79 (m, 1H, H-9_{äq}); 1.88 (m, 1H, H-7); 1.93 (m, 1H, H-6_{ax}); 1.93 (m, 1H, H-6_{äq}); 1.98 (m, 1H, H-10_{äq}); 1.98 (m, 1H, H-1); 2.21 (m, 1H, H-5); 2.41 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.45 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.58 (m, 1H, H-3); 2.81 (m, 1H, H-9_{ax}); 3.15 (m, 2H, H-11b/12b); 3.20 (ddd, 1H, H-12a); 3.34 (ddd, 1H, H-11a); 4.74 (q, 1H, H-4).

^{13}C (δ in ppm): 25.3 (CH, C-7); 31.3 (CH₂, C-9); 35.4 (CH₂, C-8); 36.3 (CH, C-5); 37.3 (CH₂, C-12); 39.8 (CH₂, C-11); 39.8 (CH₂, C-6); 41.0 (CH₂, C-10); 41.2 (CH, C-1); 48.0 (CH, C-3); 60.4 (CH, C-4); 75.8 (C, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2916, 2857, 2344, 2169, 1467, 1452, 1278, 965, 905, 734, 666.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₂H₁₈BrS₂: 305.0033 [M+H]⁺, gefunden: 305.0027 [M+H]⁺.

Smp.: 81 – 83 °C.

4-(äq)- Brom-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**84**):

^1H (δ in ppm): 1.59 (m, 1H, H-6_{äq}); 1.81 (m, H, H-8_{äq}); 1.82 (m, 1H, H-7); 2.02 (m, 1H, H-9_{äq}); 2.09 (m, 1H, H-1); 2.10 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.12 (m, 1H, H-5); 2.19 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.22 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.28 (m, 1H, H-3); 2.33 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.43 (m, 1H, H-10_{äq}); 3.25 (m, 1H, H-11b); 3.27 (m, 2H, H-11a/12b); 3.29 (m, 1H, H-12a); 5.03 (s, 1H, H-4).

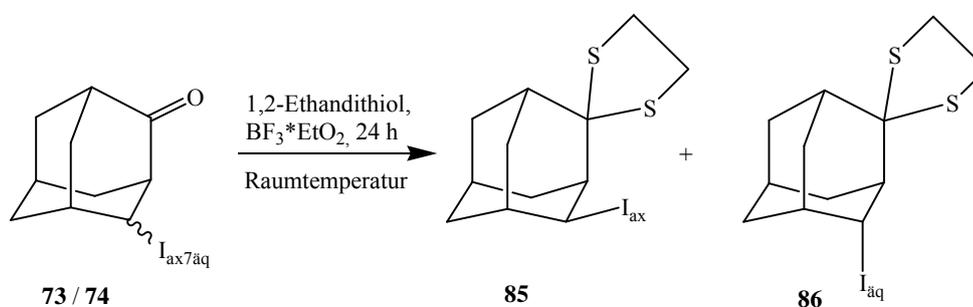
^{13}C (δ in ppm): 25.8 (CH, C-7); 30.9 (CH₂, C-10); 31.8 (CH₂, C-6); 34.5 (CH, C-5); 37.4 (CH₂, C-9); 37.5 (CH₂, C-8); 38.8 (CH₂, C-11); 39.0 (CH₂, C-12); 41.0 (CH, C-1); 49.3 (CH, C-3); 60.2 (CH, C-4); 77.9 (C, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2914, 2860, 2335, 1466, 1421, 1235, 1095, 103, 904, 820, 739, 657.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₂H₁₈BrS₂: 305.0033 [M+H]⁺, gefunden: 305.0040 [M+H]⁺.

Smp.: 53 – 55 °C.

4-(ax/äq)-Iod-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**85** und **86**):



Die Synthesen für das äquatoriale und das axiale Enantiomer wurden separat durchgeführt. In einem ausgeheiztem Kolben wurde unter Argonatmosphäre 0.24 g (0.88 mmol) 4-Iod-adamantan-2-on in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst und mit 0.78 ml Bortrifluoridethyletherat und 0.11 ml (1.3 mmol) 1,2-Ethandithiol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich schwach gelb verfärbte. Anschließend wurde der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf pH = 7 - 8 eingestellt und dreimal mit jeweils 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über

Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.25 g (0.71 mmol, 81 %) von **85** und 0.28 g (0.79 mmol, 90 %) von **86** als weiße Feststoffe erhalten.

4-(ax)- Iod-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**85**):

^1H (δ in ppm): 1.80 (m, H, H-8_{aq}); 1.85 (m, 1H, H-9_{aq}); 1.85 (m, 1H, H-6_{aq}); 1.94 (m, 1H, H-7); 2.00 (m, 1H, H-1); 2.01 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.06 (m, 1H, H-10_{aq}); 2.29 (m, 1H, H-5); 2.39 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.44 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.57 (m, 1H, H-3); 2.81 (m, 1H, H-9_{ax}); 3.17 (m, 2H, H-11b/12b); 3.19 (m, 1H, H-12a); 3.36 (ddd, 1H, H-11a); 5.01 (q, 1H, H-4).

^{13}C (δ in ppm): 25.5 (CH, C-7); 32.1 (CH₂, C-9); 35.7 (CH₂, C-8); 37.6 (CH₂, C-12); 38.1 (CH, C-5); 38.4 (CH, C-4); 40.5 (CH₂, C-6); 40.7 (CH₂, C-11); 41.1 (CH, C-1); 41.6 (CH₂, C-10); 48.4 (CH, C-3); 76.1 (C, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2918, 2902, 2853, 1461, 1447, 1416, 1275, 963, 901, 806, 717.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₂H₁₇O₂NaIS₂: 374.9714 [M+Na]⁺, gefunden: 374.9721 [M+Na]⁺.

Smp.: 94 – 96 °C.

4-(äq)- Iod-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**86**):

^1H (δ in ppm): 1.67 (m, 1H, H-6_{aq}); 1.82 (m, 1H, H-7); 1.83 (m, H, H-8_{aq}); 1.99 (m, 1H, H-9_{aq}); 2.10 (m, 1H, H-5); 2.14 (m, 1H, H-1); 2.19 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.20 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.28 (m, 1H, H-3); 2.33 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.35 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.49 (m, 1H, H-10_{aq}); 3.26 (m, 2H, H-12a/b); 3.27 (m, 2H, H-11a/b); 5.33 (s, 1H, H-4).

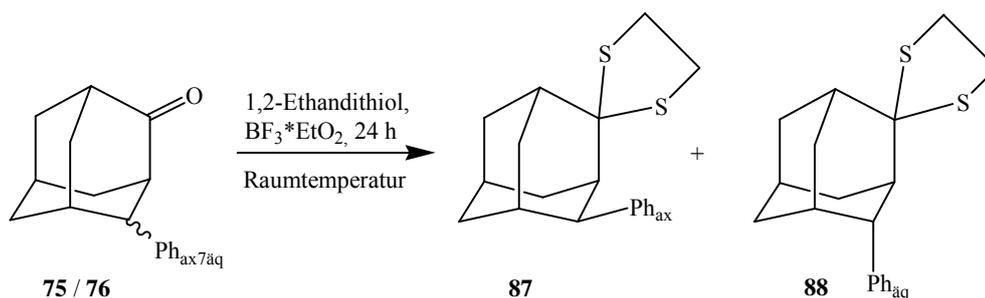
^{13}C (δ in ppm): 26.1 (CH, C-7); 32.3 (CH₂, C-10); 33.4 (CH₂, C-6); 35.6 (CH, C-5); 37.6 (CH₂, C-9); 38.0 (CH₂, C-8); 39.0 (CH₂, C-11); 39.1 (CH₂, C-12); 41.3 (CH, C-1); 41.9 (CH, C-4); 50.3 (CH, C-3); 77.6 (C, C-2).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2919, 2903, 2852, 1447, 1416, 1275, 1161, 964, 901, 806, 717.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $C_{12}H_{17}O_2NaIS_2$: 374.9714 $[M+Na]^+$, gefunden: 374.9716 $[M+Na]^+$.

Smp.: 97 – 99 °C.

4-(ax/äq)-Phenyl-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**87** und **88**):



Die Synthesen für das äquatoriale und das axiale Enantiomer wurden separat durchgeführt. In einem ausgeheiztem Kolben wurden 0.30 g (1.33 mmol) 4-Phenyl-adamantan-2-on in 5 ml trockenem Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 0.67 ml Bortrifluoridethyletherat und 0.22 ml (2.6 mmol) 1,2-Ethanthiol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich gelb verfärbte. Anschließend wurde der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf $pH = 7 - 8$ eingestellt und dreimal mit jeweils 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels säulenchromatographischer Aufarbeitung (Laufmittel Petrolether/Aceton, 10:1) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.15 g (0.50 mmol, 37 %) von **87** und 0.10 g (0.33 mmol, 44 %) von **88** als weiße Feststoffe erhalten.

4-(ax)-Phenyl-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**87**):

^1H (δ in ppm): 1.85 (m, H, H-8_{aq}); 1.87 (m, 1H, H-9_{aq}); 1.89 (m, 1H, H-6_{ax}); 1.93 (m, 1H, H-1); 1.98 (m, 1H, H-7); 2.02 (m, 1H, H-6_{aq}); 2.10 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.38 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.40 (m, 1H, H-10_{aq}); 2.50 (m, 1H, H-5); 2.82 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.86 (m, 1H, H-3); 2.94 (ddd, 1H, H-11b); 3.02 (m, 1H, H-11a); 3.05 (m, 1H, H-12a); 3.09 (m, 1H, H-12b); 3.27 (q, 1H, H-4); 7.24 (m, 1H, H-4'); 7.32 (m, 2H, H-2'/6'); 7.33 (m, 2H, H-3'/5').

^{13}C (δ in ppm): 26.6 (CH, C-7); 27.5 (CH, C-5); 32.1 (CH₂, C-9); 35.7 (CH₂, C-8); 37.4 (CH₂, C-12); 38.8 (CH₂, C-11); 39.9 (CH₂, C-6); 40.7 (CH₂, C-10); 41.2 (CH, C-1); 47.1 (CH, C-3); 49.5 (CH, C-4); 76.6 (C, C-2); 125.4 (CH, C-4'); 126.7 (CH, C-2'/6'); 128.3 (CH, C-3'/5'); 143.5 (C, C-4').

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3022, 2915, 2892, 2857, 1454, 1445, 1275, 1077, 1002, 736, 696.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₈H₂₃S₂: 303.1241 [M+H]⁺, gefunden: 303.1231 [M+H]⁺.

Smp.: 86 – 88 °C.

4-(äq)-Phenyl-2-(4',5'-dithiolano)-adamantan (**88**):

^1H (δ in ppm): 1.56 (m, 1H, H-6_{aq}); 1.75 (m, 1H, H-7); 1.82 (m, H, H-8_{aq}); 1.87 (m, 1H, H-10_{aq}); 1.92 (m, 1H, H-6_{ax}); 2.01 (m, 1H, H-10_{ax}); 2.04 (m, 1H, H-9_{aq}); 2.19 (m, 1H, H-1); 2.22 (m, 1H, H-8_{ax}); 2.38 (m, 1H, H-9_{ax}); 2.47 (m, 1H, H-5); 2.62 (m, 1H, H-3); 3.32 (m, 2H, H-11a/b); 3.32 (m, 2H, H-12a/b); 3.51 (s, 1H, H-4); 7.19 (m, 1H, H-4'); 7.35 (m, 4H, H-2'/3'/5'/6').

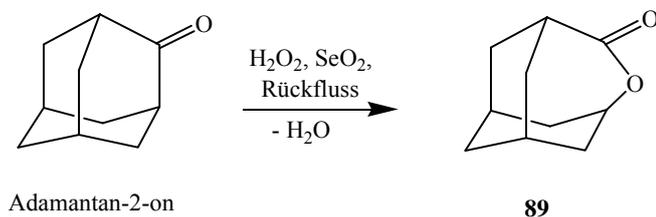
^{13}C (δ in ppm): 26.3 (CH, C-7); 29.0 (CH, C-5); 31.1 (CH₂, C-10); 32.1 (CH₂, C-6); 37.0 (CH₂, C-8); 38.0 (CH₂, C-9); 38.8 (CH₂, C-11); 39.0 (CH₂, C-12); 41.8 (CH, C-1); 45.4 (CH, C-3); 46.1 (CH, C-4); 79.6 (C, C-2); 125.4 (CH, C-4'); 126.7 (CH, C-2'/6'); 128.3 (CH, C-3'/5'); 143.5 (C, C-1').

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3012, 2911, 2854, 1496, 1466, 1450, 970, 801, 730, 695.

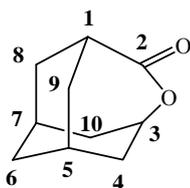
HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₈H₂₂NaS₂: 325.1061 [M+Na]⁺, gefunden: 325.1057 [M+Na]⁺.

Smp.: 89 – 91 °C.

2-Oxohomoadamantanon (89):



Es wurden 5.0 g Adamantan-2-on (30 mmol) in 25 ml *tert*-Butanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 5 ml Wasserstoffperoxid (35%) und 0.1 g Selendioxid zugesetzt und 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 1.5 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend in 25 ml Eiswasser gegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung versetzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 5.3 g (96 %) von **89** erhalten.



^1H (δ in ppm): 1.74 (m, 2H, H-6_{äq}/7); 1.84 (m, 2H, H-8_{äq}/9_{äq}); 1.95 (m, 2H, H-5/10_{ax}); 2.02 (m, 4H, H-8_{ax}/9_{ax}/6_{ax}/10_{äq}); 2.11 (m, 2H, H-1/4); 3.07 (s, 1H, H-4); 4.49 (q, 1H, H-3).

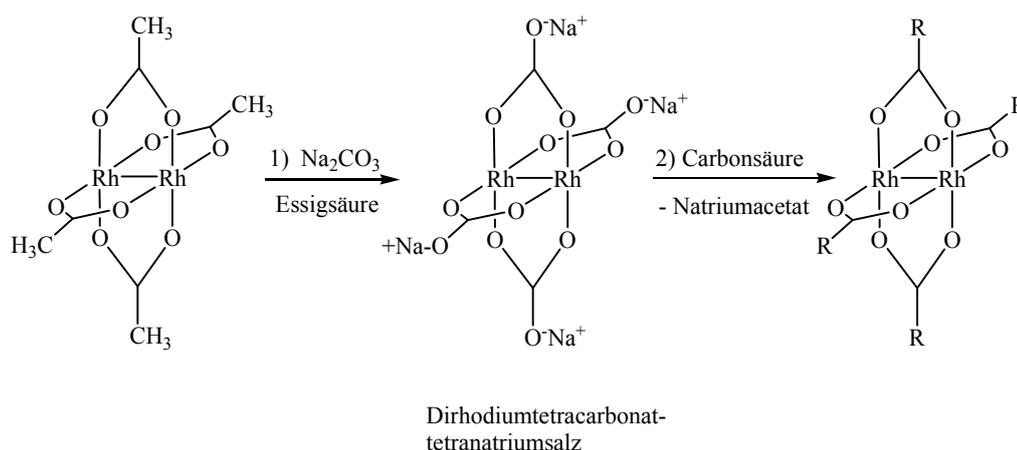
^{13}C (δ in ppm): 25.7 (CH, C-5/7); 30.8 (CH₂, C-8/9); 33.7 (CH₂, C-6); 35.6 (CH₂, C-4/10); 41.1 (CH, C-1); 73.1 (CH, C-3); 178.9 (C=O, C-2).

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₅O₂: 167.1072 [M+H]⁺, gefunden: 167.1071 [M+H]⁺.

4.3.4 Synthesen der Dirhodiumkomplexe

Die Tosilierung von Alanine, Phenylalanine und Tryptophan³⁹ ist in der Literatur beschrieben. Die Verbindungen **Rh***⁴⁰, **90**²⁴, **94**¹⁰, **95**⁴², **101**⁴¹, **105**⁴², **106**⁴⁰ und **107**⁴⁰ sind Literaturbekannt und wurden bereits früher beschrieben. Die Verbindung **94** und **95** sind bei *Tokio Chemicals Industrie* käuflich erhältlich. Alle anderen Verbindungen sind neu.

4.3.4.1 Darstellung von **Rh***, **90**, **91**, **92**, **93**, **96** und **97**⁵

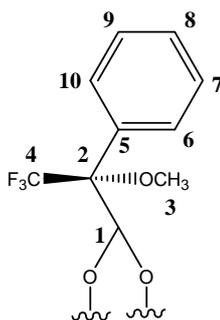


In einem Rundkolben wurden 1.0 g (2.26 mmol) Dirhodiumtetraacetat in 40 ml 2 M Natriumcarbonatlösung unter Argonatmosphäre gelöst. Diese Lösung wurde 80 Minuten lang bei 91 °C unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach beendeter Reaktion hatte die Suspension eine kobaltblaue Farbe angenommen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zwei Stunden stehen gelassen. Dabei sedimentierte Dirhodiumtetracarboxylattetranatriumsalz ab. Die Reaktionslösung wurde vom Salz abdekantiert und zweimal mit 50 ml destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand noch zweimal mit 50 ml Methanol und dreimal mit 40 ml Diethylether gewaschen. Alle Waschlösungen wurden abdekantiert und die Zwischenstufe für eine Stunde im Hochvakuum getrocknet.

2. Stufe:

Die zweite Stufe wurde ebenfalls unter einer Argonschutzatmosphäre durchgeführt. 1.2 g (2.2 mmol) des Salzes wurden in 150 ml destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3.5 g (14.9 mmol) (*R*)-(+)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)-phenyl-essigsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei hat sich das **Rh*** als blau-grüner Feststoff abgeschieden. Die Reaktionslösung wurde von dem Komplex vorsichtig abdekantiert und dieser in 150 ml Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und mit dreimal 60 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase noch jeweils zweimal mit 40 ml gesättigter Natriumchloridlösung und dreimal mit 40 ml destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Das organische Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (Dichlormethan/Essigester = 11:1). Die vereinigten Produktphasen wurden erneut bis zur Trockene eingengt. Das erhaltene Produkt wurde zweimal mit 20 ml Benzol aufgenommen, das Benzol wiederum unter vermindertem Druck entfernt und der so erhaltene Dirhodiumkomplex über 3 Tage bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet.

Dirhodium(II)-tetrakis-[(*R*)-(+)- MTPA] (**Rh***): Ausbeute: 92 %.



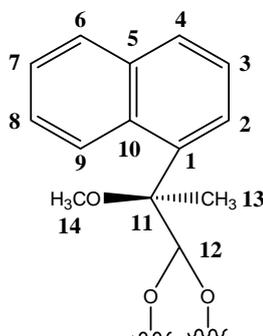
^1H (δ in ppm): 3.18 (s, 12H, H-3); 7.10 (t, 4H, H-8, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 7.20 (t, 8H, H-7/9, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); 7.28 (d, 8H, H-6/10; $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 54.7 (CH₃, C-3); 84.3 (C, C-2, $^2J_{\text{CF}} = 28.4$ Hz); 122.7 (C, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 288.2$ Hz); 127.6 (CH, C-6/10); 128.0 (CH, C-8); 129.2 (CH, C-7/9); 185.9 (CO₂, C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3055, 3000, 2955, 1616, 1391, 1266, 1169, 816.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -44.4$ (CHCl₃, c = 0.0027).

Dirhodium(II)-tetrakis-[(*S*)-2-methoxy-2-(α -naphthyl)propionat] (**90**): Ausbeute: 64 %.



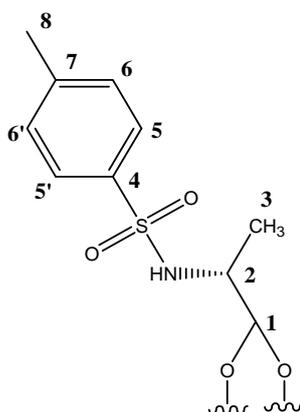
^1H (δ in ppm): 2.04 (s, 12H, H-13); 3.10 (s, 12H, H-14); 7.48 (m, 12H, H-3/8/9, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 7.64 (dd, 4H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 7.87 (m, 8H, H-4/6, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz); 8.20 (m, 4H, H-7, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 23.1 (CH₃, C-13); 51.0 (CH₃, C-14); 81.5 (C, C-11); 124.4 (CH, C-7); 124.6 (CH, C-3); 125.9 (CH, C-9); 126.9 (CH, C-2/8); 129.0 (CH, C-6); 130.4 (CH, C-4); 131.1 (C, C-10); 132.8 (C, C-1); 134.2 (C, C-5); 174.8 (CO₂, C-12).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3054, 2915, 1634, 1606, 1399, 1322, 1178, 1121, 812, 741, 664.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +34.4$ (CHCl₃, c = 0.0081).

Dirhodium(II)-tetrakis-[*N*-tosyl-(*R*)-alanin] (**91**): Ausbeute: 35 %.



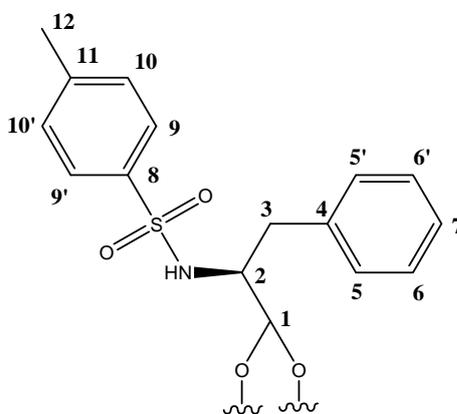
^1H (δ in ppm): 1.27 (d, 12H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 2.36 (s, 12H, H-8); 3.71 (q, 4H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 7.34 (dd, 8H, H-6/6', $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz), 7.73 (m, 8H, H-5/5'm, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 20.2 (CH_3 , C-3); 21.5 (CH_3 , C-8); 53.7 (CH , C-2); 128.3 (CH , C-5/5'); 130.7 (CH , C-6/6'); 139.3 (C, C-4); 143.7 (C, C-7); 192.8 (CO_2 , C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3035, 2978, 1741, 1705, 1621, 1378, 1154, 1075, 717, 696.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -16.7$ (MeOH, $c = 0.004$).

Dirhodium(II)-tetrakis-[*N*-tosyl-(*S*)-phenylalanin] (**92**): Ausbeute: 51 %.



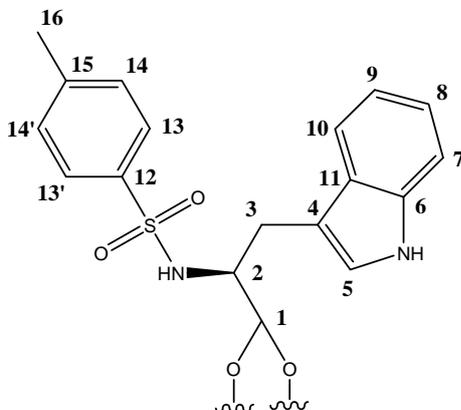
^1H (δ in ppm): 2.32 (s, 12H, H-12); 2.70 (ddd, 8H, H-3, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz); 3.73 (dd, 4H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz); 6.98 (m, 8H, H-10/10', $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz), 7.09 (m, 20H, H-5/5'/6/6'/7); 7.26 (m, 8H, H-9/9', $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz).

^{13}C (δ in ppm): 21.6 (CH_3 , C-12); 40.4 (CH_2 , C-3); 59.7 (CH , C-2); 127.5 (CH , C-7); 127.8 (CH , C-9/9'); 129.3 (CH , C-5/5'); 130.5 (CH , C-6/6'); 130.6 (CH , C-10/10'); 138.6 (C, C-8); 139.3 (C, C-4); 144.2 (C, C-11); 191.8 (CO_2 , C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3050, 2925, 2362, 2348, 1585, 1403, 1324, 1155, 1091, 812, 699, 665.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -44.61$ (MeOH, $c = 0.0023$).

Dirhodium(II)-tetrakis-[*N*-tosyl-(*S*)-tryptophan] (93): Ausbeute: 24 %.



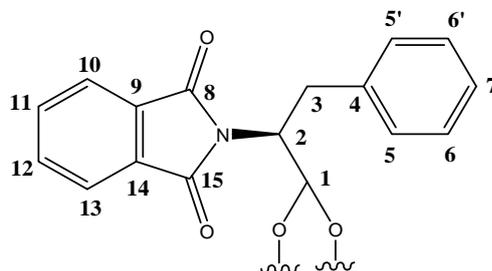
^1H (δ in ppm): 2.27 (s, 12H, H-16); 3.10 (ddd 8H, H-3, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz); 3.88 (dd 4H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz); 6.89 (m 4H, H-9); 6.96 (dd, 8H, H-14/14', $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz); 6.98 (s 4H, H-5); 7.03 (m, 4H, H-8), 7.24 (m, 4H, H-7); 7.34 (dd, 8H, H-13/13', $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz), 7.44 (m, 4H, H-10).

^{13}C (δ in ppm): 21.6 (CH₃, C-16); 30.3 (CH₂, C-3); 59.8 (CH, C-2); 111.5 (C, C-4); 112.2 (CH, C-7); 119.6 (CH, C-9); 119.7 (CH, C-10); 122.1 (CH, C-8); 124.8 (CH, C-5); 127.8 (CH, C-13/13'); 128.9 (CH, C-11); 130.2 (C, C-14/14'); 138.0 (C, C-6); 138.5 (C, C-12); 144.1 (C, C-15); 188.7 (CO₂, C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3054, 2915, 2358, 2343, 1601, 1399, 1322, 1153, 1090, 812, 741, 664.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -95.6$ (CHCl₃, c = 0.0046).

Dirhodium(II)-tetrakis-[N-phthaloyl-(S)-phenylalanin] (95): Ausbeute: 54 %.



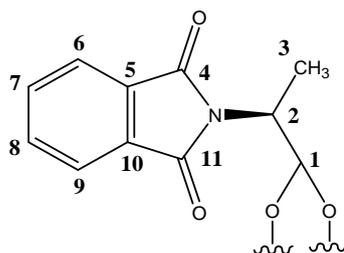
^1H (δ in ppm): 3.43 (ddd, 8H, H-3, $^2J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz); 5.19 (dd, 4H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz); 7.11 (m, 8H, H-5/5'); 7.18 (m, 8H, H-6/6'), 7.44 (m, 4H, H-7); 7.62 (m, 8H, H-11/12); 7.77 (m, 8H, H-10/13).

^{13}C (δ in ppm): 35.0 (CH_2 , C-3); 60.4 (CH, C-2); 123.2 (CH, C-10/13); 126.3 (CH, C-7); 128.2 (CH, C-6/6'); 129.1 (CH, C-5/5'); 131.8 (CH, C-11/12); 133.5 (C, C-9/14); 137.8 (C, C-4); 166.9 (C=O, C-8/15); 188.0 (CO_2 , C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3062, 2964, 1717, 1702, 1607, 1373, 1340, 889, 737.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +173.4$ (MeOH, $c = 0.004$).

Dirhodium(II)-tetrakis-[N-phthaloyl-(R)-alanin] (96): Ausbeute: 59 %.



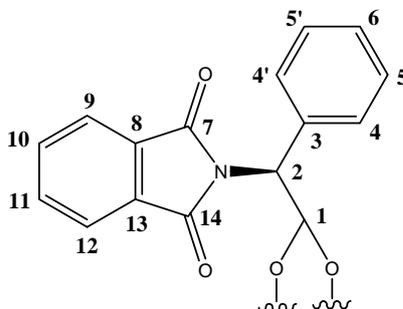
^1H (δ in ppm): 1.54 (s, 12H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 5.09 (q, 4H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz); 7.62 (m, 8H, H-7/8); 7.77 (m, 8H, H-6/9).

^{13}C (δ in ppm): 15.9 (CH_3 , C-3); 48.6 (CH, C-2); 123.3 (CH, C-6/9); 131.9 (CH, C-7/8); 133.7 (C, C-5/10); 167.2 (C=O, C-4/11); 188.5 (CO_2 , C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3102, 2933, 2357, 1777, 1708, 1604, 1385, 1344, 1082, 883, 717.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +48.9$ (MeOH, $c = 0.006$).

Dirhodium(II)-tetrakis-[N-phthaloyl-(S)-phenylglycin] (97): Ausbeute: 48 %.

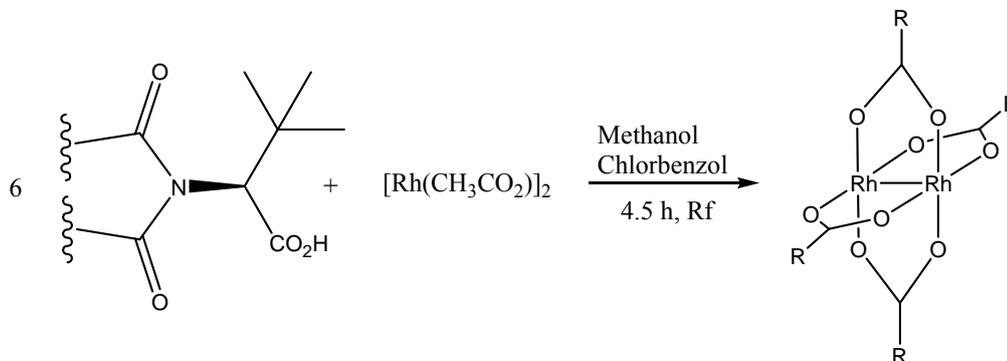


^1H (δ in ppm): 5.55 (s, 4H, H-2); 7.14 (m, 8H, H-4/4'); 7.22 (m, 8H, H-5/5'), 7.46 (m, 4H, H-6); 7.62 (m, 8H, H-10/11); 7.77 (m, 8H, H-9/12).

^{13}C (δ in ppm): 56.7 (CH, C-2); 123.4 (CH, C-9/12); 127.9 (C, C-6); 128.2 (CH, C-4/4'); 129.8 (CH, C-5/5'); 131.9 (CH, C-10/11); 133.9 (C, C-8/13); 135.9 (C, C-3); 166.9 (C=O, C-7/14); 186.7 (CO₂, C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3012, 2919, 1770, 1713, 1610, 1378, 1110, 1075, 717, 696.

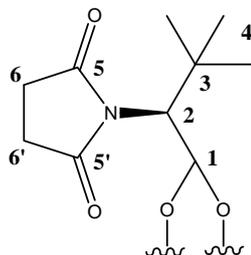
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +672.7$ (CHCl₃, c = 0.0073).

4.3.4.2 Darstellung von 98, 99, 100, 101 und 102²³

Bei den nachfolgenden Synthesen wurde mit wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet, sowie der Reaktionskolben vor Beginn ausgeheizt. Desweiteren fanden alle Reaktionen unter Argonschutzatmosphäre statt. Während die Autoren der oben genannten Arbeit von einem isolierten Bismethanoladdukt ausgehen, gelang die Reaktion auch bei vorheriger *in-situ*-Bildung dieses Adduktes:

Es wurden 0.15 g (0.3 mmol) Dirhodiumtetraacetat vorgelegt und mit 0.5 ml Methanol versetzt. Nach kurzem Stehenlassen wurde zu dieser Suspension 10 ml Chlorbenzol und anschließend 1.8 mmol des jeweiligen geschützten *tert*-Leucins zugesetzt. Das Gemisch wurde 4.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei jede Stunde ~1.5 ml Chlorbenzol aus der Reaktionslösung entfernt wurden. Während der Reaktion verfärbte sich das Reaktionsgemisch von blau nach grün. Nach beendeter Reaktion wurde das restliche Chlorbenzol unter vermindertem Druck entfernt, wobei das Rohprodukt als grüner Feststoff zurück blieb. Der Rückstand wurde mit 50 ml Essigester aufgenommen und je zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonatlösung, Natriumchloridlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und der Essigester unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Aceton/Cyclohexan, 3:1) aufgereinigt. Zum Schluss wurde das Laufmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt für 48 Stunden im Hochvakuum bei 60 °C getrocknet.

Dirhodium(II)-tetrakis-[N-succinyl-(S)-tert-leucin] (98): Ausbeute: 94 %.



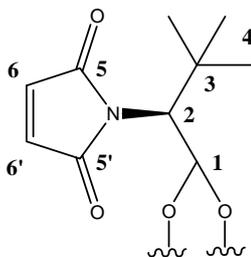
^1H (δ in ppm): 0.98 (s, 36H, H-4); 2.82 (s, 16H, H-6/6'); 4.49 (s, 4H, H-2).

^{13}C (δ in ppm): 28.4 (CH_3 , C-4); 31.9 (CH_2 , C-6/6'); 35.9 (C, C-3); 61.6 (CH, C-2); 177.2 (C=O, C-5/5'); 186.4 (CO_2 , C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2961, 2363, 1703, 1610, 1379, 1346, 1172, 769, 657.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +116.1$ (MeOH, $c = 0.0031$).

Dirhodium(II)-tetrakis-[N-maleinyl-(S)-tert-leucin] (99): Ausbeute: 78 %.



^1H (δ in ppm): 0.99 (s, 36H, H-4); 4.54 (s, 4H, H-2), 7.37 (s, 8H, H-6/6').

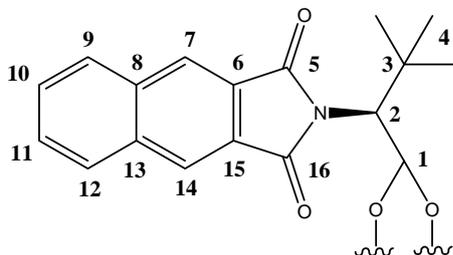
^{13}C (δ in ppm): 27.8 (CH_3 , C-4); 35.3 (C, C-3); 61.3 (CH, C-2); 133.3 (CH, C-6/6'); 170.4 (C=O, C-5/5'); 187.3 (CO_2 , C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2959, 2360, 1712, 1689, 1607, 1398, 1155, 830, 698.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -129.0$ (MeOH, $c = 0.0031$).

Dirhodium(II)-tetrakis-[*N*-naphthalen-2,3-dicarboxyl-(*S*)-*tert*-leucin] (100):

Ausbeute: 79 %.



^1H (δ in ppm): 1.20 (s, 36H, H-4); 5.04 (s, 4H, H-2), 7.61 (m, 8H, H-10/11); 7.97 (s, 8H, H-9/12); 8.26 (s, 8H, H-7/14).

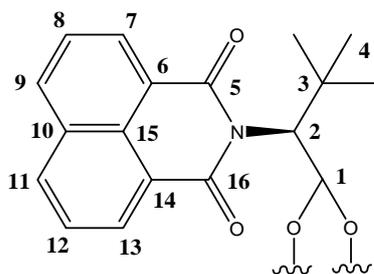
^{13}C (δ in ppm): 28.0 (CH_3 , C-4); 35.8 (C, C-3); 61.7 (CH, C-2); 124.6 (CH, C-10/11); 127.8 (CH, C-9/12); 128.7 (CH, C-7/14); 130.2 (C, C-6/15); 135.5 (C, C-8/13); 173.5 (C=O, C-5/16); 187.2 (CO_2 , C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3112, 2978, 2334, 1710, 1606, 1365, 1341, 773, 659.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -221.6$ (MeOH, $c = 0.0037$).

Dirhodium(II)-tetrakis-[*N*-naphthalen-1,8-dicarboxyl-(*S*)-*tert*-leucin] (101):

Ausbeute: 75 %.



^1H (δ in ppm): 1.29 (s, 36H, H-4); 5.83 (s, 4H, H-2), 7.58 (t, 4H, H-9); 7.84 (t, 4H, H-11); 8.04 (dd, 8H, H-8/12); 8.45 (d, 4H, H-13); 8.73 (d, 4H, H-7).

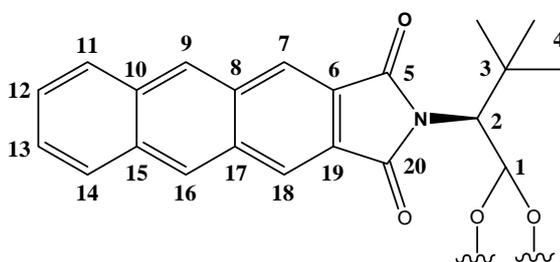
^{13}C (δ in ppm): 28.9 (CH_3 , C-4); 36.2 (C, C-3); 61.9 (CH, C-2); 122.8 (C, C-6/14); 126.3 (C, C-15); 127.3 (CH, C-12); 127.9 (CH, C-8); 130.8 (CH, C-11); 130.8 (C, C-10); 131.2 (CH, C-9); 133.2 (CH, C-13); 133.5 (CH, C-7); 163.0 (C=O, C-16); 164.7 (C=O, C-5); 187.2 (CO_2 , C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3010, 2920, 1705, 1663, 1604, 1588, 1397, 1375, 1338, 1237, 787, 777.

$[\alpha]_D^{20} = +92.5$ (CHCl₃, c = 0.004).

Dirhodium(II)-tetrakis-[*N*-anthracen-2,2-dicarboxyl-(*S*)-*tert*-leucin] (**102**):

Ausbeute: 73 %.



¹H (δ in ppm): 1.27 (s, 36H, H-4); 4.88 (s, 4H, H-2), 7.21 (m, 8H, H-12/13); 7.63 (s, 8H, H-11/14); 8.05 (m, 8H, H-9/16); 8.50 (m, 8H, H-7/18).

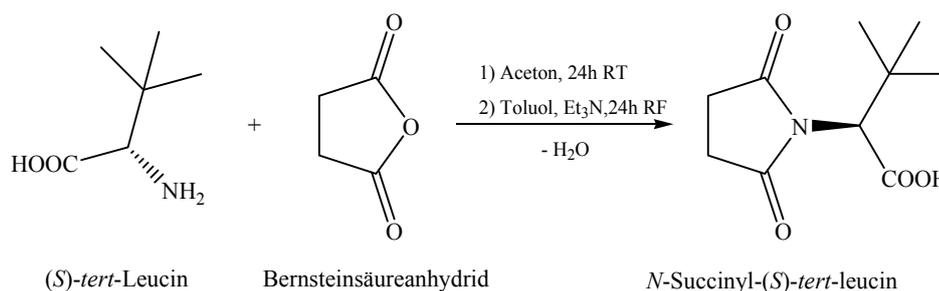
¹³C (δ in ppm): 28.4 (CH₃, C-4); 36.1 (C, C-3); 60.6 (CH, C-2); 125.3 (CH, C-12/13); 125.8 (CH, C-9/16); 126.3 (CH, C-7/18); 127.3 (CH, C-11/14); 128.3 (C, C-6/19); 129.1 (C, C-8/17); 133.0 (C, C-10/15); 178.4 (C=O, C-5/20); $\delta = 188.1$ (CO₂, C-1).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3010, 2925, 1769, 1709, 1609, 1365, 1337, 1133, 917, 741.

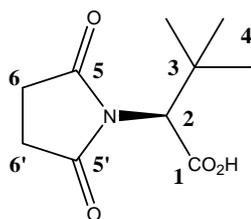
$[\alpha]_D^{20} = -1011.5$ (CHCl₃, c = 0.0026).

4.3.4.3 Darstellung der geschützten (*S*)-*tert*-Leucine⁴² 103 - 108 und der Testliganden

N-Succinyl-(*S*)-*tert*-leucin (103):



Es wurden 1.72 g (17.2 mmol) Bernsteinsäureanhydrid in 10 ml Aceton gelöst und langsam eine Lösung aus 2.25 g (17.2 mmol) Leucin in 30 ml Aceton zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es blieb eine leicht gelbe, ölige Substanz als Rückstand zurück. Das Zwischenprodukt wurde mit 80 ml Toluol aufgenommen und 3.6 g (35.5 mmol) Triethylamin sowie eine katalytischen Menge Phosphorsäure versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rückflussbedingungen 24 Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der pH-Wert mit 0.5 molarer Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit Essigester extrahiert und die organische Phase zweimal mit je 30 ml Wasser und mit 30 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Laufmittel Aceton/Hexan, 1:1) aufgereinigt und anschließend 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es blieben 2.7 g (75 %, 12.7 mmol) eines weißen Feststoffs als Produkt über.



^1H (δ in ppm): 0.98 (s, 9H, H-4); 2.82 (s, 4H, H-6/6'); 4.49 (s, 1H, H-2).

^{13}C (δ in ppm): 27.9 (CH_3 , C-4); 28.0 (CH_2 , C-6/6'); 35.4 (C, C-3); $\delta = 60.2$ (CH, C-2); 171.5 (CO_2H , C-1); 176.8 (C=O, C-5/5').

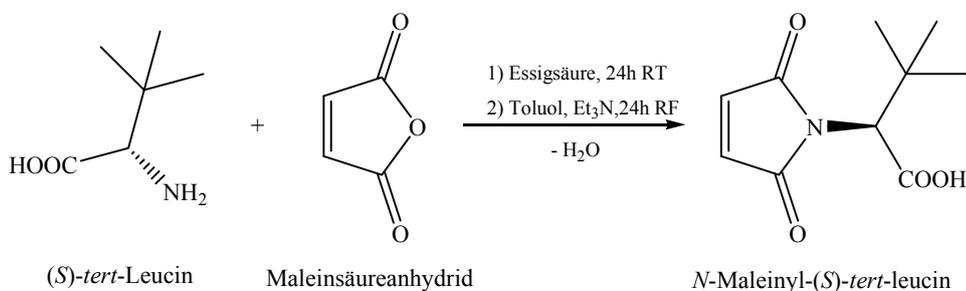
IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2965, 1704, 1611, 1381, 1348, 1173, 770.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_4$: 212.0928 $[\text{M}-\text{H}]^-$, gefunden: 212.0930 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +138.3$ (MeOH, $c = 0.0033$).

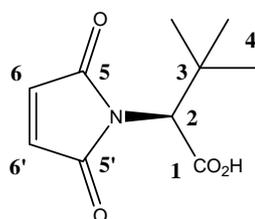
Smp: 112-113 °C.

N-Maleinyl-(*S*)-*tert*-leucin (104):



Zu einer Lösung aus 2.40 g (24.5 mmol) Maleinsäureanhydrid in 35 ml Essigsäure wurde eine Lösung von 3.30 g (25.2 mmol) (*S*)-*tert*-Leucin in 15 ml Essigsäure hinzugegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Essigsäure unter verminderten Druck entfernt. Es blieb ein weißer Feststoff übrig, welcher mit Diethylether gewaschen wurde. Das gewaschene Intermediat wurde anschließend in 60 ml Toluol gelöst und mit 3.6 ml (26.0 mmol) Triethylamin versetzt. Nach Zugabe von 0.5 ml (9.7 mmol) Phosphorsäure wurde 24 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Lösung 150 ml Salzsäure

(0.5 molar) zugesetzt und anschließend im Scheidetrichter die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde je dreimal mit 20 ml Wasser und mit 20 ml gesättigte Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Zur Reinigung des Rohprodukts wurde eine Säulenchromatographie (Laufmittel Aceton/Cyclohexan, 30:1) mit Kieselgel durchgeführt. Die erhaltene Fraktion wurde ein zweites Mal säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan/Methanol, 5:1) gereinigt und das Produkt anschließend 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es blieben 3.4 g (67 %, 16.1 mmol) eines weißen Feststoffs als Produkt über.



^1H (δ in ppm): 1.13 (s, 9H, H-4); 4.53 (s, 1H, H-2); 6.72 (s, 2H, H-6/6').

^{13}C (δ in ppm): 22.8 (CH_3 , C-4); 35.5 (C, C-3); 59.9 (CH, C-2); 134.2 (CH, C-6/6'); 170.3 (C=O, C-5/5'); 171.2 (CO_2H , C-1).

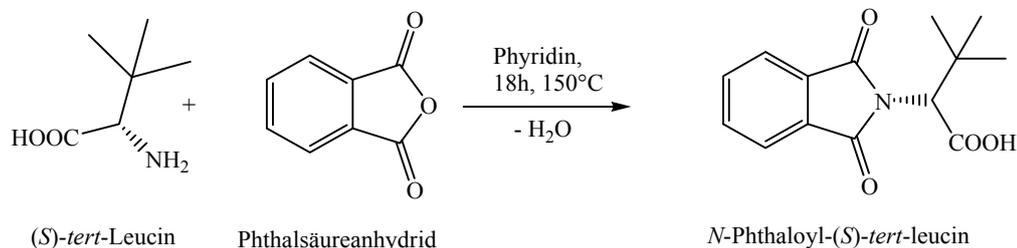
IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2961, 2360, 1709, 1608, 1397, 1368, 1342, 1230, 1178, 774.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_4$: 210.0766 $[\text{M}-\text{H}]^-$, gefunden: 210.0766 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

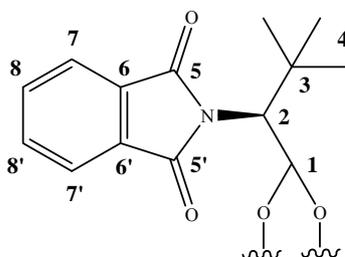
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +125.0$ (MeOH, $c = 0.0028$).

Smp: 82-83 °C.

N-Phthaloyl-(*S*)-*tert*-leucin⁴³(105):



Es wurden 1.50 g (10.1 mmol) Phthalsäureanhydrid und 1.30 g (10.0 mmol) (*S*)-*tert*-Leucin in 150 ml Pyridin gelöst und 18 Stunden bei 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und zur Aufreinigung eine Säulengromatographie (Laufmittel ,Aceton/Methanol 1:1) durchgeführt. Die erhaltene Fraktion wurde ein zweites Mal säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/Aceton, 1:1) gereinigt und das Produkt anschließend 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1.70 g (57 %, 6.5 mmol) eines weißen Feststoffs.



¹H (δ in ppm): 1.20 (s, 9H, CH₃, H-4); 4.89 (s, 1H, H-2); 7.62 (q, 2H, H-7/7'), 7.88 (q, 2H, H-8/8').

¹³C (δ in ppm): 28.1 (CH₃, C-4); 36.2 (C, C-3); 60.2 (CH, C-2); 123.4 (CH, C-7/7'); 131.9 (CH, C-8/8'); 133.9 (C, C-6/6'); 167.0 (C=O, C-5/5'); 170.5 (CO₂H, C-1).

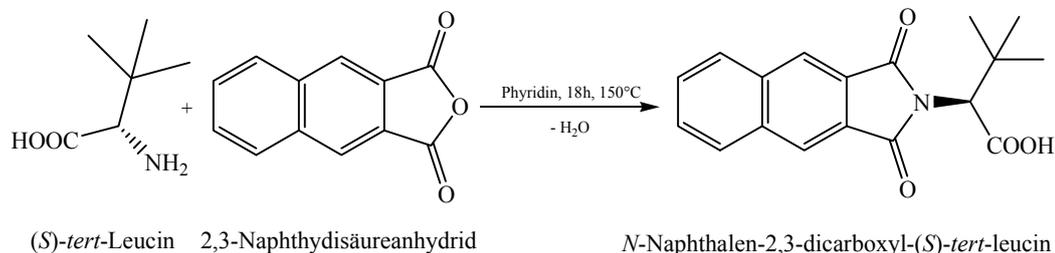
IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3012, 2978, 1714, 1708, 1603, 1338, 1104, 770, 763.

HRMS (ESI): *m/z* berechnet für C₁₄H₁₄NO₄: 260.0923 [M-H]⁻, gefunden: 260.0918 [M-H]⁻.

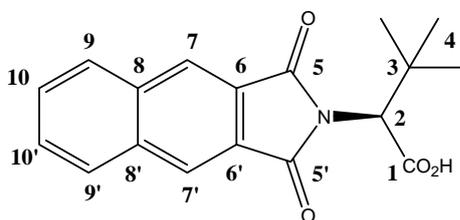
$[\alpha]_D^{20} = -51.6$ (CHCl₃, c = 0.005).

Smp: 155-156 °C.

2,3-N-Naphthalen-2,3-dicarboxyl-(S)-tert-leucin (106):



Es wurden 2.50 g (12.6 mmol) 2,3-Naphthydisäureanhydrid und 1.66 g (12.6 mmol) (S)-tert-Leucin in 150 ml Pyridin gelöst und 18 Stunden bei 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und zur Aufreinigung eine Säulenchromatographie (Dichlormethan/Methanol/Essigsäure, 5:1:0.02) durchgeführt und anschließend das Produkt 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 2.88 g (73 %, 9.3 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten.



^1H (δ in ppm): 1.21 (s, 9H, H-4); 4.82 (s, 1H, H-2); 7.72 (q, 2H, H-10/10'), 8.08 (q, 2H, H-9/9'), 8.37 (s, 2H, H-7/7').

^{13}C (δ in ppm): 28.0 (CH₃, C-4); 36.0 (C, C-3); 60.3 (CH, C-2); 125.3 (CH, C-10/10'); 127.2 (CH, C-9/9'); 129.4 (CH, C-7/7'); 130.3 (C, C-6/6'); 135.6 (C, C-8/8'); 167.9 (C=O, C-5/5'); 171.7 (CO₂H, C-1).

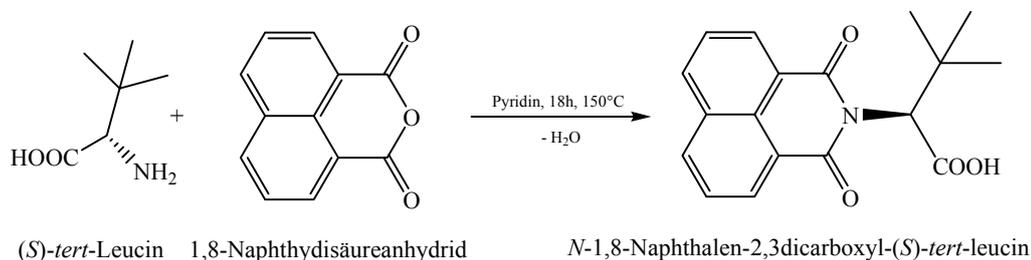
IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3050, 2958, 1771, 1708, 1606, 1397, 1363, 1338, 1114, 773, 760.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₈H₁₇NO₄: 310.1079 [M-H]⁻, gefunden: 310.1092 [M-H]⁻.

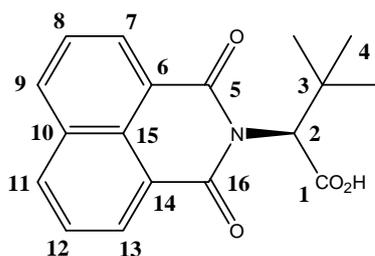
$[\alpha]_D^{20} = -75.5$ (CHCl₃, c = 0.005).

Smp: 178-179 °C.

1,8-N-Naphthalen-1,8-dicarboxyl-(S)-tert-leucin (107):



1.50 g (7.6 mmol) 1,8-Naphthylsäureanhydrid und 1.0 g (7.6 mmol) (*S*)-*tert*-Leucin wurden in 200 ml Pyridin gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung 18 Stunden bei 150 °C unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Pyridin unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand auf ein Wasser/Eisgemisch (110 g / 40 g) gegeben. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, welcher zuerst von der Reaktionslösung abfiltriert und anschließend in 10 ml Dichlormethan gelöst wurde. Zur Aufreinigung wurde eine Trennung mittels Säulenchromatographie (Laufmittel Dichlormethan/Essigester, 2:3) durchgeführt und anschließend das Produkt 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 2.1 g (91.3 %, 7.7 mmol) eines weißen Feststoffs als Produkt erhalten.



^1H (δ in ppm): 1.20 (s, 9H, H-4); 5.62 (s, 1H, H-2); 7.76 (m, 2H, H-9/11); 8.22 (d, 2H, H-8/12), 8.60 (m, 2H, H-7/13CH).

^{13}C (δ in ppm): 28.5 (CH₃, C-4); 36.0 (C, C-3); 59.6 (CH, C-2); 127.0 (CH, C-9); 127.4 (CH, C-11); 127.0 (C, C-10); 128.1 (C, C-15); 131.6 (CH, C-8); 132.0 (CH, C-12); 133.4 (C, C-6); 127.0 (C, C-14); 134.2 (CH, C-7); 135.3 (CH, C-13); 164.0 (C=O, C-5); 164.5 (C=O, C-16); 173.7 (CO₂H, C-1).

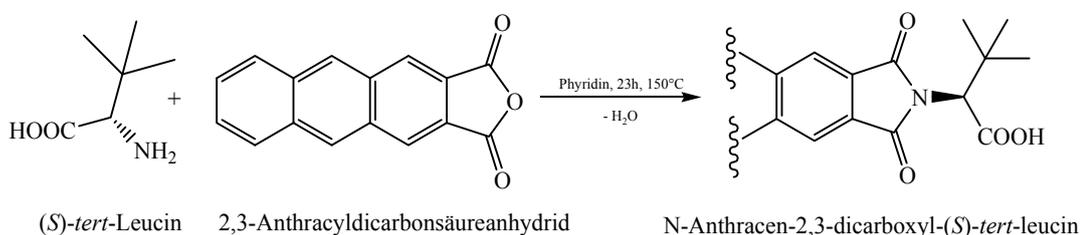
IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3191, 2956, 1752, 1699, 1654, 1586 1383, 1243, 1150, 779, 671.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₈H₁₆NO₄: 310.1079 [M-H]⁻, gefunden: 310.1085 [M-H]⁻.

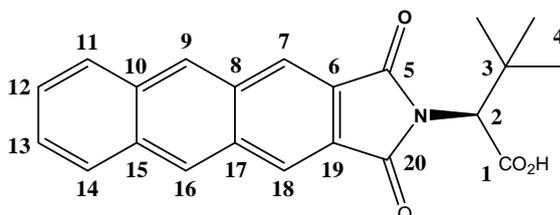
$[\alpha]_D^{20} = -79.2$ (CHCl₃, c = 0.005).

Smp: 170 - 172°C.

2,3-N-Anthracen-2,3-dicarboxyl-(S)-tert-leucin (108):



1.00 g (4.0 mmol) 2,3-Anthracyldicarbonyl anhydrid und 0.58 g (4.4 mmol) (S)-tert-Leucin wurden in 70 ml Pyridin gelöst und 23 Stunden bei 150 °C unter Rückflussbedingungen erhitzt. Anschließend wurde das Pyridin unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Diese Lösung wurde zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte säulenchromatographisch (Laufmittel, Toluol/Methanol 3:1). Anschließend wurde das Laufmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 0.38 g (26 %, 1.0 mmol) gelbfarbene Kristalle erhalten werden.



¹H (δ in ppm): 1.28 (s, 9H, H-4); 4.88 (s, 1H, H-2); 7.21 (s, 2H, H-12/13), 7.63 (s, 2H, H-11/14), 8.06 (s, 2H, H-9/16), 8.54 (s, 2H, H-7/18).

^{13}C (δ in ppm): 28.4 (CH₃, C-4); 36.1 (C, C-3); 53.1 (CH, C-2); 125.9 (CH, C-12/13); 127.3 (CH, C-9/16); 128.1 (CH, C-7/18); 128.3 (C, C-6/19); 128.7 (C, C-11/14); 129.1 (CH, C-8/17); 133.0 (CH, C-10/15); 150.5 (C=O, C-5); 153.7 (C=O, C-20); 171.1 (CO₂H, C-1).

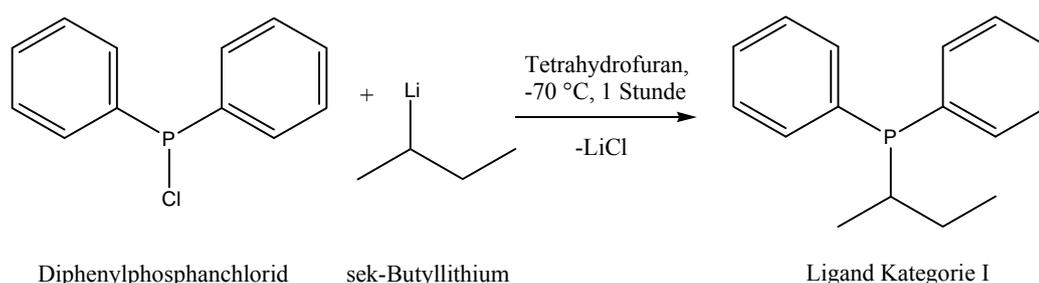
IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3153, 2974, 1750, 1702, 1663, 1581, 1377, 1246, 1155, 779, 670.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₂₂H₁₈NO₄: 360.1241 [M-H]⁻, gefunden: 360.1238 [M-H]⁻.

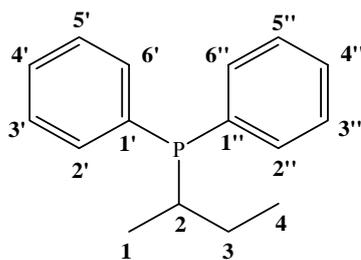
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +34.2$ (MeOH, $c = 0.006$).

Smp: 194 - 196°C.

2-Butyl-diphenylphosphan⁴⁴, (Testligand Kategorie I):



Die Synthese wurde in einem ausgeheizten Rundkolben, mit trockenem Lösungsmittel und unter Argonschutzatmosphäre durchgeführt. In dem Rundkolben mit Septum und Druckausgleich wurde 1.0 g (4.5 mmol) Diphenylphosphanchlorid in 18 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wurde auf -70 °C abgekühlt. Anschließend wurden unter starkem Rühren langsam 0.3 ml (4.7 mmol) *sek*-Butyllithium zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 15 Minuten nachgerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf 25 ml Eiswasser gegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 15 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Vakuumdestillation (65 °C, 18 mbar) gereinigt. Es konnten 0.8 g (3.3 mmol, 73 %) einer farblosen Flüssigkeit als Produkt isoliert werden.



^1H (δ in ppm): 0.98 (d, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz); 1.03 (d, 3H, H-1, $^3J_{\text{PH}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz); 1.24 und 1.57 (ddq, 2H, H-3a/b); 2.23 (m, 1H, H-2); 7.31 (m, 6H, H-3'/4'/5'/3''/4''/5''); $\delta = 7.48$ (m, 4H, H-2'/6'/2''/6'').

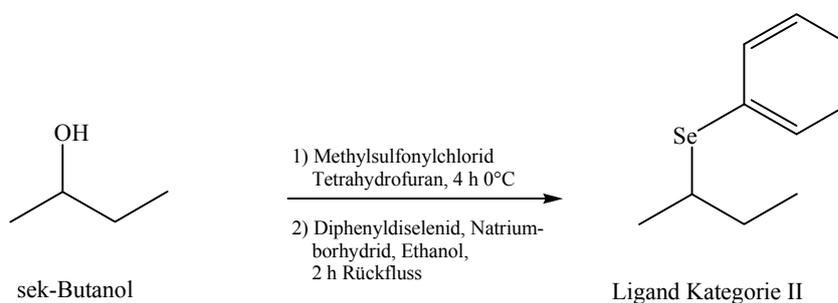
^{13}C (δ in ppm): 12.1 (CH_3 , C-4; $^3J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz); 15.6 (CH_3 , C-1, $^2J_{\text{PC}} = 16.4$ Hz); 21.7 (CH, C-2, $^1J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz); 26.0 (CH_2 , C-3, $^2J_{\text{PC}} = 17.8$ Hz); 128.2 (CH, C-3'/5', $^3J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz); 128.3 (CH, C-3''/5'', $^3J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz); 128.5 (CH, C-4', $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz); 128.6 (CH, C-4'', $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz); 133.4 (CH, C-2'/6', $^2J_{\text{PC}} = 19.1$ Hz); 133.7 (CH, C-2''/6'', $^2J_{\text{PC}} = 19.1$ Hz); 137.4 (CH, C-1', $^1J_{\text{PC}} = 19.3$ Hz); 137.5 (CH, C-1'', $^1J_{\text{PC}} = 19.3$ Hz).

^{31}P (δ in ppm): -2.1 (s, PR_3).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3021, 2996, 2974, 1381, 1348, 1173, 1078, 770, 690.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{PNa}$: 265.1122 $[\text{M-Na}]^+$, gefunden: 265.1120 $[\text{M-Na}]^+$.

2-Butyl-phenylselenid⁴⁵, (Testligand Kategorie II):



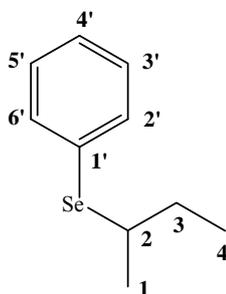
1. Stufe:

Beide Stufen der Synthese wurden in einem ausgeheizten Rundkolben, mit trockenem Lösungsmittel und unter Argonschutzatmosphäre durchgeführt.

4 g (54 mmol) *sek.*-Butanol und 15 ml (81 mmol) Triethylamin wurden in 40 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Unter starkem Rühren wurden langsam 6.2 g (54 mmol, 4.5 ml) Methylsulfonylchlorid zugetropft und vier Stunden bei 0 °C nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 40 ml destilliertes Wasser zugesetzt und dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung wurde eine säulenchromatographische Trennung (Laufmittel, Dichlormethan/Petrolether 7:1) durchgeführt. Es konnten 6,5 g (43.2 mmol, 80 %) einer farblosen Flüssigkeit als Zwischenprodukt isoliert werden.

2.Stufe:

In einem Rundkolben wurden 1.2 g (3.8 mmol) Diphenyldiselenid in 15 ml Ethanol vorgelegt und langsam mit 0.7 g (18.6 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Unter Rühren wurden langsam 1.3 g (8.5 mmol) des Produkts der 1. Stufe zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung zwei Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zu der Reaktionslösung 20 ml Dichlormethan gegeben und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 10 ml gesättigter Ammoniumcarbonatlösung und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 1.3 g (6.5 mmol, 76 %) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.



^1H (δ in ppm): 1.00 (t, 3H, H-4, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz); 1.40 (d, 3H, H-1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz); 1.61 und 1.71 (ddq, 2H, H-3a/b); 3.24 (m, 1H, H-2); 7.26 (m, 3H, H-3'/4'/5'); 7.54 (m, 2H, H-2'/6').

^{13}C (δ in ppm): 12.3 (CH₃, C-4); 21.6 (CH₃, C-1); 30.4 (CH₂, C-3); 41.5 (CH, C-2); 127.2 (C, C-1'); 128.8 (CH, C-3'/5'); 129.5 (CH, C-4'); 134.8 (CH, C-2'/6').

^{77}Se (δ in ppm): 397 (s, SeR₂).

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3003, 2989 1370, 1346, 1185, 1078, 930, 726, 688.

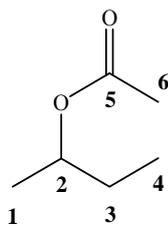
HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₄SeNa: 237.0158 [M-Na]⁺, gefunden: 237.0154 [M-Na]⁺.

2-Butyl-phenylthioether¹⁴ (**1**), (Testligand Kategorie III):

Die Synthese ist bereits in Kapitel 5.3.1.1. beschrieben. Die Analytikdaten können ebenfalls dort entnommen werden.

Essigsäure-*sek*-butylester, (Testligand Kategorie III-IV):

Diese Substanz ist von *Sigma-Aldrich* käuflich erworben worden. Zur Vollständigkeit sind im Folgenden die Kernresonanzdaten aufgelistet.

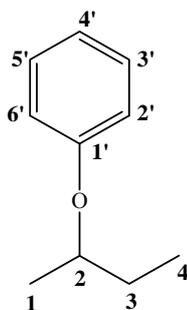


^1H (δ in ppm): 0.90 (t, 3H, H-4); 1.20 (d, 3H, H-1); 1.57 (m, 2H, H-3a/b); 2.03 (s, 3H, H-6), 4.83 (ddq, 1H, H-2).

^{13}C (δ in ppm): 9.7 (CH₃, C-4); 19.4 (CH₃, C-1); 21.4 (CH₃, C-6); 28.8 (CH₂, C-3); 72.2 (CH, C-2); 170.8 (C=O, C-5).

2-Butyl-Phenylether⁸, (Testligand Kategorie IV):

Die Synthese ist in Kapitel 5.3.1.1. beschrieben. Sie wurde analog zu den der Thioether durchgeführt.



¹H (δ in ppm): 0.98 (t, 3H, H-4); 1.29 (d, 3H, H-1); 1.60 und 1.75 (m, 2H, H-3a/b); 4.29 (ddq, 1H, H-2); 6.90 (m, 3H, H-3'/4'/5'); 7.26 (m, 2H, H-2'/6').

¹³C (δ in ppm): 9.8 (CH₃, C-4); 19.3 (CH₃, C-1); 29.2 (CH₂, C-3); 74.9 (CH, C-2); 115.9 (CH, C-2'/6'); 120.4 (C, C-4'); 129.4 (CH, C-3'/5'); 158.2 (C, C-1').

IR (fest) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3021, 2974, 1381, 1348, 1173, 1078, 770.

HRMS (ESI): m/z berechnet für C₁₀H₁₃O: 149.0972 [M-H]⁻, gefunden: 149.0968 [M-H]⁻.

5. Lebenslauf und Publikationsliste

Persönliche Daten

Name	Jens Torsten Mattiza
Geboren	am 14.08.1976 in Leipzig
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Akademischer Werdegang

09.2006 - 01.2010	Promotion bei Prof. Dr. H. Duddeck, Universität Hannover, <i>Optimierung der Dirhodium-Methode</i> , Gesamtnote: sehr gut
01.2006 - 07.2006	Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Duddeck, Universität Hannover, <i>Chirale Erkennung von diversen Phosphorverbindungen und Acetalen mit der Dirhodium-Methode</i> , Gesamtnote Diplom: gut
01.2006	Diplomprüfungen
10.2001 - 12.2005	Chemiestudium , Leibniz Universität Hannover

Schul- und Berufsbildung

04.1999 - 06.2000	Kreisvolkshochschule Hannover; Fachbezogene Hochschulzugangsberechtigung, Gesamtnote: 2,8
09.1994 - 02.1998	Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Riedel - de Haën AG, Seelze, Gesamtnote: „Mit Auszeichnung“
08.1990 - 07.1994	Realschule Garbsen; Erweiterter Sekundarabschluss I

Berufliche Tätigkeiten

seit 09.2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie, Universität Hannover, Betreuung von Studenten
06.2003 - 09-2003	Praktikumsassistent am Institut für Quantenoptik, Universität Hannover, Betreuung von Studierenden des Maschinenbaus

11.2001 - 03.2006	Praktikant bei der Benecke-Kaliko AG, Hannover, Bearbeitung und Durchführung diverser betrieblicher Projekte
07.1999 – 09.2001	Angestellter , Benecke-Kaliko AG, Hannover, Betriebs- und Ablieferungsanalytik im Farblabor
12.1998 - 06.1999	Angestellter , Chemischen Laboratorium Dr. Weßling, Hannover, Probenvorbereitung und Kohlenwasserstoffanalytik von Bodenproben
05.1998 - 11.1998	Bundeswehr , Höxter, ABC-Aufklärung
02.1998 - 04.1998	Angestellter , Riedel - de Haën AG, Seelze, Betriebs- und Ablieferungsanalytik

Stipendien

2001 - 2005	Stipendium der Riedel - de Haën Studienstiftung
-------------	-------------------------------------------------

Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen:

1. E. Díaz Gómez, D. Albert, J. T. Mattiza, H. Duddeck, J. Chojnowski, M. Cypryk, *Enantiodifferentiation of a silane and the analogous hydrocarbon by the dirhodium method – Silane dirhodium complex interaction, Tetrahedron: Asymm.*, **2006**, *17*, 1743-1748.
2. J. T. Mattiza, D. Albert, M. Stankevič, K. Dziuba, A. Szmigielska, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck, *Rh₂[(R)-(+)-MTPA]₄ as NMR Auxiliary for the Enantiodifferentiation of Chiral Secondary and Tertiary Phosphine-Borane Complexes, Tetrahedron: Asymm.*, **2006**, *17*, 2689-2696.
3. J. T. Mattiza, N. Harada, S. Kuwahara, Z. Hassan, H. Duddeck, *Comparing Various Chiral Dirhodium Tetracarboxylates in the Dirhodium Method, Chirality*, **2009**, *21*, 843-84.
4. J. T. Mattiza, V. J. Meyer, H. Duddeck, *Experimental verification of diverging mechanisms in the binding of ether, thioether and sulfone ligands to a dirhodium tetracarboxylate, Magn. Reson. Chem.*, **2010**, *48*, 192-197.
5. J. T. Mattiza, V. J. Meyer, H. Duddeck, *Stereoisomeric 2-butylphenylsulfoxides and mechanisms of the adduct formation with an enantiopure dirhodium tetracarboxylate complex, J. Mol. Struct.*, **2010**, im Druck.

Arbeiten in Vorbereitung

6. J. T. Mattiza, H. Duddeck, *Optimizing dirhodium tetracarboxylates as chiral NMR auxiliaries.*
7. J. T. Mattiza, V. J. Meyer, G. Demirtas, T. Heine, H. Duddeck, *Binding competition of donors in bifunctional ligands in the dirhodium method.*
8. H. Duddeck, E. Díaz Gómez, J. T. Mattiza, A. Simon, G. Tóth, *Adamantanes as Nano-sondes for Probing Anisotropy Effects of the Mosher Acid Residues in Rh₂[MTPA]₄ Adducts.*

Wissenschaftliche Vorträge

- *Comparing various chiral dirhodium tetracarboxylates in the Dirhodium Method*, Universität Paderborn, 16.05.2008.

Posterbeiträge

- *Donor Properties of Chalcogen Atoms in Forming Adducts with Dirhodium Tetracarboxylates – A Convenient Method for Chiral Recognition*, Main Group Chemistry, Puerto del Carmen, Mexico, 15. - 18.02.2009.

6. Literaturverzeichnis

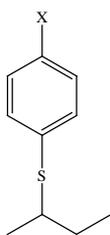
- ¹ a) T. J. Wenzel, A comprehensive overview of the use of NMR-spectroscopy for chiral discrimination, Wiley, Lewiston USA, **2007**. b) D. Parker, NMR determination of enantiomeric purity, **1991**, *91*, 1441-1457.
- ² M. Raban, K. Mislow, the determination of optical purity by nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Tetrahedron Letters*, **1965**, *6*, 4249-4265.
- ³ S. Moeller, Z. Drzazga, Z. Pokulski, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck, The dirhodium-method in the determination of absolute configurations of phospholene chalcogenides, *Chirality*, **2006**, *18*, 395-397.
- ⁴ D. Magiera, A. Szmigielska, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck, Secondary Phosphine Oxides–Tautomerism and Chiral Recognition Monitored by Multinuclear NMR Spectroscopy of Their Rh₂[(*R*)-MTPA]₄ Adducts, *Chirality*, **2004**, *16*, 57-64.
- ⁵ H. Duddeck, Rh₂[MTPA]₄, a Dirhodium Complex as NMR Auxiliary for Chiral Recognition (Review), *Chem. Rec.*, **2005**, *5*, 396-409.
- ⁶ E. Díaz Gómez and H. Duddeck, A new method proposed for the determination of absolute configurations of α -amino acids, *Magn. Reson. Chem.*, **2009**, *47*, 222-227.
- ⁷ J. T. Mattiza, D. Albert, M. Stankevič, K. Dziuba, A. Szmigielska, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck, Rh₂[(*R*)-(+)-MTPA]₄ as NMR Auxiliary for the Enantiodifferentiation of Chiral Secondary and Tertiary Phosphine-Borane Complexes, *Tetrahedron: Asymm.*, **2006**, *17*, 2689-2696.
- ⁸ H. Duddeck, E. Díaz Gómez, Chiral Recognition of Ethers by NMR Spectroscopy (minireview), *Chirality*, **2009**, *21*, 51-68.
- ⁹ O. Exner, B. Chapman, J. Shorter, Correlation Analysis in Chemistry, Plenum Press, New York, London, **1978**, 439.
- ¹⁰ Dichte Funktional Berechnung (B3LYP 6-31G*) mit SPARTAN '08 Version 1.0.0, Wavefunction Inc., Irvine, CA; see also: Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio Jr, R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Y. Lin, T. Van Voorhis, S. H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Z. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I.

- Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L. Woodcock III, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 3172-3191.
- ¹¹ C. Meyer, H. Duddeck, Chiral Discrimination of Methylphenylsulfoxide Using Dirhodium Complexes, *Magn. Reson. Chem.*, **2000**, *38*, 29-32.
- ¹² R. J. Abraham, J. J. Byrne, L. Griffiths, ¹H chemical shifts in NMR. Part 27: proton chemical shifts in sulfoxides and sulfones and the magnetic anisotropy, electric field and steric effects of the SO bond, *Magn. Reson. Chem.*, **2005**, *46*, 667-675.
- ¹³ C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. De Leeuw, C. Altona, The Relationship between Proton-Proton NMR Coupling Constants and Substituent Elektronegativities- An Empirical Generalization of the Karplus Equation, *Tetrahedron*, **1990**, *36*, 2783-2792.
- ¹⁴ J. T. Mattiza, V. J. Meyer and H. Duddeck, Experimental verification of diverging mechanisms in the binding of ether, thioether and sulfone ligands to a dirhodium tetracarboxylate, *Magn. Reson. Chem.*, **2010**, *48*, 192-197.
- ¹⁵ J. Nyhlén, T. Privalov, Frustration of Orbital Interactions in Lewis Base/Lewis Acid Adducts: A Computational Study of H₂ Uptake by Phosphanylboranes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *19*, 2759-2764.
- ¹⁶ D. Magiera, J. Omelanczuk, K. Dziuba, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck, Phosphine-Rh₂[(R)-MTPA]₄ Adducts in Solution: Characterization by NMR Spectroscopy and Chiral Discrimination, *Organometallics*, **2003**, *22*, 2464-2471.
- ¹⁷ E. Díaz Gómez, Adduktbildung von Sauerstoffverbindungen mit dem NMR-Auxiliar **Rh***, Enantiomerendifferenzierung, Selektivität und Adduktdynamik, Dissertation Hannover, **2007**.
- ¹⁸ H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, Diamonds are a chemist's best friend: die großen Geschwister des Adamantans, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 1038-1053.
- ¹⁹ W. E. Heyd, L. T. Bell, J. R. Heystek, P. E. Schurr, C. E. Day, Hypobetalipoproteinemic agents. 3. Variation of the polycyclic portion of 4-(1-adamantyloxy)aniline, *J. Med. Chem.*, **1982**, *25*, 1101-1103.
- ²⁰ S. Moeller, D. Albert, H. Duddeck, A. Simon, G. Tóth, O. M. Demchuk, K. M. Pietrusiewicz, *Tetrahedron: Asymm.*, **2004**, *15*, 3609-3616.
- ²¹ J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**.
- ²² Y. Kasai, A. Sugio, S. Sekiguchi, S. Kuwahara, T. Tatsumoto, M. Watanabe, A.

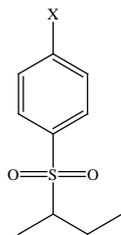
- Ichikawa, N. Harada, Conformational Analysis of M α NP Ester, Powerful Chiral Resolution and ¹H NMR Anisotropy Tools – Aromatic Geometry and Solvent Effect on $\Delta\delta$ Values. *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 1811 – 1826.
- 23 H. Tsutsui, Y. Yamaguchi, S. Kitagaki, S. Nakamura, M. Anada, S. Hashimoto, Dirhodium(II) tetrakis[N-tetra-fluoro-phthaloyl-(S)-tert-leucinate]: a exceptionally effective Rh(II) catalyst for enantiotopically selective aromatic C-H insertions of diazo ketoesters, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, 14, 817 – 821.
- 24 J. T. Mattiza, N. Harada, S. Kuwahara, Z. Hassan, H. Duddeck, Comparing Various Chiral Dirhodium Tetracarboxylates in the Dirhodium Method, *Chirality*, **2009**, 21, 843-849.
- 25 M. A. Fernandez-Rodriguez, J. F. Hartwig, A General, Efficient, and Functional-Group-Tolerant Catalyst System for the Palladium-Catalyzed Thioetherification of Aryl Bromides and Iodides, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 1663-1672.
- 26 K. Umemura, H. Matsuyama, N. Kamigata, Alkylation of Several Nucleophiles with Alkylsulfonium Salts, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 2593-2600.
- 27 D. Zhu, L. Xu, F. Wu, B. Wan, A mild and efficient copper-catalyzed coupling of aryl iodides and thiols using an oxime–phosphine oxide ligand, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 5781-5784.
- 28 M. Linnert, C. Bruhn, C. Wagner, D. Steinborn, Syntheses and structures of lithiated sulfones Li[CR(R')SO₂Ph] – C versus O bound lithium. [{Li{CH(Me)SO₂Ph}(thf)}_∞] – The structure of a C-bound derivative, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 11, 2358-2367.
- 29 E. Diaz, H. Duddeck, Origin of ¹³C complexation shifts in the adduct formation of 2-butyl phenyl ethers with a dirhodium tetracarboxylate complex, *Magn. Reson. Chem.*, **2008**, 46, 23-29.
- 30 J. Bergman, P.-O. Norrby, P. Sand, Alkylation with Oxalic Esters. Scope and mechanism, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 6113.
- 31 K. Umemura, H. Matsuyama, N. Kamigata, Alkylation of Several Nucleophiles with Alkylsulfonium Salts, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 2593.
- 32 F. M. Menger, C. Lee, Oxidations with solid potassium permanganate, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 3446-3448.
- 33 A. Zampella, M. Sorgente, M. V. D'Auria, Synthetic studies on callipeltin A: stereoselective synthesis of (2R,3R,4S)-3-hydroxy-2,4,6-trimethylheptanoic acid, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, 13, 681-685.

- 34 T. F. Al-Azemi, H. H. Dib, N. A. Al-Awadi, O. M. E. El-Dusouqui, Selektive pyrolysis of bifunctional compounds: gas-phase elimination of carbonate-ester functionalities, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 4126-4134.
- 35 R. R. Schmidt, J. Michel, Facile Synthesis of α - and P-O-Glycosyl Imidates; Preparation of Glycosides and Disaccharides; *Angew. Chem. Inr. Ed. Engl.*, **1980**, *19*, 731-732.
- 36 N. Murakami, M. Sugimoto, M. Kawanishi, S. Tamura, H.-S. Kim, K. Begum, Y. Wataya, M. Kobayashi, New Semisynthetic Quassinoids with in Vivo Antimalarial Activity, *J. Med. Chem.*, **2003**, *46*, 638-641.
- 37 H. Duddeck, P. Wolff, Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra: V - substituent interactions at 4-substituted adamantanones and bicyclo[2.2.2]octanones, *Org. Magn. Reson.*, **1977**, *9*, 528-532.
- 38 G. G. Hoffmann, H. Klein, Synthesis of 4-(ax/eq)-Phenyladamantanones and 2,4-o-Benzenoadamantane by π -Route, *Tetrahydron*, **1984**, *40*, 199-202.
- 39 X. Wang, S. Adachi, H. Iwai, H. Takatsuki, K. Fujita, M. Kubo, A. Oku, T. Harada, Enantioselective Lewis Acid-Catalysis by *allo*-Threonine-Derived Oxazaborolidinones, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 10046-10057.
- 40 C. Meyer, Fortschritte bei der Chiralen Erkennung durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Anwesenheit chiraler Dirhodiumkomplexe, Dissertation, Universität Hannover, **1996**.
- 41 H. Hashimoto, N. Watanabe, M. Anada, S. Ikegami, Site- and Enantiocontrol in Intramolecular C-H Insertion Reaction of α -Diazo Carbonyl Compounds Catalyzed by Dirhodium(II) Carboxylates, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1996**, *54*, 988-999.
- 42 H. Tsutsui, T. Abe, S. Nakamura, M. Anada, S. Hashimoto, Practical Synthesis of Dirhodium(II) Tetrakis[*N*-phthaloyl-(*S*)-*tert*-leucinate], *Chem. Pharm. Bull.*, **2005**, *53*, 1366-1368.
- 43 B. S. Jursic, P. K. Patel, Cyclomaltooligosaccharide-assisted spectroscopic discrimination of phthalimido-derived amino acids through the formation of molecular aggregates, *Carbohydrate Research*, **2006**, *341*, 2858-2866.
- 44 O. Grim, R. P. Molenda and J. D. Mitchell, Synthesis and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Some Substituted Vinyldiphenylphosphines, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 250-252.
- 45 H. Duddeck, P. Wagner, B. Rys, ^{77}Se , ^{13}C and ^1H NMR spectra of acyclic phenylselenenylalkanes, -alkenes and some of their selenoxides., *Magn. Reson. Chem.*, **1993**, *31*, 736-742.

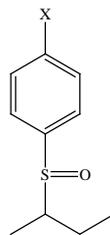
Kapitel 2.1: Untersuchungen zur Komplexierung von Ethern, Thioethern, Sulfoxiden und Sulfonen



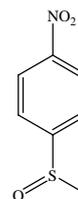
R = -H	1
-F	2
-Br	3
-NO ₂	4
-OCH ₃	5



R = -H	6
-F	7
-Br	8
-NO ₂	9
-OCH ₃	10

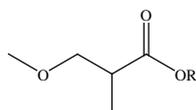


X	<i>R_SR_C</i>	<i>S_SS_C</i>	<i>R_SS_C</i>	<i>S_SR_C</i>
H	11	12	13	14
F	15	16	17	18
Br	19	20	21	22
NO ₂	23	24	25	26
OCH ₃	27	28	29	30

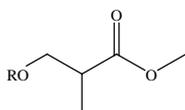


31

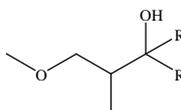
Kapitel 2.2: Konkurrenzverhalten diverser Sauerstoff-Funktionalitäten



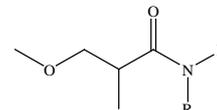
R = -H	33
-CH ₃	34
-CH ₂ CH ₃	35
-CH(CH ₃) ₂	36
-C(CH ₃) ₃	37
-C ₆ H ₅	38



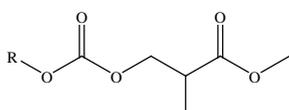
R = -H	32
-CH ₂ CH ₃	39
-CH ₂ C ₆ H ₅	40



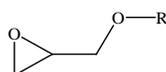
R = -H	41
-CH ₃	42
-CH ₂ CH ₃	43
-(CH ₂) ₃ CH ₃	44
-C ₆ H ₅	45



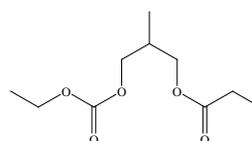
R = -H	46
-CH ₃	47
-CH ₂ CH ₃	48
-(CH ₂) ₂ CH ₃	49
-CH(CH ₃) ₂	50
-(CH ₂) ₃ CH ₃	51
-C(CH ₃) ₃	52
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	53
-C ₆ H ₅	54
-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	55
-2 x CH ₃	56



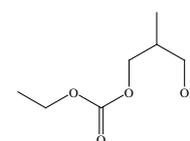
R = -CH ₃	57
-CH ₂ CH ₃	58
-CH(CH ₃) ₂	59
-CH ₂ C ₆ H ₅	60



R = -H	63
-CH ₃	64
-CH ₂ CH ₃	65
-CH(CH ₃) ₂	66
-C(CH ₃) ₃	67
-C ₆ H ₅	68
-CO(CH ₂) ₂ CH ₃	69

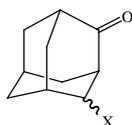


61

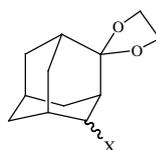


62

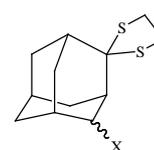
Kapitel 2.3: Adamantane als Nanosonden im anisotropen Magnetfeld der Phenylgruppen in Rh*



X	axial	äquatorial
Br	71	72
I	73	74
Ph	75	76

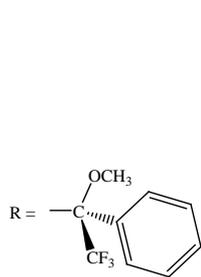


X	axial	äquatorial
Br	77	78
I	79	80
Ph	81	82

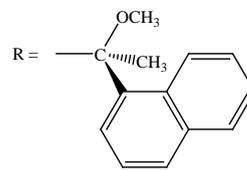
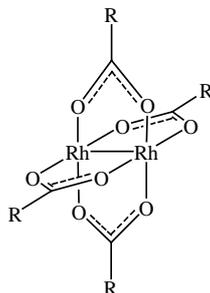


X	axial	äquatorial
Br	83	84
I	85	86
Ph	87	88

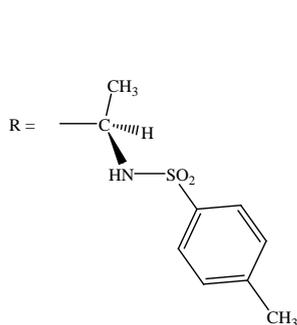
Kapitel 2.4: Optimierung der chiralen Carboxylate im Dirhodium-Komplex



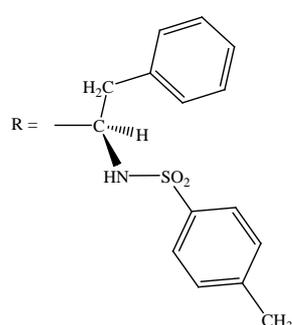
Rh*



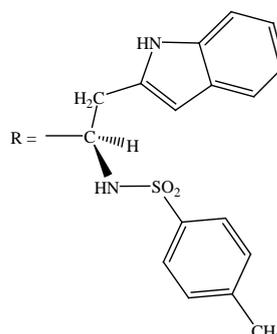
90



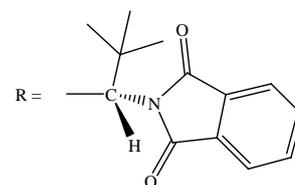
91



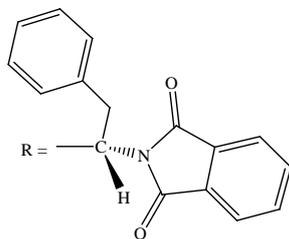
92



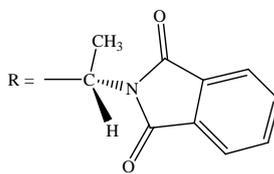
93



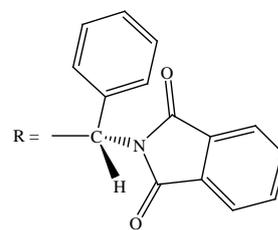
94



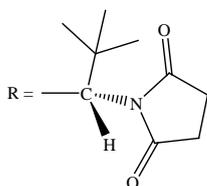
95



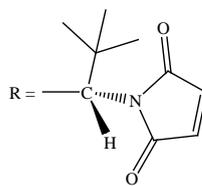
96



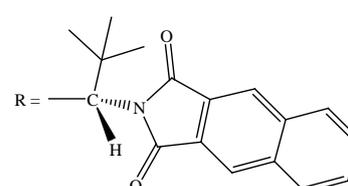
97



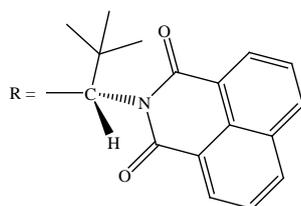
98



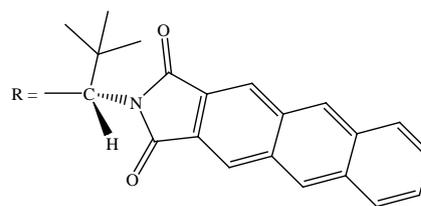
99



100



101



102