

Ester-funktionalisierte hierarchisch gebildete Helicate

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von:

Steffen Schauerte

Master of Science

aus

Arnsberg

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Markus Albrecht

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Iris M. Oppel

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2025

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

„The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not 'Eureka!' but 'That's funny...'"

*Isaac Asimov (*1920-†1992)*

Die in dieser Arbeit beschriebenen Arbeiten wurden am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen University unter der Betreuung von Prof. Dr. Markus Albrecht vom 02.05.2022 bis zum 31.07.2025 durchgeführt.

Einige der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

„⁷Li NMR Spectroscopy: A Tool for Determining Dimerization Constants and Averaged Dimerization Constants of the Monomer/Dimer Equilibrium of Hierarchical Helicates”

T. Krückel, S. Schauerte, J. Ke, M. Schlottmann, S. Bausch, X. Chen, C. Räuber, I. d. Almeida Silva, T. Wiegand, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202400387.

Weitere Ergebnisse werden für die Publikation in Fachzeitschriften vorbereitet:

„Unraveling the Stereochemistry of Titanium(IV) Catecholate based Hierarchical Helicates for their Application in Stereoselective Stoichiometric and Catalytic Processes“

S. Schauerte, T. Krückel, Y. Tang, M. Korfmacher, D. Van Craen, M. Albrecht.

Teile der beschriebenen Ergebnisse wurden im Rahmen der Bachelorarbeiten von Dennis Weißenfeld, Yiben Tang und Carsten Kreft, sowie der Forschungsarbeiten von Lennard Klöne, Philippe Schumacher, Michael Korfmacher, Jo Pitzen, Antonia Gres, Jovana Obradovic und Lisa Thomas durchgeführt. Zudem wurden einige Arbeiten von Gabriel van den Bruck im Rahmen seiner Ausbildung zum Laboranten durchgeführt.

Eidesstattliche Versicherung

Steffen Schauerte

erklärt hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbstständig, als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

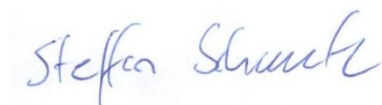
Hiermit erkläre ich an Eides statt

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Promovierender dieser Fakultät und Universität angefertigt;
2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;
3. Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;
4. Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;
5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;
6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;
7. Teile dieser Arbeit wurden zuvor veröffentlicht, und zwar in:

„⁷Li NMR Spectroscopy: A Tool for Determining Dimerization Constants and Averaged Dimerization Constants of the Monomer/Dimer Equilibrium of Hierarchical Helicates”

T. Krückel, S. Schauerte, J. Ke, M. Schlottmann, S. Bausch, X. Chen, C. Räuber, I. d. Almeida Silva, T. Wiegand, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202400387.

06.10.2025



Abkürzungsverzeichnis

AVV	Allgemeine Versuchsvorschrift
acac	Acetylacetonat
AcOH	Essigsäure
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
Bn	Benzyl
Boc	tert-Butyloxycarbonyl
CBS-Reduktion	Corey-Bakshi-Shibata-Reduktion
CD	Circulardichroismus
δ	chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
<i>et al.</i>	und andere (lat. et alii)
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
GGW	Gleichgewicht
	Hajos-Parish-Eder-Sauer-Wiechert-
HPESW	Reaktion
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
IR	Infrarot
K_{Dim}	Dimerisierungskonstante
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NDI	Naphthalindiimid
NMR	Kernspinresonanz

ppm	Millionstel (engl. parts per million)
RT	Raumtemperatur
solv.	solvatisiert
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
v/v	Volumetrisches Verhältnis
Val	Valin
XRD	Röntgendiffraktometrie
Y	Reaktionsausbeute

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Supramolekulare Chemie	1
1.2	Helicate	2
1.3	Anwendung hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate	5
2	Zielsetzung der Arbeit	6
3	Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate	7
3.1	Aufgabenstellung	9
3.2	Lösungsmittelinduzierte Stereo-inversion	10
3.3	Stereospezifisch gebildete Helicate	27
3.4	Quantifizierung der Monomer/Dimer-Gleichgewichte	45
3.5	Fazit	49
4	Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion	51
4.1	Aufgabenstellung	53
4.2	Variation des Co-Liganden	53
4.3	Untersuchung von Lösungsmittelleffekten	61
4.4	Weitere Einflussfaktoren	63
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	69
5	Hierarchisch gebildete Helicate in der Organokatalyse	70
5.1	Aufgabenstellung	71
5.2	Katalysatorsynthesen und Charakterisierung	72
5.3	Nitro-Michael-Addition	87
5.4	Weitere Katalysatoren	94
5.5	Weitere Reaktionen	102
5.6	Fazit	103
6	Photoaktive Helicate	105
6.1	Aufgabenstellung	105
6.2	Alizarinfarbstoffe als Liganden	107
6.3	Synthese eines Pyren-substituierten Helicats	112
6.4	Naphthalindiimid basierte Catecholliganden	115
6.5	Fazit	116
7	Zusammenfassung der Ergebnisse	117
8	Experimenteller Teil	119
9	Anhang	187
10	Literaturverzeichnis	207

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie

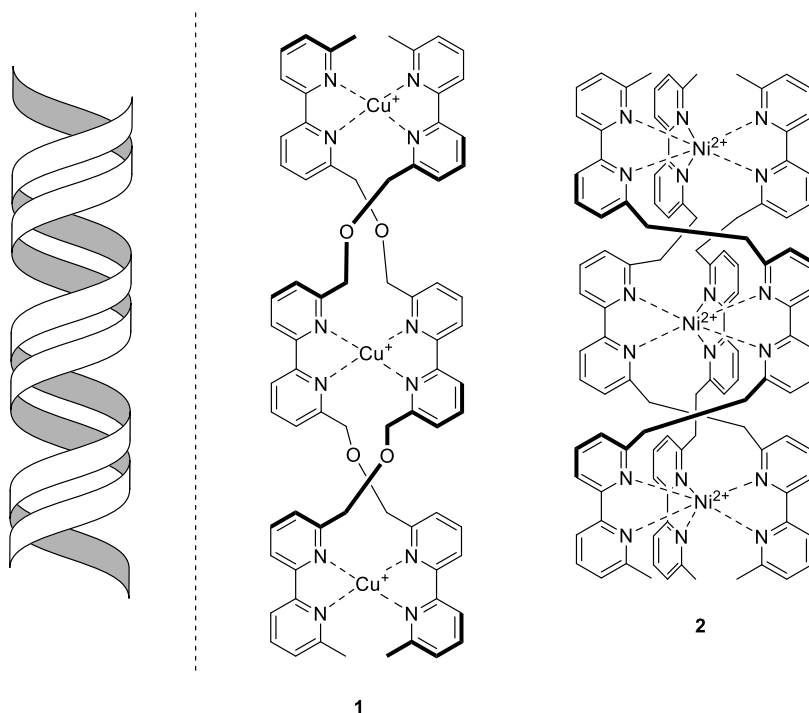
Abseits von den klassischen Teildisziplinen - anorganische, organische und physikalische Chemie – wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine Reihe neuer interdisziplinärer Forschungsfelder etabliert, welche die Chemie mit anderen Natur- oder Ingenieurwissenschaften verknüpfen. Eines dieser Gebiete ist die Supramolekulare Chemie, welche von Jean-Marie Lehn als „Chemie jenseits des Moleküls“ bezeichnet wurde. Sie wird definiert als die Chemie, welche sich mit Strukturen oder funktionalen Einheiten befasst, die durch Zusammenlagerung von zwei oder mehr Molekülen durch nicht-kovalente Wechselwirkungen entstehen. Einzelne Moleküle werden als Bausteine betrachtet, die sich analog zu Atomen in klassischen Molekülen zu sogenannten Übermolekülen (oder Supramolekülen) zusammenfügen.^[1] Dabei wirksame Kräfte sind unter anderem elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte, hydrophobe/hydrophile Effekte, sowie π -Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen.^[2] Diese Wechselwirkungen ermöglichen die Ausbildung definierter Strukturen, welche eine Vielzahl an Funktionalitäten aufweisen können. Eine der wichtigsten Funktionen in diesem Bereich ist die molekulare Erkennung, welche die Fähigkeit von Molekülen beschreibt, andere Moleküle spezifisch zu binden.^[3] Dies ist analog zu dem von Emil Fischer vorgestellten Schlüssel-Schloss-Prinzip.^[4] Eines der frühesten Beispiele für die molekulare Erkennung ist die selektive Bindung von Li^+ -Kationen durch [2.1.1]Kryptand.^[5] Heute wird das Prinzip der molekularen Erkennung unter anderem gezielt in der medizinischen Chemie eingesetzt, um Wirkstoffe mit hohen Affinitäten und Selektivitäten für bestimmte Rezeptoren zu entwickeln.^[6]

Für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie wurden im Jahr 1987 Donald J. Cram^[7], Charles J. Pederson^[8] und Jean-Marie Lehn^[1] mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Seitdem hat sich die Supramolekulare Chemie stetig weiterentwickelt, was viele Systeme mit unterschiedlichsten Eigenschaften und Funktionen hervorgebracht hat. Ein Beispiel hierfür sind molekulare Maschinen, für deren Entwicklung und Erforschung Jean-Pierre Sauvage^[9], J. Fraser Stoddart^[10] und Ben L. Feringa^[11] im Jahr 2016 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden. Inzwischen spielt die Supramolekulare Chemie eine wichtige Rolle im alltäglichen Leben, zum Beispiel bei Lebensmittel-, Kosmetik-^[12] und Arzneimittelzusätzen^[13]. Darüber hinaus ist sie entscheidend in der OLED-Technik^[14] oder der Diagnostik^[15].

1.2 Helicate

Die Helix ist eine geometrische Struktur, welche sich windend um eine Achse bewegt. Der Begriff Helix leitet sich aus dem griechischen ab und bedeutet „Spirale“ oder „Windung“. Das bekannteste Beispiel für eine helikale Struktur in der Natur ist die Doppelhelix der DNA, deren Struktur 1953 von Francis Crick und James Watson veröffentlicht wurde.^[16] Weitere Beispiele sind die Struktur der α -Amylose^[17] oder die α -Helix^[18] als häufig vorkommendes Strukturmotiv in der Sekundärstruktur von Proteinen. Auch alltägliche Gegenstände, wie beispielsweise Schrauben oder Rankhilfen haben eine helikale Form.

Die Supramolekulare Chemie brachte ebenfalls unnatürliche helikale Strukturen hervor. Diese erstmals von Jean-Marie Lehn als Helicate^[19] bezeichneten Metallkomplexe bestehen aus einem oder mehr Ligandensträngen, welche sich um zwei oder mehr Metallzentren winden.^[20] In Schema 1 sind zwei Beispiele für dreikernige Helicate dargestellt. Eines der ersten Helicate von Lehn et al., welches aus drei Cu(I)-Zentren und zwei Oligobipyridinliganden besteht, und ein Beispiel eines dreisträngigen Helicats mit drei Ni(II)-Zentren sind in Schema 1 abgebildet.

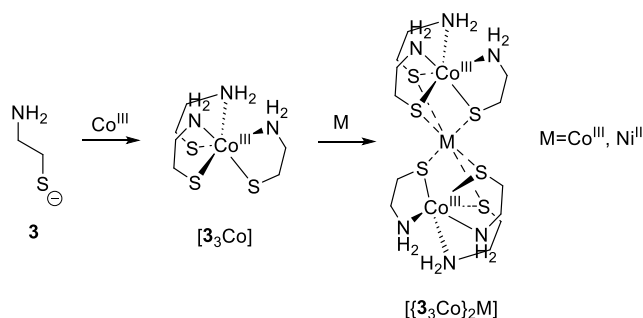


Schema 1: Links: Schematische Darstellung einer Doppelhelix. Rechts: Dreikerniges, zweisträngiges Helicat (1) mit Cu(I)-Zentren^[19] und dreikerniges, dreisträngiges Helicat (2) mit Ni(II)-Zentren.^[21]

Während die „klassischen“ Helicate über einen Erkennungsschritt gebildet werden, können Helicate auch durch zwei separate Erkennungsschritte entstehen. Die sogenannten hierarchisch gebildeten Helicate entstehen, indem zunächst ein monomerer

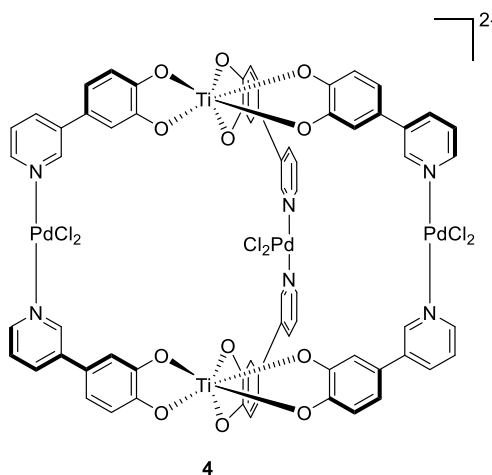
Einleitung

Metallkomplex gebildet wird (erster Erkennungsschritt), welcher durch einen weiteren Erkennungsschritt eine helikale Struktur (Dimer) ausbildet.^[22] Eines der ersten Beispiele für ein solches hierarchisch gebildetes Helicat ist der von Busch et al. beschriebene Co(III)-Komplex, welcher durch die Koordination eines weiteren Metalls (Co(III), Ni(II)) ein dreikerniges Helicat bildet (Schema 2).



Schema 2: Dimerisierung des Komplexes $[\text{2}_3\text{Co}]$ zum hierarchischen Helicat $[\{\text{2}_3\text{Co}\}\text{M}]$ durch die Koordination eines weiteren Metalls.^[23]

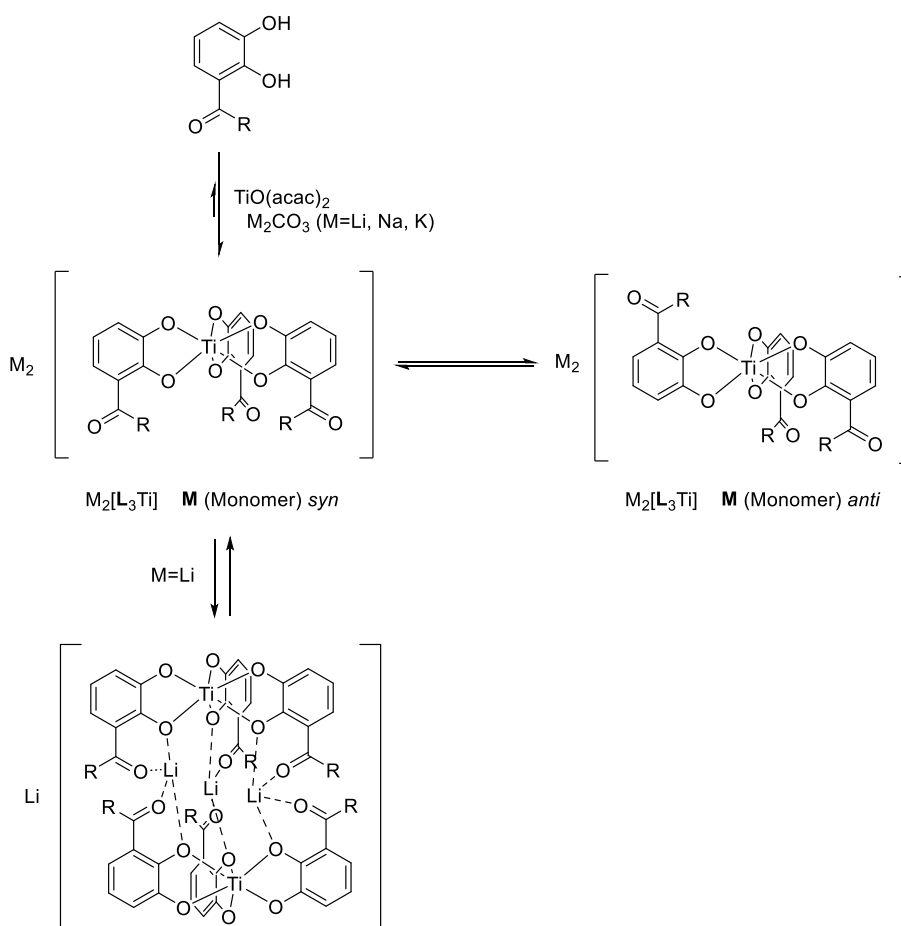
In der Literatur wurde seitdem eine Vielzahl hierarchisch gebildeter Helicate beschrieben.^[24] Ein für diese Arbeit besonders wichtiges Beispiel ist das von Shionoya et al. beschriebene Helicat, welches aus zwei Ti(IV)-Triscatechol-Komplexen besteht, die durch die weitere Koordination von Pd(II) miteinander verbunden sind (Schema 3).^[25]



Schema 3: Hierarchisches Helicat basierend auf Ti(IV)-Triscatechol-Komplexen nach Shionoya et al.^[25]

Im Jahr 2005 zeigten Albrecht et al. erstmals, dass einkernige Ti(IV)-Triscatechol-Komplexe mit Carbonyl-Substituenten (Aldehyd, Keton, Ester) in 3-Position in Gegenwart von Li^+ -Kationen dimerisieren können, wodurch hierarchische Helicate entstehen. Dieser zweite Erkennungsschritt ist selektiv für die Koordination mit Li^+ -Kationen, da Ionen wie K^+ -Kationen zu groß für die Bindungstasche sind. In Gegenwart von K^+ -Kationen liegt der Komplex daher ausschließlich als Monomer in der *syn* und *anti*-Form vor.

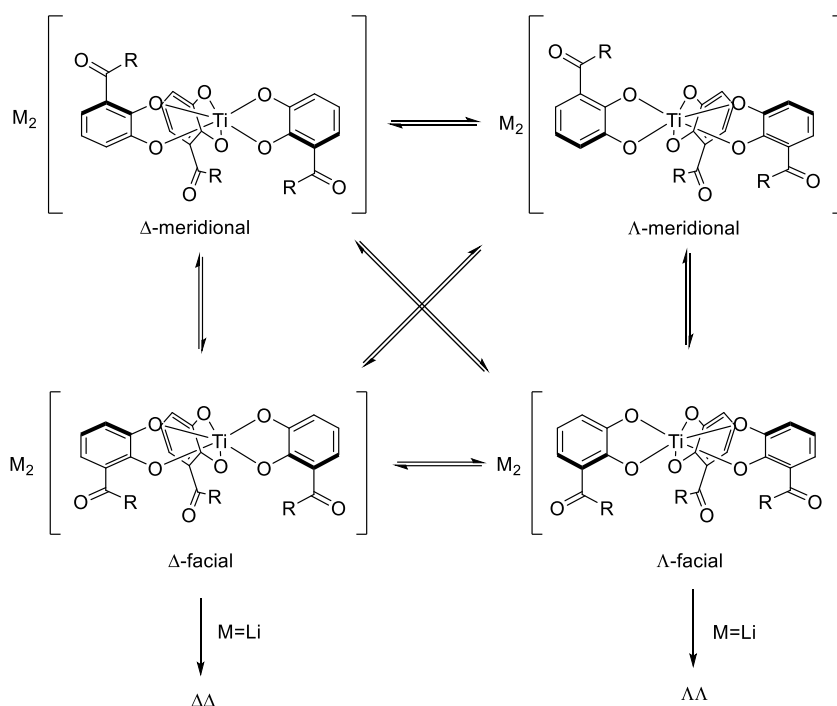
Einleitung



Schema 4: Bildung eines hierarchischen Helicats ausgehend von Ti(IV)-Triscatechol-Komplexen in Gegenwart von Li^+ -Kationen nach Albrecht *et al.*^[26]

Eine essenzielle Eigenschaft dieser hierarchisch gebildeten Helicate ist deren Stereochemie. Aufgrund der oktaedrischen Koordinationsgeometrie des Ti(IV)-Triscatechol-Komplexes liegt das chirale Monomer im Gleichgewicht zwischen vier Isomeren Strukturen vor, welche durch Bailar-Twist und Ray-Dutt Umlagerung ineinander überführt werden können (Schema 5).^[27] Die anschließende Dimerisierung zum hierarchischen Helicat in Gegenwart von Li^+ -Kationen kann nur zwischen facialen Komplexen gleicher Chiralität erfolgen, sodass nur $\Delta\Delta$ - und $\Lambda\Lambda$ -Helicate gebildet werden.^[27]

Einleitung



Schema 5: Umwandlung der unterschiedlichen Isomere eines monomeren Ti(IV)-Triscatecholates durch Bailar-Twist und Ray-Dutt-Umlagerung.

1.3 Anwendung hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate

In den 20 Jahren seit der ersten Veröffentlichung der im Arbeitskreis Albrecht etablierten hierarchisch gebildeten Ti(IV)-Helicate, wurden diese stetig weiterentwickelt und eine Reihe verschiedener Anwendungen vorgestellt. Die Carbonyl-Substituenten in 3-Position ermöglichen hierbei die Einführung einer Vielzahl von Funktionalitäten.^[22,28]

Eine der interessantesten Eigenschaften dieser Substanzklasse ist das Gleichgewicht zwischen dem hierarchisch gebildeten Helicat (Dimer) und dem monomeren Metallkomplex, welches in Lösung beobachtet werden kann. Im Jahr 2017 konnte gezeigt werden, dass sich Ti(IV)-Triscatecholatester-Komplexe als molekulare Waage zur Evaluierung dispersiver Wechselwirkungen eignen.^[29] Dies wird ermöglicht durch die Untersuchung der Thermodynamik des Monomer/Dimer-Gleichgewichts bei Variation der Alkyl-Seitenkette. Seitdem wurde für eine Vielzahl hierarchisch gebildeter Helicate die Dimerisierungskonstante K_{Dim} ermittelt.^[29,30]

Außerdem konnte das Prinzip der Dimerisierung durch die weitere Koordination von Li^+ -Kationen mit „klassischen“ Helicaten kombiniert werden, wodurch Helicat-basierte molekulare Schalter entwickelt wurden.^[31]

Eine der wichtigsten Anwendungen im Rahmen dieser Arbeit ist die Verwendung hierarchisch gebildeter Helicate als Reaktionsplattform oder Katalysatoren. Besonders hervorzuheben sind asymmetrische Diels-Alder Reaktionen am Helicat durch post-

Funktionalisierung und die asymmetrische Organokatalyse, welche durch die Einführung katalytisch aktiver Liganden realisiert werden kann. Diese Konzepte werden im Verlauf dieser Arbeit genauer beleuchtet.

Im Jahr 2024 wurden intensive Studien an hierarchisch gebildeten Ti(IV)-Helicaten mittels ^7Li -NMR durchgeführt.^[32] Obwohl bereits 2005^[26] mittels ^7Li -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, dass die Dimerisierung durch Koordination von Li^+ -Kationen ermöglicht wird, wurde erst mit der Publikation 2024 das Potenzial dieser Methode eingehender untersucht. Durch die einfache Unterscheidung zwischen gebundenen und solvatisierten Li^+ -Kationen kann diese Methode nicht nur zur Bestimmung der Dimerisierungskonstante K_{Dim} , sondern auch zur Charakterisierung komplexer Systeme, wie heteroleptischer Helicate, molekularer Schalter oder perspektivisch catenierter Helicate verwendet werden. Die ^7Li -NMR Spektroskopie ist daher ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit und die 2024 erarbeiteten Grundlagen werden nicht nur angewandt, sondern weiterentwickelt.

2 Zielsetzung der Arbeit

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, besteht darin die Klasse der Ester-funktionalisierten hierarchisch gebildeten Ti(IV)-Helicate weiterzuentwickeln. Mithilfe der ^7Li -NMR-Spektroskopie sollen neue und bereits bekannte Ti(IV)-Triscatecholateser basierte Helicate genauer untersucht werden.

Zunächst soll die Stereochemie von hierarchisch gebildeten Helicaten mit chiralen Catecholesterliganden genauer untersucht werden und das Portfolio der chiralen Catecholesterliganden erweitert werden, um mögliche Liganden für die stereospezifische Darstellung hierarchischer Helicate zu identifizieren.

Die Erkenntnisse über die Stereochemie am hierarchisch gebildeten Helicat soll anschließend auf die Anwendung als Reaktionsplattform und in der Katalyse übertragen werden. Hierzu sollen im Arbeitskreis Albrecht bereits etablierte Reaktionen unter verschiedenen Aspekten untersucht und systematisch optimiert werden.

Zuletzt soll überprüft werden, ob Alizarinfarbstoffe geeignete Liganden für die Darstellung hierarchischer Helicate sind. Außerdem soll untersucht werden, ob sich durch die Bildung des hierarchischen Helicats die Eigenschaften von Fluorophoren in der Seitenkette verändern lassen. Dies könnte die Entwicklung von Li^+ -Sensoren ermöglichen, welche die Detektion anhand der Fluoreszenz ermöglichen.

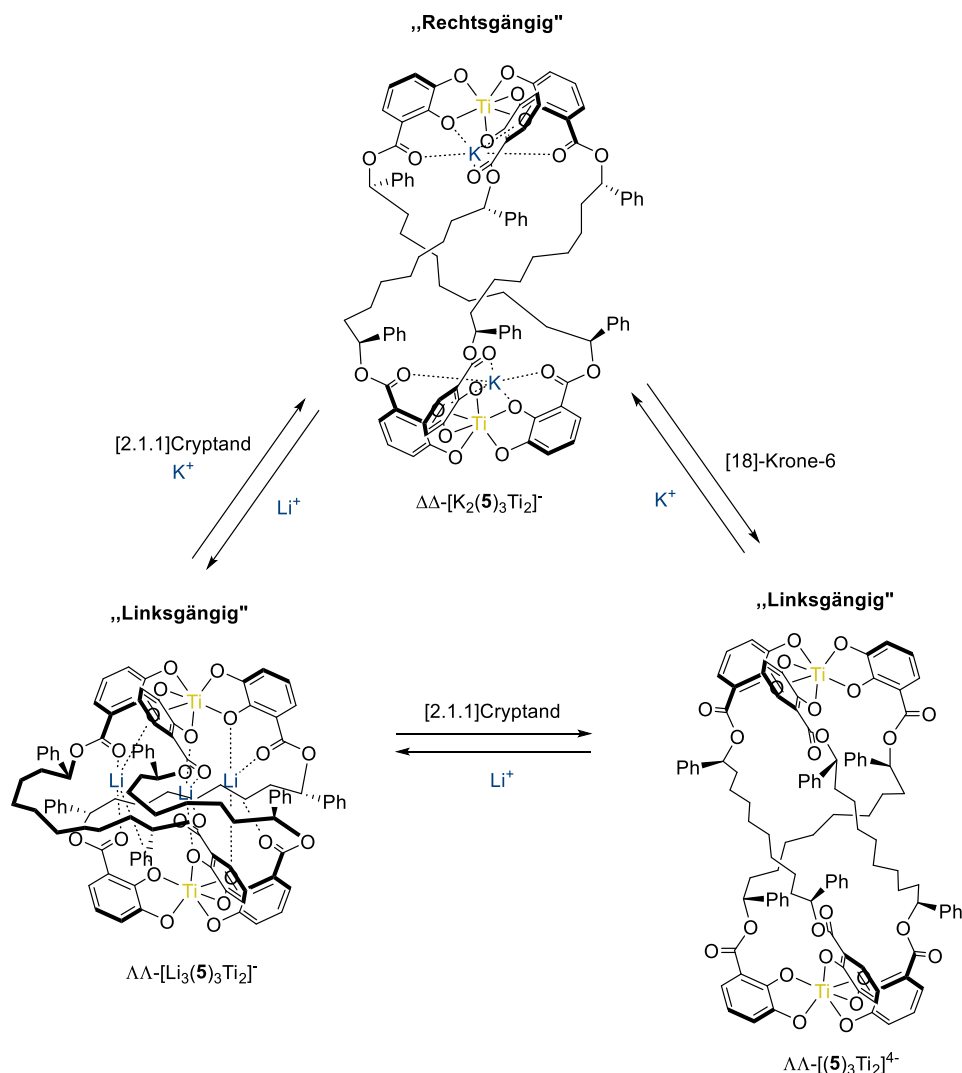
3 Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate

Die Synthese helikaler Strukturen mit klar definierter oder invertierbarer Stereochemie ist ein zentrales Forschungsthema in der supramolekularen Chemie. Von besonderer Bedeutung ist die stereoselektive Darstellung von Helicaten bei medizinischen Anwendungen^[33], wie beispielsweise der Krebstherapie.^[34] Durch Inversion der Stereochemie helikaler Strukturen können zudem wichtige Eigenschaften, wie Stereoselektivität in der asymmetrischen Katalyse^[35] oder die Erkennung von chiralen Gästen^[36], beeinflusst werden. Im Folgenden werden Möglichkeiten zur Kontrolle der Chiralität von Helicaten genauer beleuchtet.

Die Synthese enantiomerenreiner Helicate kann auf verschiedenste Weise realisiert werden. Bei Verwendung achiraler Liganden wird typischerweise ein racemisches Gemisch der beiden enantiomeren Helicate **P** („rechtsgängig“) und **M** („linksgängig“) erhalten. Diese können durch Kristallisation^[37] oder chromatographische Verfahren^[38] voneinander getrennt werden. Durch Interaktion mit chiralen Gästen kann die Drehrichtung racemischer Helicate beeinflusst werden.^[39] Außerdem kann die Synthese enantiomerenreiner Helicate durch die Verwendung chiraler Liganden ermöglicht werden.^[40] In diesem Fall werden Diastereomere der Helicate erhalten, wobei in einigen Fällen die Synthese lediglich diastereoselektiv jedoch nicht stereospezifisch verläuft. In der Vergangenheit wurden zudem einige helicale Systeme mit invertierbarer Chiralität vorgestellt. Die Inversion kann beispielsweise durch Redoxprozesse^[41], eine Änderung des pH-Werts^[42], den Austausch des Gegenions^[43] oder die Wahl des Lösungsmittels^[44] erfolgen.

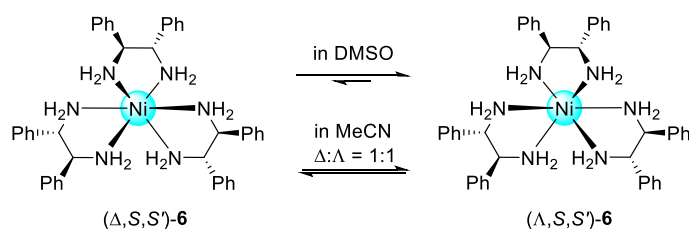
Der Arbeitskreis von Prof. Albrecht präsentierte ein Beispiel für ein Helicat mit invertierbarer Stereochemie. In diesem Fall kann das zweikernige Ti(IV)-Triscatecholatester-basierte Helicat zwischen drei verschiedenen Zuständen durch den Austausch des Gegenions „geschaltet“ werden (Schema 1). In Gegenwart von Li⁺-Kationen liegt das Helicat im gestauchten Zustand mit linksgängiger Helizität ($\Delta\Delta$ -[Li₃(**5**)₃Ti₂]⁺) vor. Durch die Zugabe von [2.1.1]Cryptand wird das Helicat in den gestreckten Zustand linksgängiger Helizität ($\Delta\Delta$ -[(**5**)₃Ti₂]⁴⁺) überführt. Durch Zugabe von K⁺-Kationen kommt es zu einer Stereo inversion im gestreckten Zustand und das Helicat liegt mit rechtsgängiger Helizität ($\Delta\Delta$ -[K₂(**5**)₃Ti₂]²⁺) vor (Schema 6).^[45]

Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate



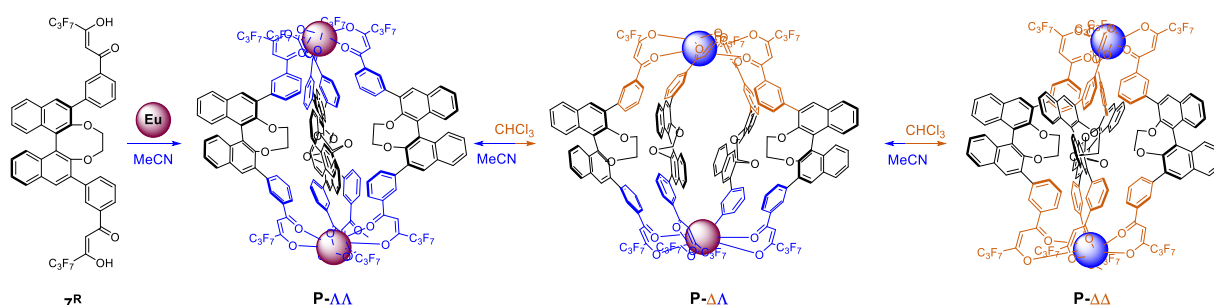
Schema 6: Helicat-basierter molekularer Schalter, welcher zwischen drei Zuständen geschaltet werden kann. Stereochemische Inversion der Komplexeinheiten ($\Delta\Delta/\Delta\Delta$) kann durch Änderung des Gegenions realisiert werden. [45]

Die helikale Chiralität oktaedrischer Metallkomplexe mit chiralen Liganden kann auch durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{dipen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**6**) liegt in Lösung als Gemisch der beiden Diastereomere $(\Delta, S, S')\text{-6}$ und $(\Lambda, S, S')\text{-6}$ vor, wobei das Gleichgewicht zwischen diesen maßgeblich von der Wahl des Lösungsmittels abhängt. Während in MeCN ein nahezu racemisches Gemisch der beiden Diastereomere vorliegt, wird in DMSO das Diastereomer $(\Lambda, S, S')\text{-6}$ bevorzugt gebildet (Schema 7).



Schema 7: Lösungsmittelinduzierte Stereo-inversion (Δ/Λ) am Komplex $[\text{Ni}(\text{dipen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**). [46]

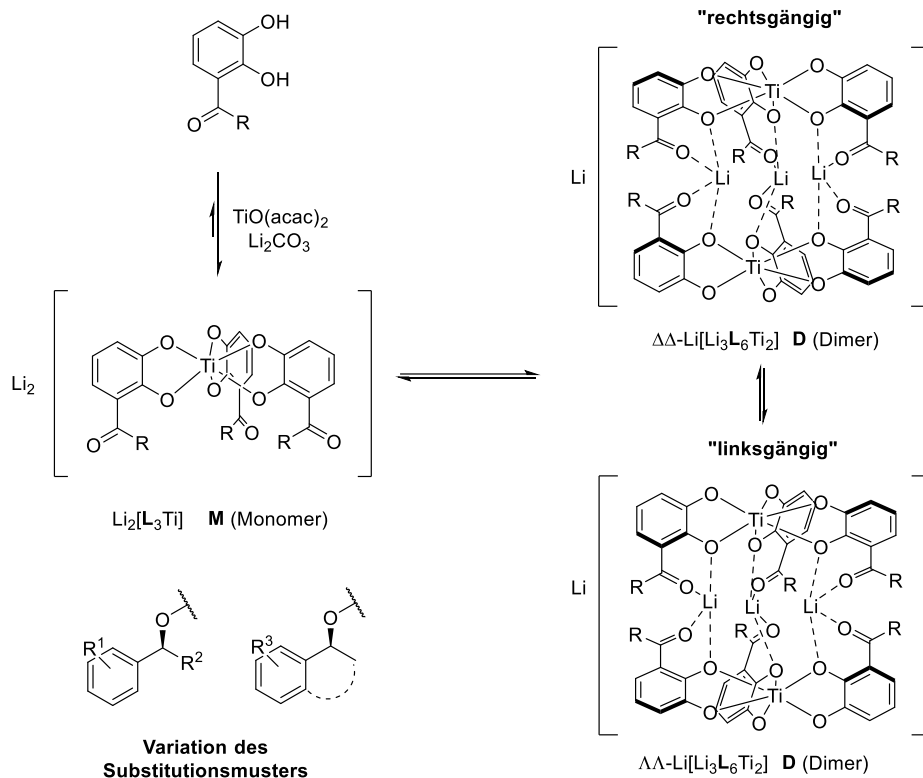
Die lösungsmittelinduzierte Stereoinversion von Metallkomplexen kann auch bei Helicaten beobachtet werden. So konnte gezeigt werden, dass das zweikernige, viersträngige Helicat $(\text{NMe}_4)_2[\text{Eu}_2(\mathbf{7}^{\text{R}})_4]$ in MeCN zunächst eine $\Lambda\Lambda$ -Konfiguration an den Komplexeinheiten aufweist, welche durch einen steigenden Chloroform-anteil über eine $\Delta\Lambda$ - zu einer $\Delta\Delta$ -Konfiguration umgewandelt wird. Die rechtsgängige Helizität (**P**) des Ligandenstrangs bleibt hierbei erhalten.



Schema 8: Lösungsmittelregulierte Inversion der Konfiguration (Δ/Λ) der Metallzentren in $(\text{NMe}_4)_2[\text{Eu}_2(\mathbf{7}^{\text{R}})_4]$. Die Gegenionen des Komplexes sind in dieser Abbildung nicht dargestellt. ^[47]:

3.1 Aufgabenstellung

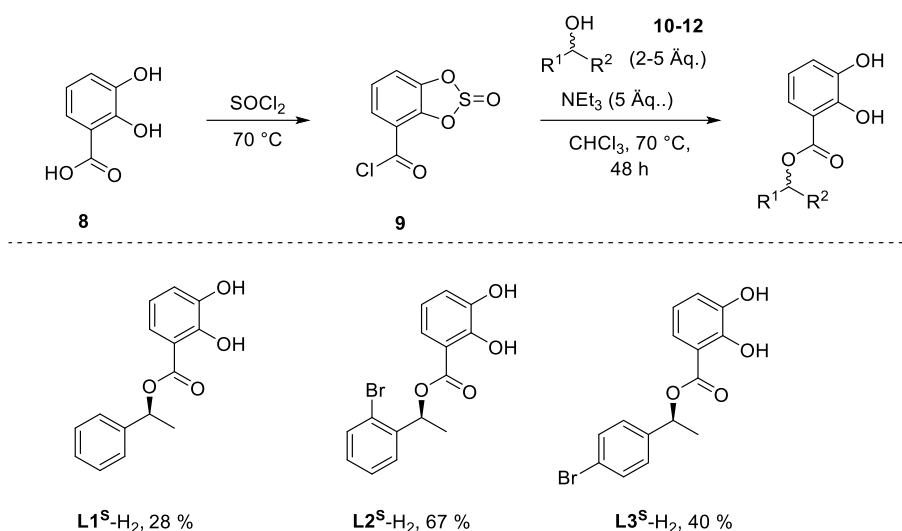
Ziel dieses Projektes ist die genauere Untersuchung der Stereochemie hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate unter Einbezug der ^7Li -NMR-Spektroskopie.^[32] Im Fokus stehen hierbei der Einfluss des Lösungsmittels auf das hierarchisch gebildete Helicat und dessen Chiralität, sowie der Einfluss des Substitutionsmusters am chiralen Liganden. Aus vorherigen Arbeiten ist bereits bekannt, dass die Wahl des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluss auf das Monomer/Dimer-Gleichgewicht hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate und darüber hinaus auch auf dessen Chiralität haben kann.^[48,26] Das Ziel besteht nun darin, den Einfluss weiterer Lösungsmittel auf die Stereochemie bereits bekannter Systeme zu untersuchen und zu evaluieren. Darüber hinaus sollen neue Catecholester-Liganden mit einem Stereozentrum in α -Position synthetisiert und zur Darstellung hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate genutzt werden. Anhand der neuen Systeme soll der Einfluss des Substitutionsmusters auf das Monomer/Dimer-Gleichgewicht und die Chiralität der Helicate analysiert werden. Zudem werden Liganden gesucht, welche die stereospezifische Darstellung hierarchischer Helicate ermöglichen.



Schema 9: Geplante Synthese der hierarchisch gebildeten Helicate ausgehend von Catecholesterliganden mit einem Stereozentrum in α -Position mit Fokus auf die Untersuchung der Chiralität der Helicate.

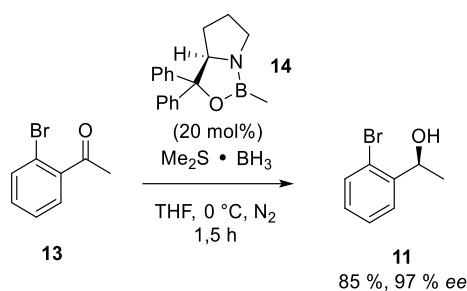
3.2 Lösungsmittelinduzierte Stereo-inversion

Zunächst werden die literaturbekannten Liganden **L1-H₂**, **L2-H₂**, **L3-H₂** mittels Einhorn-Acylierung hergestellt.^[49] Es wird 2,3-Dihydroxybenzoesäure (**8**) mit Thionylchlorid umgesetzt, um das Säurechlorid **9** zu erhalten, welches anschließend mit den enantiomerenreinen Alkoholen **10** - **12** und Triethylamin als Base zu den jeweiligen Liganden umgesetzt wird.



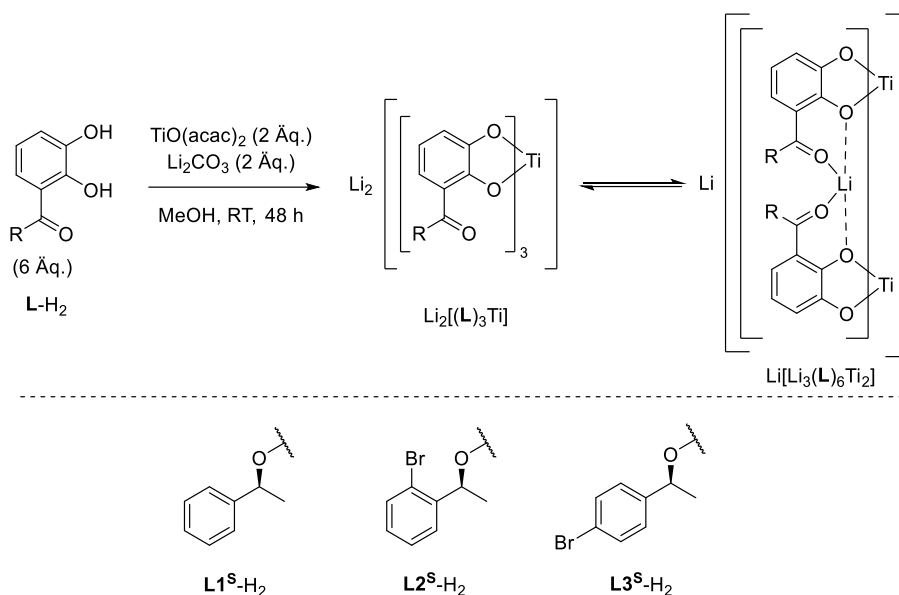
Schema 10: Synthese der literaturbekannten Catecholesterliganden **L1-H₂**, **L2-H₂** und **L3-H₂**.

Aufgrund der schlechten Verfügbarkeit des Alkohols **11** wird dieser über eine Corey-Bakshi-Shibata-Reduktion (CBS-Reduktion) synthetisiert. Hierzu wird eine literaturbekannte Methode gewählt.^[50] Das Keton **13** wird in Gegenwart des Organokatalysators **14** mit Borandimethylsulfid als Reduktionsmittel stereoselektiv zum Alkohol reduziert.



Schema 11: CBS-Reduktion des Ketons **9** zum chiralen Alkohol **7**.

Die Catecholesterliganden **L1-H₂**, **L2-H₂** und **L3-H₂**, werden anschließend mit TiO(acac)₂ und Li₂CO₃ in MeOH als Lösungsmittel komplexiert. Das Gemisch wird für mindestens 48 h gerührt, um einen vollständigen Umsatz des Liganden zu gewährleisten. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels werden die Komplexe in quantitativer Ausbeute erhalten, und anschließend mittels ¹H-NMR-, ⁷Li-NMR- und CD-Spektroskopie untersucht.



Schema 12: Komplexierung der Catecholesterliganden **L1-H₂**, **L2-H₂** und **L3-H₂**.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ können zwei Signalsätze beobachtet werden, welche in früheren Arbeiten auf ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht in MeOH zurückgeführt wurden. Durch die Anwendung der ^7Li -NMR-Spektroskopie können die beiden im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Signalsätze, zwei unterschiedlichen Dimer-Spezies zugeordnet werden, welche im Folgenden als D1 und D2 bezeichnet werden. Zunächst kann den ^1H - und ^7Li -NMR Spektren in $\text{MeOH-}d_4$ entnommen werden, dass D1 und D2 im Verhältnis von $\sim 1:0,4$ vorliegen. Außerdem kann eine starke Hochfeldverschiebung des Signals des Protons b (siehe Abbildung 2) der D2-Spezies festgestellt werden. Dies kann auf eine Wechselwirkung des Catechols mit dem Aromaten in der Seitenkette eines benachbarten Liganden innerhalb des Helicats zurückgeführt werden. Die stärkere Hochfeldverschiebung der Signale der Protonen d und e von D1 im Vergleich zu D2 kommt durch eine stärkere räumliche Nähe der Methyl-Gruppe und der CH-Gruppe des Rückgrats benachbarter Liganden zum Catechol zustande. Es ist daher naheliegend, dass es sich bei den beobachteten Dimer-Spezies um die beiden Diastereomere des Helicats handelt. In diesem Fall wird bevorzugt $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) in MeOH ausgebildet, während $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) als Nebenprodukt gebildet wird. In vorherigen Arbeiten wurde für den Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ bereits die $\Delta\Delta$ -Konfiguration als bevorzugte Konfiguration in methanolischer Lösung mittels CD-Spektroskopie bestimmt.^[49] Die Struktur des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ konnte ebenfalls mittels Einkristall-XRD aufgeklärt werden, wobei das rechtsgängige Helicat $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ beobachtet wurde. In der Kristallstruktur des bromierten Analogons $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ wurde hingegen das linksgängige Helicat $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ beobachtet.^[49]

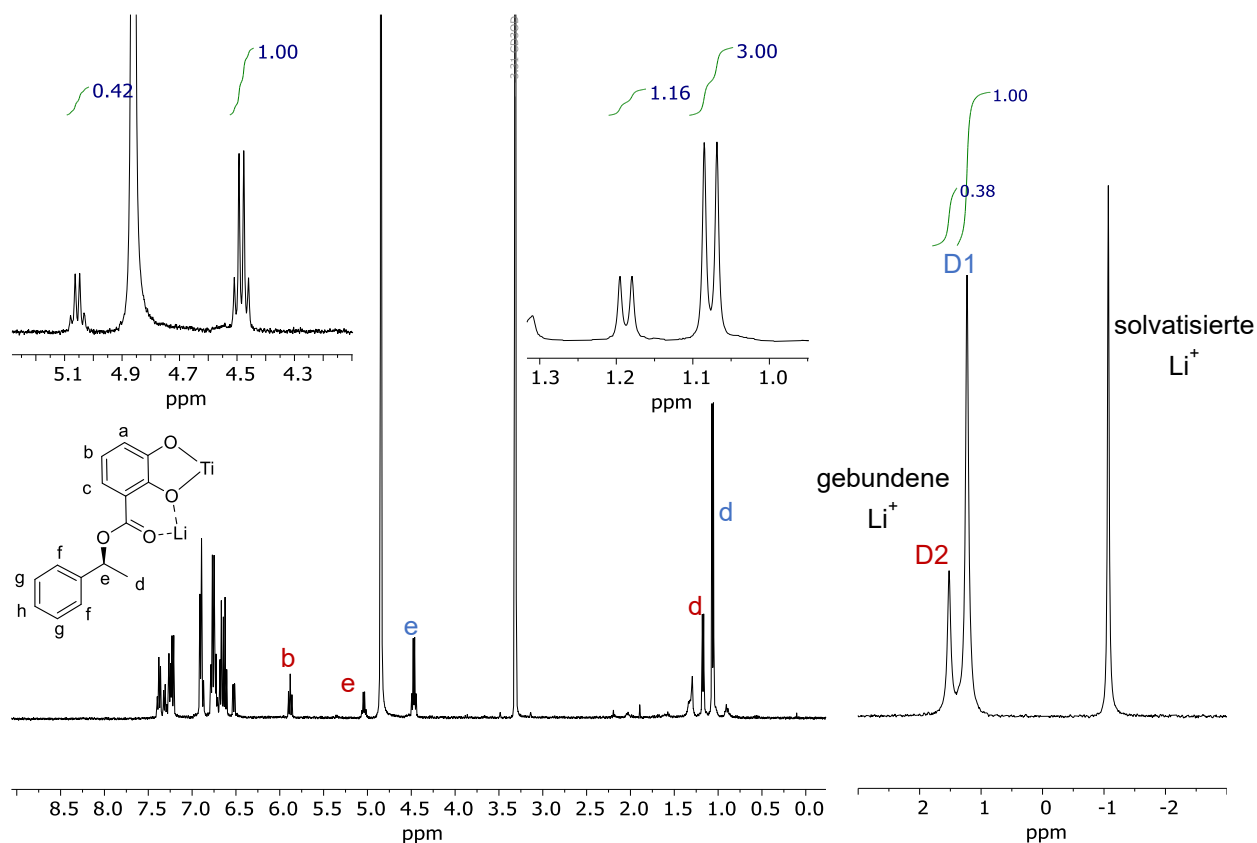


Abbildung 1: ^1H - und ^7Li -NMR Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$.

Anhand der Kristallstrukturen von $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) können die Wechselwirkungen zwischen den Aromaten des Catechols und der Seitenkette benachbarter Liganden in den Diastereomeren D1 und D2 erklärt werden. In der Kristallstruktur von $\Delta\Delta\text{-}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]^-$ (Abbildung 3 a, b) können zwei unterschiedliche Orientierungen der Seitenkette des Liganden beobachtet werden. Zum einen kann die Phenylgruppe nach innen ausgerichtet sein, wobei die CH_3 - und die CH -Gruppe am α -chiralen Ester eine räumliche Nähe zum Catechol eines benachbarten Liganden aufweisen. Die andere mögliche Orientierung ist die Ausrichtung der Phenylgruppe nach außen, wodurch eine stärkere räumliche Nähe der CH_3 -Gruppe zum benachbarten Catechol entsteht. In der Kristallstruktur von $\Lambda\Lambda\text{-}[\text{Li}_3(\mathbf{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]^-$ (D2) (Abbildung 2 c, d) wird die starke räumliche Nähe der Phenylgruppe zum benachbarten Catechol deutlich, welche durch die Konfiguration der Komplexeinheiten zustande kommt. Die räumlichen Anordnungen der Seitenkette am α -chiralen Ester zu den Catecholeinheiten benachbarter Liganden sind zur Veranschaulichung in Abbildung 3 dargestellt.

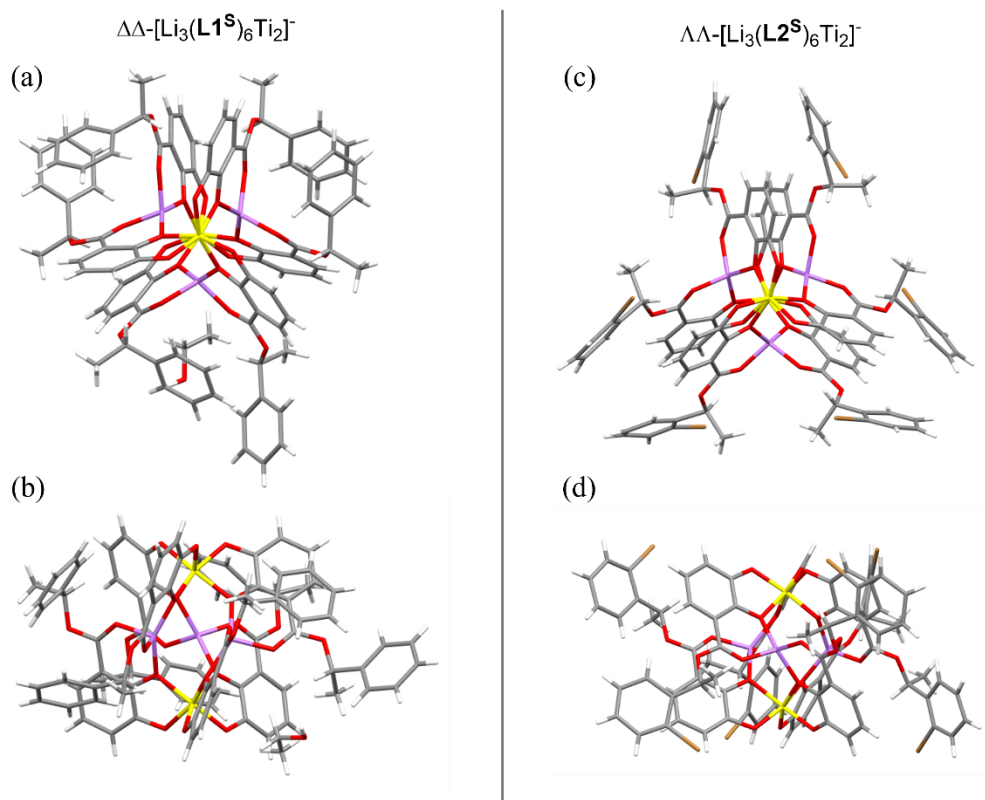


Abbildung 2: Einkristall-XRD-Strukturen von $\Delta\Delta$ -[Li₃(L1^S)₆Ti₂]⁻ [(a): Sicht auf Ti-Ti Achse. (b): Seitenansicht) und $\Lambda\Lambda$ -[Li₃(L2^S)₆Ti₂]⁻ ((c): Sicht auf Ti-Ti Achse. (d): Seitenansicht). Ti: Gelb. Li: Lila. O: Rot. C: Grau. Br: Orange. H: Weiß. Strukturdaten wurden zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. Markus Albrecht.

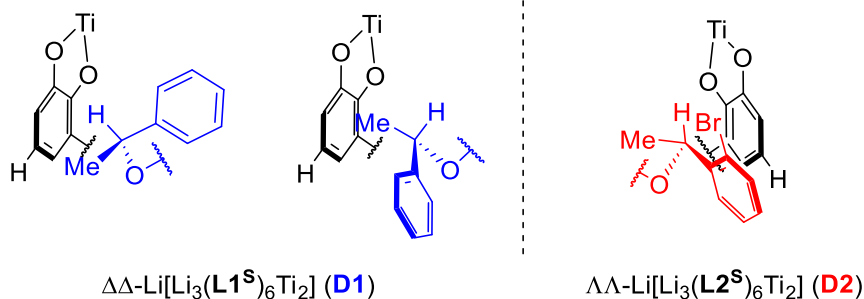


Abbildung 3: Veranschaulichung der räumlichen Anordnung der Seitenkette des Liganden zu der Catecholeinheit eines benachbarten Liganden in $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(L1^S)₆Ti₂] (D1) und $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(L2^S)₆Ti₂] (D2).

Da die Diastereomere $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(L1^S)₆Ti₂] (D1) und $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(L1^S)₆Ti₂] (D2) in Lösung vorliegen, kann die Wahl des Lösungsmittels einen Einfluss auf das Verhältnis D1/D2 haben. Um dies zu überprüfen, wird der in MeOH hergestellte Komplex Li[Li₃(L1^S)₆Ti₂] in Aceton (für CD-Experimente) oder Aceton-*d*₆ (für NMR-Experimente) gelöst und es werden CD-Spektren sowie ¹H- und ⁷Li-NMR Spektren zeitaufgelöst aufgenommen.

Aus den ¹H- und ⁷Li-NMR-Spektren von Li[Li₃(L1^S)₆Ti₂] in Aceton-*d*₆ (Abbildung 4) kann entnommen werden, dass $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(L1^S)₆Ti₂] (D1) langsam in $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(L1^S)₆Ti₂] (D2) umgewandelt wird. Nach ca. 105 min liegen beide Diastereomere bereits zu gleichen Teilen in Lösung vor. Durch das Lösen des Komplexes in Aceton kommt es zu einer

Stereoinversion, wobei $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(L^S)₆Ti₂] (D2) bevorzugt gebildet wird. Die Kinetik der Stereoinversion verläuft zunächst sehr schnell und es stellt sich nach etwa 970 min ein Gleichgewichtszustand ein, wobei D1 und D2 im Verhältnis ~38:62 vorliegen (Abbildung 5).

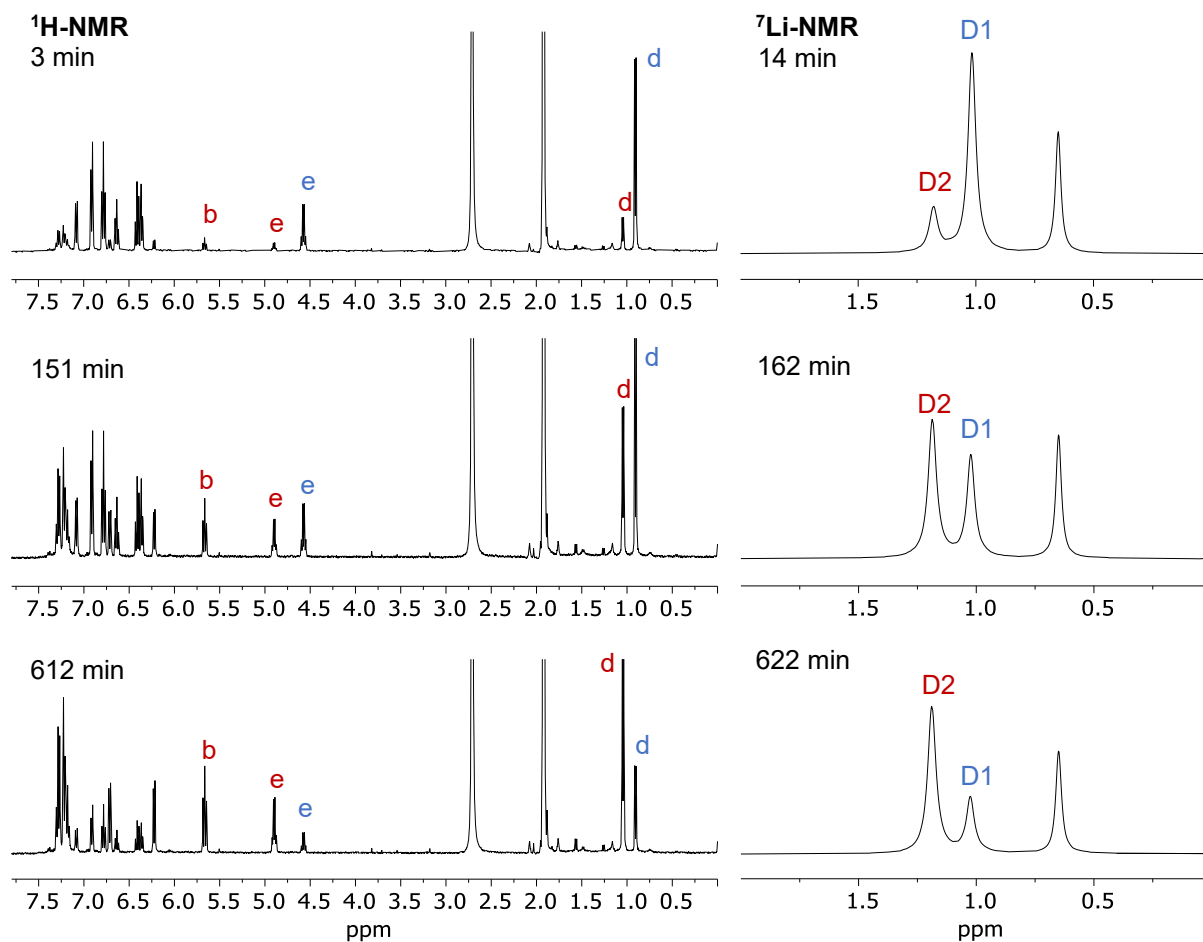


Abbildung 4: ¹H- und ⁷Li-NMR-Spektren des Komplexes Li[Li₃(L^S)₆Ti₂] (hergestellt in MeOH) in Aceton-*d*₆ gemessen zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Messungen durchgeführt von Dr. Tobias Krückel.

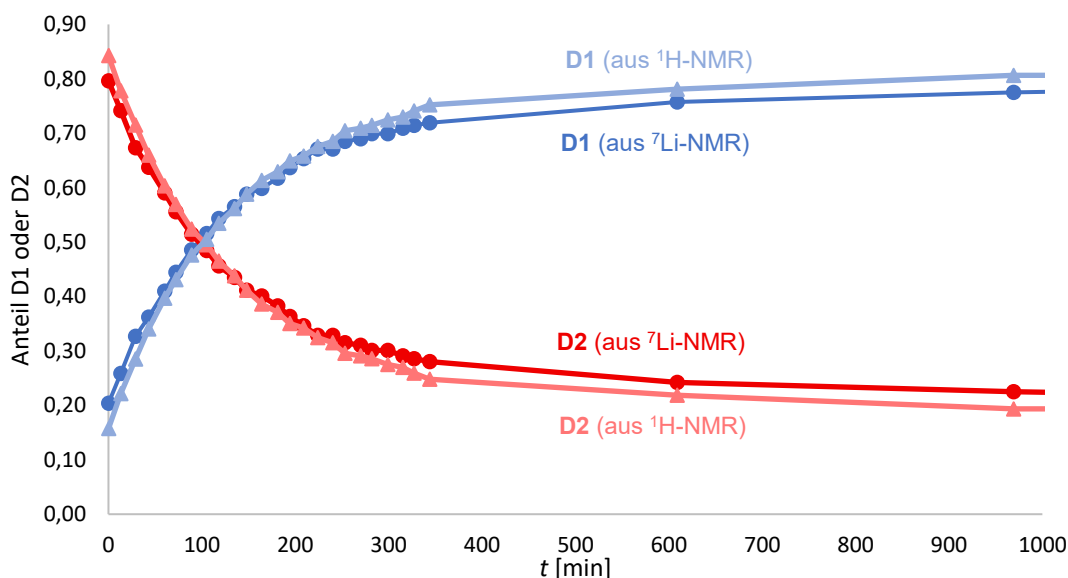


Abbildung 5: Anteil von D1 oder D2 des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in Aceton- d_6 in Abhängigkeit von der Zeit t [min]. Messungen und Auswertung durchgeführt von Dr. Tobias Krüchel.

Die lösungsmittelinduzierte Stereo-inversion des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ wird durch die in Aceton aufgenommenen CD-Spektren (Abbildung 6) des Komplexes bestätigt. Die Umkehr des Cotton-Effekts im zeitlichen Verlauf lässt sich darauf zurückführen, dass die zunächst im Überschuss vorliegende $\Delta\Delta$ -Konfiguration der Komplexeinheiten durch $\Lambda\Lambda$ als dominierende Konfiguration der Komplexeinheiten abgelöst wird. Die Umwandlung von $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) in $\Lambda\Lambda$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) ist kinetisch gehemmt, da zunächst das Dimer $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in die Monomereinheiten Δ - $\text{Li}_2[(\text{L}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ dissoziieren muss, welche durch Ray-Dutt und Bailar-Twist-Umlagerungen in Λ - $\text{Li}_2[(\text{L}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ überführt werden und anschließend das Dimer $\Lambda\Lambda$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) bilden.

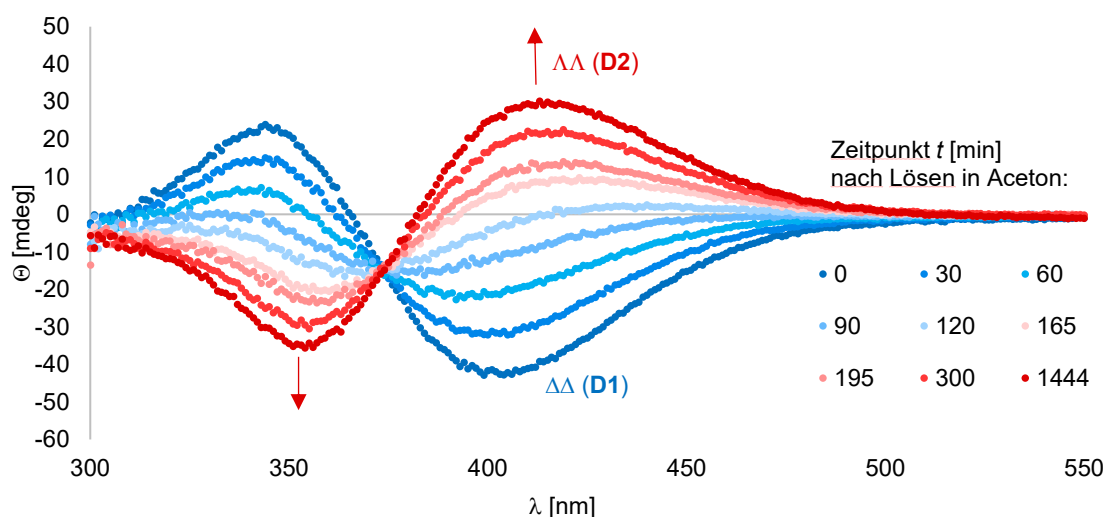


Abbildung 6: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in Aceton ($c = 2$ mM) zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Messungen durchgeführt von Dr. Tobias Krückel.

Neben Aceton können auch weitere Lösungsmittel das Verhältnis D1/D2 des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ beeinflussen oder eine Stereo inversion induzieren. Aus den ^1H - und ^7Li -NMR Spektren des Komplexes in $\text{DMSO}-d_6$, $\text{MeCN}-d_3$, $\text{THF}-d_8$ und $i\text{PrOH}-d_8$ (Abbildung 7) wird der Einfluss des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht zwischen D1/D2 und dem Monomer entnommen. In $i\text{PrOH}-d_8$ wird das D1-Diastereomer bevorzugt gebildet, während D2 in $\text{MeCN}-d_3$ und $\text{THF}-d_8$ die dominierende Spezies ist. In $\text{DMSO}-d_6$ hingegen zerfällt das Dimer vollständig in das entsprechende Monomer. Mittels CD-Spektroskopie wird bestätigt, dass in MeCN und THF $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ die dominierende Spezies ist, während in $i\text{PrOH}$ $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ die dominierende Konfiguration ist. Da in DMSO ausschließlich Monomer vorliegt, wird $\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als dominante Spezies beobachtet. Dies bestätigt die Erkenntnisse aus vorherigen Arbeiten. Die Verhältnisse D1/D2, sowie die dominierende Konfiguration des Komplexes in den untersuchten Lösungsmitteln sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate

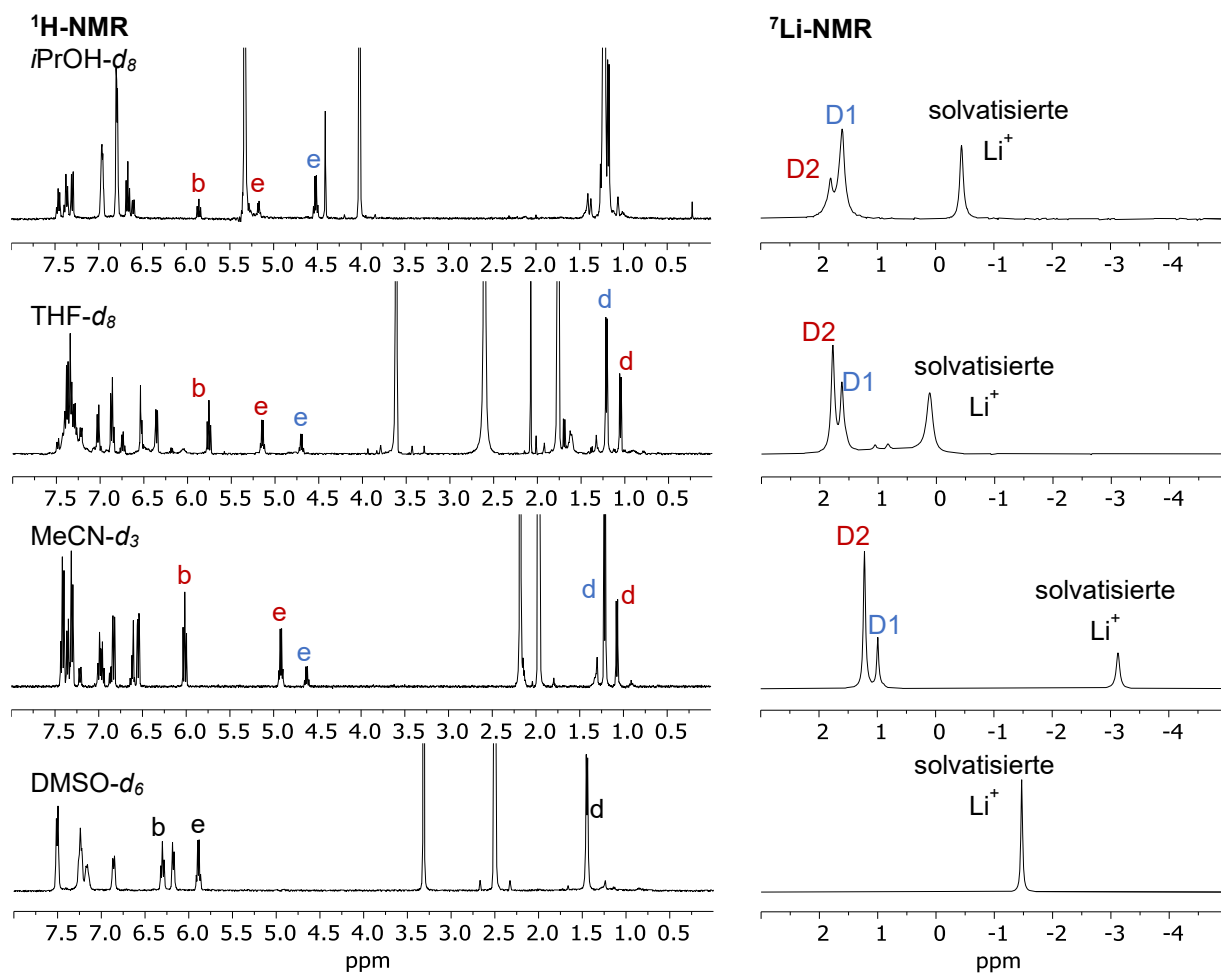


Abbildung 7: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $i\text{PrOH-}d_8$, $\text{THF-}d_8$, $\text{MeCN-}d_3$ und $\text{DMSO-}d_6$ im Gleichgewicht.

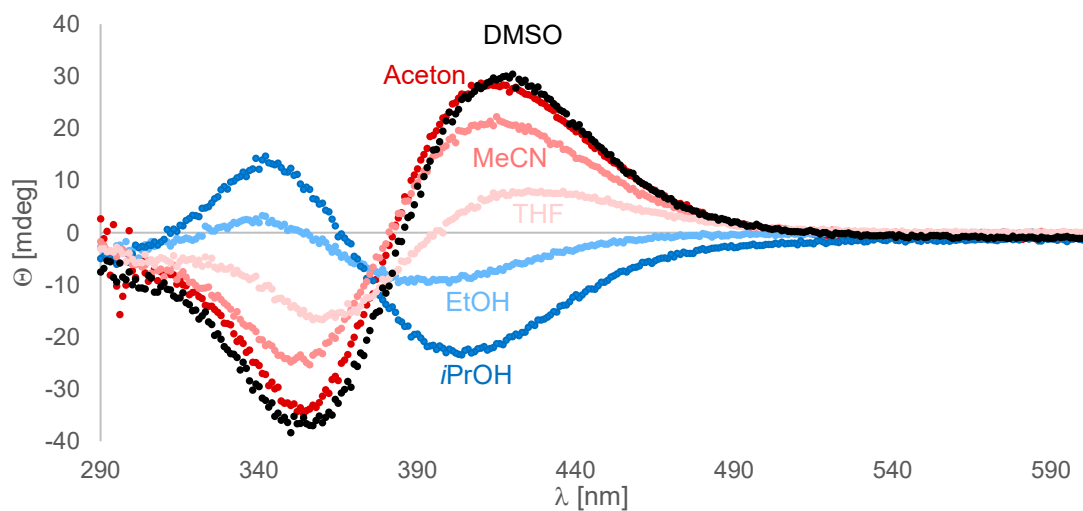


Abbildung 8: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in verschiedenen Lösungsmitteln ($c = 2 \text{ mM}$) im Gleichgewicht.

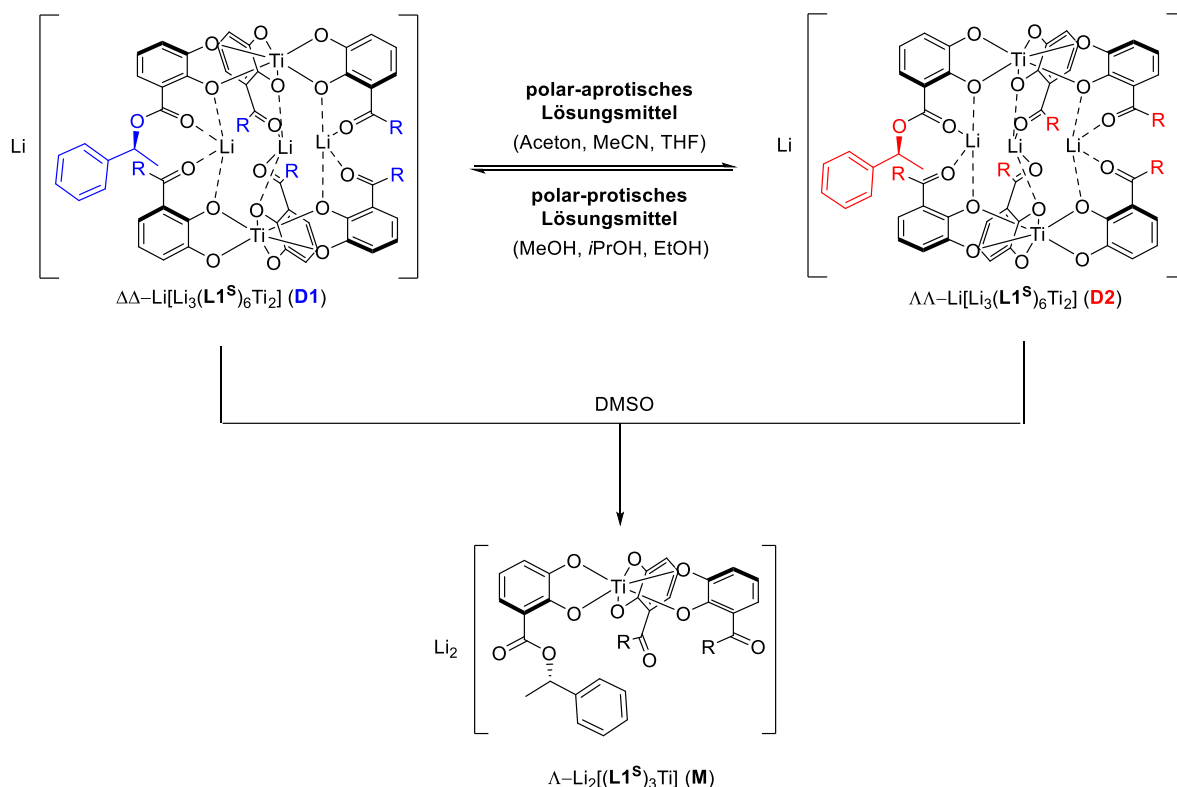
Tabelle 1: Verhältnis der Diastereomere D1/D2 und Konfiguration des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1^S})_6\text{Ti}_2]$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	D1/D2 ^(a)	Konfiguration des Komplexes ^(b)
MeOH	73:27	$\Delta\Delta$
DMSO	-	Λ
Aceton	38:62	$\Lambda\Lambda$
MeCN	24:76	$\Lambda\Lambda$
THF	35:65	$\Lambda\Lambda$
iPrOH	73:27	$\Delta\Delta$

^(a): aus ^1H -NMR Spektrum. ^(b): ermittelt durch CD-Spektroskopie

Aus den erhobenen Daten lässt sich schließen, dass die Stereochemie des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1^S})_6\text{Ti}_2]$ durch die Wahl des Lösungsmittels stark beeinflusst werden kann. In den getesteten polar aprotischen Lösungsmitteln wird $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1^S})_6\text{Ti}_2]$ (D2) bevorzugt gebildet, während in den getesteten Alkoholen (polar protisch) $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1^S})_6\text{Ti}_2]$ (D1) dominiert. Durch Lösen des Komplexes in DMSO wird das Monomer $\Delta\text{-Li}_2[(\mathbf{L1^S})_3\text{Ti}]$ erhalten. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1^S})_6\text{Ti}_2]$ ist daher ein Helicat, welches über die Wahl des Lösungsmittels nicht nur zwischen Monomer und Dimer „geschaltet“ werden kann, sondern dessen Stereochemie auch gezielt über die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst wird (Schema 8).

Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate



Schema 13: Lösungsmittelinduzierte Stereoinversion des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und Zerfall in das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L1}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ (M) in DMSO.

Im Folgenden wird der Einfluss des Lösungsmittels auf den Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ untersucht. Obwohl der Ligand **L2** im Vergleich zu **L1** nur eine geringe Variation durch den Brom-Substituenten in *o*-Position des Aromaten aufweist, wurden zuvor deutliche Unterschiede in der Stereochemie der daraus erhaltenen Helicate festgestellt. Während $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH bevorzugt gebildet wird, wurde unter gleichen Bedingungen $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als dominierende Spezies beobachtet. Abweichend von den bereits publizierten Daten wird bei Darstellung des Komplexes in Methanol $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) als bevorzugtes Diastereomer in MeOH-*(d4)* gebildet. Zudem können beide Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) in Lösung registriert werden. Dies wird anhand von CD-Spektroskopie sowie ^1H - und ^7Li -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Im ^1H -NMR-Spektrum des in Methanol hergestellten Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ werden zwei unterschiedliche Signalsätze registriert, welche analog zum Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ den Diastereomeren D1 und D2 zugeordnet werden können, da im ^7Li -NMR Spektrum ebenfalls zwei Signale gebundener Li^+ -Kationen beobachtet werden. Das Verhältnis der Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) zu $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) in MeOH im Gleichgewicht beträgt ~75:25. Das Verhältnis ist vergleichbar mit dem von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH ermittelten (D1/D2 = 73:27). Der Brom-Substituent in *o*-Position des Aromaten

in **L2** scheint daher die Stereochemie des Komplexes in MeOH im Vergleich zu **L1** nicht wesentlich zu beeinflussen.

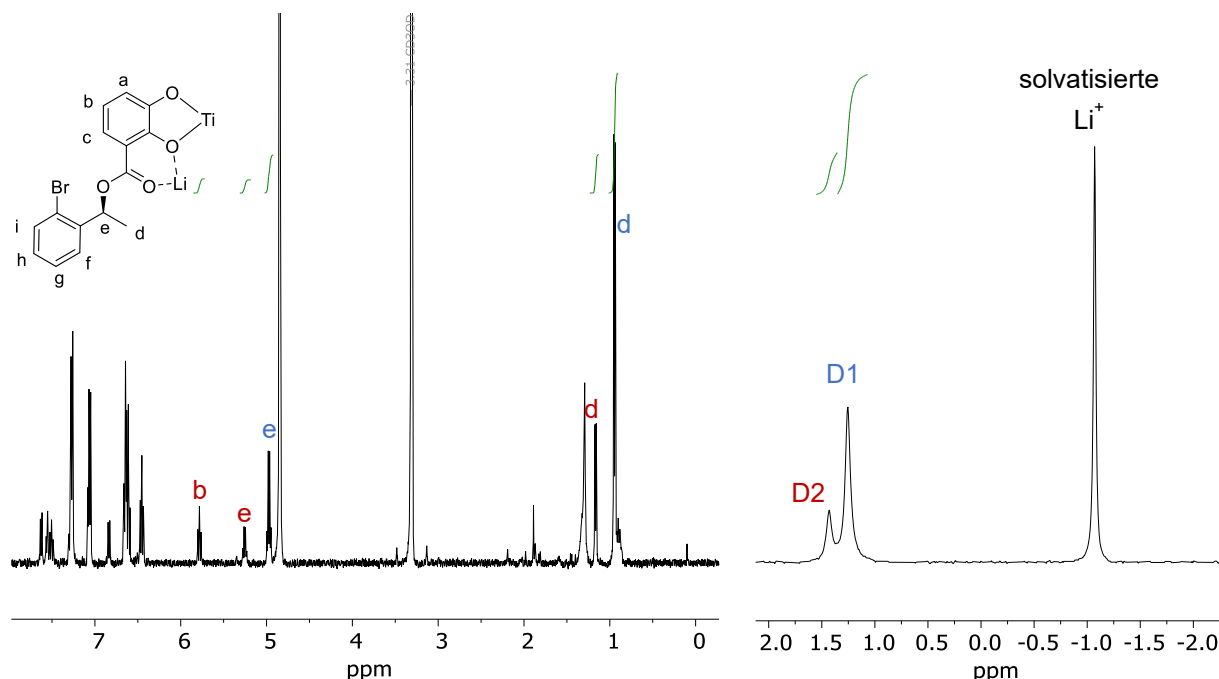


Abbildung 9: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$.

Zudem wird eine Stereoinversion beobachtet, wenn der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in Aceton-(d_6) gelöst wird. Innerhalb von 5 Tagen wird hierbei $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) von $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) als dominierende Spezies abgelöst, wobei die Diastereomere D1/D2 im Verhältnis 77:23 vorliegen. Hingegen liegen in $\text{DMSO-}d_6$ das Dimer $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) und das Monomer $\Lambda\text{-Li}_2[(\text{L2}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ im Gleichgewicht vor, wodurch sich $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ wesentlich von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ unterscheidet. Da im Monomer die Esterbindung so rotiert, dass der Carbonylsauerstoff nach außen ausgerichtet ist, entsteht eine starke sterische Abschirmung durch den nach innen ausgerichteten *o*-Bromsubstituierten Aromaten des Liganden **L2**. Durch diese starke Abschirmung wird die Bildung des Dimers begünstigt, in welchem durch die Koordination der Li^+ -Kationen der Carbonylsauerstoff nach innen und der sterisch anspruchsvolle Aromat nach außen ausgerichtet ist. Die geringe sterische Abschirmung durch den unsubstituierten Aromaten im Ligand **L1** begünstigt den vollständigen Zerfall des Dimers $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in das entsprechende Monomer $\Lambda\text{-Li}_2[(\text{L1}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$. Im Fall von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ist dieser Zerfall hingegen sterisch gehindert. Für den Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ stellt sich nach 7 Tagen ein Gleichgewicht ein, wobei lediglich $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) als dimere Spezies zurückbleibt. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass hierarchische gebildete Helicate unter bestimmten Bedingungen stereospezifisch gebildet werden können.

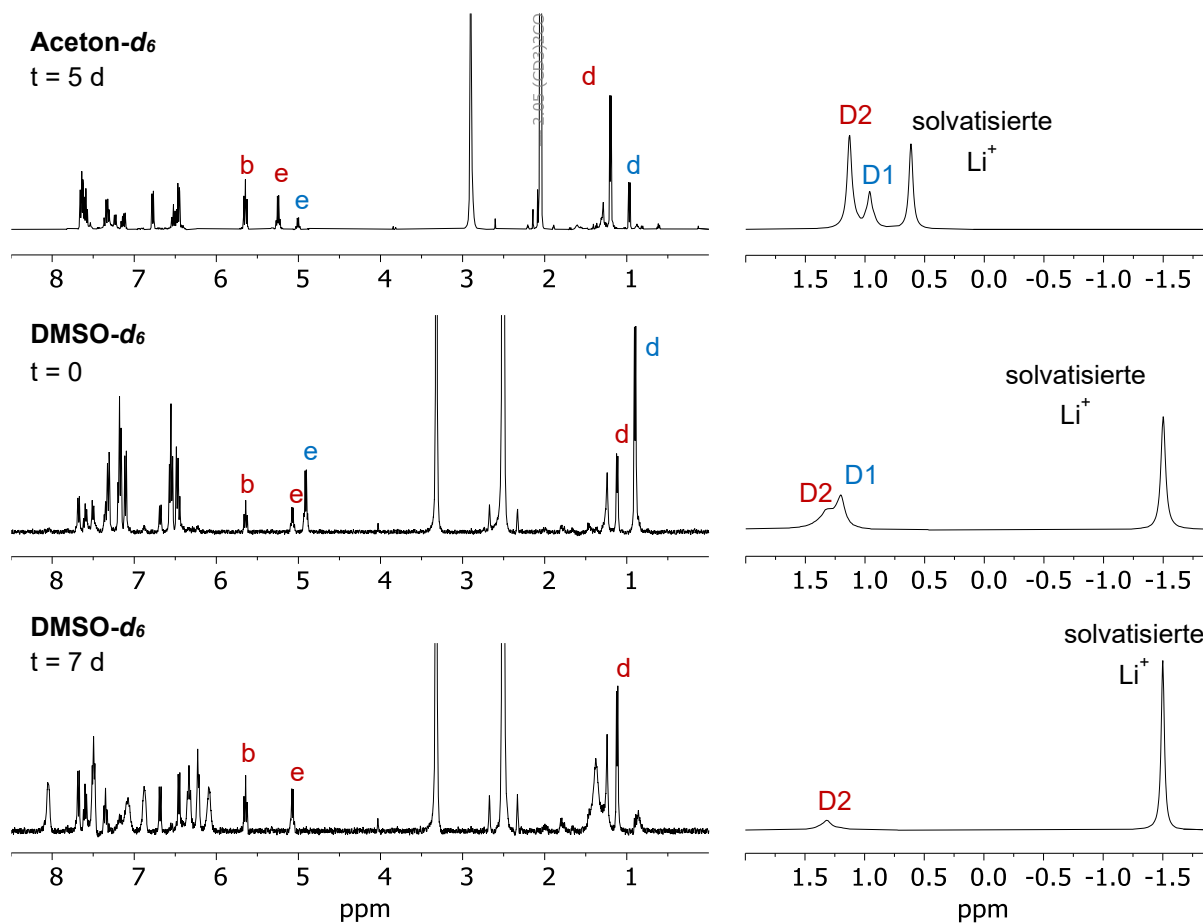


Abbildung 10: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in Aceton- d_6 nach 5 Tagen und in DMSO- d_6 zu Beginn ($t = 0$) und nach 7 Tagen.

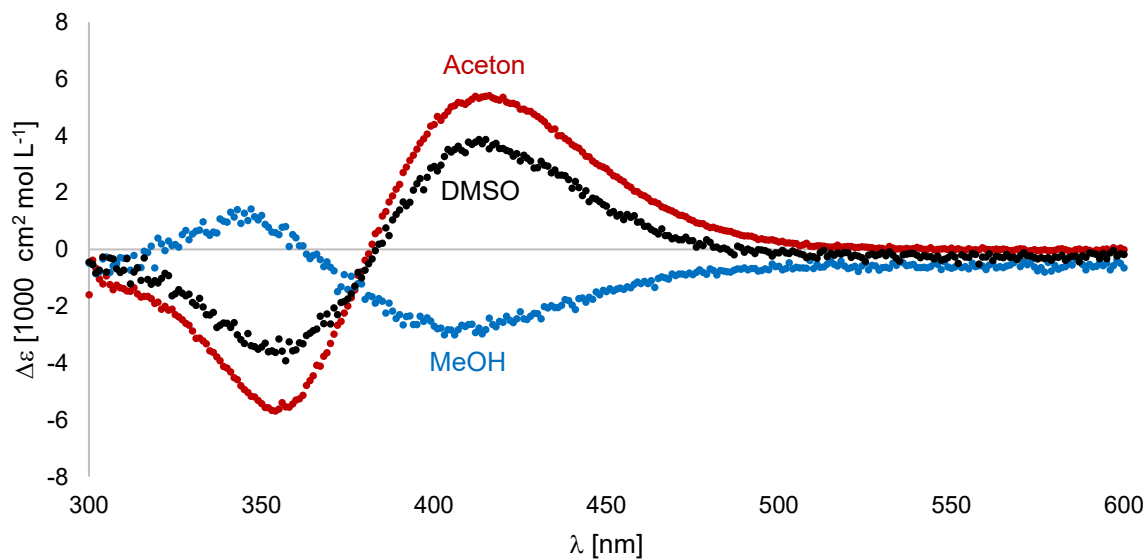
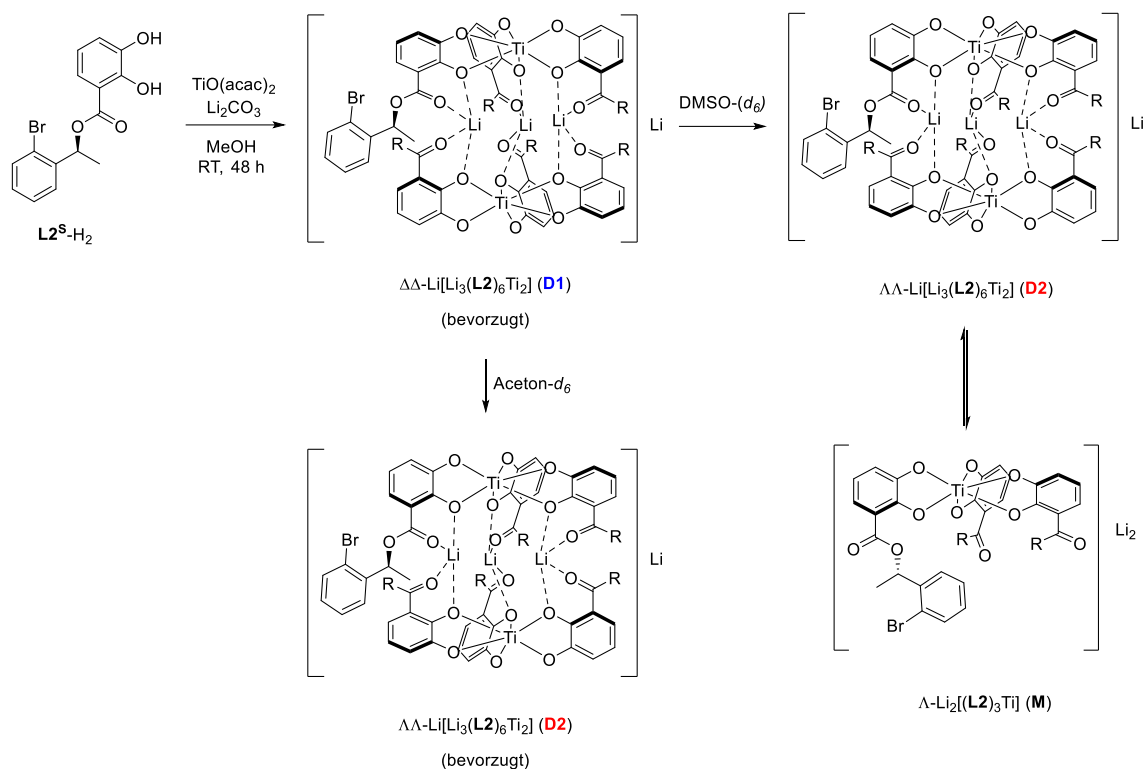


Abbildung 11: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in Aceton, MeOH und DMSO im Gleichgewicht.

Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate



Schema 14: Synthese des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH, sowie dessen Stereo-inversion in Aceton und Monomer/Dimer-Gleichgewicht in DMSO.

Dennoch werden unter den zuvor beschriebenen Bedingungen die in der Literatur beschriebenen analytischen Daten nicht bestätigt. Da in der Literatur neben MeOH auch DMF als geeignetes Lösungsmittel für die Darstellung hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate genannt wird, könnte die Verwendung von DMF bei der Darstellung von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ die Stereochemie des isolierten Komplexes beeinflussen. Um dies zu überprüfen, wird der Ligand L2-H_2 mit TiO(acac)_2 und Li_2CO_3 in DMF bei 60 °C umgesetzt. Obwohl die Komplexbildung bei Raumtemperatur möglich ist, wird 60 °C als Temperatur gewählt, um einen Einfluss des Wasserbades des Rotationsverdampfers beim Entfernen des Lösungsmittels auszuschließen. Der erhaltene Komplex wird im Anschluss in MeOH- d_4 gelöst und mittels ^1H - ^7Li -NMR- und CD-Spektroskopie zeitaufgelöst analysiert. Nach Lösen des in DMF hergestellten Komplexes in MeOH- d_4 werden im ^1H -NMR-Spektrum zunächst die beiden Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1), $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) und das Monomer $\Lambda\text{-Li}_2[(\text{L1}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ im Verhältnis ~1:1:1 erhalten. Aus dem ^7Li -NMR-Spektrum, welches 14 min nach Lösen des Komplexes aufgenommen wird, kann bereits ein geringer Überschuss von $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) gegenüber $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) beobachtet werden. Zudem wird eine minimale Tieffeldverschiebung und Verbreiterung des Signals der solvatisierten Li^+ -Kationen beobachtet. Diese ist auf die Wechselwirkung von Li^+ -Kationen mit dem Monomer $\Lambda\text{-Li}_2[(\text{L1}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ zurückzuführen. Durch die weitere Aufnahme von ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren wird beobachtet, dass das Monomer vollständig in die

Dimere $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L2^S**)₆Ti₂] (D1) und $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(**L2^S**)₆Ti₂] (D2) überführt wird. Diese liegen nach Erreichen des Gleichgewichtszustands ($t = 7$ d) im Verhältnis $\sim 70:30$ vor. Dies entspricht den Beobachtungen bezüglich des in MeOH hergestellten Komplexes Li[Li₃(**L2^S**)₆Ti₂].

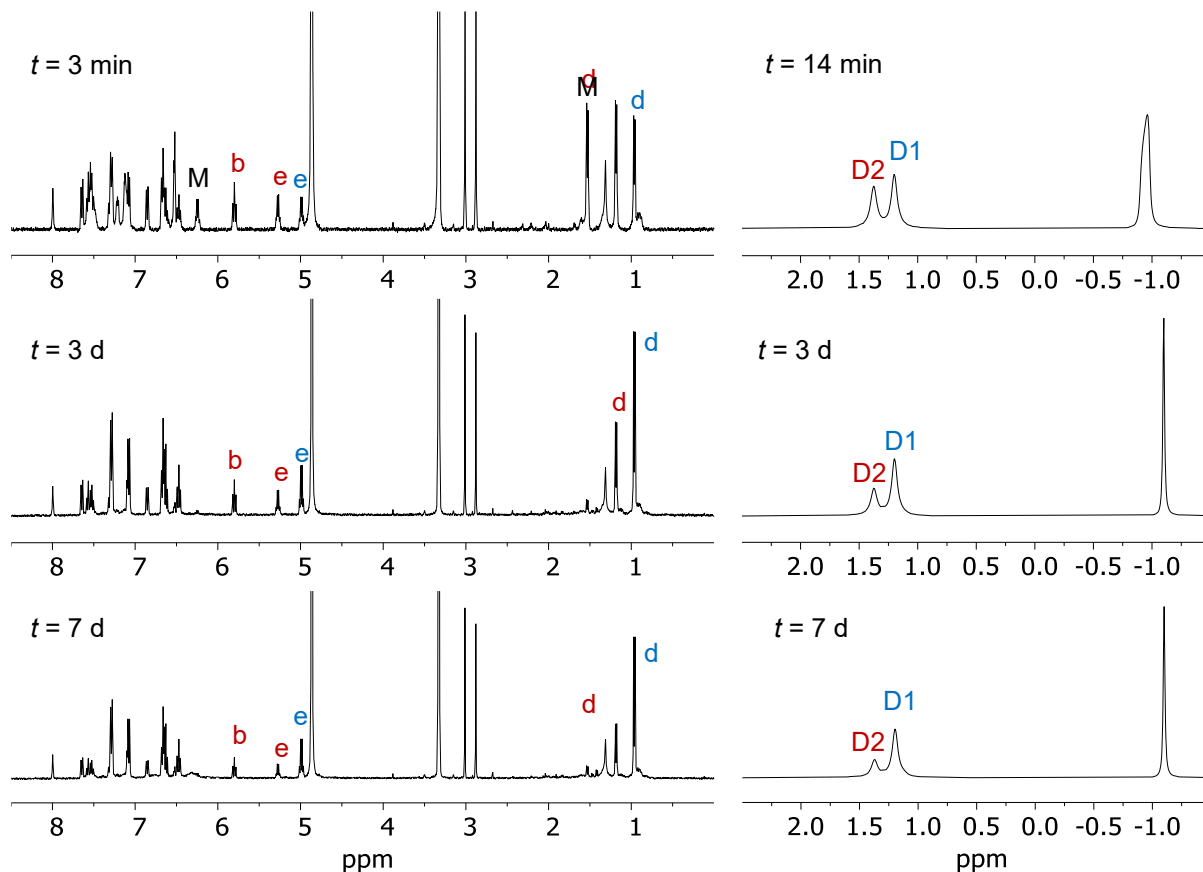


Abbildung 12: ¹H- und ⁷Li-NMR-Spektren des Komplexes Li[Li₃(**L2^S**)₆Ti₂] (hergestellt in DMF) in MeOH-*d*₄ zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

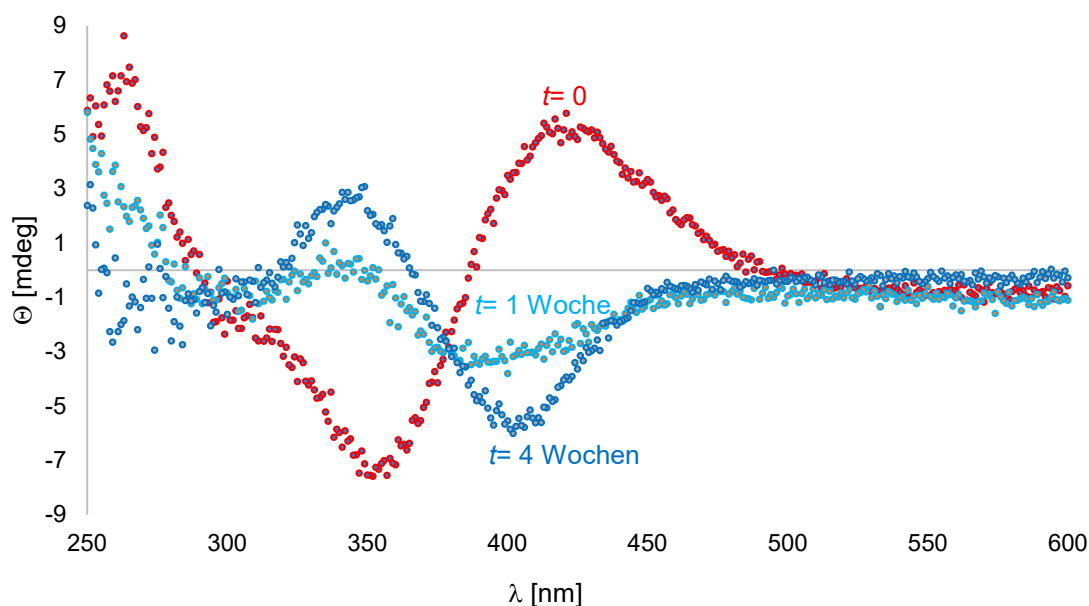
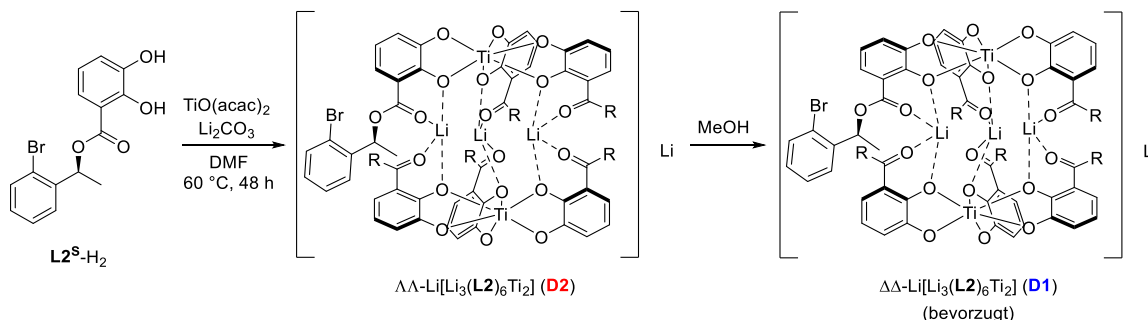


Abbildung 13: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in DMF) in MeOH ($c = 2 \text{ mM}$) zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Die Darstellung des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in DMF zeigt, dass auch das bei der Komplexbildung verwendete Lösungsmittel einen erheblichen Einfluss auf die Stereochemie des hierarchisch gebildeten Helicats und zusätzlich auf die Zusammensetzung im Festkörper haben kann.



Schema 15: Darstellung des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in DMF und Stereo-inversion in MeOH.

Neben $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ wurde der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L3}^{\text{R}})_6\text{Ti}_2]$ ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben. Für den Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L3}^{\text{R}})_6\text{Ti}_2]$ wurde in MeOH $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L3}^{\text{R}})_6\text{Ti}_2]$ als bevorzugte Spezies beobachtet, wohingegen in DMSO nur das Monomer $\Delta\text{-Li}_2[(\text{L3}^{\text{R}})_3\text{Ti}]$ beobachtet wurde.^[49] Im Folgenden wird der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L3}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ mit dem S-konfigurierten Liganden beschrieben. Die ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes in $\text{MeOH-}d_4$ zeigen, dass unter diesen Bedingungen das Diastereomer $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L3}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) stereospezifisch gebildet wird. Bei Lösen des Komplexes in Aceton- d_6 wird das Diastereomer $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L3}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) jedoch auch

teilweise in $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L3^S**)₆Ti₂] (D2) umgewandelt, wobei nach 24 Stunden $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L3^S**)₆Ti₂] (D1) die dominierende Spezies bleibt.

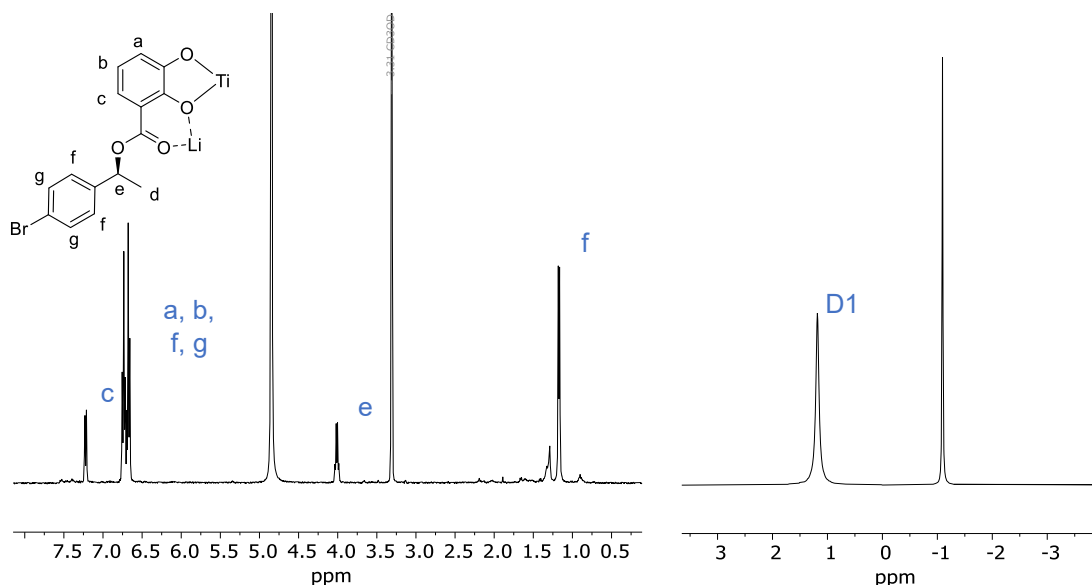


Abbildung 14: ¹H- und ⁷Li-NMR Spektren des Komplexes Li[Li₃(**L3^S**)₆Ti₂] in MeOH-*d*₄.

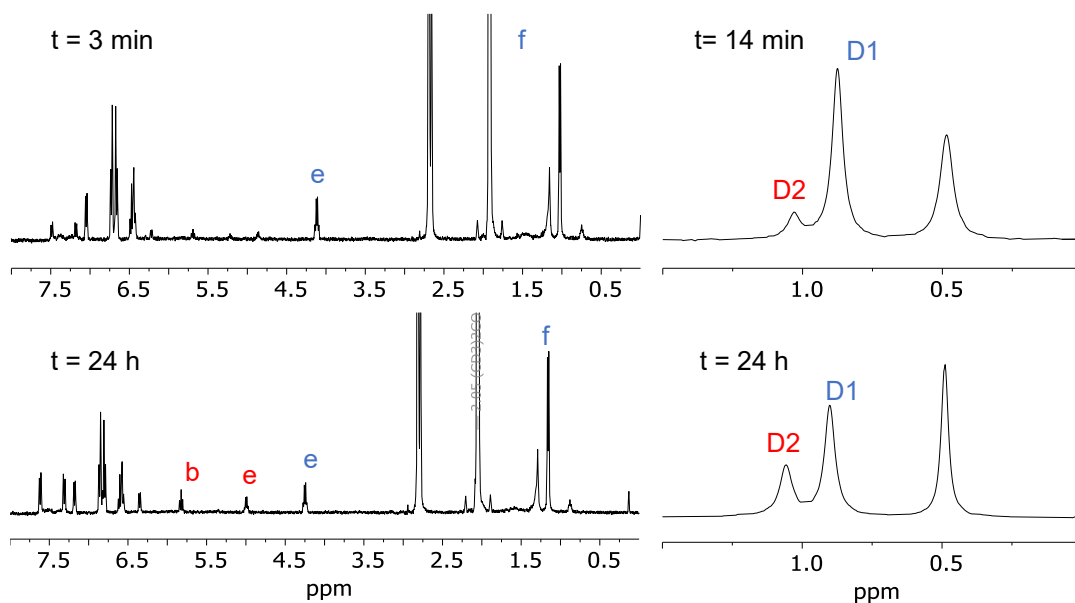
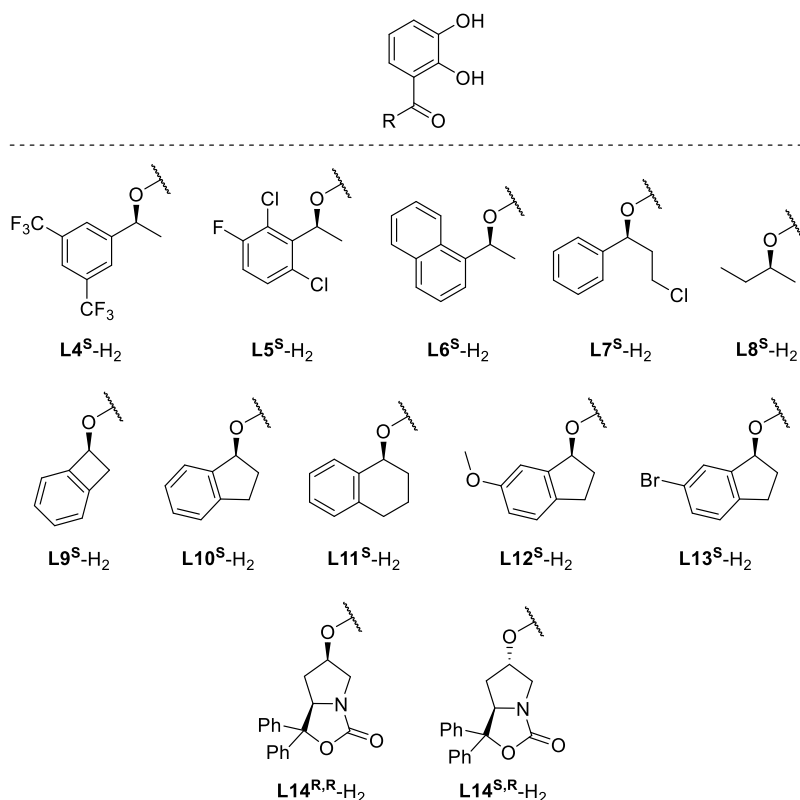


Abbildung 15: ¹H- und ⁷Li-NMR Spektren des Komplexes Li[Li₃(**L3^S**)₆Ti₂] (hergestellt in MeOH) in Aceton-*d*₆.

Die stereochemischen Eigenschaften des Komplexes Li[Li₃(**L3^S**)₆Ti₂] weisen darauf hin, dass es durch Veränderung der Ligandenstruktur möglich ist, hierarchisch gebildete Ti(IV)-Helicate stereospezifisch zu bilden.

3.3 Stereospezifisch gebildete Helicate

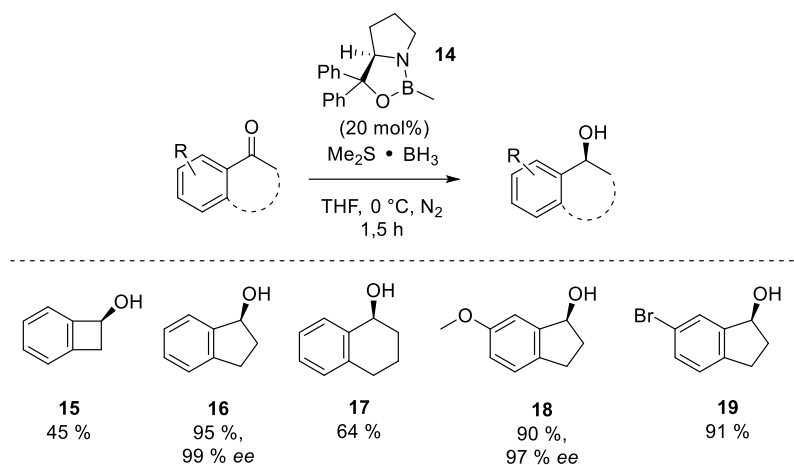
Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf stereoselektiv, aber stereounspezifisch gebildete hierarchische Helicate analysiert. Im Folgenden werden neue Catecholliganden und deren Einfluss auf die Stereochemie im hierarchisch gebildeten Helicat untersucht. Um den Einfluss des Liganden auf die Stereochemie der Helicate zu evaluieren, werden ausgehend von **L1^S-H₂** unterschiedliche Modifikationen an der Struktur des Liganden vorgenommen. Darunter sind Liganden mit Substituenten am Aromaten (**L4^S-H₂**, **L5^S-H₂**), einem erweiterten aromatischen System (**L6^S-H₂**), einer verlängerten Alkylkette (**L7^S-H₂**), einer einfachen Alkylkette (**L8^S-H₂**) oder unterschiedlichen zyklischen Substituenten (**L9^S-H₂** – **L13^S-H₂**, **L14^{R,R}-H₂**, **L14^{S,R}-H₂**). Der Ligand **L10^S-H₂** wurde bereits in früheren Arbeiten beschrieben. In Schema 16 ist eine Übersicht der in diesem Kapitel verwendeten Liganden dargestellt. Die Synthesen der Liganden **L14^{R,R}-H₂** und **L14^{S,R}-H₂** werden in einem späteren Kapitel behandelt.



Schema 16: Neue Catecholliganden für die Darstellung hierarchisch gebildeter Helicate.

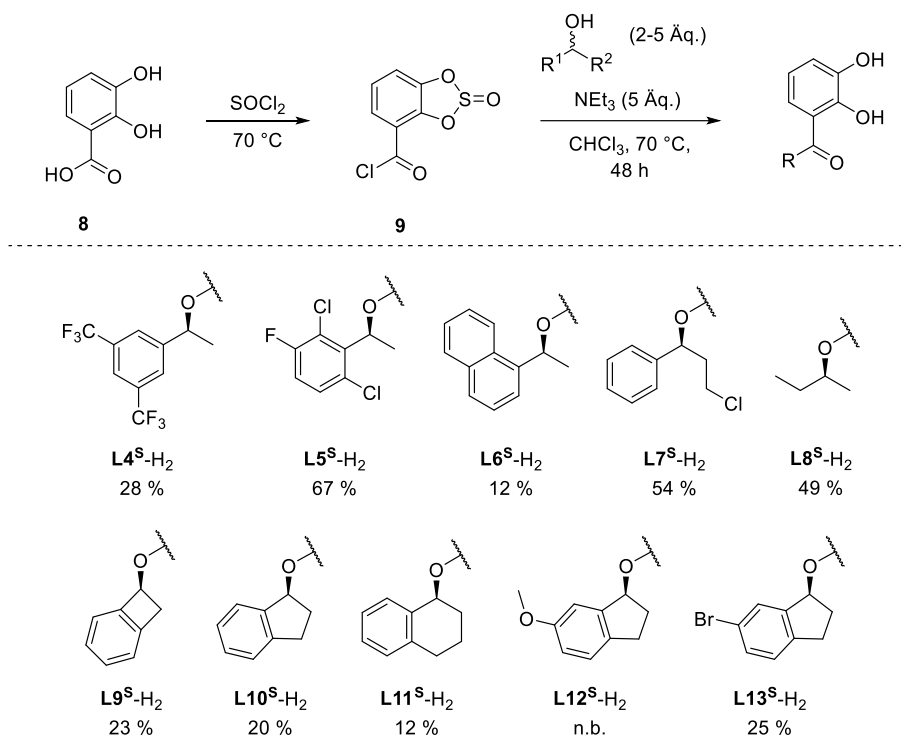
Zunächst werden die Alkohole **15** - **19** mittels CBS-Reduktion synthetisiert. Hierzu wird die zuvor beschriebene Methode verwendet (siehe Kapitel 3.2). Die entsprechenden Ketone werden in Gegenwart des Organokatalysators mit Borandimethylsulfid als Reduktionsmittel stereoselektiv zu den Alkoholen reduziert. Der Alkohol **16** wird mit einer Ausbeute von 95 % und einem Enantiomerenüberschuss von 99 % ee erhalten. Die

Alkohole **15** und **17** werden in geringeren Ausbeuten von 45 % und 64 % erhalten, was auf einen unvollständigen Umsatz zurückzuführen ist.



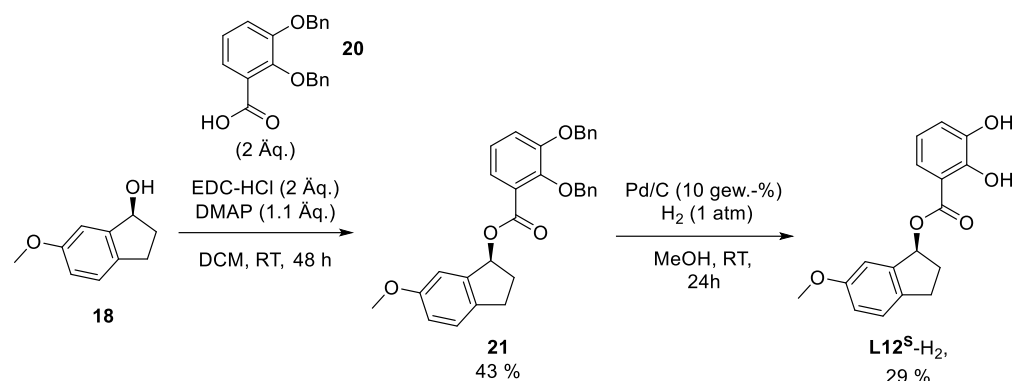
Schema 17: CBS-Reduktion von Ketonen zu den Alkoholen **15** - **19**.

Die Synthese der Liganden **L4^S-H₂** – **L13^S-H₂** erfolgt wie zuvor beschrieben mittels Einhorn-Acylierung. Hierzu wird 2,3-Dihydroxybenzoesäure (**8**) mit Thionylchlorid umgesetzt, um das Säurechlorid **9** zu erhalten, welches anschließend mit den chiralen Alkoholen und Triethylamin als Base zu den jeweiligen Liganden umgesetzt wird. Es werden Ausbeuten von bis zu 67 % (**L5^S-H₂**) erzielt, wobei die zyklischen Liganden **L9^S-H₂** – **L13^S-H₂** in moderaten Ausbeuten von maximal 25 % erhalten werden.



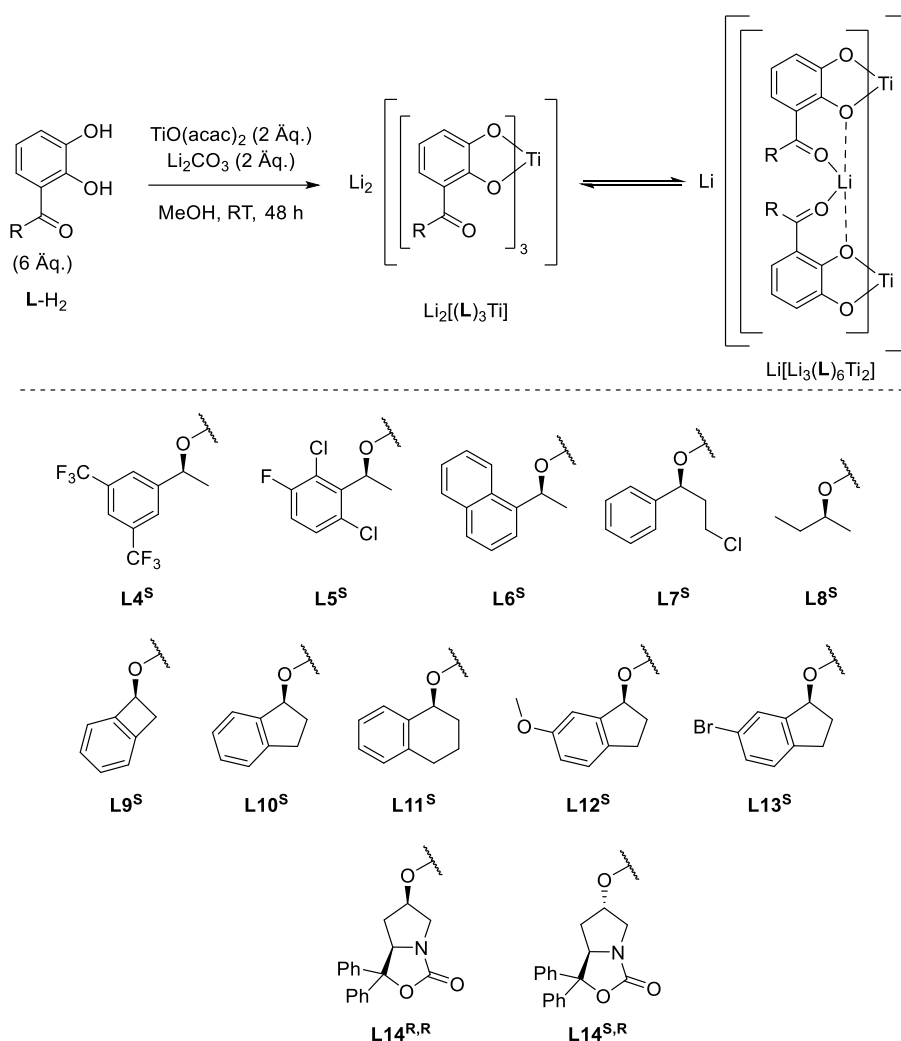
Schema 18: Synthese der Liganden **L4^S-H₂** – **L13^S-H₂** mittels Einhorn-Acylierung.

Bei der Synthese des Liganden **L12^S-H₂** mittels Einhorn-Acylierung treten Nebenreaktionen auf, wodurch dieser nicht in reiner Form isoliert werden kann. In einer alternativen Synthese wird zunächst der benzyl-geschützte Ligand **21** über eine Steglich Veresterung der 2,3-Dibenzoyloxybenzoesäure (**20**) mit dem Alkohol **18** und in einer Ausbeute von 43 % hergestellt. Durch anschließende Abspaltung der Schutzgruppen mit Pd/C als Katalysator unter Wasserstoffatmosphäre wird der Ligand **L12^S-H₂** in einer Ausbeute von 29 % erhalten. Die Abspaltung der Schutzgruppen verläuft nicht quantitativ, da hierbei ebenfalls Nebenreaktionen auftreten. Der Ligand kann jedoch in reiner Form isoliert werden.



Schema 19: Alternative Synthese des Liganden **L12^S-H₂**.

Die Darstellung der Helicate erfolgt nach der bereits vorgestellten Methode (siehe Kapitel 1.2). Die Catecholliganden werden mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und Li_2CO_3 in MeOH für 48 h umgesetzt, wodurch die Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L})_6\text{Ti}_2]$ nach Entfernung des Lösungsmittels erhalten werden. Die Komplexe werden im Anschluss mit ^1H - und ^7Li -NMR-Spektroskopie, sowie mittels CD-Spektroskopie untersucht. Der Fokus liegt dabei auf den Eigenschaften der Komplexe in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel werden vor allem MeOH-(d_4) und Aceton-(d_6) verwendet, da in diesen Lösungsmitteln in fast allen Fällen nur Dimer gebildet wird und zudem eine mögliche Stereo inversion untersucht werden kann (siehe Kapitel 1.2). Zusätzlich werden die Komplexe in DMSO-(d_6) charakterisiert, um das Monomer/Dimer-Gleichgewicht zu untersuchen und zu quantifizieren.



Schema 20: Darstellung der hierarchisch gebildeten Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L})_6\text{Ti}_2]$ ausgehend von den Liganden $\text{L}^{\text{S}}\text{-H}_2$ – $\text{L}^{\text{S,R}}_{14}\text{-H}_2$.

Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ bildet in MeOH- d_4 und Aceton- d_6 stereospezifisch das Dimer $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ aus. Dies wird über NMR- und CD-Spektroskopie nachgewiesen. In den ^1H -NMR-Spektren des Komplexes in MeOH- d_4 und Aceton- d_6 wird lediglich ein Signalsatz beobachtet. Zudem wird eine starke Hochfeldverschiebung des Protons b (siehe Abbildung 18) festgestellt. Analog zu vorherigen Beobachtungen kann dies auf eine starke räumliche Nähe des Aromaten der Seitenkette zu der Catecholeinheit eines benachbarten Liganden zurückgeführt werden. Diese räumliche Nähe entsteht durch die Ausrichtung der Liganden in $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2). Die ^7Li -NMR-Spektren in MeOH- d_4 und Aceton- d_6 bestätigen die Anwesenheit nur eines Diastereomers, da hier lediglich ein scharfes Signal für koordinierte Li^+ -Kationen beobachtet wird. In DMSO- d_6 stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Dimer $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) und dem Monomer $[\text{Li}_2(\text{L}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ ein, wobei das Monomer die dominierende Spezies ist. Aufgrund des Überschusses des Monomers in DMSO- d_6 im Gleichgewicht, sowie des CD-Spektrums in

DMSO (im Gleichgewicht) kann angenommen werden, dass das Monomer als Λ - $[\text{Li}_2(\text{L4}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ vorliegt.

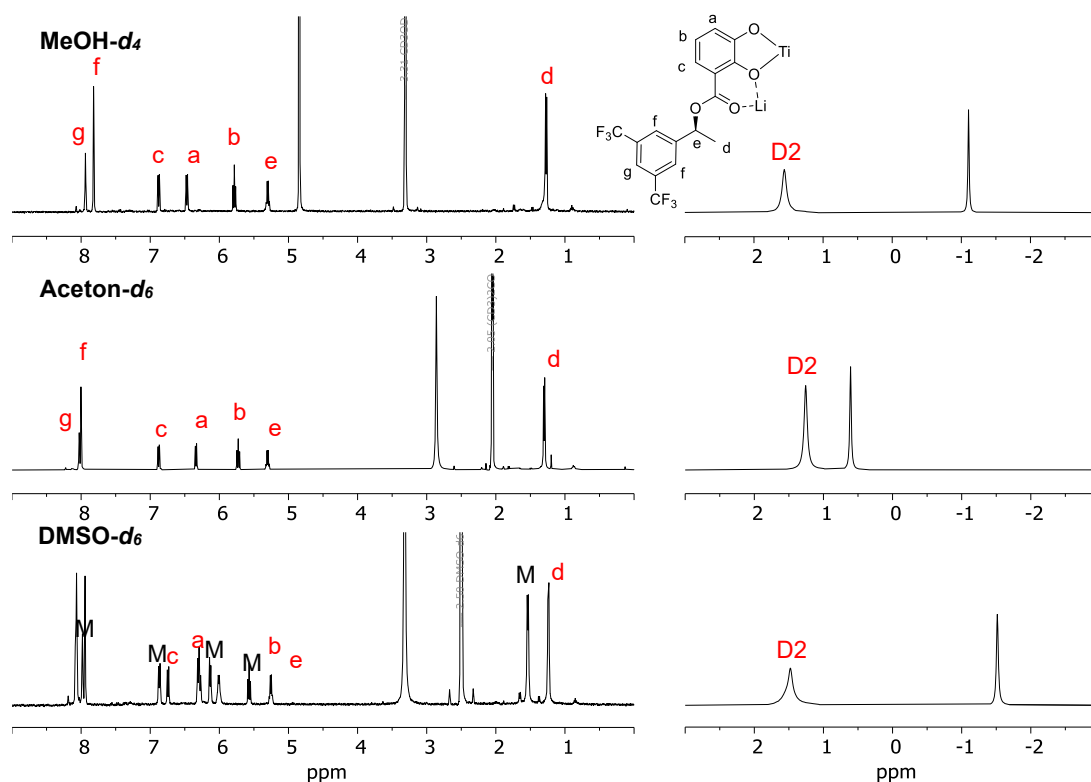


Abbildung 16: ^1H - und ^7Li -NMR Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in MeOH-d_4 , Aceton-d_6 und DMSO-d_6 ($c = 2 \text{ mM}$) im Gleichgewicht.

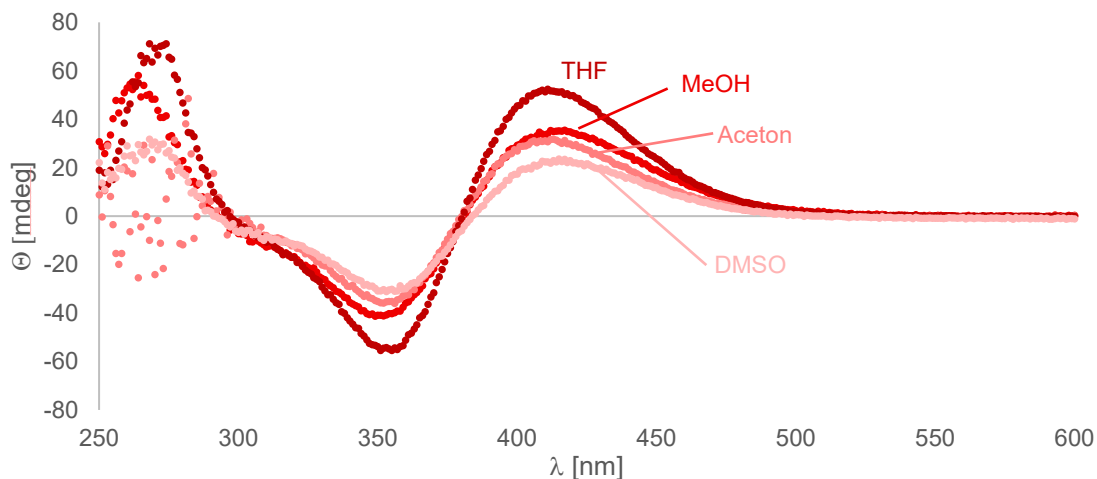


Abbildung 17: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in MeOH, Aceton, THF und DMSO ($c = 2 \text{ mM}$).

Im Kontrast zu $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ kann die Stereochemie des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$, trotz einer sehr ähnlichen Struktur des Liganden, nicht durch Aceton als Lösungsmittel invertiert werden. Die stereospezifische Bildung von $\Lambda\Lambda$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) anstelle von $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) ist ebenfalls außergewöhnlich, da die beobachtete Stereochemie am

Komplex ungünstig erscheint. Es gibt jedoch zwei mögliche Faktoren, welche diese Stereochemie begünstigen können. Zum einen können sterische Effekte eine Rolle spielen. Der Ligand **L4^S** ist durch die CF₃-Substituenten in *m*-Position sterisch anspruchsvoller als das unsubstituierte Analogon **L1^S**, wodurch in $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L4^S**)₆Ti₂] (D1) die Ausrichtung des Aromaten der Seitenkette nach innen sterisch gehindert ist. Es können auch elektronische Effekte eine Rolle spielen. Durch den elektronenziehenden Effekt der CF₃-Substituenten könnte eine π - π Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen Aromaten der Seitenkette und dem elektronenreichen Catechol eines benachbarten Liganden begünstigt werden. Um abschließend zu klären, welcher Effekt ausschlaggebend ist, müsste ein analoger Komplex untersucht werden, welcher anstelle der CF₃-Gruppen mit CH₃-Gruppen in *m*-Position substituiert ist, da der sterische Anspruch des Liganden nahezu gleichbleibt, aber die elektronischen Eigenschaften variieren.

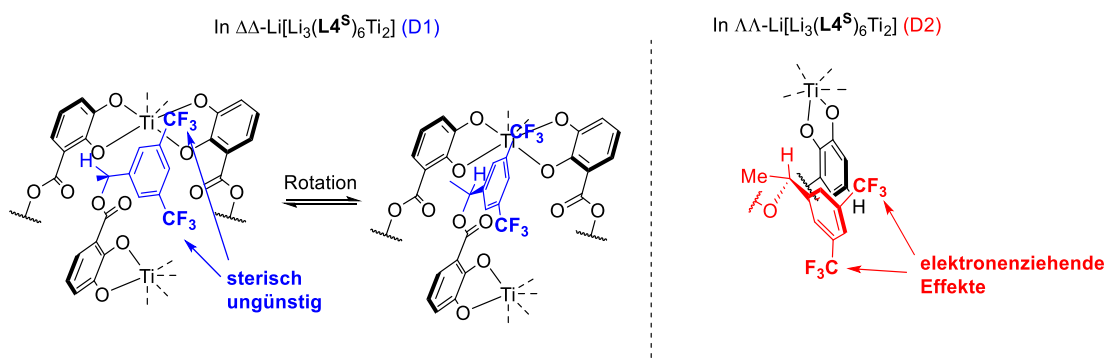


Abbildung 18: Vereinfachte Darstellung der postulierten Strukturen der Komplexe $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L4^S**)₆Ti₂] (D1) und $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(**L4^S**)₆Ti₂] (D2). Links: Veranschaulichung des sterischen Anspruchs der Seitenkette des Liganden bei Ausrichtung nach innen durch Rotation. Rechts: Veranschaulichung der Wechselwirkung zwischen dem Aromaten der Seitenkette und dem Catechol eines benachbarten Liganden begünstigt durch elektronische Effekte.

Der Komplex Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] bildet stereospezifisch $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] (D1) in MeOH-(*d*₄) und Aceton-(*d*₆) aus. Dies wird durch NMR- und CD-Spektroskopie bestätigt. In den ¹H-NMR-Spektren des Komplexes Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] in MeOH-*d*₄ und Aceton-*d*₆ kann lediglich ein Signalsatz beobachtet werden, welcher dem Dimer $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] (D1) zugeordnet werden kann. In den zugehörigen ⁷Li-NMR-Spektren wird nur ein Signal gebundener Li⁺-Kationen registriert. Zudem sind die chemischen Verschiebungen in den ¹H-NMR-Spektren vergleichbar mit denen ähnlicher Systeme, welche auch als D1 Diastereomer in Lösung vorliegen (z. B. $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L1^S**)₆Ti₂] (D1)). Eine Stereo-inversion durch Lösen des Komplexes Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] in Aceton wird, wie zuvor bei Li[Li₃(**L4^S**)₆Ti₂], nicht festgestellt. In DMSO-*d*₆ wird ein Gleichgewicht zwischen dem Dimer $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] (D1) und dem Monomer Li₂[(**L4^S**)₃Ti] beobachtet, wobei das Dimer die dominierende Spezies ist.

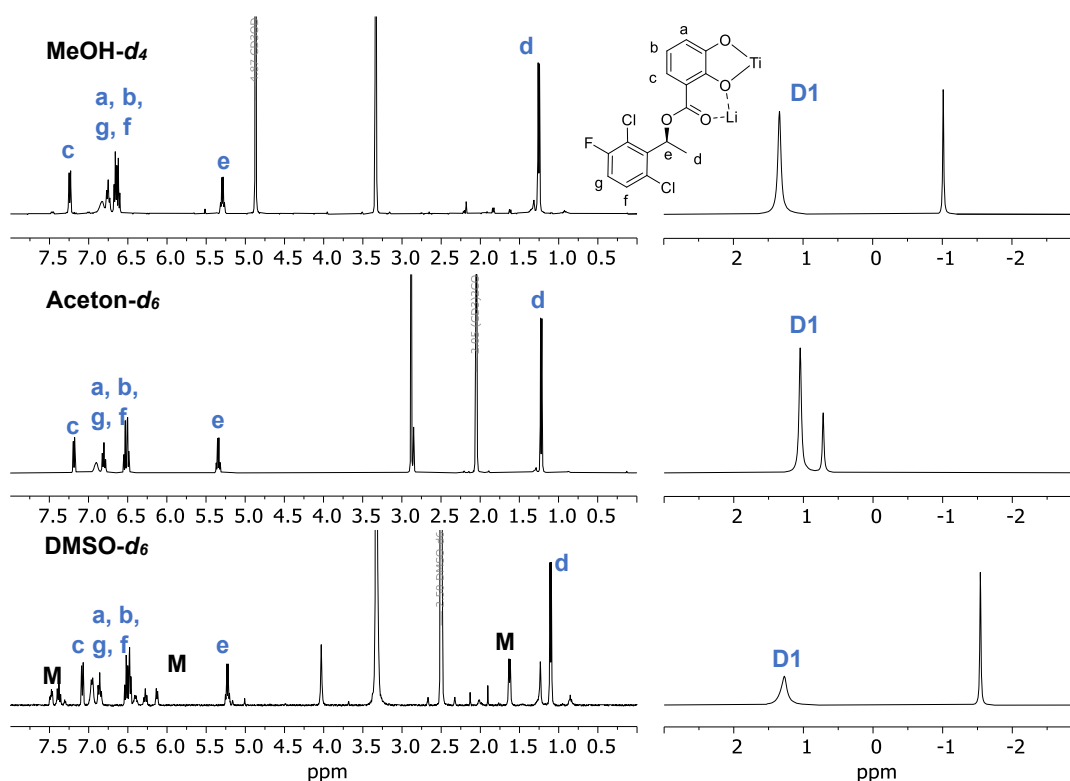


Abbildung 19: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in $\text{MeOH-}d_4$, $\text{Aceton-}d_6$ und $\text{DMSO-}d_6$ im Gleichgewicht.

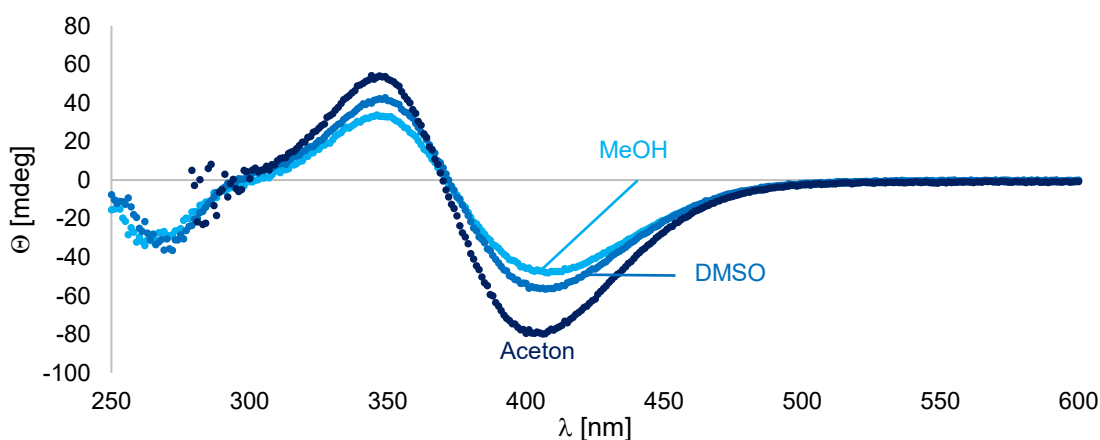


Abbildung 20: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in MeOH, Aceton und DMSO ($c = 2 \text{ mM}$).

Das Substitutionsmuster am Aromaten des Liganden in $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ begünstigt die stereospezifische Bildung von $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) in Lösung. Ausschlaggebend könnte hierbei der sterische Anspruch des Aromaten durch die Cl-Substituenten in *ortho*-Position sein. In $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) sollte die Ausrichtung des Aromaten nach innen nicht sterisch gehindert werden, wohingegen in $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) eine Annäherung des Aromaten im Rückgrat an das Catechol eines benachbarten Liganden sterisch ungünstig sein sollte (siehe Abbildung 22). Anhand der mittels Einkristall-XRD bestimmten Struktur des Anions $\Delta\Delta\text{-}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]^-$ wird auch im Festkörper $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) als

bevorzugtes Diastereomer bestätigt. Außerdem kann der Einkristall-XRD-Struktur (Abbildung 21) eine räumliche Annäherung der Aromaten in den Seitenketten benachbarter Liganden entnommen werden. Diese räumliche Nähe könnte eine H-F Wasserstoffbrückenbindung begünstigen, wodurch die Struktur möglicherweise zusätzlich stabilisiert werden. Aufgrund der Fehlordnung der Aromaten in den Seitenketten kann hierzu jedoch keine präzise Aussage getroffen werden.

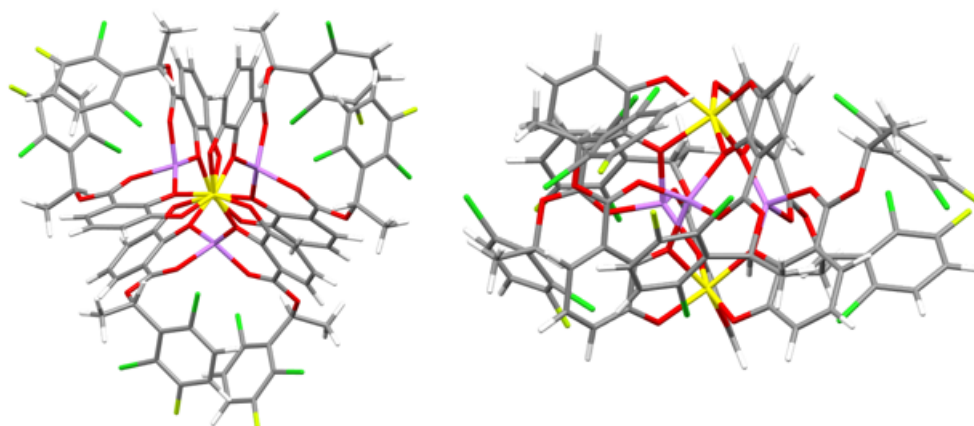


Abbildung 21: Einkristall-XRD-Struktur des Anions $\Delta\Delta$ -[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂]⁻. Messung und Strukturaufklärung durchgeführt von Nico Linnartz (Arbeitsgruppe von Prof. Iris Oppel).

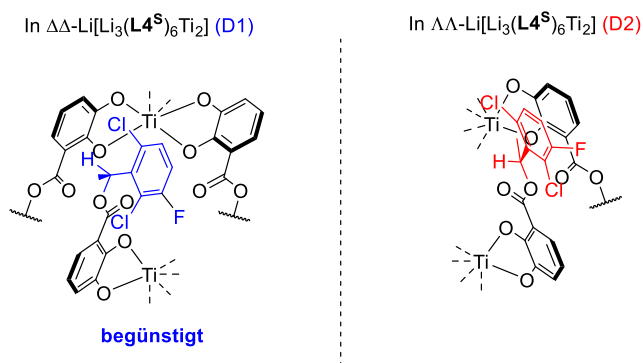
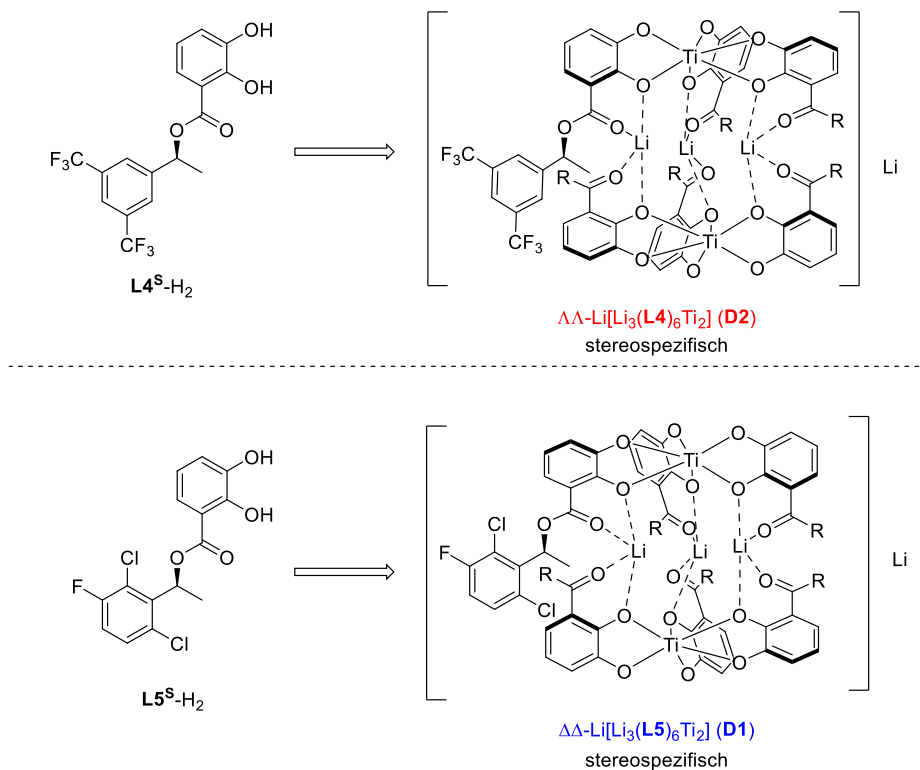


Abbildung 22: Vereinfachte Darstellung der Struktur des Komplexes $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] (**D1**) und postulierte Struktur des nicht beobachteten Diastereomers $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] (**D2**).

Die Liganden **L4^S**-H₂ und **L5^S**-H₂ eignen sich für die stereospezifische Darstellung von hierarchisch gebildeten Helicaten, deren Stereochemie zudem durch Lösen in einem polar aprotischen Lösungsmittel (Aceton) nicht beeinflusst wird (Schema 21). Das Substitutionsmuster am Aromaten in der Seitenkette des Liganden ist ausschlaggebend dafür, ob stereospezifisch ein $\Delta\Delta$ - oder $\Lambda\Lambda$ -Helicat gebildet wird. Die bevorzugte Drehrichtung könnte zwar über die Wahl des Stereozentrums am Liganden manipuliert werden (z. B. **L4^S**-H₂ oder **L4^R**-H₂), allerdings weisen die Helicate $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(**L4^S**)₆Ti₂] (**D2**) und $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] (**D1**) deutliche strukturelle Unterschiede auf.

Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate



Schema 21: Stereospezifische Bildung hierarchischer Helicate des Typs $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L})_6\text{Ti}_2]$ ausgehend von den Liganden $\mathbf{L4^S-H_2}$ und $\mathbf{L5^S-H_2}$.

Die Erweiterung des aromatischen Systems im Rückgrat des Liganden zu einem Naphtyl-Substituenten ($\mathbf{L6^S-H_2}$) führt nicht zu der stereospezifischen Bildung eines hierarchisch gebildeten Helicats. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L6^S})_6\text{Ti}_2]$ wird aufgrund der Löslichkeitseigenschaften des Liganden $\mathbf{L6^S-H_2}$ in einem Gemisch aus DCM und MeOH (2:1) hergestellt. Nach Lösen des isolierten Komplexes in MeOH- (d_4) wird zunächst keines der beiden Diastereomere bevorzugt gebildet. $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L6^S})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L6^S})_6\text{Ti}_2]$ (D2) liegen zu Beginn in etwa gleichen Teilen in Lösung vor, wobei nach 7 Tagen $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L6^S})_6\text{Ti}_2]$ (D1) als bevorzugtes Diastereomer vorliegt (D1/D2 = 70:30) (Abbildung 23). Im ^7Li -NMR-Spektrum in MeOH- (d_4) (Abbildung 23) wird neben den beiden typischen Signalen für gebundene Li^+ -Kationen ein weiteres Signal für gebundene Li^+ -Kationen beobachtet, welches möglicherweise aufgrund der Bildung heteroleptischer Komplexe der Form $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L6^S})_{6-x}(\mathbf{L6^R})_x\text{Ti}_2]$ durch Verunreinigungen mit dem Enantiomer $\mathbf{L6^R}$ zustande kommt. Das ^1H -NMR-Spektrum in MeOH- (d_4) zeigt eine starke Hochfeldverschiebung des Signals b von $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L6^S})_6\text{Ti}_2]$. Dies kann auf eine starke Wechselwirkung des Naphtyl-Substituenten mit dem Catechol eines benachbarten Liganden zurückgeführt werden.

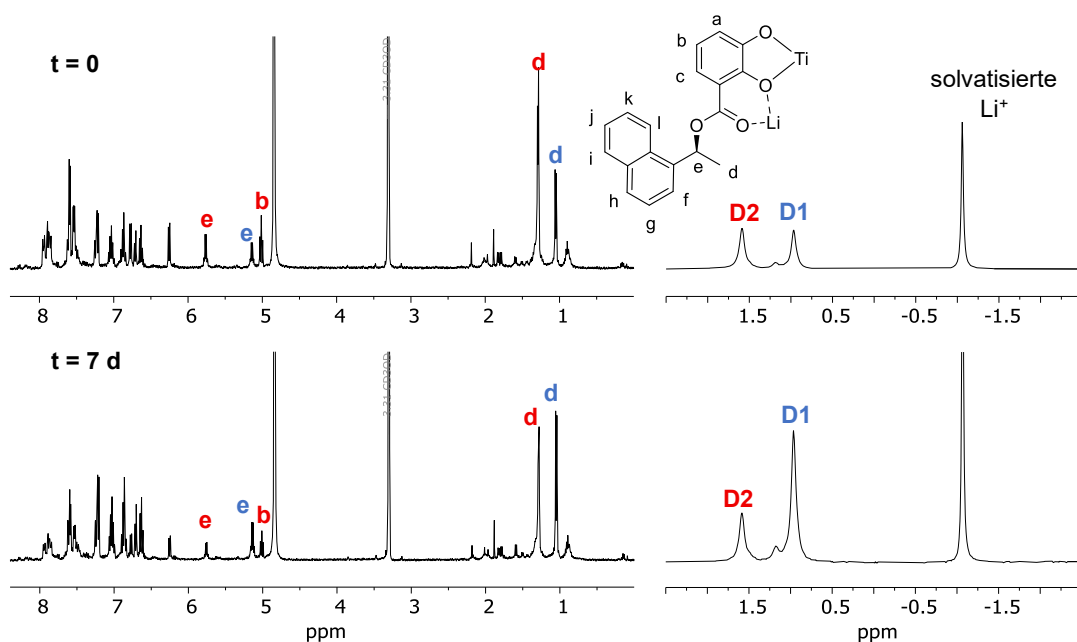


Abbildung 23: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L6}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH/DCM) in $\text{MeOH-}d_4$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

In $\text{DMSO-}(d_6)$ bildet der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L6}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ zunächst fast ausschließlich $\Lambda\Lambda$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L6}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) aus, wobei im Gleichgewicht nur das Monomer $\Lambda\text{-Li}_2[(\text{L6}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ vorliegt (Abbildung 24). Da der Komplex unter den untersuchten Bedingungen nicht stereospezifisch eines der Diastereomere ausbildet, werden keine weiteren Untersuchungen an diesem System durchgeführt.

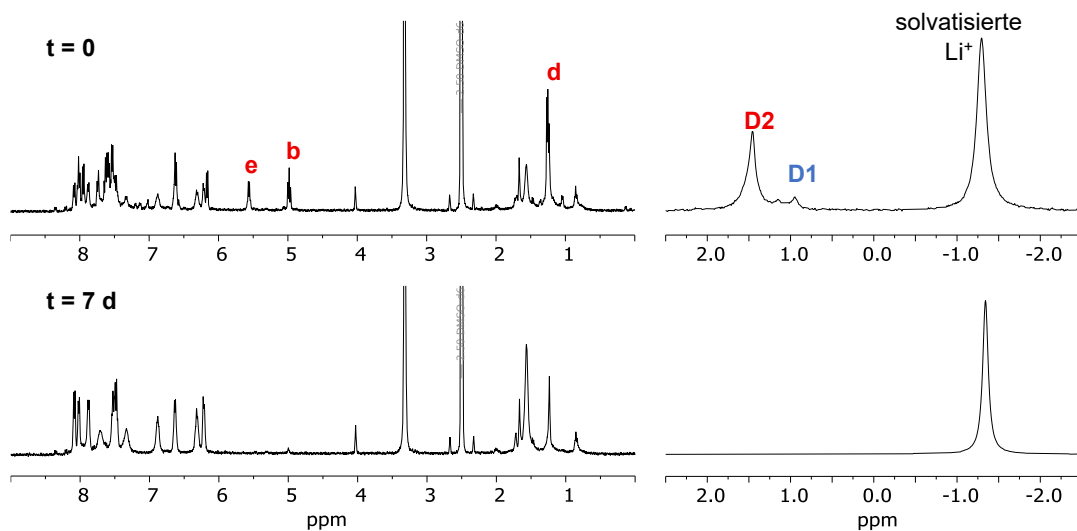


Abbildung 24: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L6}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH/DCM) in $\text{DMSO-}d_6$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

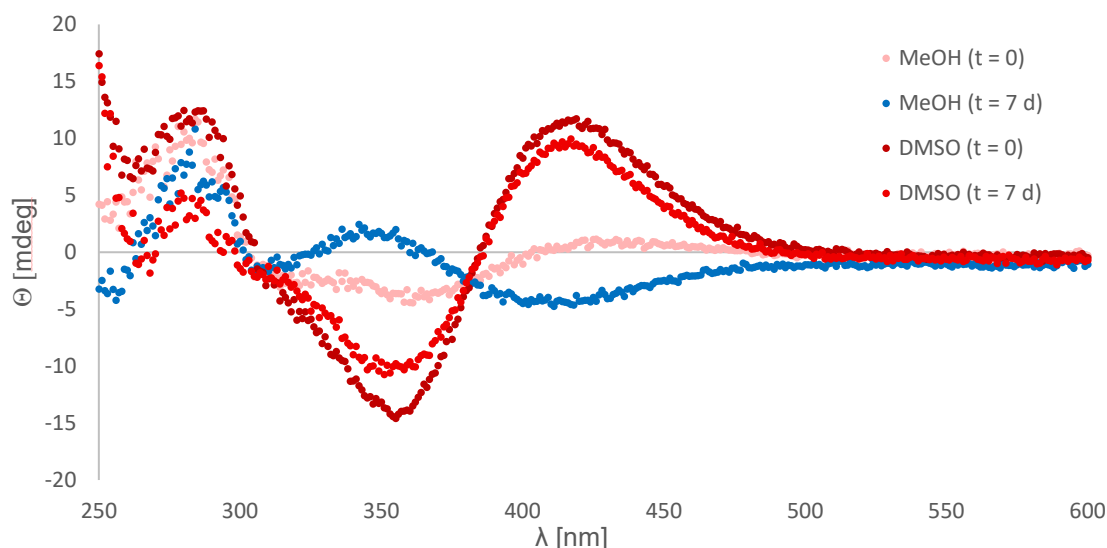


Abbildung 25: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L6}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH/DCM) in MeOH und DMSO ($c = 2 \text{ mM}$) zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Anhand des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ kann der Einfluss der Länge der aliphatischen Seitenkette im Rückgrat des Liganden auf die Stereochemie des Komplexes evaluiert werden. In $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{Aceton-}d_6$ wird $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) als Hauptspezies gebildet, wobei in $\text{Aceton-}d_6$ ein höherer Anteil an $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) beobachtet wird. Zudem wird in den ^7Li -NMR-Spektren in $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{Aceton-}d_6$ ein drittes Signal für koordinierte Li^+ -Kationen beobachtet, welches auf Verunreinigungen des Liganden mit dem anderen Enantiomer zurückgeführt werden kann. Durch die Verlängerung der aliphatischen Seitenkette in $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ist die Bildung des D2-Diastereomers sterisch nicht begünstigt, wodurch im Vergleich zum Ausgangssystem $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ keine Stereo-inversion in $\text{Aceton-}d_6$ beobachtet wird. In $\text{DMSO-}d_6$ zerfällt das Dimer $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ vollständig in das Monomer $\Lambda\text{-Li}_2[(\text{L7}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$. Da auch in diesem Fall beide Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) in Lösung beobachtet werden und der verwendete Ligand vermutlich eine geringe Enantiomerenreinheit aufweist, werden keine weiteren Untersuchungen an diesem System durchgeführt.

Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate

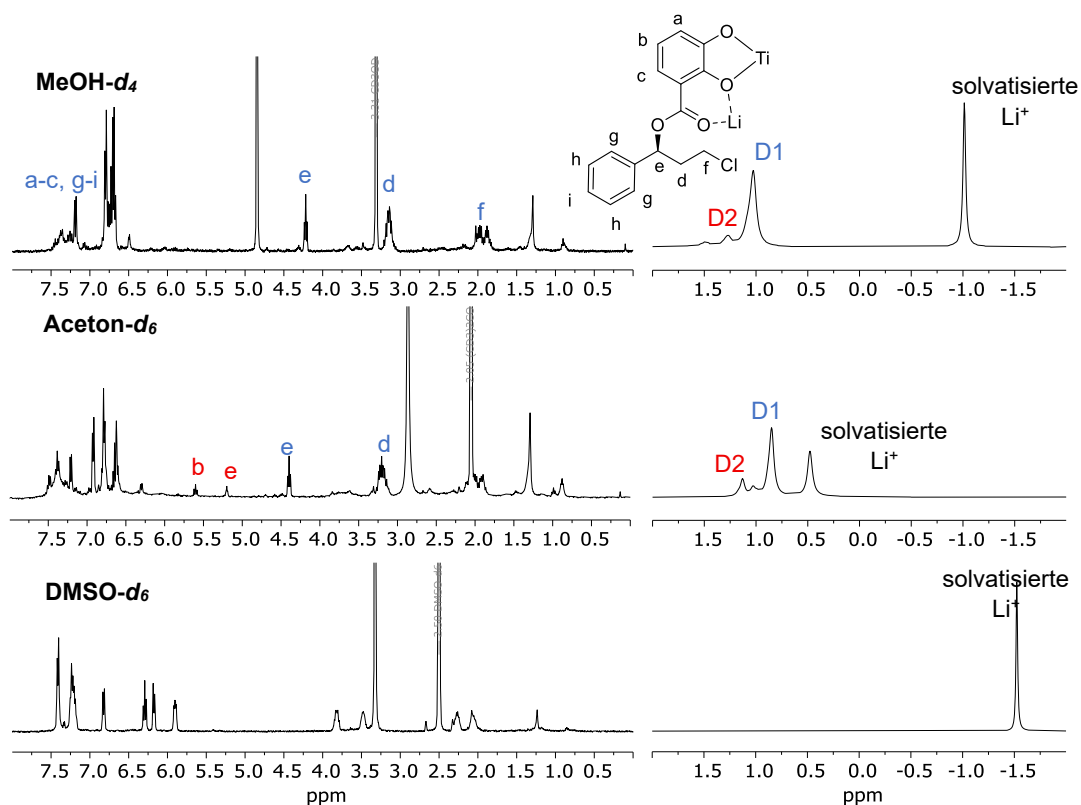


Abbildung 26: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in $\text{MeOH-}d_4$, $\text{Aceton-}d_6$ und $\text{DMSO-}d_6$.

Bei Verwendung eines chiralen Liganden mit geringem sterischem Anspruch ($\text{L8}^{\text{S-H}_2}$) wird ein hierarchisch gebildetes Helicat erhalten, welches zwar eine bestimmte Drehrichtung bevorzugt, allerdings beide Diastereomere D1 und D2 ausbildet. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L8}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ bildet in $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{Aceton-}d_6$ die Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L8}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L8}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) im Verhältnis $\text{D1/D2} \sim 35:65$. In diesem Fall kann das Verhältnis lediglich über ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden, da in den ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes nur ein Signal für gebundene Li^+ -Ionen beobachtet wird. Grund hierfür könnte sein, dass die gebundenen Li^+ -Kationen in den beiden diastereomeren Komplexen eine sehr ähnliche elektronische Umgebung besitzen. Diese können daher kaum mit der Seitenkette des Liganden wechselwirken. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L8}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ liegt in $\text{DMSO-}d_6$ im Gleichgewicht mit dem Monomer $\text{Li}_2[(\text{L8}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ vor.

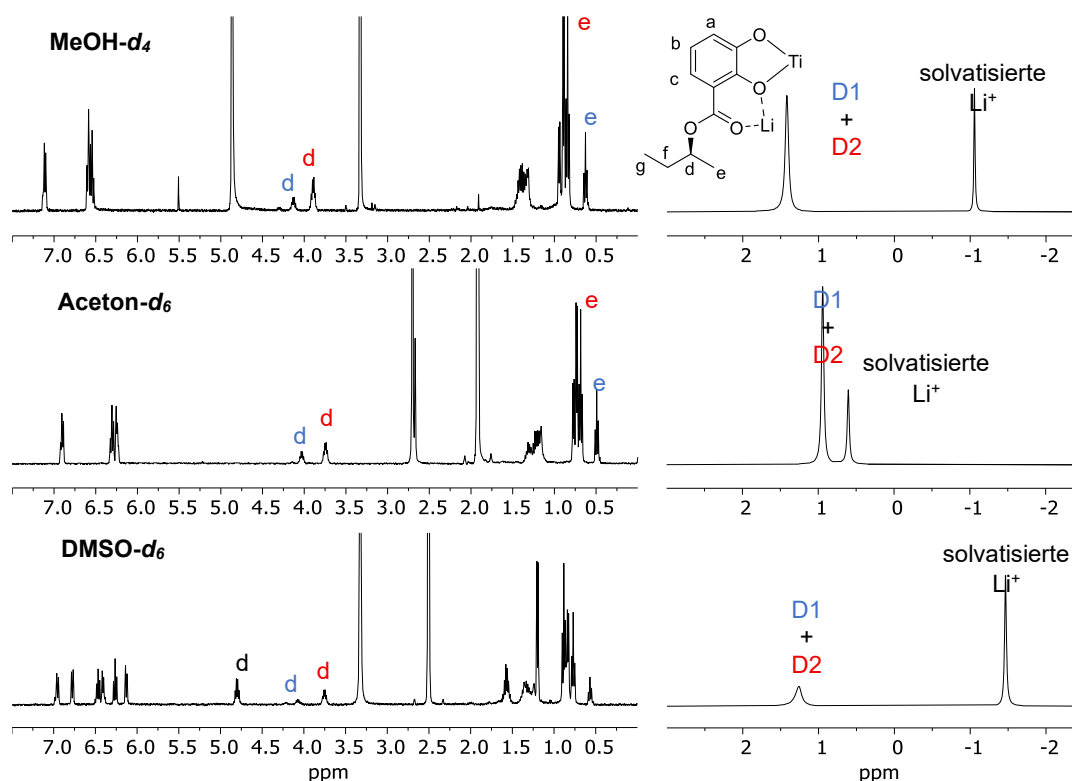


Abbildung 27: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L8}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in $\text{MeOH-}d_4$, $\text{Aceton-}d_6$ und $\text{DMSO-}d_6$.

Anhand der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ wird der Einfluss von unterschiedlichen zyklischen aliphatischen Seitenketten auf die Stereochemie am hierarchischen Helicat in $\text{MeOH-}d_4$ und die Stabilität des Dimers in $\text{DMSO-}d_6$ evaluiert. Die Komplexe weisen eine schlechte Löslichkeit in $\text{Aceton-}(d_6)$ auf, wodurch die Komplexe in diesem Lösungsmittel nicht charakterisiert werden. Zur Vereinfachung werden in Abbildung 28 lediglich die ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{DMSO-}d_6$ dargestellt (^1H -NMR-Spektren sind im Anhang abgebildet). Alle drei Komplexe bevorzugen in MeOH eine $\Delta\Delta$ -Konfiguration (CD-Spektren im Anhang). Obwohl alle Komplexe bevorzugt das D1-Diastereomer in $\text{MeOH-}(d_4)$ bilden, wird das Diastereomer D2 auch zumindest in Spuren gebildet. In den ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe wird eine Tieffeldverschiebung des Signals der gebundenen Li^+ -Kationen im Diastereomer D1 gegenüber denen im Diastereomer D2 beobachtet. Für die bisher beschriebenen Komplexe wurde ein gegenteiliger Effekt beobachtet. Desweiteren liegen die Signale der gebundenen Li^+ -Kationen in D1 und D2 nur im ^7Li -NMR-Spektrum des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ als zwei getrennte Signale vor. In den ^7Li -NMR-Spektren von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ bildet das Signal der gebundenen Li^+ -Kationen in D2 eine Schulter aus. Die Selektivität bei der Bildung des Diastereomers D1 ist bei $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ am höchsten, da dieser Komplex nahezu stereospezifisch $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) in $\text{MeOH-}d_4$ bildet.

Zudem weist das Dimer $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{DMSO-}d_6$ eine höhere Stabilität als $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ auf.

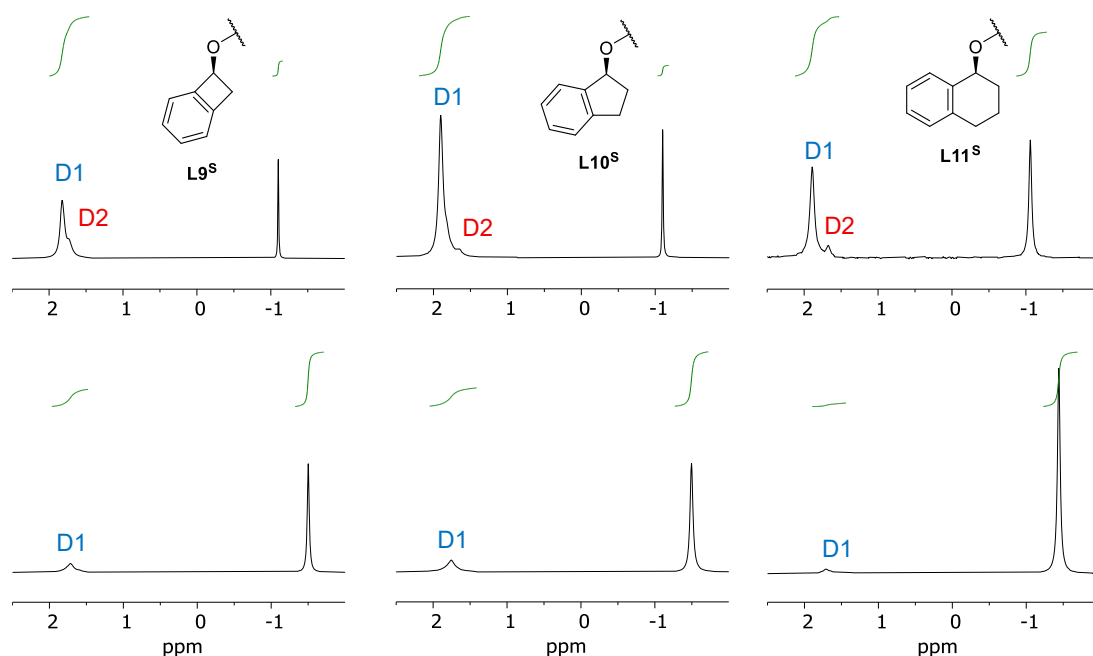


Abbildung 28: ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ (oben) und $\text{DMSO-}d_6$ (unten) im Gleichgewicht.

Aufgrund der erhöhten Stereoselektivität bei der Bildung eines hierarchischen Helicats und die Stabilität des Dimers durch einen Indanol-Substituenten in der Seitenkette des Liganden ($\text{L10}^{\text{S}}\text{-H}_2$), wird der Einfluss von Substituenten an diesem System untersucht. Es wird der Effekt durch einen Methoxy-Substituenten ($\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$) und einen Brom-Substituenten ($\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$) untersucht. Die Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ weisen im Vergleich zu $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ eine verbesserte Löslichkeit in Aceton- d_6 auf, was die Charakterisierung in diesem Lösungsmittel ermöglicht. In $\text{MeOH-}d_4$ bildet $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ bevorzugt $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und Spuren des Nebendiastereomers $\Lambda\Lambda$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) aus. In Aceton- d_6 wird der Anteil des Nebendiastereomers $\Lambda\Lambda$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) größer, wobei $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) das Hauptdiastereomer bleibt. $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ bildet in $\text{MeOH-}d_4$ hingegen stereospezifisch $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1). In Aceton- d_6 bilden sich jedoch auch Spuren des Nebendiastereomers $\Lambda\Lambda$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2). Beide Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ liegen in $\text{DMSO-}d_6$ im Gleichgewicht mit dem Monomer vor.

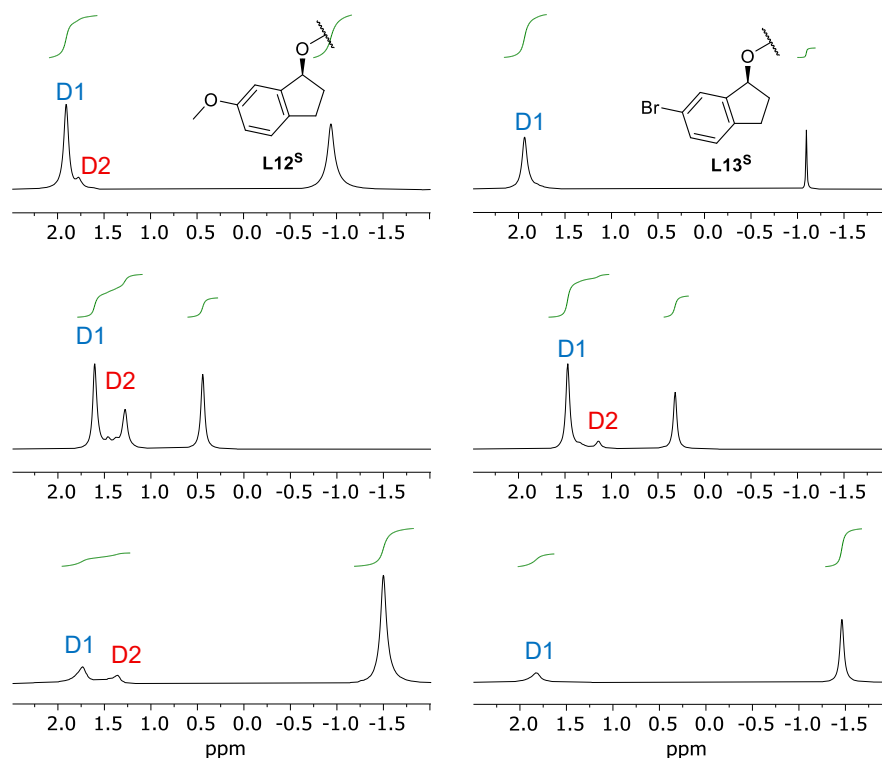
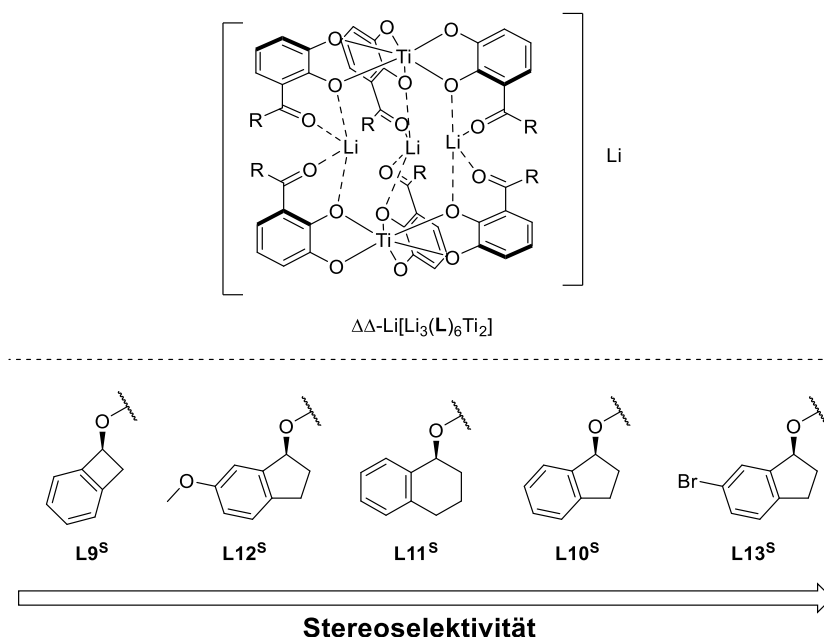


Abbildung 29: ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ (oben), $\text{Aceton-}d_6$ (Mitte) und $\text{DMSO-}d_6$ (unten) im Gleichgewicht.

In der Reihe der hierarchisch gebildeten Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ wird durch den Einsatz des Liganden $\mathbf{L13}^{\text{S}}$ das Helicat $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) mit der höchsten Stereoselektivität gebildet. Die hohe Stereoselektivität kann durch den Cyclopentan-Ring in der Seitenkette in Kombination mit dem Brom-Substituenten am Aromaten induziert werden. Der sterische Anspruch des Liganden wird dadurch so groß, dass die Bildung des D2-Diastereomers, in dem der Aromat der Seitenkette dem Catechol eines benachbarten Liganden räumlich sehr nah kommt, fast vollständig unterdrückt wird. Der Ligand $\mathbf{L10}^{\text{S}}$ ist sterisch ähnlich anspruchsvoll, wodurch auch $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) mit hoher Stereoselektivität gebildet wird. Die Einführung eines Methoxy-Substituenten ($\mathbf{L12}^{\text{S}}$) verringert hingegen die Stereoselektivität bei der Bildung von $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1). Grund hierfür könnte sein, dass bei Rotation der Seitenkette nach innen der sterische Anspruch des Methoxy-Substituenten zu groß ist, wodurch $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) leicht destabilisiert wird. Die Größe des Rings in der Seitenkette beeinflusst die Stereoselektivität ebenfalls. Durch den Cyclobutan-Ring in $\mathbf{L9}^{\text{S}}$ ändert sich die Ausrichtung des Aromaten. Dies führt dazu, dass neben $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) auch signifikante Mengen $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) gebildet werden können. Durch einen Cyclohexan-Ring ($\mathbf{L11}^{\text{S}}$) ändert sich die Ausrichtung des Aromaten so, dass die Bildung von $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) stark begünstigt wird. Um abschließend die strukturellen Einflüsse der Liganden auf die Stereoselektivität bei der Bildung der hierarchischen Helicate zu

beurteilen, müssen Einkristalle der Komplexe erhalten werden und mittels Einkristall-XRD analysiert werden.



Schema 22: Einordnung der Stereoselektivität der Liganden L9^{S} - L13^{S} bei der Bildung der Helicate $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L})_6\text{Ti}_2]$ (D1) in Lösung.

Die Seitenkette des Liganden in $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ variiert im Vergleich zu den zuvor untersuchten Liganden stark. In diesem Fall besteht die Seitenkette aus einem Pyrrolidingerüst, welches mit einem zyklischen Carbamat verbunden ist. Zudem liegen in dem Liganden zwei Stereozentren vor. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ bildet sowohl in $\text{MeOH-}(d_4)$ als auch in $\text{Aceton-}(d_6)$ stereospezifisch $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ aus. Es wird erneut keine Stereoinversion durch Lösen des Komplexes in $\text{Aceton-}(d_6)$ beobachtet. Dies kann über $^1\text{H-}$, $^7\text{Li-NMR}$ -Spektroskopie und CD-Spektroskopie nachgewiesen werden. Grund für die stereospezifische Bildung von $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ ist der sterische Anspruch des Liganden, wodurch die Bildung von $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ nicht beobachtet wird. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Wahl der beiden Stereozentren. In $\text{L14}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ sind die Stereozentren so konfiguriert, dass beide die gleiche Stereochemie am Komplex induzieren. Der Ligand $\text{L14}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ eignet sich daher für die stereospezifische Darstellung hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate.

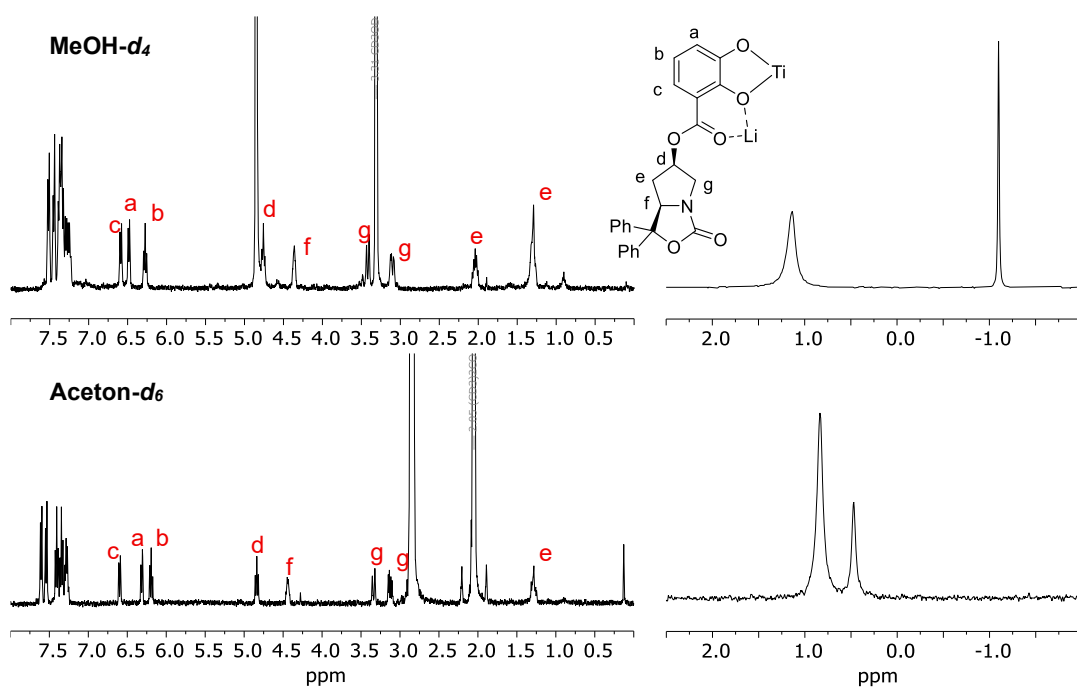


Abbildung 30: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ (hergestellt in MeOH) in MeOH- d_4 und Aceton- d_6 .

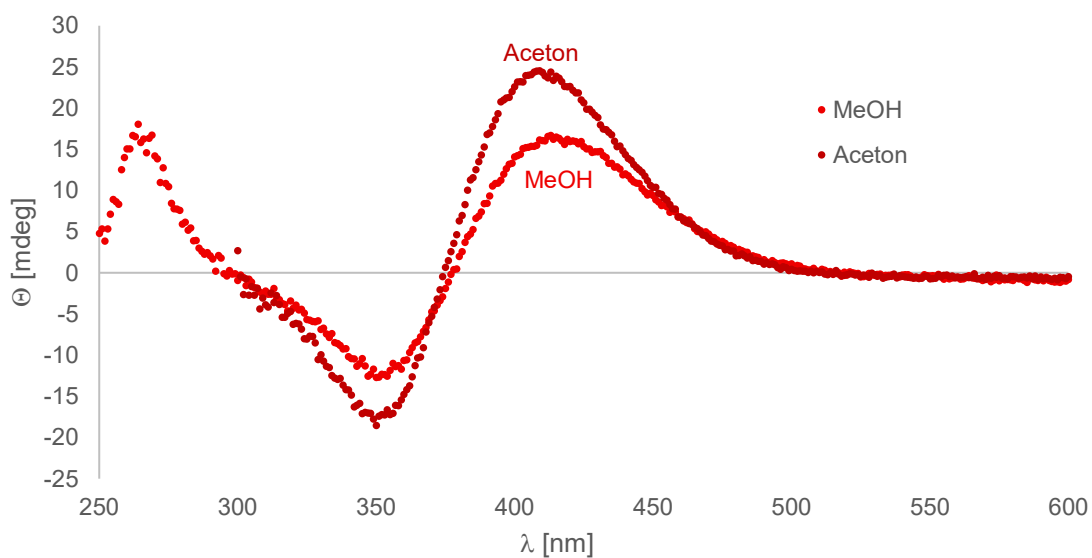


Abbildung 31: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH und Aceton im Gleichgewicht ($c = 2 \text{ mM}$).

Anhand des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$ wird der Einfluss der Stereozentren innerhalb des Liganden untersucht. In MeOH- (d_4) liegt neben $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$ auch das Diastereomer $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$ und das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L14}^{\text{R,S}})_3\text{Ti}]$ vor. In Aceton- (d_6) liegen $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$ in gleichen Teilen neben dem Monomer $\text{Li}_2[(\text{L14}^{\text{R,S}})_3\text{Ti}]$ vor. Durch die Variation der Stereozentren ermöglicht der Ligand $\text{L14}^{\text{R,S}}\text{-H}_2$, anders als $\text{L14}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$, nicht die stereospezifische Bildung hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate. Außerdem wird durch die Wahl der Stereozentren das Dimer so

stark destabilisiert, dass in Lösungsmitteln, welche in der Regel die Bildung des Dimers bevorzugen (MeOH, Aceton), signifikante Mengen des Monomers gebildet werden.

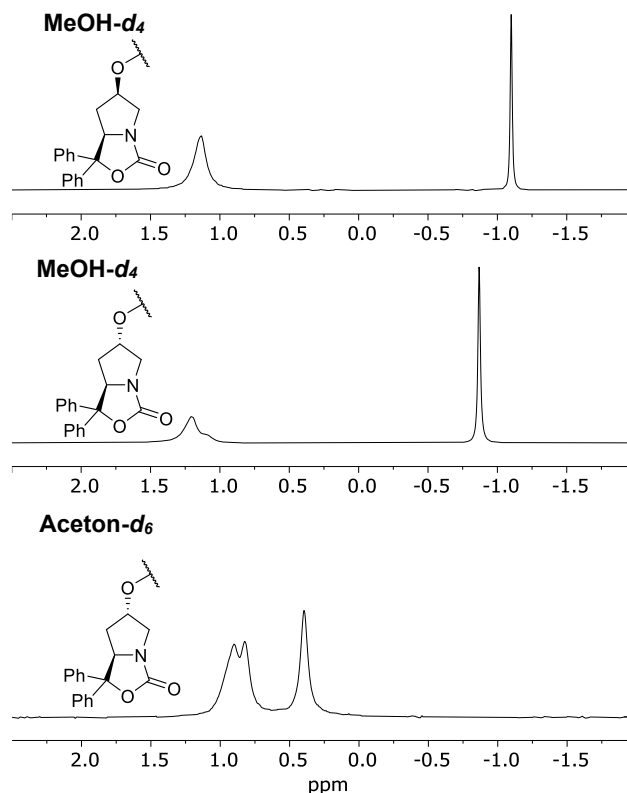
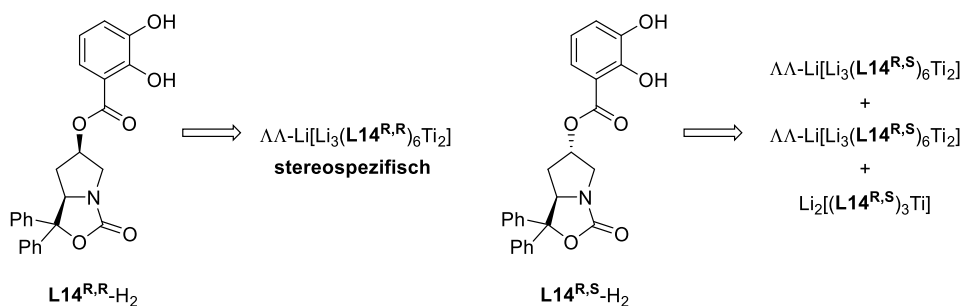


Abbildung 32: ^7Li -NMR-Spektren des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ (oben) und des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ (Mitte) und $\text{Aceton-}d_6$ (unten) im Gleichgewicht.

Die Liganden $\text{L14}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ und $\text{L14}^{\text{R,S}}\text{-H}_2$ verdeutlichen, wie wichtig die Wahl der Stereozentren für die Stereoselektivität bei der Bildung hierarchischer Ti(IV)-Helicate ist, falls der Ligand über zwei Stereozentren verfügt. In Schema 18 ist der Einfluss der Stereozentren am Liganden L14-H_2 auf die Stereochemie des Komplexes veranschaulicht.

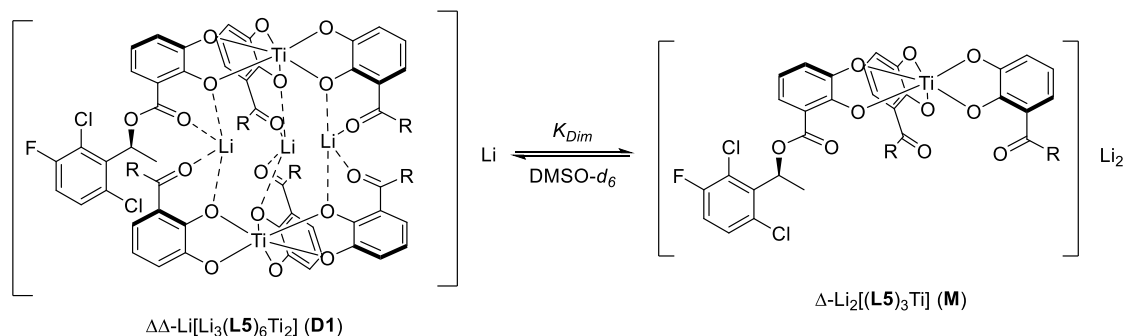


Schema 23: Stereoselektivität bei der Bildung der hierarchischen Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$ ausgehend von den Liganden $\text{L14}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ und $\text{L14}^{\text{R,S}}\text{-H}_2$.

3.4 Quantifizierung der Monomer/Dimer-Gleichgewichte

Zuvor wurde der Einfluss des Liganden und des Lösungsmittels auf die Stereochemie am hierarchisch gebildeten Helicat des Typs $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L})_6\text{Ti}_2]$ diskutiert. Einige dieser Helicate liegen in $\text{DMSO-}d_6$ im Gleichgewicht mit dem Monomer $\text{Li}_2[(\text{L})_3\text{Ti}]$ vor. Im Folgenden wird der Einfluss der Seitenkette am chiralen Liganden auf das Monomer/Dimer-Gleichgewicht diskutiert. In vergangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass hierarchisch gebildete Ti(IV)-Helicate aufgrund dieses Gleichgewichts als molekulare Waage zur Evaluierung von dispersiven Wechselwirkungen genutzt werden können.^[29] Die Quantifizierung des Gleichgewichts erfolgt über die Dimerisierungskonstante K_{Dim} , welche mittels ^1H - und ^7Li -NMR-Spektroskopie bestimmt wird.^[29,32]

In Abbildung 33 sind das ^1H - und ^7Li -NMR Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{DMSO-}d_6$ im Gleichgewicht dargestellt (Schema 19 zeigt das entsprechende Gleichgewicht). Zur Berechnung von K_{Dim} (siehe Kapitel: *Experimenteller Teil* für Gleichung) mithilfe des ^1H -NMR-Spektrums werden zwei Signale gewählt, welche jeweils eindeutig entweder dem Dimer oder dem Monomer zugeordnet werden können. Das Verhältnis zwischen Monomer und Dimer wird direkt durch Integration der gewählten Signale bestimmt. In diesem Fall liegt das Dimer ausschließlich als $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) vor, wodurch für das Dimer lediglich ein Signalsatz beobachtet wird. Falls ein Komplex im Gleichgewicht in $\text{DMSO-}d_6$ als D1- und D2-Diastereomere vorliegt, ergibt sich das Integral des Dimers aus der Summe der beiden Diastereomere. Dies ist zum Beispiel für $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L8}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ der Fall. Die Berechnung von K_{Dim} mithilfe des ^7Li -NMR-Spektrums erfolgt indirekt durch Integration der Signale der koordinierten und solvatisierten Li^+ -Kationen. Falls nur das Dimer $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L})_6\text{Ti}_2]$ vorliegt wird davon ausgegangen, dass ein Integralverhältnis von 3:1 der koordinierten zu solvatisierten Li^+ -Ionen vorliegt. Da im Monomer die Li^+ -Kationen lediglich solvatisiert vorliegen, wird die Abweichung des Integralverhältnis von 3:1 zu einem höheren Anteil der solvatisierten Li^+ -Kationen mit dem Vorliegen des Monomers assoziiert (siehe Kapitel: *Experimenteller Teil* für Gleichung).^[32]



Schema 24: Monomer/Dimer-Gleichgewicht des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{DMSO-}d_6$.

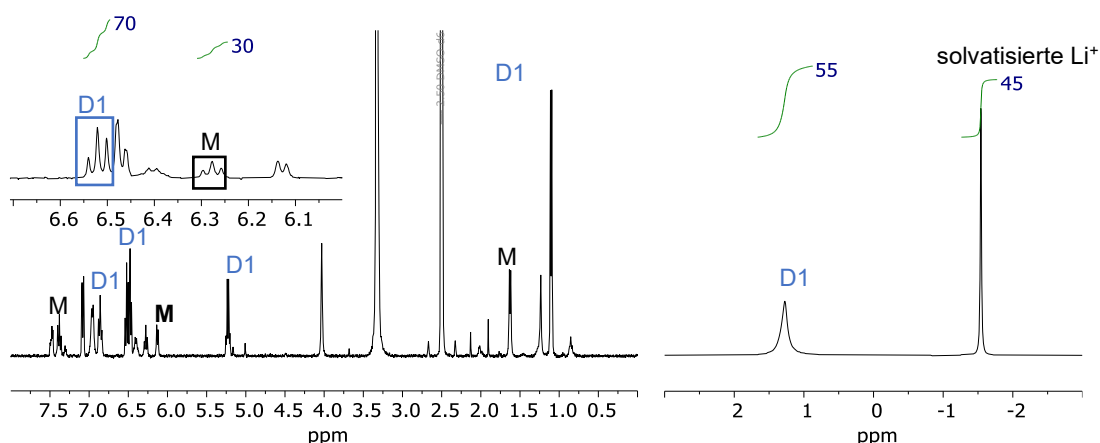


Abbildung 33: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes in $\text{DMSO-}d_6$ ($c = 2 \text{ mM}$) im Gleichgewicht mit den zur Berechnung von K_{Dim} verwendeten Integralverhältnissen.

In Abbildung 34 sind die aus den ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren berechneten Werte für die Dimerisierungskonstante K_{Dim} verschiedener hierarchisch gebildeter Helicate dargestellt. Zunächst wird aus den berechneten Werten deutlich, dass die Bestimmung von K_{Dim} mithilfe der ^7Li -NMR-Spektroskopie unpräziser gegenüber der Bestimmung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ist. Dies konnte in vorherigen Studien zur ^7Li -NMR-Spektroskopie hierarchisch gebildeter Ti(IV) -Helicate bereits gezeigt werden.^[32] Neben dem allgemein höheren Fehler aufgrund der indirekten Berechnung von K_{dim} , stellt auch die Einwaage des Li_2CO_3 bei der Darstellung der Helicate eine Fehlerquelle dar. Durch eine zu hohe Einwaage des Lithiumcarbonats werden im ^7Li -NMR-Spektrum zusätzliche solvatisierte Li^+ -Kationen detektiert, welche als Gegenionen des Monomers fehlinterpretiert werden. Bei zu geringer Einwaage ist das Integral der solvatisierten Li^+ -Ionen verringert und es wird von einem höheren Anteil des Dimers ausgegangen. Der mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelte Wert für K_{dim} ist daher deutlich verlässlicher und die ^7Li -NMR-Spektroskopie-Methode bleibt vorbehalten für Helicate, welche mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nicht genau charakterisiert werden können (z.B. heteroleptische Helicate).

Während der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{DMSO-}d_6$ vollständig in das Monomer zerfällt, wird für die strukturell ähnlichen Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht beobachtet. Die Substituenten am Aromaten in der Seitenkette des Liganden haben daher einen positiven Effekt auf die Stabilität des Dimers im Vergleich zum unsubstituierten System. Zudem wird für den Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ mit $K_{\text{dim}} = 929 \text{ L/mol}$ (aus dem entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum) eine im Vergleich zum Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ($K_{\text{dim}} = 138 \text{ L/mol}$) sehr hohe Dimerisierungskonstante erhalten. Diese große Differenz könnte auf die Stereochemie der jeweiligen Dimere in Lösung zurückgeführt werden. In $\text{DMSO-}d_6$ wird ausschließlich $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2), beziehungsweise $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) als dimere Spezies gebildet. Die zuvor

beschriebene räumliche Nähe des Aromaten der Seitenkette zu einem benachbarten Catechol könnte das Dimer $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(**L4^S**)₆Ti₂] (D2) destabilisieren und somit den Zerfall in das Monomer begünstigen. In $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] (D1) hingegen passt der Aromat der Seitenkette gut in den Halbraum des Helicats, wodurch das Dimer stabilisiert wird. Ein weiterer Faktor könnten die unterschiedlichen Elektronendichten der Aromaten in der Seitenkette der Liganden sein, wodurch diese im Helicat unterschiedlich stark miteinander wechselwirken. Auch eine mögliche H-F Wasserstoffbrückenbindung der Aromaten in der Seitenkette benachbarter Liganden könnte ursächlich für die hohe Dimerisierungskonstante von Li[Li₃(**L5^S**)₆Ti₂] sein.

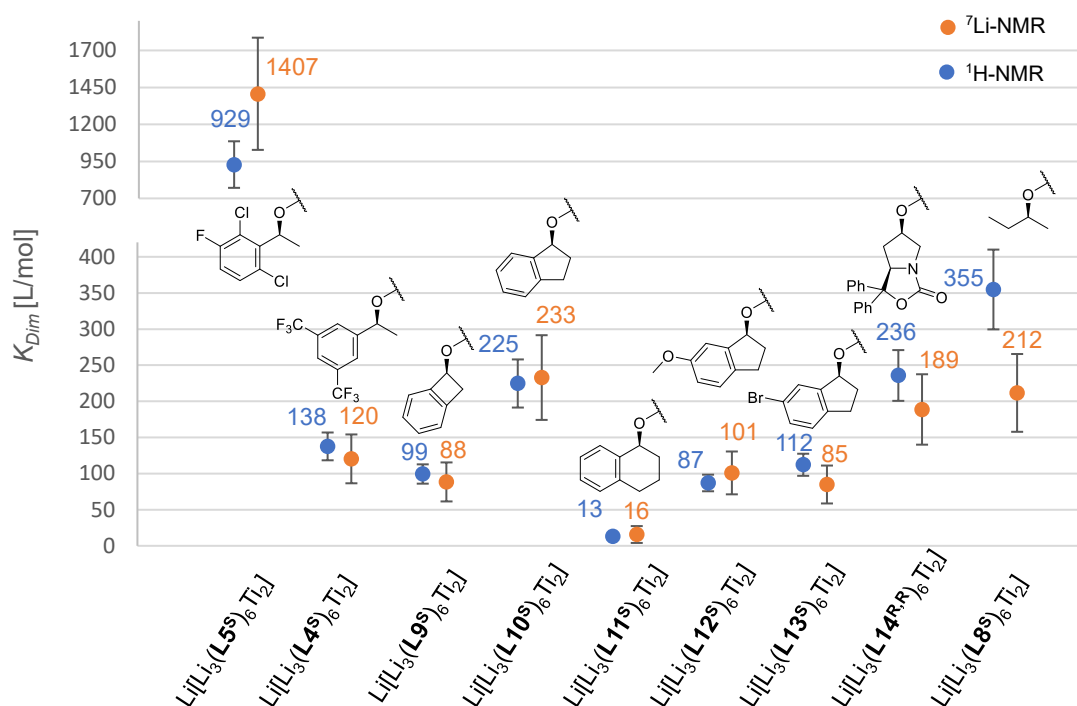


Abbildung 34: Dimerisierungskonstanten verschiedener Komplexe in DMSO-*d*₆ (c = 2 mM) ermittelt über ¹H- (blau) und ⁷Li-NMR-Spektroskopie (orange).

Die Systeme mit zyklischen aliphatischen Grundgerüsten in der Seitenkette zeigen eine eher geringe Dimerisierungstendenz. Die höchste Dimerisierungskonstante wird bei dem System mit einem Cyclopentyl-Ring als Grundgerüst in der Seitenkette (Li[Li₃(**L10^S**)₆Ti₂]) beobachtet. Die Verkleinerung des Rings zu einem Cyclobutyl-Ring (Li[Li₃(**L9^S**)₆Ti₂]) führt zu einer Destabilisierung des Dimers, wohingegen eine Erweiterung des Rings ((Li[Li₃(**L11^S**)₆Ti₂]) die Bildung des Dimers fast vollständig unterdrückt. Ein vergleichbarer Trend wurde in früheren Arbeiten bei hierarchisch gebildeten Helicaten mit zyklischen aliphatischen Seitenketten festgestellt.^[29] In Abbildung 35 sind neben den über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten Dimerisierungskonstanten für Li[Li₃(**L9^S**)₆Ti₂], Li[Li₃(**L10^S**)₆Ti₂] und Li[Li₃(**L11^S**)₆Ti₂] die literaturbekannten Werte für Li[Li₃(**L^{cyBu}**)₆Ti₂], Li[Li₃(**L^{cyPent}**)₆Ti₂] und

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{cyHex}})_6\text{Ti}_2]$ dargestellt. Auch hier wurde zunächst ein Anstieg der Dimerisierungskonstante bei einem cyclopentyl-Ring gegenüber einem cyclobutyl-Ring registriert. Der cyclohexyl-Ring verringert die Dimerisierungskonstante wieder, wobei ein starker Anstieg der Dimerisierungskonstante bei größeren Ringen beobachtet wurde.^[29] Ausgehend von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{10\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ führt die Einführung von Substituenten am Aromaten ($\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{12\text{S}})_6\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{13\text{S}})_6\text{Ti}_2]$) zu einer Destabilisierung des Dimers. Dies ist auf sterische Effekte zurückzuführen.

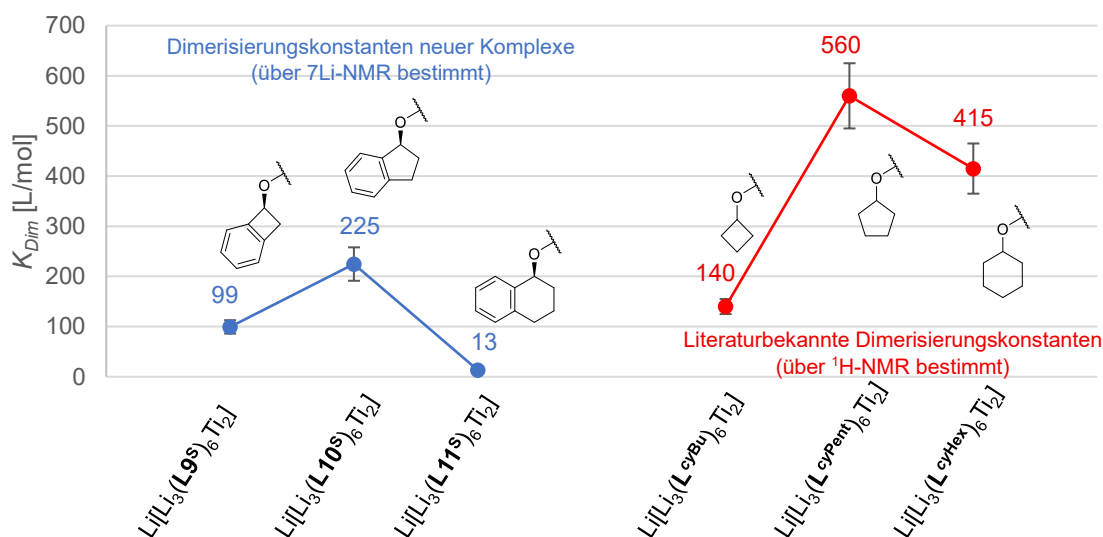
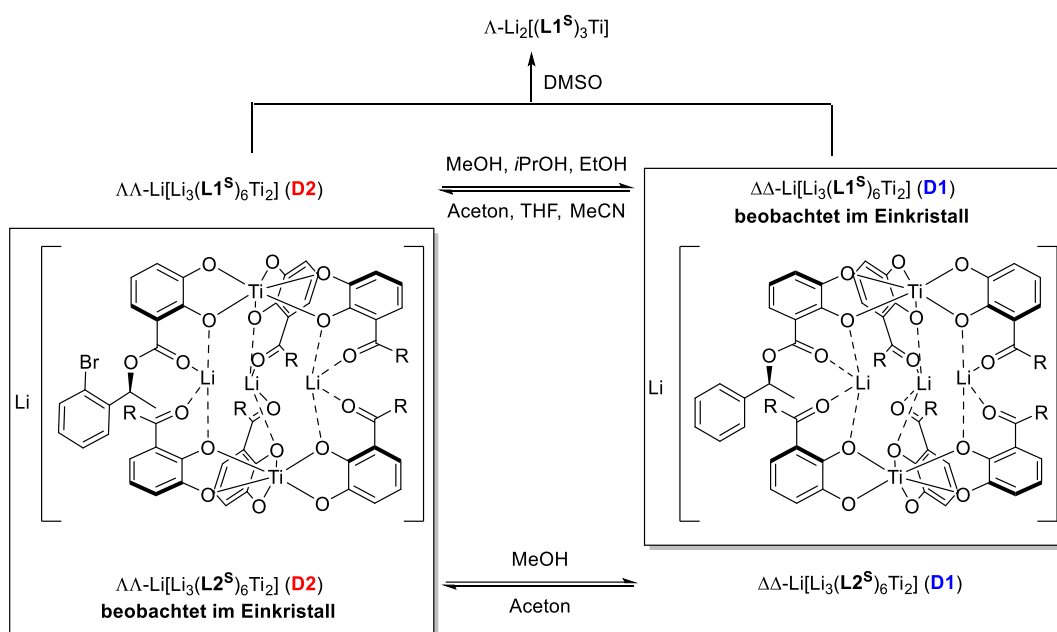


Abbildung 35: Vergleich der Dimerisierungskonstanten der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{9\text{S}})_6\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{10\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{11\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (blau) mit den literaturbekannten Werten für $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{cyBu}})_6\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{cyPent}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{cyHex}})_6\text{Ti}_2]$ (rot) (bestimmt über ^1H -NMR-Spektroskopie).

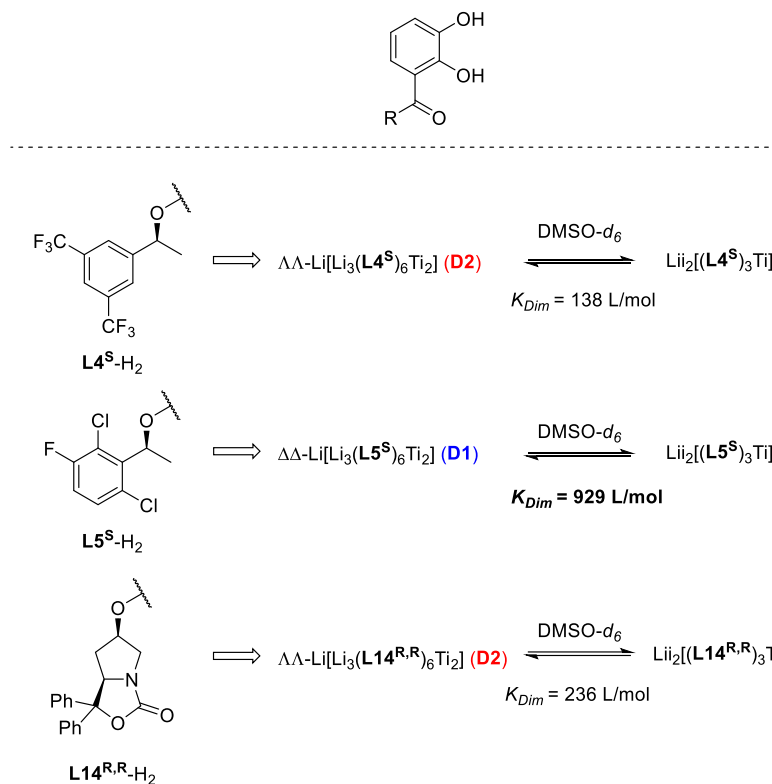
3.5 Fazit

Im Rahmen dieses Projekts konnte für die literaturbekannten Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ eine lösungsmittelinduzierte Stereo-inversion beobachtet werden. Beide hierarchisch gebildeten Helicate liegen trotz geringer Varianz des Liganden als unterschiedliche Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) im Einkristall vor. In Lösung zeigen die Komplexe ein ähnliches Verhalten hinsichtlich ihrer Stereochemie. In MeOH (polar protisch) werden $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) bevorzugt gebildet, während in Aceton (polar aprotisch) $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) bevorzugt gebildet werden. Diese beiden Komplexe sind die ersten Beispiele für Ti(IV)-Triscatecholatester-basierte hierarchisch gebildete Helicate, welche lediglich durch Änderung des Lösungsmittels eine Stereo-inversion (im Dimer) eingehen. In zukünftigen Arbeiten sollte dieses Phänomen eingehender untersucht werden mit besonderem Blick auf die Anwendung von hierarchisch gebildeten Ti(IV)-Helicaten als Reaktionsplattformen oder Katalysatoren.



Weiterhin wurden neue Catecholesterliganden mit Stereozentrum in α -Position synthetisiert, wovon einige die stereospezifische Darstellung hierarchisch gebildeter Helicate ermöglichen. Der Ligand L5^{S} ermöglicht die stereospezifische Bildung von $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) in Lösung, wohingegen mit den Liganden L4^{S} und $\text{L14}^{\text{R,R}}$ die diastereomeren Helicate $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2) und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ in Lösung stereospezifisch gebildet werden. Aufgrund der Eigenschaft der Liganden $\text{L4}^{\text{S}}\text{-H}_2$, $\text{L5}^{\text{S}}\text{-H}_2$ und $\text{L14}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ die stereospezifische Darstellung hierarchischer Helicate zu ermöglichen, sind diese interessante Co-Liganden für die Darstellung heteroleptischer Helicate, welche

als Reaktionsplattform genutzt werden. Im nachfolgenden Kapitel wird daher der Einfluss der neuen Liganden auf eine bereits bekannte ferngesteuerte Diels-Alder-Reaktion am hierarchischen Helicat untersucht.

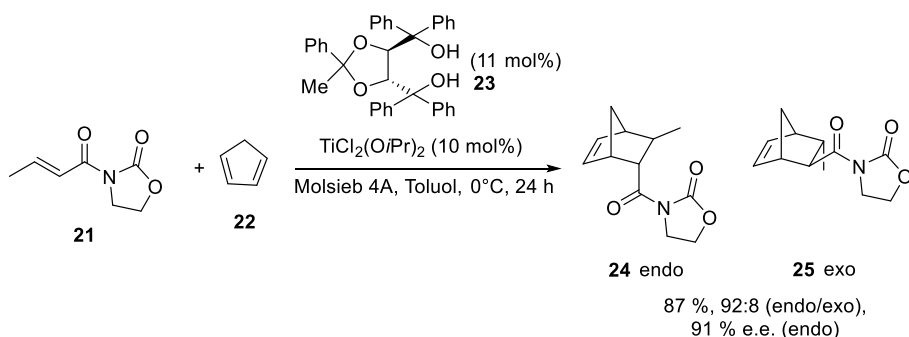


Schema 25: In diesem Projekt synthetisierte Liganden zur stereospezifischen Darstellung hierarchisch gebildeter Helicate und Vergleich der Dimerisierungskonstanten K_{Dim} .

Weiterhin wurde das Dimerisierungsverhalten der neuen hierarchisch gebildeten Helicate untersucht, wobei für den Komplex $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) mit $K_{\text{Dim}} = 929 \text{ L/mol}$ eine außergewöhnliche hohe Dimerisierungskonstante berechnet wurde. Alle weiteren untersuchten Helicate weisen eine geringere, aber ähnliche Dimerisierungstendenz auf. Lediglich in der Reihe der Liganden mit zyklischen Seitenketten konnte für das System mit einem Cyclohexyl-Ring in der Seitenkette ($\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$) eine starke Destabilisierung des Dimers beobachtet werden.

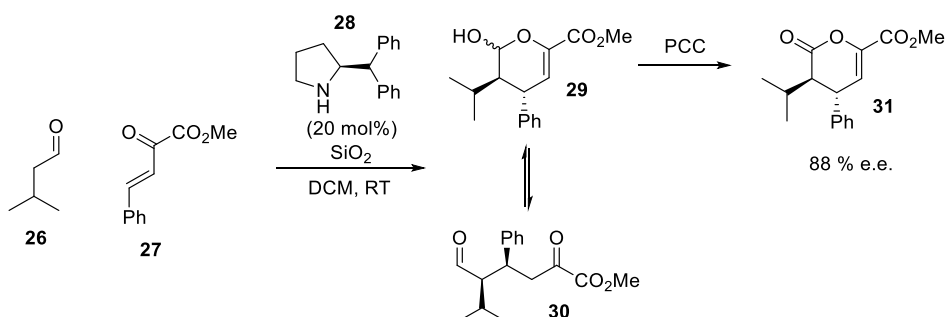
4 Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine der wichtigsten Reaktionen in der Organischen Chemie, da sie den Zugang zu komplexen zyklischen Strukturen bei hoher Atomökonomie ermöglicht. Sie wird daher vor allem in der Totalsynthese und der medizinischen Chemie angewandt. Besonders unter diesem Aspekt ist die Kontrolle der Stereochemie der Diels-Alder-Reaktion essenziell. Schon seit vielen Jahren sind Beispiele für stereoselektive Diels-Alder Reaktionen bekannt. Im Jahr 1989 zeigten Narasaka *et al.* eine asymmetrische Diels-Alder-Reaktion, bei welcher ein chirales in-situ hergestelltes Ti-Reagenz als Katalysator eingesetzt wird. Durch den Katalysator werden bei der Diels-Alder Reaktion zwischen Cyclopentadien (**22**) und dem Dienophil **21** hohe endo/exo-Selektivitäten und hohe Enantiomerenüberschüsse erreicht (Schema 26).



Schema 26: Asymmetrische Diels-Alder-Reaktion nach Narasaka *et al.* [51]

Neben den ursprünglichen Ansätzen der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion, in welchen chirale Lewis-Säuren als Katalysatoren eingesetzt werden, wurden in den vergangenen Jahrzehnten viele asymmetrische organokatalysierte Diels-Alder-Reaktionen vorgestellt.^[52] Jørgensen *et al.* publizierten im Jahr 2003 das erste Beispiel für eine organokatalysierte enantioselektive Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf (Schema 27).^[53]

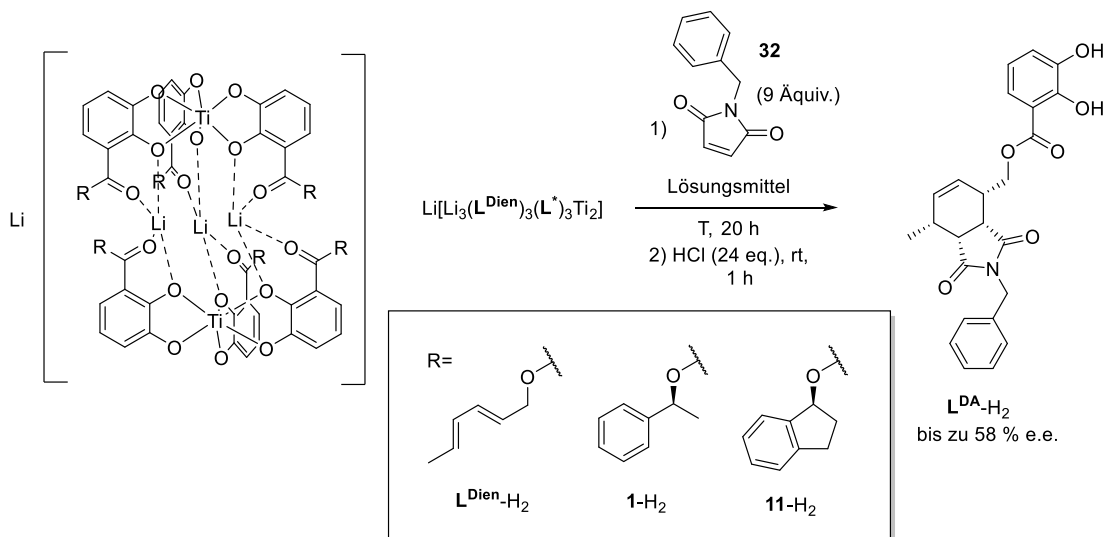


Schema 27: Die erste Organokatalysierte Diels-Alder-Reaktion [53]

Auch aus dem Arbeitskreis Albrecht sind Beispiele für asymmetrische Diels-Alder Reaktionen bekannt.^[54] Es wurden hierarchisch gebildete Ti(IV)-Helicate als Template

Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion

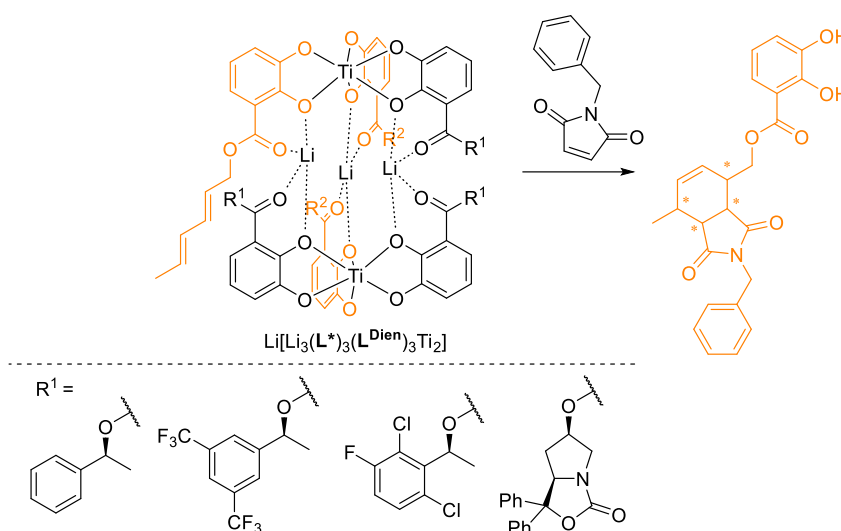
genutzt, welche aus einem chiralen unreaktiven Liganden und einem achiralen Dien- oder Dienophil-Liganden bestehen. Bei einer Diels-Alder-Reaktion dieser Helicate mit einem Dienophil- oder Dien wird die chirale Information des Co-Liganden auf den achiralen Liganden übertragen, sodass das enantiomerenangereicherte Diels-Alder-Produkt vom post-funktionalisierten Helicat abgespalten werden kann.^[55] Mit dieser Methode konnte das Diels-Alder-Produkt **L^{DA}-H₂** mit einem Enantiomerenüberschuss von 58 % ee isoliert werden (Schema 28).^[55]



Schema 28: Heteroleptische Helicate als Plattform für stereoselektive Diels-Alder-Reaktionen.^[55]

4.1 Aufgabenstellung

Das Ziel dieses Projekts besteht darin, die neuen chiralen Catecholesterliganden in der bereits bekannten ferngesteuerten Diels-Alder-Reaktion anzuwenden. Der Fokus soll hierbei zunächst auf dem Einfluss des Liganden auf die Helizität der heteroleptischen Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^*)_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ und dem Einfluss des Lösungsmittels auf diese liegen. Weiterhin soll anhand der Diels-Alder-Reaktion der Einfluss der neuen Liganden auf die Stereoselektivität im Vergleich zum Referenzsystem $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, sowie der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktion am Referenzsystem, untersucht werden. Zudem sollen weitere Einflussfaktoren, wie ein erhöhter Anteil des chiralen Co-Liganden oder die Verwendung eines chiralen Lösungsmittels, untersucht werden.

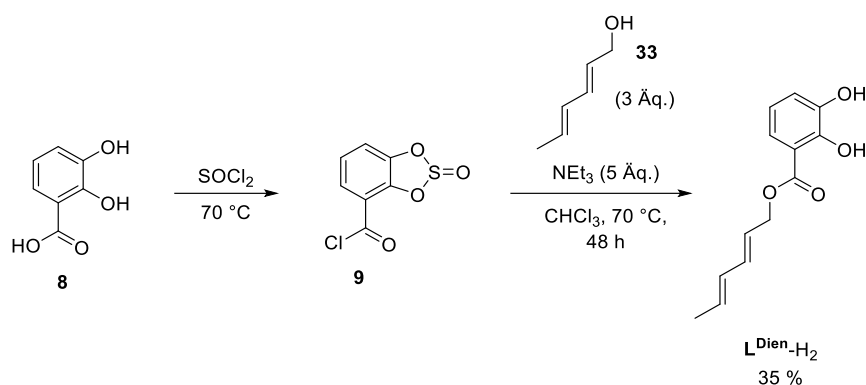


Schema 29: Geplante ferngesteuerte Diels-Alder-Reaktion an heteroleptischen Helicaten unter Verwendung der chiralen Catecholliganden $\text{L1}^{\text{S-H}_2}$, $\text{L4}^{\text{S-H}_2}$, $\text{L5}^{\text{S-H}_2}$ und $\text{L14}^{\text{R-H}_2}$.

4.2 Variation des Co-Liganden

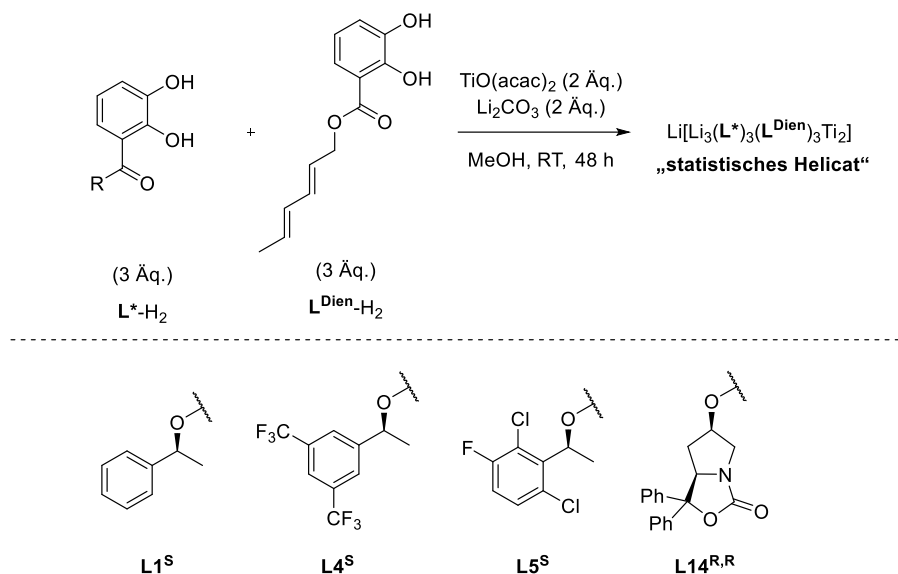
Zunächst wird der Ligand $\text{L}^{\text{Dien-H}_2}$, welcher als Dienophil in den geplanten Diels-Alder Reaktionen dient, über eine Einhorn-Acylierung dargestellt. 2,3-Dihydroxybenzoesäure (**8**) reagiert mit Thionylchlorid zum Säurechlorid **9**, welches anschließend mit dem Alkohol **33** und Triethylamin als Base umgesetzt wird. Der Ligand $\text{L}^{\text{Dien-H}_2}$ wird in einer Ausbeute von 35 % erhalten.

Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion



Schema 30: Darstellung des Dien-Liganden $\text{L}^{\text{Dien-H}_2}$ mittels Einhorn-Acylierung.

Anschließend werden heteroleptische Helicate des Typs $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^*)_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ ausgehend von verschiedenen chiralen Catecholesterliganden ($\text{L1}^{\text{S-H}_2}$, $\text{L4}^{\text{S-H}_2}$, $\text{L5}^{\text{S-H}_2}$ und $\text{L14}^{\text{R,R-H}_2}$) und dem Catecholliganden $\text{L}^{\text{Dien-H}_2}$ mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ und Li_2CO_3 in Methanol dargestellt. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Komplexe in quantitativer Ausbeute erhalten. Mittels ESI-MS wird für alle dargestellten heteroleptischen Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^*)_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ detektiert, wobei auch die heteroleptischen Helicate der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^*)_x(\text{L}^{\text{Dien}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ ($x = 0 - 6$) detektiert werden.



Schema 31: Synthese heteroleptischer Helicate des Typs $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^*)_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$.

Durch Analyse der Komplexe in Methanol- (d_4) und THF- (d_8) mittels ^7Li -NMR- und CD-Spektroskopie wird der Einfluss des chiralen Co-Liganden auf die Stereochemie am heteroleptischen Helicat untersucht. Die Komplexe werden in THF analysiert, da dies zunächst als Lösungsmittel bei den Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt wird und somit besonders der Einfluss von THF auf die Stereochemie des Helicats berücksichtigt werden muss.

Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, welcher bereits in früheren Arbeiten untersucht wurde, zeigt in $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{THF-}d_8$ ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Stereochemie. In beiden Lösungsmitteln wird $\Delta\Delta$ als dominierende Stereochemie an den Komplexeinheiten festgestellt. Die CD-Spektren in THF und MeOH verlaufen ähnlich und unterscheiden sich nur geringfügig hinsichtlich der Intensität des Cotton-Effekts. In den ^7Li -NMR-Spektren in $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{THF-}d_8$ können zwei breite Signale der gebundenen Li^+ -Kationen beobachtet werden, welche zum einen auf die unterschiedliche elektronische Umgebung der gebundenen Li^+ -Kationen in verschiedenen heteroleptischen Komplexen $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_x(\text{L}^{\text{Dien}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ ($x = 0 - 6$) und auf mögliche Diastereomere dieser zurückgeführt werden können. Eine genaue Zuordnung ist allerdings aufgrund der Komplexität des Gemisches nicht möglich. Die Integralverhältnisse der gebundenen Li^+ -Kationen zu den solvatisierten Li^+ -Kationen von $\sim 3:1$ in $\text{MeOH-}d_4$ und $\sim 3:1,2$ in $\text{THF-}d_8$ bestätigt, dass der Komplex nahezu vollständig als Dimer vorliegt. Anhand der analytischen Daten wird $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ als statistisches Hauptprodukt identifiziert. Dies entspricht den Erwartungen, da der Ligand L^{S} auch am homoleptischen Helicat $\Delta\Delta$ als bevorzugte Konfiguration an den Komplexeinheiten induziert. Anders als im homoleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (siehe Kapitel) wird jedoch keine Stereoinversion in THF für das heteroleptische Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ beobachtet.

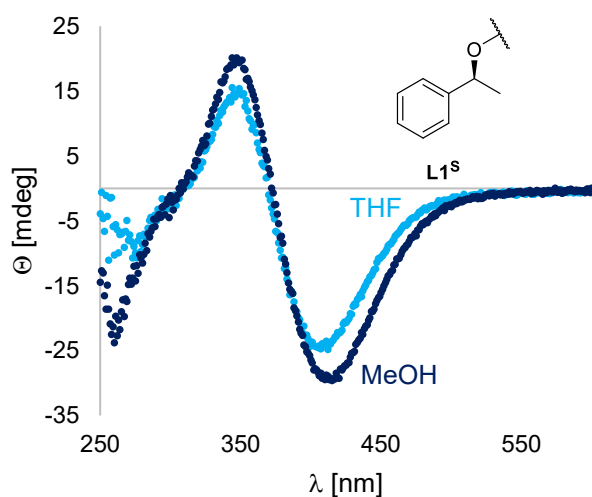


Abbildung 36: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in MeOH und THF ($c = 2\text{mM}$) im Gleichgewicht.

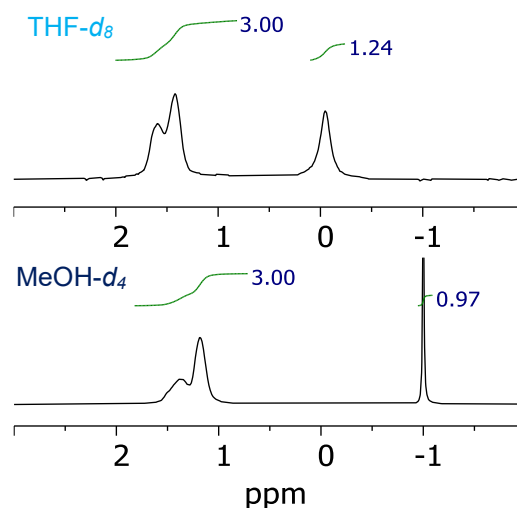


Abbildung 37: ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{THF-}d_8$ im Gleichgewicht.

Der Ligand L^{S} ermöglicht die stereospezifische Bildung des homoleptischen Helicats $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2), obwohl dieser ein zu L^{S} ähnliches Grundgerüst hat. Die Verwendung dieses Liganden für die Darstellung des heteroleptischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ führt zu einem ähnlichen Effekt auf die Stereochemie des Komplexes. Sowohl in $\text{MeOH-}d_4$ als auch in $\text{THF-}d_8$ kann $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ als statistisches Hauptprodukt

identifiziert werden. Anhand der ^7Li -NMR- und CD-Spektren wird jedoch ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Stereochemie des Komplexes in MeOH und THF festgestellt. Das CD-Spektrum des Komplexes in MeOH zeigt einen ähnlichen Verlauf im Vergleich zu dem in THF aufgenommenen Spektrum (im Gleichgewicht). Allerdings wird ein deutlich schwächerer Cotton-Effekt in MeOH beobachtet, wodurch von einem erhöhten Anteil von heteroleptischen Helicaten mit $\Delta\Delta$ -Konfiguration ausgegangen werden kann. Es werden zudem mehrere Signale für gebundene Li^+ -Kationen im ^7Li -NMR-Spektrum in $\text{MeOH-}d_4$ detektiert, was auch in diesem Fall auf verschiedene heteroleptische Helicate und Diastereomere zurückgeführt werden kann. In $\text{MeOH-}d_4$ wird ein breites hochfeldverschobenes Signal gebundener Li^+ -Kationen beobachtet, welches nicht im ^7Li -NMR-Spektrum in $\text{THF-}d_8$ zu beobachten ist. Dieses Signal könnte daher den heteroleptischen Helicaten mit einer $\Delta\Delta$ -Konfiguration (D1) zugeordnet werden. Die analytischen Daten zeigen, dass THF als Lösungsmittel für die Diels-Alder-Reaktion an $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ besonders geeignet ist, da in THF ausschließlich Dimer gebildet wird und der Anteil an $\Delta\Delta$ -Helicaten erhöht ist.

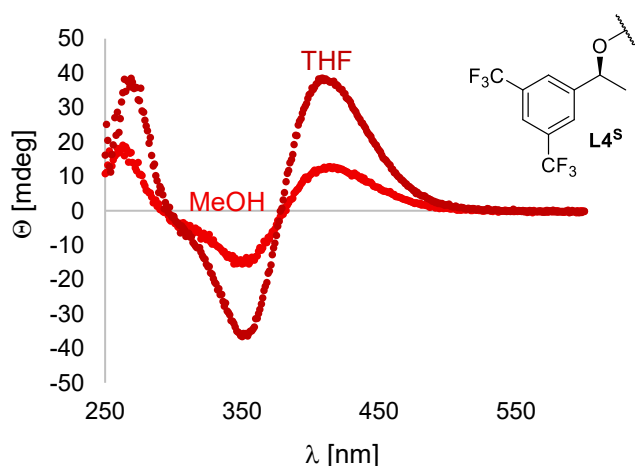


Abbildung 38: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in MeOH und THF ($c = 2\text{ mM}$) im Gleichgewicht ($t = 24\text{ h}$).

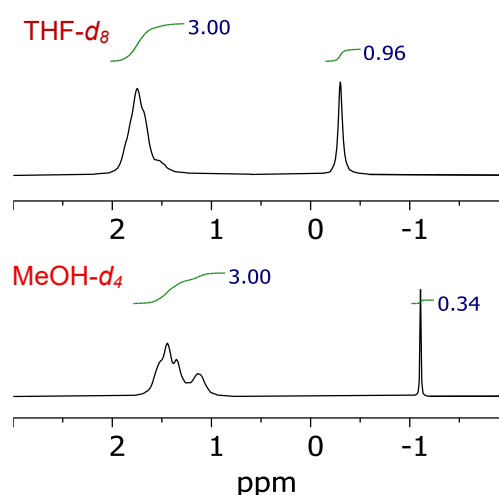


Abbildung 39: ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{THF-}d_8$ im Gleichgewicht.

Im heteroleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ induziert der Ligand L^{S} , ähnlich wie im entsprechenden homoleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ eine $\Delta\Delta$ -Konfiguration an den Komplexeinheiten. Sowohl in $\text{MeOH-}d_4$ als auch in $\text{THF-}d_8$ werden ähnliche ^7Li -NMR- und CD-Spektren erhalten, wodurch die Konfiguration der Komplexeinheiten in beiden Lösungsmitteln nahezu identisch ist. Obwohl anhand der analytischen Daten $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ als statistisches Hauptprodukt identifiziert wird, kann die Anwesenheit von $\Delta\Delta$ -Helicaten nicht ausgeschlossen werden. In den entsprechenden ^7Li -NMR-Spektren wird ein breites Signal für gebundene Li^+ -Kationen mit einer Schulter im

Tieffeld beobachtet, welche entweder durch unterschiedliche elektronische Umgebungen in verschiedenen heteroleptischen Helicaten oder durch Anwesenheit von $\Lambda\Lambda$ -Helicaten zustande kommt. Dennoch ist THF ein geeignetes Lösungsmittel für die Diels-Alder-Reaktion an $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, da hier keine wesentliche Veränderung der Stereochemie an den Komplexeinheiten auftritt.

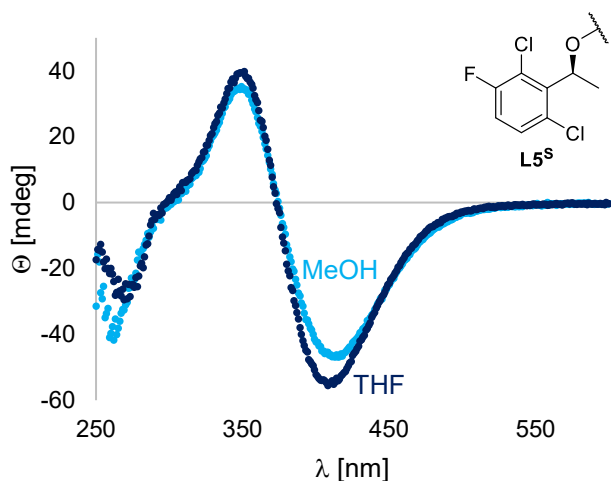


Abbildung 40: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in MeOH und THF ($c = 2\text{mM}$) im Gleichgewicht.

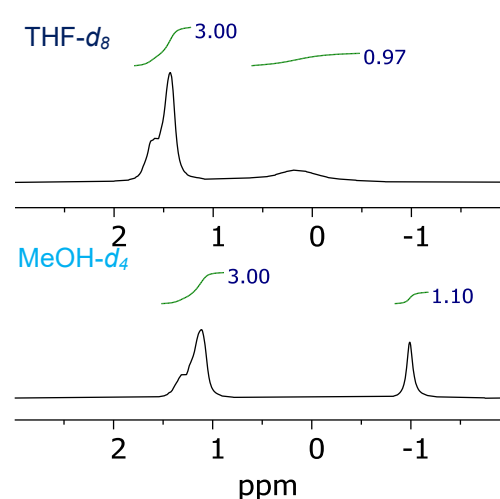


Abbildung 41: ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in MeOH- d_4 und THF- d_8 im Gleichgewicht.

Die Stereochemie des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{R,R}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in MeOH- d_4 und THF- d_8 verhält sich ähnlich zu $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$. Zunächst induziert der Ligand $\text{L}^{\text{R,R}}$, wie zuvor im homoleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$, eine bevorzugte $\Lambda\Lambda$ -Konfiguration an den Komplexeinheiten. In THF wird ein stärkerer Cotton-Effekt als in MeOH beobachtet, wodurch von einem erhöhten Anteil von $\Lambda\Lambda$ -Helicaten in THF ausgegangen werden kann. Dies kann jedoch nicht über ^7Li -NMR-Spektroskopie beobachtet werden, da sowohl in MeOH- d_4 als auch in THF- d_8 nur ein breites Signal gebundener Li^+ -Kationen beobachtet wird. Das statistische Hauptprodukt ist $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{R,R}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, wobei die Anwesenheit von $\Delta\Delta$ -Helicaten nicht ausgeschlossen werden kann. Für die Diels-Alder-Reaktion am heteroleptischen Helicat ist auch in diesem Fall THF ein geeignetes Lösungsmittel.

Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion

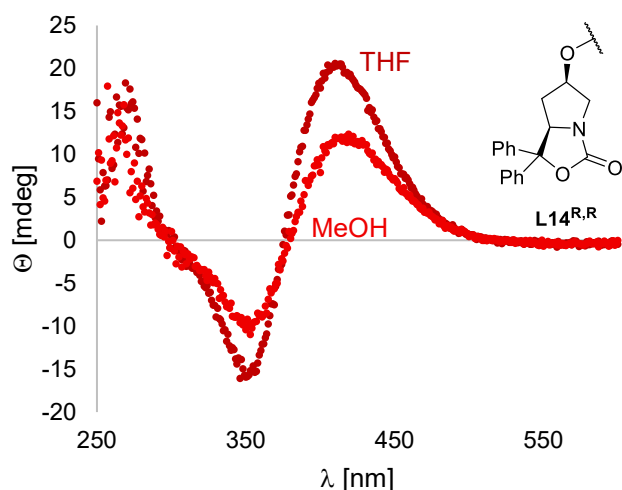


Abbildung 42: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L14}^{\text{R,R}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in MeOH und THF ($c = 2\text{mM}$) im Gleichgewicht.

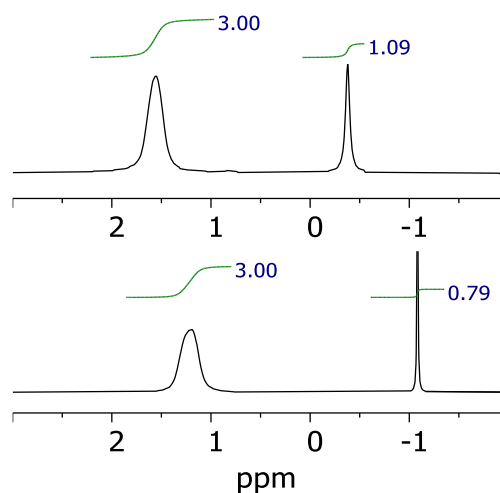
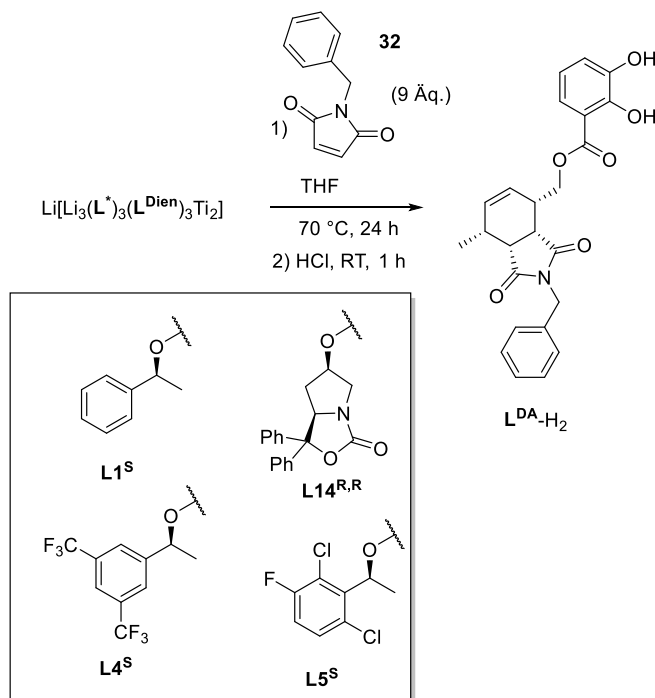


Abbildung 43: ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L14}^{\text{R,R}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ und $\text{THF-}d_8$ im Gleichgewicht.

An den heteroleptischen Helicaten $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L4}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L14}^{\text{R,R}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ wird eine Diels-Alder-Reaktion in THF bei 70 °C für 24 h mit **32** als Dienophil durchgeführt. Nach Abspaltung der Liganden mit HCl wird der post-funktionalisierte Ligand $\mathbf{L}^{\text{DA-H}_2}$ isoliert und die Ausbeute, sowie die Enantiomerenüberschüsse untersucht.



Schema 32: Diels-Alder-Reaktion in THF an den heteroleptischen Helicaten $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L}^*)_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$.

Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion

Tabelle 2: Übersicht über die eingesetzten Komplexe, deren Konfiguration in THF und die Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse der Diels-Alder-Reaktion.

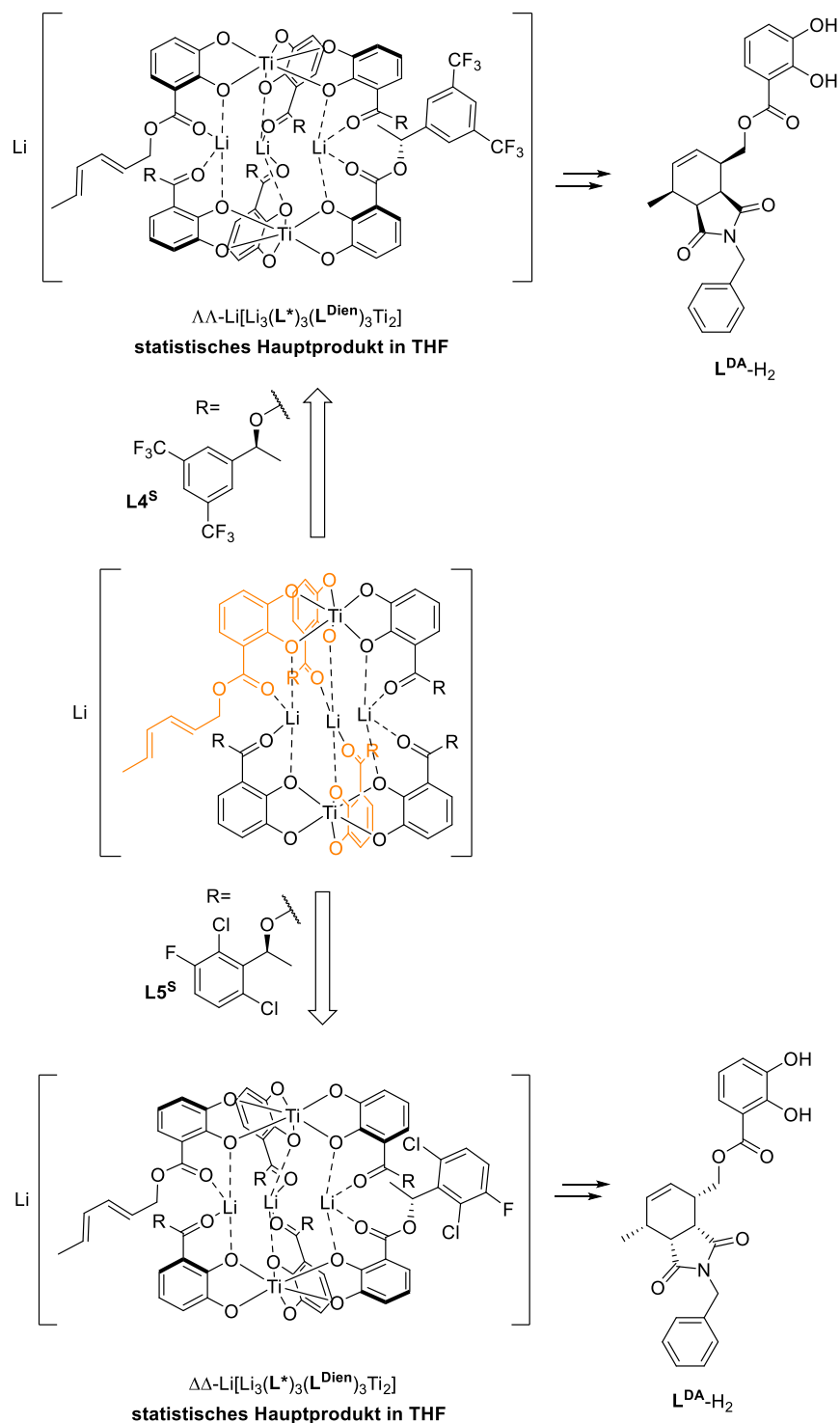
Eintrag	Komplex	Bevorzugte Konfiguration in THF ^(a)	Y [%]	ee [%] ^(b)
1	$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$	$\Delta\Delta$ (D1)	52 %	50
2	$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$	$\Lambda\Lambda$ (D2)	49 %	-14
3	$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$	$\Lambda\Lambda$ (D2)	52 %	-30
4	$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$	$\Delta\Delta$ (D1)	40 %	35

^(a): aus CD-Spektrum. ^(b): bestimmt mittels HPLC mit chiraler stationärer Phase.

Die Diels-Alder-Reaktion an den heteroleptischen Helicaten erfolgt in moderaten Ausbeuten von 40 % bis maximal 52 %, wobei die Wahl des chiralen Co-Liganden nur einen geringfügigen Einfluss hat. Die Wahl des Co-Liganden hat allerdings einen erheblichen Einfluss auf die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion. Der post-funktionalisierte Ligand $\text{L}^{\text{DA-H}_2}$ wird ausgehend von Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, welcher in THF bevorzugt $\Delta\Delta$ -Helicate ausbildet, mit der höchsten Enantioselektivität (50 % ee) erhalten. Die Diels-Alder-Reaktion am Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, welcher ebenfalls bevorzugt $\Delta\Delta$ -Helicate ausbildet, führt zu einer geringeren Stereoselektivität (35 % ee). Dies entspricht nicht den Erwartungen, da der Ligand L5^{S} die stereospezifische Bildung hierarchischer Helicate ermöglicht und sich dies positiv auf die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion am heteroleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ auswirken sollte. Der entgegengesetzte Effekt könnte darin begründet sein, dass der Ligand L5^{S} im heteroleptischen Helicat, anders als im homoleptischen Helicat, nicht die stereospezifische Bildung von Helicaten induziert, wodurch ein Gemisch der diastereomeren Helicate $\Delta\Delta$ (D1) und $\Lambda\Lambda$ (D2) entsteht. Dies resultiert in einer geringeren Selektivität der Reaktion an diesem System. Zudem könnte auch die Struktur des chiralen Co-Liganden die Stereoselektivität negativ beeinflussen, da bei der Reaktion auch die Wechselwirkung dieses Liganden mit dem reaktiven Liganden $\text{L}^{\text{Dien-H}_2}$ ein wichtiger Faktor ist. Ausgehend von den Komplexen $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, welche bevorzugt $\Lambda\Lambda$ -Helicate ausbilden, wird das andere Enantiomer des post-funktionalisierten Liganden $\text{L}^{\text{DA-H}_2}$ erhalten. Hierbei wird mit $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ eine höhere Stereoselektivität erreicht (-30 % ee), während mit $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ die insgesamt geringste Stereoselektivität erzielt wird (-14 % ee). Obwohl der chirale Co-Ligand $\text{L14}^{\text{R,R}}$ die stereospezifische Bildung homoleptischer Helicate induziert, wirkt sich

Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion

dies nicht positiv auf die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion am heteroleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L14}^{\text{R,R}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ aus.



Schema 33: Einfluss des Substitutionsmusters am chiralen Co-Liganden auf die Stereochemie des Komplexes und des Diels-Alder-Produktes.

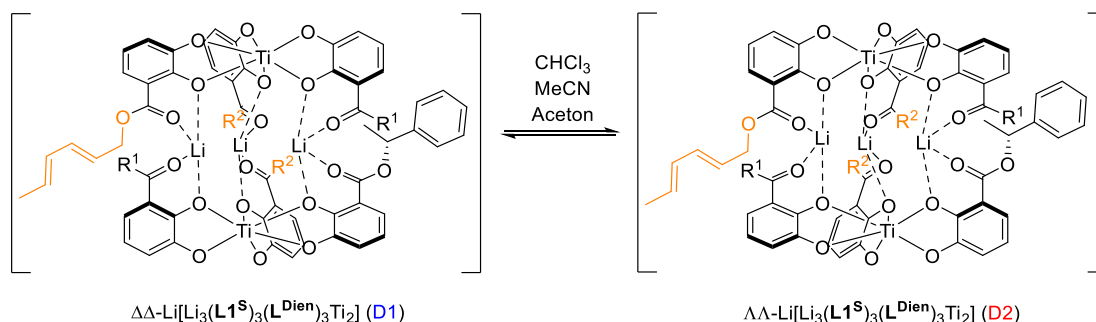
Die Diels-Alder-Reaktionen an den heteroleptischen Helicaten $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L4}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$, $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L14}^{\text{R,R}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ zeigen, dass zunächst die bevorzugte Drehrichtung der Helicate im Reaktionslösungsmittel bestimmt,

welches Enantiomer des post-funktionalisierten Liganden $\mathbf{L}^{\text{DA}}\text{-H}_2$ bevorzugt gebildet wird. Darüber hinaus beeinflusst die Struktur des chiralen Co-Liganden die Stereoselektivität der Reaktion. Im direkten Vergleich von $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L4}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ wird der erhebliche Einfluss des Substitutionsmusters an einem Phenylethylgrundgerüst ($\mathbf{L1}^{\text{S}}$) auf die Stereochemie am Komplex und bevorzugt gebildeten Enantiomer bei der Diels-Alder-Reaktion deutlich.

4.3 Untersuchung von Lösungsmittelleffekten

Da die bevorzugte Verdrillung der Helicate die Stereochemie des Reaktionsprodukts der Diels-Alder-Reaktion beeinflusst, wird nun der Einfluss des Lösungsmittels auf die Stereochemie des Helicats und die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion untersucht. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ wird zu diesem Zweck genauer analysiert. Es ist bekannt, dass die Stereochemie des homoleptischen Analogons $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in den polar aprotischen Lösungsmitteln MeCN, THF und Aceton invertiert wird (siehe Kapitel 3.2). Es soll daher überprüft werden, ob eine solche lösungsmittelinduzierte Stereoinversion ($\Delta\Delta (\text{D1}) \rightarrow \Lambda\Lambda (\text{D2})$) auch für $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ beobachtet oder das Gleichgewicht zwischen $\Delta\Delta$ - und $\Lambda\Lambda$ -Helicaten verschoben werden kann. Dies wird qualitativ mithilfe von zeitaufgelöster CD-Spektroskopie des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in MeCN, CHCl_3 und Aceton untersucht.

In den Lösungsmitteln CHCl_3 , MeCN, Aceton und THF (siehe Kapitel 4.2) wird keine Stereoinversion des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ beobachtet. Die CD-Spektren in CHCl_3 sind zu Beginn ($t = 0$) und nach 27 h identisch. Dies lässt darauf schließen, dass keine wesentliche Änderung des Gleichgewichts zwischen $\Delta\Delta$ - und $\Lambda\Lambda$ -Helicaten auftritt. In MeCN und Aceton wird eine Verschiebung des Gleichgewichts zu einem höheren Anteil der $\Lambda\Lambda$ -Helicate beobachtet. In Aceton ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt.



Schema 34: Beeinflussung des Gleichgewichts zwischen $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_3(\mathbf{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ durch verschiedene Lösungsmittel.

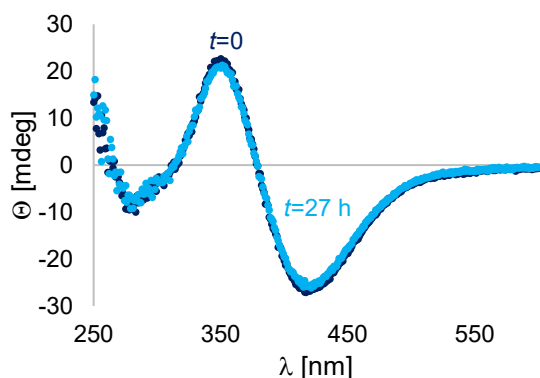


Abbildung 44: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in CHCl_3 ($c = 2\text{mM}$) zum Zeitpunkt $t = 0$ und im Gleichgewicht.

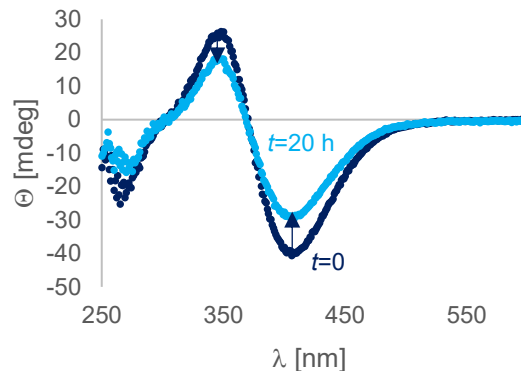


Abbildung 45: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in MeCN ($c = 2\text{mM}$) zum Zeitpunkt $t = 0$ und im Gleichgewicht ($t = 20\text{ h}$).

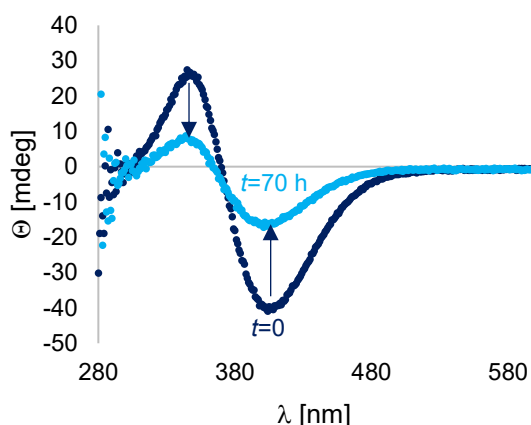
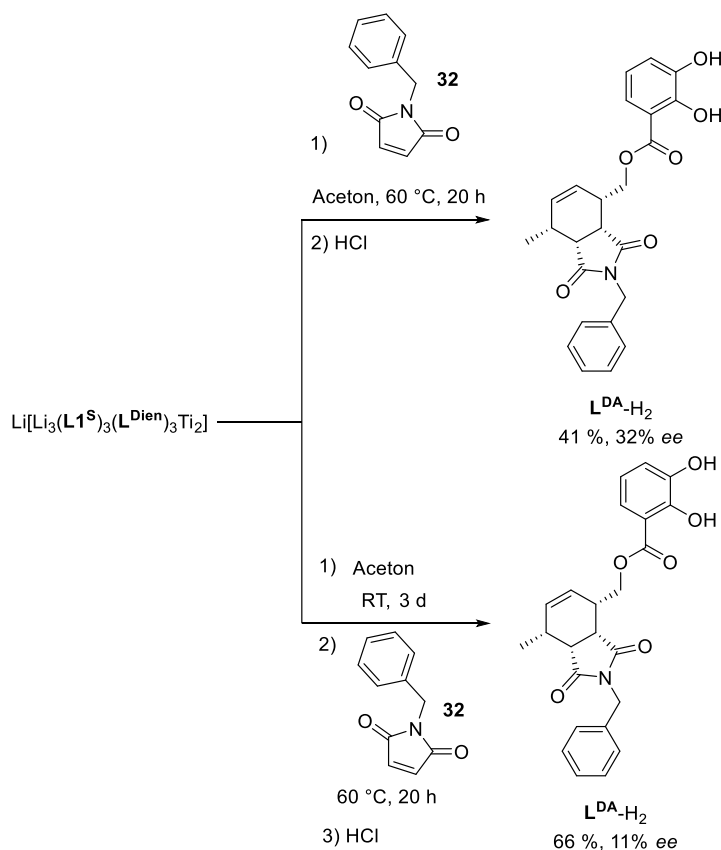


Abbildung 46: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in Aceton ($c = 2\text{mM}$) zum Zeitpunkt $t = 0$ und im Gleichgewicht ($t = 70\text{ h}$).

Obwohl in keinem der Lösungsmittel eine Stereoinversion beobachtet wird, kann anhand von Diels-Alder-Reaktionen an $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in Aceton der Einfluss des Lösungsmittels auf die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion untersucht werden. Es werden zwei verschiedene Reaktionen durchgeführt. Einerseits wird der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in Aceton gelöst und direkt die Diels-Alder-Reaktion mit dem Dienophil **32** bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ für 20 h durchgeführt. Der post-funktionalisierte Ligand $\text{L}^{\text{DA}}\text{-H}_2$ wird nach Komplesspaltung mit HCl in einer Ausbeute von $41\text{ } \%$ und einem Enantiomerenüberschuss von $32\text{ } \%$ ee isoliert. Wird der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ zuvor für 70 h bei Raumtemperatur in Aceton gerührt, wird der post-funktionalisierte Ligand $\text{L}^{\text{DA}}\text{-H}_2$ in einer höheren Ausbeute von $66\text{ } \%$ und einem verringerten Enantiomerenüberschuss von $11\text{ } \%$ ee isoliert. Anhand dieser beiden Reaktionen wird der Einfluss des Lösungsmittels auf die Diels-Alder-Reaktion an heteroleptischen Helicaten als Reaktionsplattform verdeutlicht. Durch das vorherige Rühren des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in Aceton für 70 h wird der Gleichgewichtszustand (zuvor bestimmt

mittels CD-Spektroskopie) erreicht, wodurch der erhöhte Anteil der $\Delta\Delta$ -Helicate einen negativen Effekt auf die Stereoselektivität der Reaktion hat. Da die Reaktionszeit auch bei direkter Umsetzung des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ 20 h beträgt, muss davon ausgegangen werden, dass während der Reaktion der Anteil der $\Delta\Delta$ -Helicate steigt und die Stereoselektivität bereits negativ beeinflusst.



Schema 35: Diels-Alder-Reaktionen in Aceton am hierarchischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$.

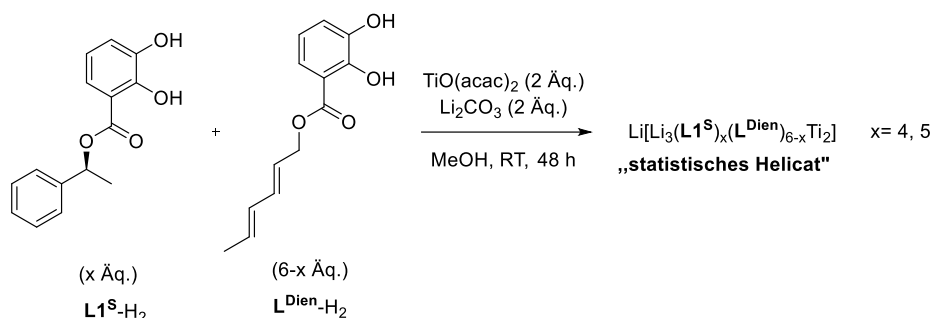
Der hier beobachtete Effekt des Lösungsmittels auf die Diels-Alder-Reaktion am heteroleptischen Helicat zeigt, wie wichtig die Betrachtung von Lösungsmittelleffekten auf die Stereochemie an Helicaten ist, wenn diese als Reaktionsplattform für stereoselektive Reaktionen verwendet werden.

4.4 Weitere Einflussfaktoren

Im Folgenden werden weitere Faktoren diskutiert, welche die Stereochemie am heteroleptischen Helicat und somit die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion beeinflussen können. Zunächst wird untersucht, wie ein erhöhter Anteil des chiralen Co-Liganden L^{S} im heteroleptischen Helicat die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion beeinflusst. Ausgehend von den Liganden $\text{L}^{\text{S-H}_2}$ und $\text{L}^{\text{Dien-H}_2}$ werden die heteroleptischen Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_4(\text{L}^{\text{Dien}})_2\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ analog zu $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ dargestellt (Schema 36). Die Komplexe werden anschließend mittels

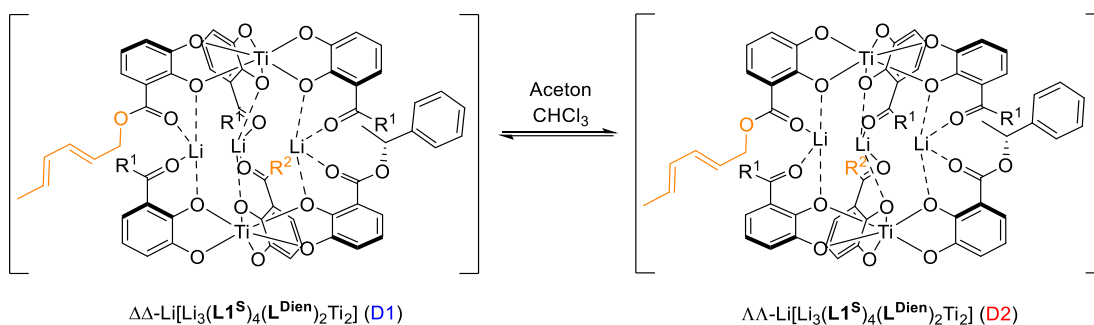
Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion

zeitaufgelöster CD-Spektroskopie in Aceton und CHCl_3 untersucht, um den Einfluss dieser Lösungsmittel auf das Gleichgewicht zwischen $\Delta\Delta$ - und $\Lambda\Lambda$ -Helicaten zu untersuchen.



Schema 36: Synthese der heteroleptischen Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_4(\text{L}^{\text{Dien}})_2\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$.

Die Stereochemie des heteroleptischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_4(\text{L}^{\text{Dien}})_2\text{Ti}_2]$ verhält sich sehr ähnlich zu $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3\text{Ti}_2]$ in Aceton und CHCl_3 . In CHCl_3 werden zu Beginn und nach 6 Tagen identische CD-Spektren erhalten (Abbildung 48), wodurch angenommen werden kann, dass das Gleichgewicht zwischen $\Delta\Delta$ - und $\Lambda\Lambda$ -Helicaten nicht beeinflusst wird. In Aceton wird hingegen nach 44 h eine deutliche Zunahme der $\Lambda\Lambda$ -Helicate beobachtet (Abbildung 47). Allerdings kann erneut keine Stereoinversion beobachtet werden und $\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_4(\text{L}^{\text{Dien}})_2\text{Ti}_2]$ (D1) wird als statistisches Hauptprodukt gebildet.



Schema 37: Beeinflussung des Gleichgewichts zwischen $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_4(\text{L}^{\text{Dien}})_2\text{Ti}_2]$ und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_4(\text{L}^{\text{Dien}})_2\text{Ti}_2]$ durch Aceton oder CHCl_3 .

Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion

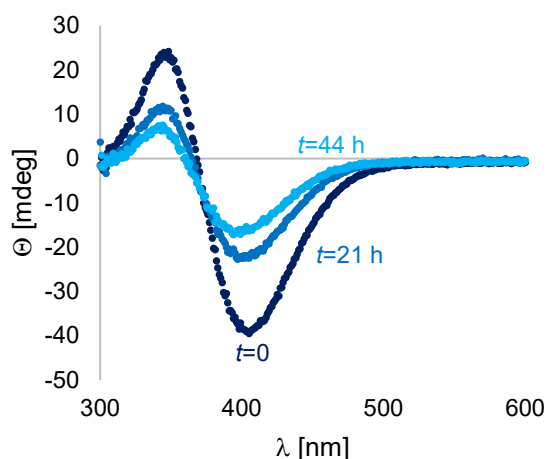


Abbildung 47: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_4(\text{L}^{\text{Dien}})_2\text{Ti}_2]$ in Aceton ($c = 2 \text{ mM}$) zum Zeitpunkt $t=0$, $t=21 \text{ h}$ und im Gleichgewicht ($t=44 \text{ h}$).

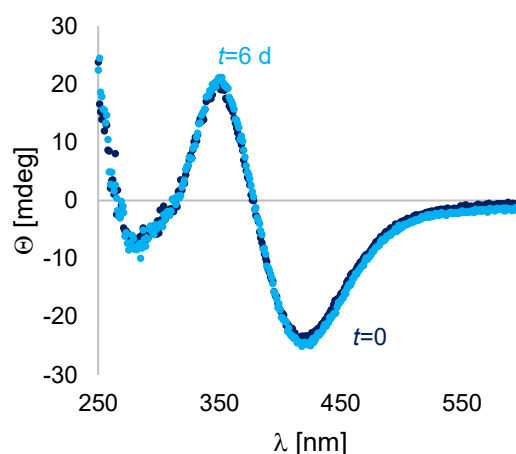
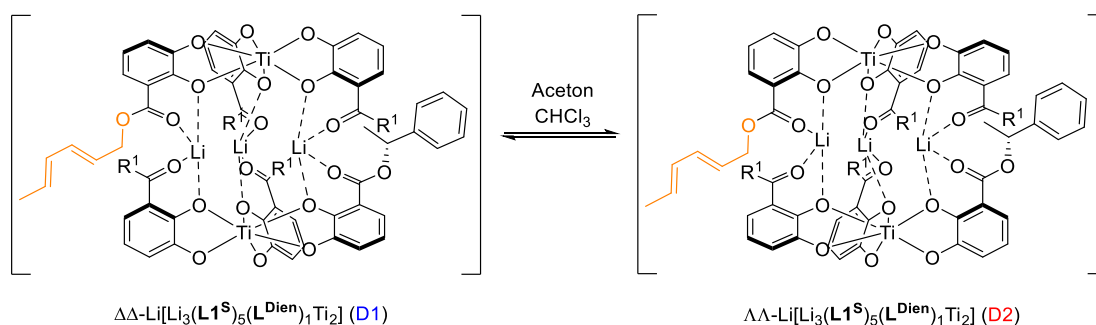


Abbildung 48: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_4(\text{L}^{\text{Dien}})_2\text{Ti}_2]$ in CHCl_3 ($c = 2 \text{ mM}$) zum Zeitpunkt $t=0$ und im Gleichgewicht ($t=6 \text{ d}$).

Durch den noch höheren Anteil des Co-Liganden in $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ kann die Stereochemie der heteroleptischen Helicate stärker durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ weist in CHCl_3 nach 6 Tagen einen leicht erhöhten Anteil der $\Delta\Delta$ -Helicate auf (Abbildung 50). In Aceton kann eine deutliche Veränderung der Stereochemie des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ beobachtet werden. Die Cotton-Signale im CD-Spektrum nach 45 h sind im Vergleich zum Ausgangsspektrum ($t = 0$) deutlich verschoben (Abbildung 49). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Spektren der $\Delta\Delta$ - und $\Delta\Delta$ -Helicate nicht exakt spiegelbildlich zueinander sind, wodurch bei Vorliegen beider Spezies eine Verschiebung des Cotton-Signals auftritt. Obwohl sich der Cotton-Effekt nach 45 h umkehrt, kann daher nicht davon ausgegangen werden, dass $\Delta\Delta$ -Helicate dominieren. Stattdessen ist davon auszugehen, dass $\Delta\Delta$ - und $\Delta\Delta$ -Helicate zu diesem Zeitpunkt als nahezu racemisches Gemisch vorliegen.



Schema 38: Beeinflussung des Gleichgewichts zwischen $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ und $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ durch Aceton oder CHCl_3 .

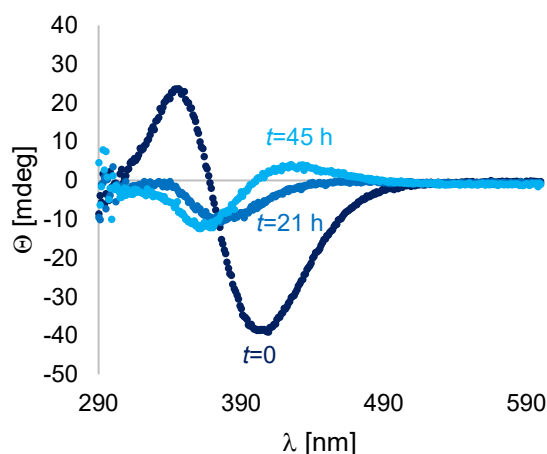


Abbildung 49: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ in Aceton ($c = 2\text{mM}$) zum Zeitpunkt $t=0$, $t=21\text{ h}$ und im Gleichgewicht ($t=45\text{ h}$).

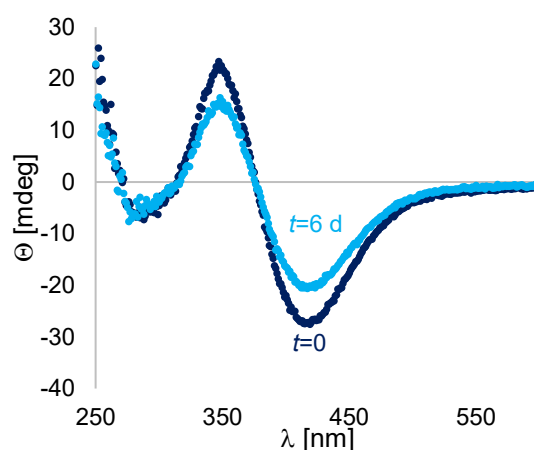
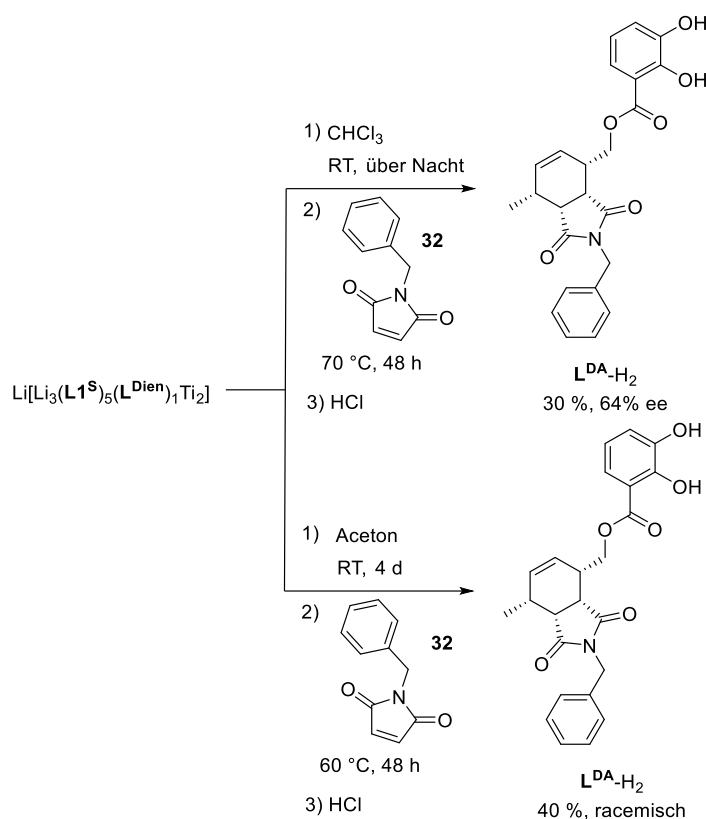


Abbildung 50: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ in CHCl_3 ($c = 2\text{mM}$) zum Zeitpunkt $t=0$ und im Gleichgewicht ($t=6\text{ d}$).

Aufgrund des starken Einflusses des Lösungsmittels auf die Stereochemie am heteroleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ werden Diels-Alder-Reaktionen an diesem System in CHCl_3 und Aceton durchgeführt. Bei Umsetzung des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ mit dem Dienophil **32** in CHCl_3 bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ wird der post-funktionalisierte Ligand $\text{L}^{\text{DA}}\text{-H}_2$ nach Spaltung des Komplexes mit HCl in einer Ausbeute von 30 % und einem Enantiomerenüberschuss von 64 % ee erhalten (Schema 39). Die Stereoselektivität dieser Reaktion übertrifft die bisher beobachteten Stereoselektivitäten bei Verwendung des Liganden L1^{S} als chiralen Co-Liganden in hierarchisch gebildeten Helicaten als Reaktionsplattform. Allerdings wird durch den erhöhten Anteil des Co-Liganden die Ausbeute negativ beeinflusst. Es wird eine weitere Diels-Alder-Reaktion durchgeführt, bei welcher der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ zunächst für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt wird, sodass der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Anschließend wird das Dienophil **32** zugegeben und die Reaktion bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ für 48 h durchgeführt. Der post-funktionalisierte Ligand $\text{L}^{\text{DA}}\text{-H}_2$ wird in einer geringen Ausbeute von 40 % als racemisches Produkt isoliert (Schema 39). Die Stereoselektivität lässt sich mit der Stereochemie des heteroleptischen Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$ in Aceton erklären, da im Gleichgewicht in Aceton ein nahezu racemisches Gemisch der $\Delta\Delta$ - und $\Lambda\Lambda$ -Helicate vorliegt.

Ferngesteuerte Diels-Alder Reaktion

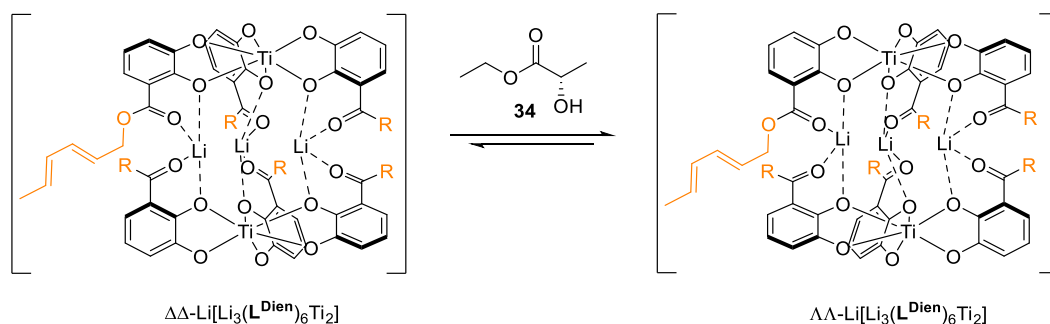


Schema 39: Diels-Alder-Reaktionen in CHCl_3 und Aceton am hierarchischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{S}})_5(\text{L}^{\text{Dien}})_1\text{Ti}_2]$.

Neben der chiralen Induktion durch chirale Co-Liganden in heteroleptischen Helicaten kann eine chirale Induktion auch an homoleptischen hierarchisch gebildeten Helicaten erfolgen. Dies wurde in vorherigen Arbeiten am Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ bereits durch die Zugabe eines chiralen Ammonium-Salzes ((*R*)-1-Phenylethylammoniumchlorid) ermöglicht, wodurch die $\Delta\Delta$ -Konfiguration bevorzugt wird. Es wurde jedoch ein racemisches Gemisch des post-funktionalisierten Liganden $\text{L}^{\text{DA}}\text{-H}_2$ erhalten, woraus geschlossen wurde, dass nicht die Drehrichtung der Helix, sondern die Chiralität eines Co-Liganden die Stereochemie des Diels-Alder-Produktes bestimmt. Mit den aktuellen Daten kann diese Interpretation nicht bestätigt werden, da die Drehrichtung der Helix einen entscheidenden Einfluss auf die Stereochemie des Diels-Alder-Produktes hat. Es ist wahrscheinlicher, dass die chirale Induktion an $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ durch ((*R*)-1-Phenylethylammoniumchlorid) zu schwach ist, wodurch keine signifikante Stereoselektivität in der Diels-Alder-Reaktion induziert wird. Der Ansatz der chiralen Induktion am homoleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ durch Additive sollte daher weiter untersucht werden. Es wird im Folgenden die chirale Induktion an $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ durch ein chirales Lösungsmittel untersucht.

Als chirales Lösungsmittel wird (*S*)-Ethyllactat verwendet, da es in den letzten Jahren vermehrt als nachhaltiges und nicht toxisches Lösungsmittel in asymmetrischen

Reaktionen eingesetzt wurde. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ wird in (S)-Ethyllactat gelöst und es wird nach 4 Wochen ein CD-Spektrum aufgenommen. Die Konzentration der Lösung liegt bei $c = 1 \text{ mM}$, da die üblicherweise gewählte Konzentration ($c = 2 \text{ mM}$) die Löslichkeit des Komplexes in diesem Lösungsmittel übersteigt. Aus dem CD-Spektrum in (S)-Ethyllactat (**34**) kann entnommen werden, dass der Komplex $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ bevorzugt gebildet wird. Allerdings ist der Cotton-Effekt im Vergleich zu den heteroleptischen Komplexen mit chiralen Co-Liganden nur schwach ausgeprägt. Dies ist auf eine geringe chirale Induktion an den Komplexeinheiten zurückzuführen. Aus zeitlichen Gründen und aufgrund der schwachen Induktion wird unter diesen Bedingungen zunächst keine Diels-Alder-Reaktion durchgeführt. In zukünftigen Arbeiten könnten jedoch weitere chirale Lösungsmittel und auch deren Einfluss auf die heteroleptischen Komplexe untersucht werden.



Schema 40: Beeinflussung des Gleichgewichts zwischen $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ durch Lösen in (S)-Ethyllactat.

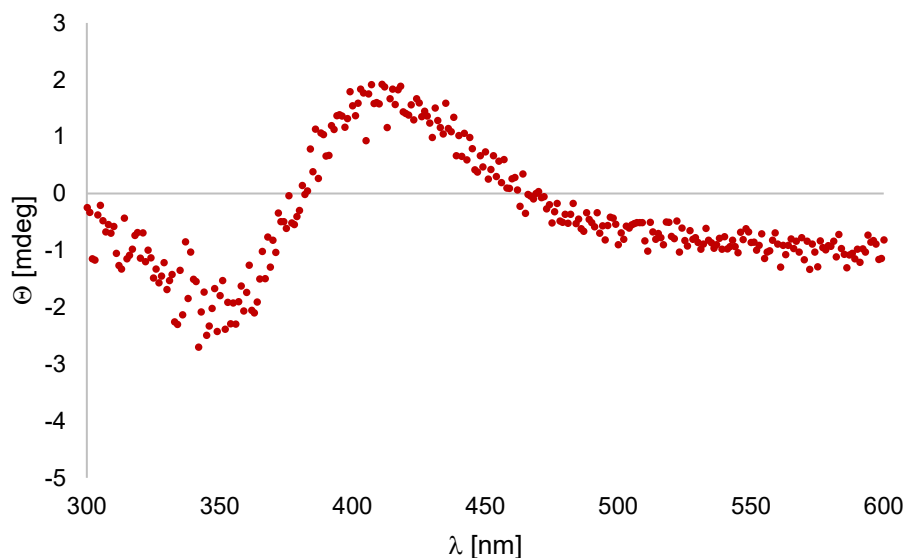
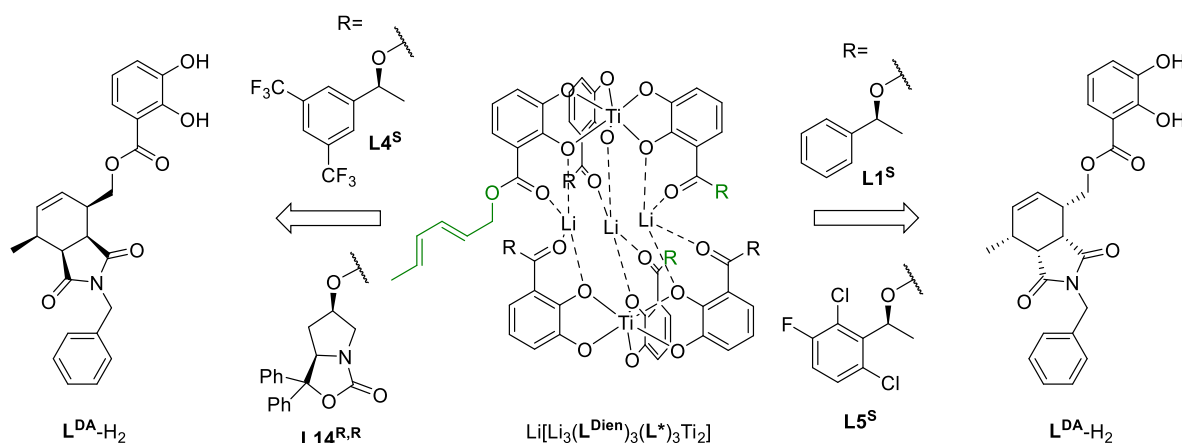


Abbildung 51: CD-Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$ in (S)-Ethyllactat ($c = 1 \text{ mM}$) nach 2 Wochen.

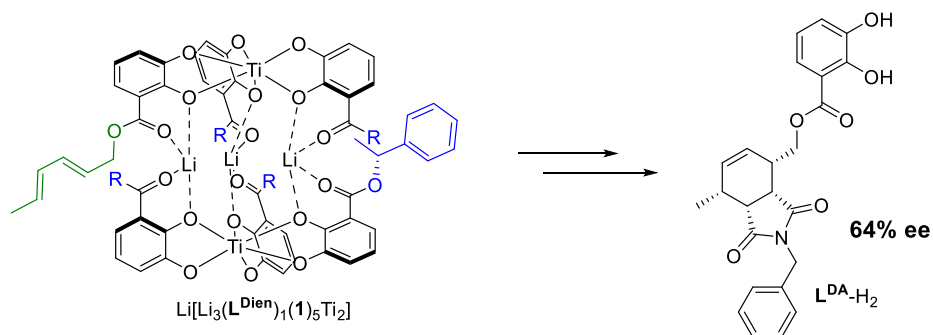
4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Projekt wurden neue chirale Catecholesterliganden als Co-Liganden in Diels-Alder-Reaktionen an hierarchisch gebildeten Helicaten eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass durch minimale Veränderung des Substitutionsmusters an der Seitenkette die Drehrichtung des Helicats verändert wird. Dies wirkt sich direkt auf das bei der Diels-Alder-Reaktion bevorzugt gebildete Stereoisomer aus.



Schema 41: Einfluss des Co-Liganden auf das bevorzugt gebildete Stereoisomer bei der Diels-Alder-Reaktion am heteroleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3(\text{L}^*)_3\text{Ti}_2]$.

Darüber hinaus wurde für das bereits bekannte System $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3(\text{L}^1\text{S})_3\text{Ti}_2]$ ein Zusammenhang zwischen der Stereochemie des hierarchisch gebildeten Helicats in verschiedenen Lösungsmitteln und der Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion nachgewiesen. Durch eine Erhöhung des Anteils des chiralen Co-Liganden wurde mit dem heteroleptischen Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_1(\text{L}^1\text{S})_5\text{Ti}_2]$ die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion verbessert. Für eine weitere Optimierung der Stereoselektivität müssten gezielt Liganden verwendet werden, welche auch im heteroleptischen Helicat die stereospezifische Bildung des Helicats ermöglichen, da die Stereochemie an den Komplexeinheiten hierbei entscheidend ist.

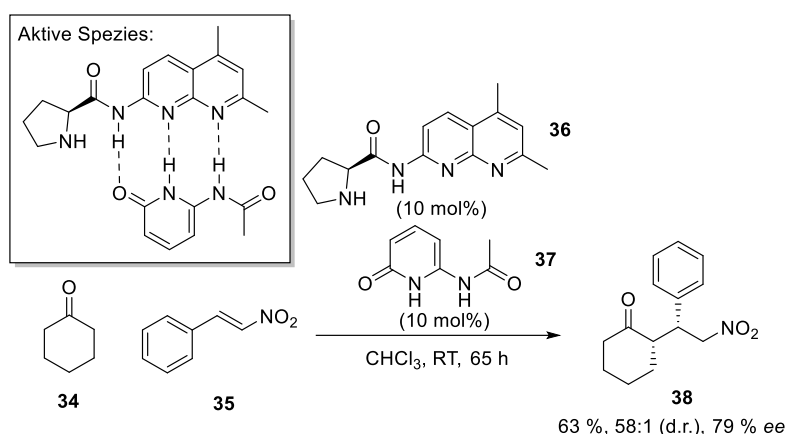


Schema 42: Optimierung der Stereoselektivität durch Verwendung des heteroleptischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_1(\text{L}^1\text{S})_5\text{Ti}_2]$.

5 Hierarchisch gebildete Helicate in der Organokatalyse

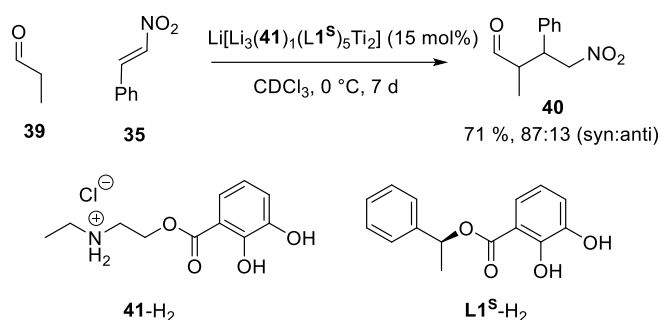
Im Jahr 2021 wurde David W. C. MacMillan^[56] und Benjamin List^[57] der Nobelpreis in Chemie für die Entwicklung der asymmetrischen Organokatalyse verliehen.^[58] Durch die Verwendung kleiner organischer Moleküle als Katalysatoren, kann auf oft giftige und teure Metallkatalysatoren verzichtet werden. Die asymmetrische Organokatalyse bringt daher besonders unter den Aspekten der Nachhaltigkeit und Umweltfreundlichkeit, deutliche Vorteile mit sich.

In der asymmetrischen Organokatalyse können supramolekulare Effekte genutzt werden, um die katalytische Aktivität und Selektivität eines Katalysators zu verbessern.^[59] Beispielsweise können durch die Interaktion des Katalysators **36** mit **37** über Wasserstoffbrückenbindungen die katalytischen Eigenschaften verbessert werden. In diesem Fall wird bei einer Nitro-Michael-Addition das Reaktionsprodukt **38** mit hoher Diastereoselektivität und einem Enantiomerenüberschuss von 79 % ee isoliert (Schema 36).^[60]



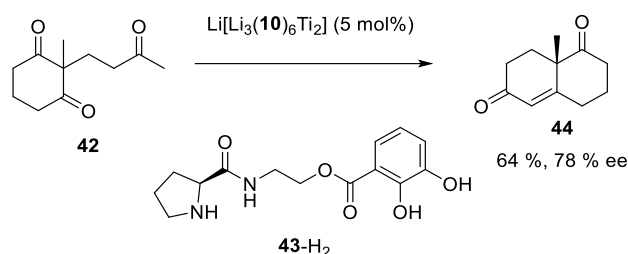
Schema 43: Nitro-Michael-Addition katalysiert durch den in-situ gebildeten Organokatalysator aus **36** und **37** durch Wasserstoffbrückenbindungen. ^[60]

Die Anwendung von supramolekularen Effekten auf die asymmetrische Organokatalyse ist ein vielversprechender Ansatz, da durch die Zusammenlagerung von kleinen Molekülen Übermoleküle mit verbesserten katalytischen Eigenschaften erhalten werden können. Im Arbeitskreis Albrecht wurden bereits heteroleptische Helicate aus achiralen Catecholliganden mit sekundären Aminen in der Seitenkette und chiralen Catecholesterliganden untersucht.^[55] Hintergrund war durch die Übertragung der chiralen Information des Co-Liganden auf den katalytisch aktiven Liganden eine asymmetrische Nitro-Michael-Addition zu katalysieren. Durch das heteroleptische Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3(\mathbf{L1}^S)_3\text{Ti}_2]$ konnte jedoch lediglich eine Diastereoselektivität und keine Enantioselektivität induziert werden (Schema 37).



Schema 44: Nitro-Michael-Addition mit $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{41})_3(\mathbf{L1S})_3\text{Ti}_2]$ als Katalysator ^[55]

Durch die Verwendung des Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{43})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator in einer Hajos-Parish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion (HPESW-Reaktion) konnte gezeigt werden, dass die katalytischen Eigenschaften des Liganden $\mathbf{43}\text{-H}_2$ durch die Bildung des hierarchischen Helicats verbessert werden. Das Produkt $\mathbf{44}$ wurde hierbei mit einem Enantiomerenüberschuss von 78 % isoliert.

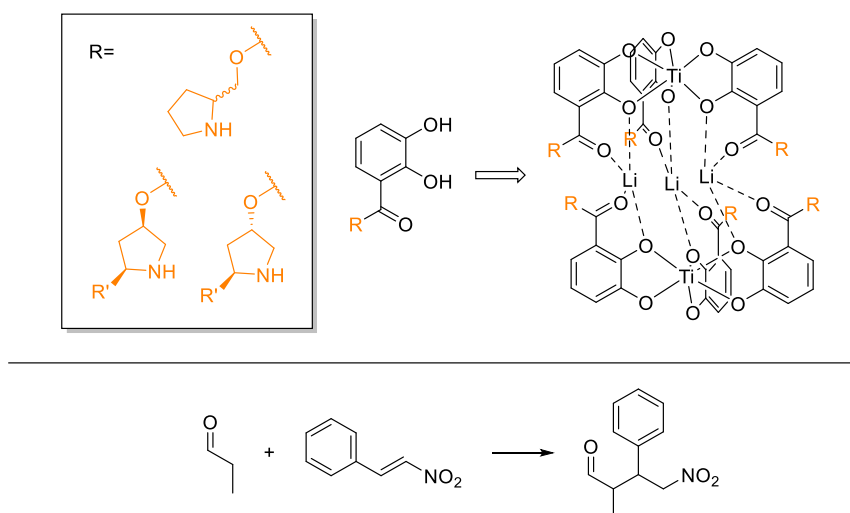


Schema 45: Organokatalysierte HPESW-Reaktion mit einem homoleptischen hierarchisch gebildeten Helicat als Katalysator.^[61]

Aufbauend auf diesen Arbeiten werden hierarchisch gebildete Helicate weiter hinsichtlich der supramolekularen Effekte auf die asymmetrische Organokatalyse untersucht.

5.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Projekts besteht darin, zunächst verschiedene Catecholesterliganden mit sekundären Aminen in der Seitenkette zu synthetisieren, welche als Organokatalysatoren eingesetzt werden können. Diese Liganden sollen weiterhin zu hierarchisch gebildeten Helicaten umgesetzt werden, welche hinsichtlich ihrer Dimerisierungseigenschaften und Stereochemie charakterisiert werden. Neben homoleptischen Helicaten sollen auch heteroleptische Helicate mit zuvor beschriebenen chiralen Co-Liganden synthetisiert werden. Die neuen Liganden und die daraus synthetisierten Helicate sollen, aufbauend auf den Arbeiten von *van Craen*^[62,54,55], auf ihre katalytische Aktivität und Stereoselektivität in einer Nitro-Michael-Addition untersucht werden. Entscheidend hierbei ist der Vergleich zwischen den Eigenschaften der Liganden und den daraus erhaltenen Helicaten.

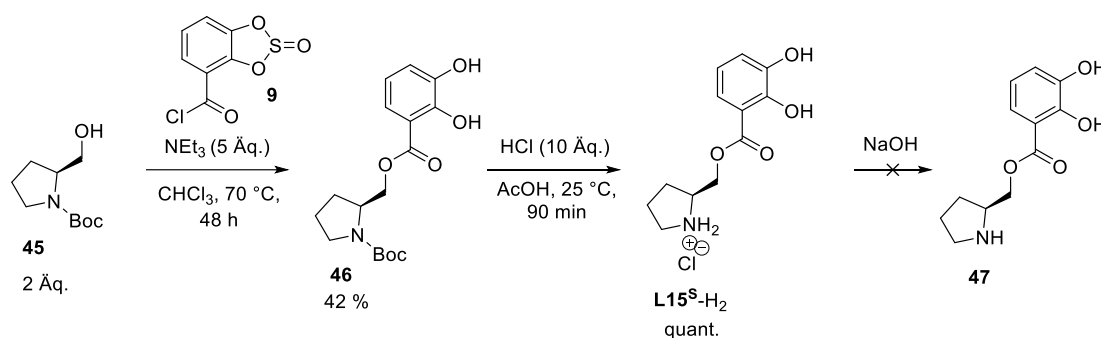


Schema 46: Oben: Die geplanten chiralen Catecholesterliganden mit sekundären Aminen in der Seitenkette, welche zur Darstellung hierarchischer Helicate verwendet werden sollen. Unten: Nitro-Michael-Addition zwischen Propionaldehyd und Nitrostyrol, welche als Referenzreaktion zur Evaluierung der Katalysatoren genutzt werden soll.

Ein weiteres Ziel ist die Erweiterung der möglichen Edukte in der Nitro-Michael-Addition und die Untersuchung der katalytischen Aktivität in weiteren organokatalysierten Reaktionen.

5.2 Katalysatorsynthesen und Charakterisierung

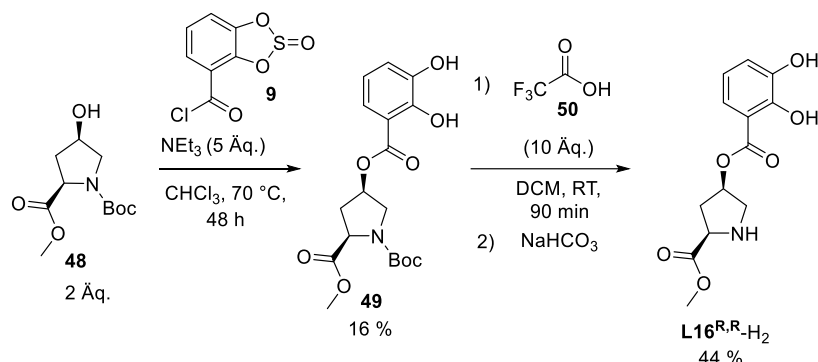
Der Ligand **L15^S-H₂** wird ausgehend von Boc-geschütztem (*L*)-Prolinol (**45**) über die zuvor beschriebene Einhorn-Acylierung und anschließender Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mit HCl in Essigsäure dargestellt. Der Ligand **L15^S-H₂** wird als Hydrochloridsalz in einer Gesamtausbeute von 42 % isoliert. Eine Neutralisation zur freien Base **47** ist nicht möglich, da dies zur Zersetzung des Liganden führt.



Schema 47: Synthese des Liganden **L15^S-H₂** mittels Einhorn-Acylierung und anschließender Abspaltung der Boc-Schutzgruppe.

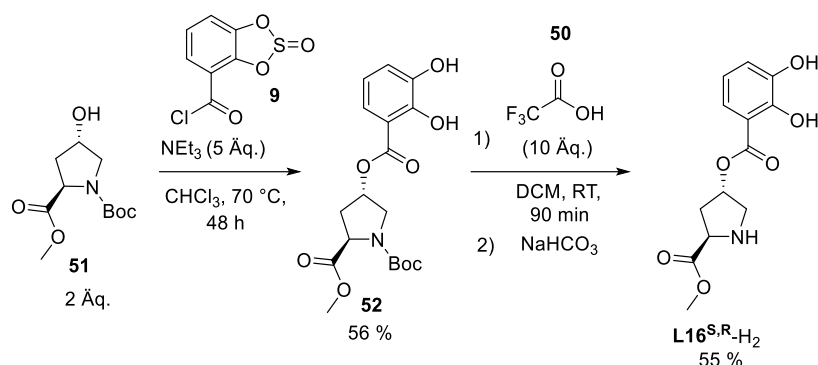
Die Synthese des Liganden **L16^{R,R}-H₂** erfolgt ebenfalls über eine Einhorn-Acylierung, wobei der Boc-geschützte Ligand **49** in einer geringen Ausbeute von 16 % isoliert wird.

Durch anschließende Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mittels Trifluoressigsäure (**50**) wird der Ligand **L16^{R,R}-H₂** als freie Base in einer Ausbeute von 44 % erhalten.



Schema 48: Synthese des Liganden **L16^{R,R}-H₂** mittels Einhorn-Acylierung und anschließender Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mit TFA.

Die Synthese des Liganden **L16^{S,R}-H₂** erfolgt analog zum diastereomeren Liganden **L16^{R,R}-H₂**. Nach Veresterung des Alkohols **51** wird der Boc-geschützte Ligand **52** in einer deutlich höheren Ausbeute von 56 % erhalten. Der Ligand **L16^{S,R}-H₂** wird nach Abspaltung der Boc-Schutzgruppe als freie Base in einer Ausbeute von 55 % isoliert.

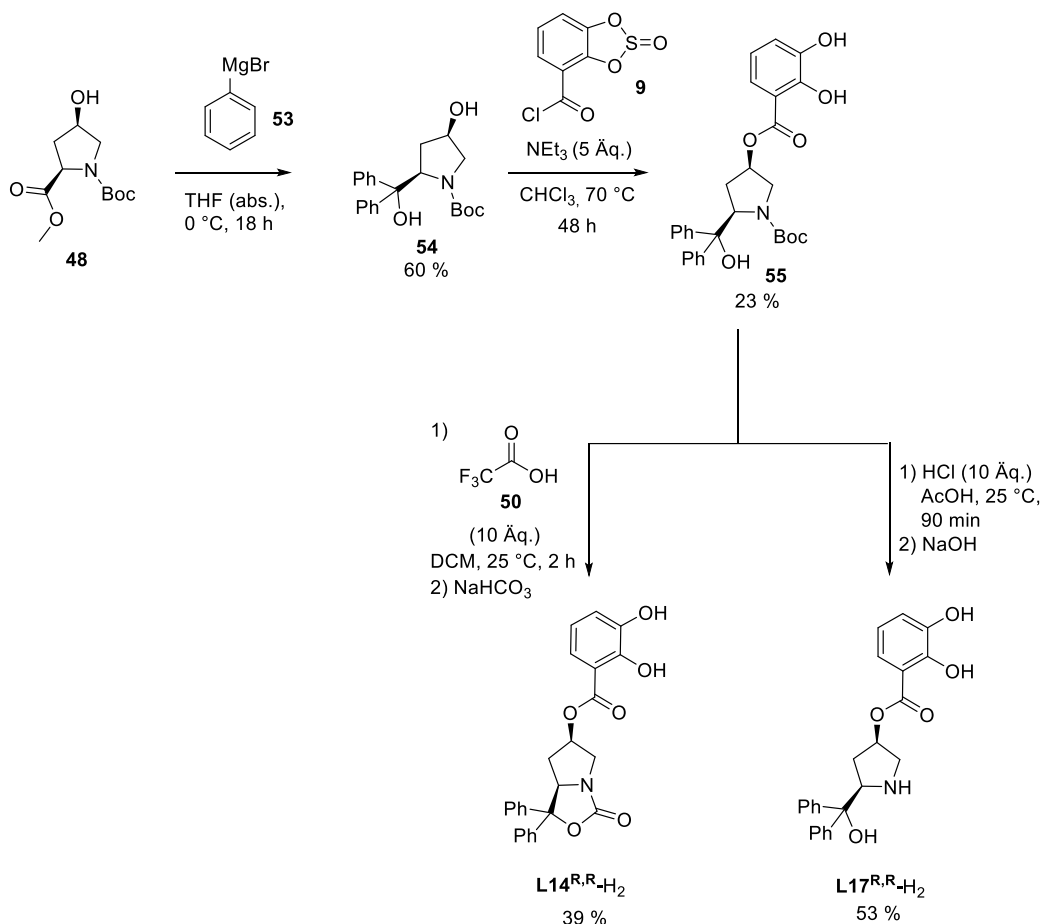


Schema 49: Synthese des Liganden **L16^{S,R}-H₂** mittels Einhorn-Acylierung und anschließender Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mit TFA.

Der Boc-geschützte Ligand **55** wird mittels Grignard-Reaktion und anschließender Einhorn-Acylierung dargestellt. Zunächst wird der Methylester **48** mit Phenylmagnesiumbromid (**53**) in THF umgesetzt, wodurch der Alkohol **54** in einer Ausbeute von 60 % erhalten wird. Die anschließende Einhorn-Acylierung des Alkohols **54** führt zur Bildung des Boc-geschützten Liganden **55** in einer Ausbeute von 23 %. Die Veresterung des sekundären Alkohols wird aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs gegenüber der Veresterung des tertiären Alkohols in **54** bevorzugt.

Die anschließende Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mittels Trifluoressigsäure (**50**) führt zu der unerwarteten Bildung eines cyclischen Carbamats. Der Ligand **L14^{R,R}-H₂**, welcher in Kapitel 3 verwendet wird, wird in einer Ausbeute von 39 % isoliert. Die Abspaltung der

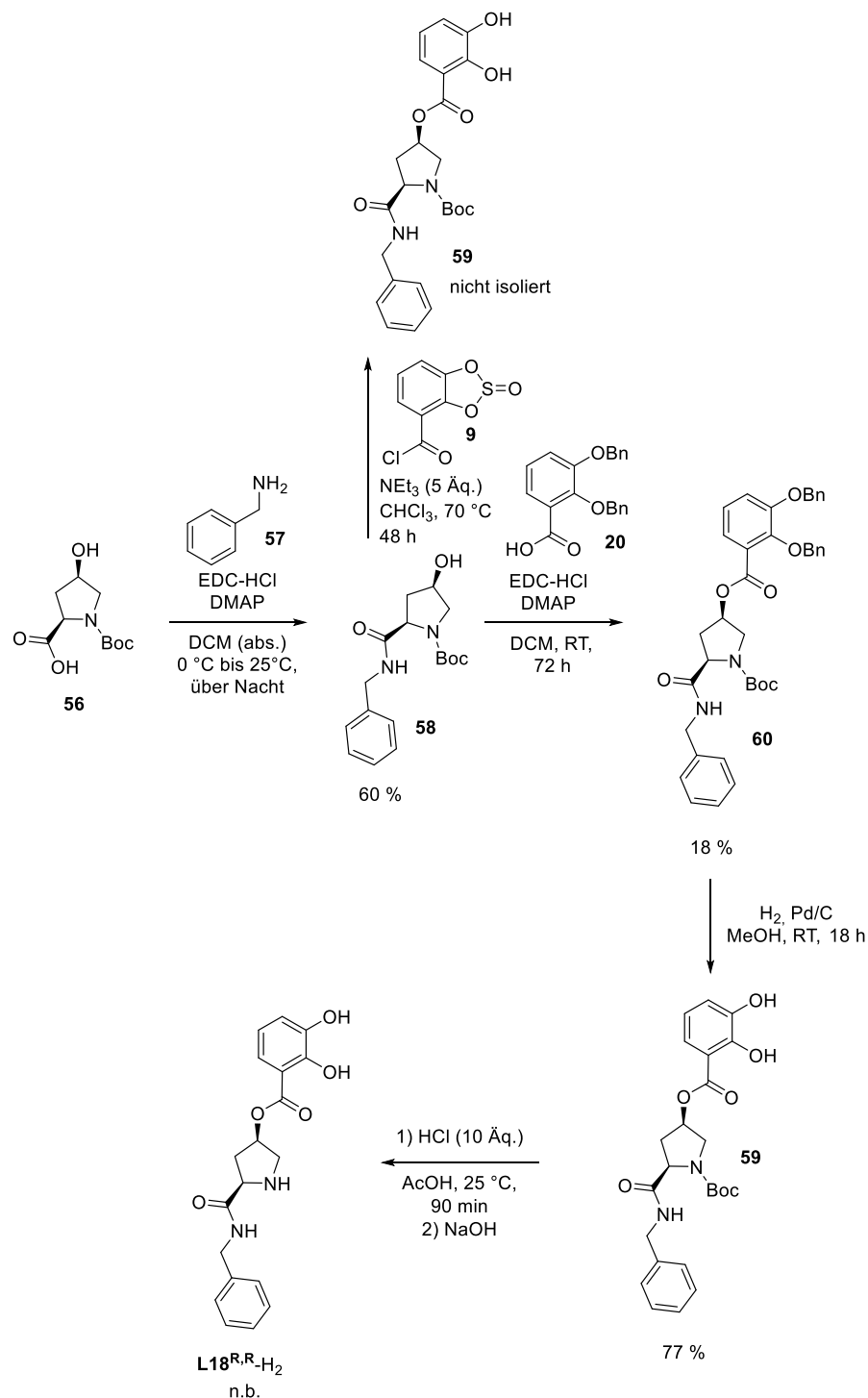
Boc-Schutzgruppe mit HCl in Essigsäure führt nach Neutralisation mit NaOH zur Bildung des Liganden **L17^{R,R}-H₂**, welcher in einer Ausbeute von 53 % als freie Base erhalten wird.



Schema 50: Synthese der Liganden **L14^{R,R}-H₂** und **L17^{R,R}-H₂** ausgehend von einer Grignard-Reaktion mit anschließender Veresterung über eine Einhorn-Acylierung. Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mit HCl oder TFA führt zur Bildung von unterschiedlichen Produkten.

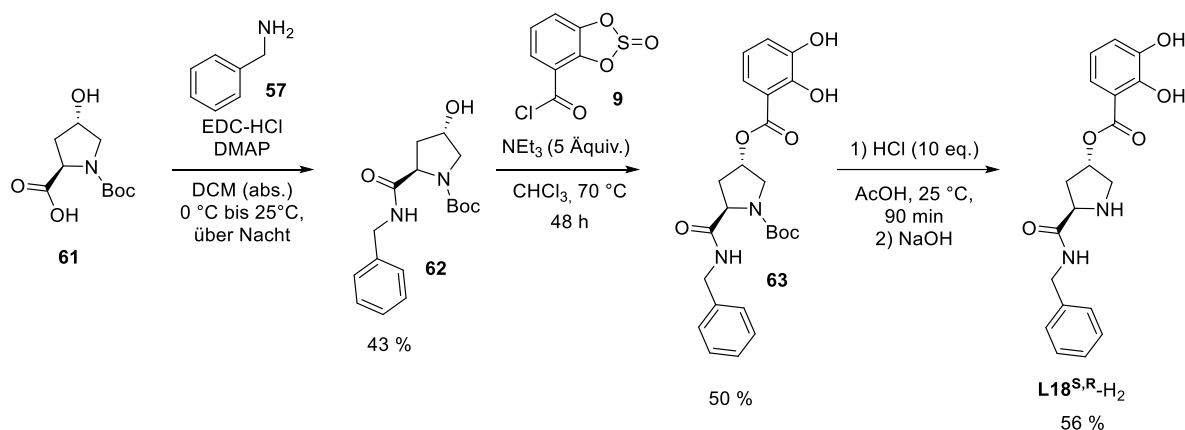
Für die Darstellung des Liganden **L18^{R,R}-H₂** werden zunächst die Carbonsäure **56** und Benzylamin (**57**) mit EDC-HCl und DMAP umgesetzt, wobei das Amid **58** in einer Ausbeute von 60 % erhalten wird. Eine anschließende Veresterung des Amids **58** mittels Einhorn-Acylierung ist möglich, jedoch kann der Boc-geschützte Ligand **59** nach dieser Reaktion nicht in reiner Form isoliert werden. Daher wird eine Steglich-Veresterung mit 2,3-Dibenzoyloxybenzoesäure (**20**) durchgeführt, wodurch der geschützte Ligand **60** in einer geringen Ausbeute von 18 % erhalten wird. Anschließend werden die Benzyl-Schutzgruppen mittels katalytischer Hydrierung unter Wasserstoffatmosphäre in DCM mit Pd/C als Katalysator abgespalten. Der Boc-geschützte Ligand **59** wird so in einer Ausbeute von 77 % synthetisiert. Der Ligand **L18^{R,R}-H₂** wird nach Abspaltung der Boc-Schutzgruppe mit HCl in Essigsäure und anschließender Neutralisation mit NaOH als freie Base, jedoch nicht in reiner Form erhalten (Schema 51). Ein großer Nachteil dieser Syntheseroute ist die Orthogonalität der eingeführten Schutzgruppen, da hierdurch zwei

separate Entschützungen notwendig sind. Die Synthese könnte durch die Einführung einer Benzyl-Schutzgruppe am Stickstoff des Pyrrolidingerüsts oder eine säurelabile Schutzgruppen am Catechol vereinfacht werden, da hierdurch alle Schutzgruppen in einem Schritt entfernt werden könnten.



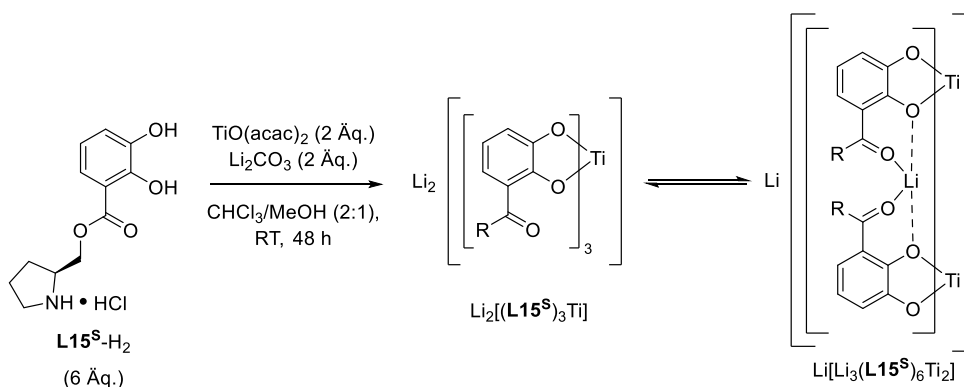
Schema 51: Synthese des Liganden **L18^{R,R}-H₂** mittels Amidierung, Steglich-Veresterung und anschließender Abspaltung der Bn- und Boc-Schutzgruppen.

In der Synthese des Liganden **L18^{S,R}-H₂** wird zunächst analog zur Synthese von **L18^{R,R}-H₂** die Carbonsäure **61** mit Benzylamin (**57**), EDC-HCl und DMAP zum Amid **62** in einer Ausbeute von 43 % umgesetzt. Der Boc-geschützte Ligand **63** wird nach Veresterung mittels Einhorn-Acylierung in einer Ausbeute von 50 % erhalten. Nach Abspaltung der Boc-Schutzgruppe und anschließender Neutralisation wird der Ligand **L18^{S,R}-H₂** als freie Base in einer Ausbeute von 56 % isoliert.



Schema 52: Synthese des Liganden **L18^{S,R}-H₂** mittels Amidierung, Schotten-Baumann-Reaktion und anschließender Abspaltung der Boc-Schutzgruppe.

Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ wurde bereits in früheren Arbeiten beschrieben^[63]. Die Synthese erfolgt analog zu den zuvor beschriebenen Ti(IV)-Helicaten (Schema 11). Dieser ist von besonderem Interesse, da der Ligand selbst nur eine geringe sterische Abschirmung bietet und somit als Katalysator in der Nitro-Michael-Addition zu eher geringen Stereoselektivitäten führen sollte. Es kann daher anhand des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ der Einfluss der Komplexbildung und der Dimerisierung auf die katalytischen Eigenschaften beurteilt werden. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus CHCl₃ und MeOH (2:1) verwendet, um eine optimale Löslichkeit des Komplexes zu gewährleisten. Der Komplex wird anschließend mittels Größenausschlusschromatographie aufgereinigt und mit quantitativer Ausbeute isoliert.



Schema 53: Synthese des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$.

Der Komplex wird analog zu hierarchischen Helicaten mit chiralen Catecholesterliganden (siehe Kapitel 1) analysiert. Von besonderer Bedeutung ist die Charakterisierung des Komplexes in Lösungsmitteln, welche bei der organokatalysierten Nitro-Michael-Addition eingesetzt werden, um den Einfluss der Stereochemie und des Dimerisierungsverhaltens des Komplexes auf die katalytische Aktivität und Stereoselektivität der Reaktion zu evaluieren.

Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ liegt in einem Gemisch aus CDCl_3 und $\text{MeOH-}d_4$ (2:1) ausschließlich als Dimer vor (bestätigt durch ^7Li -NMR-Spektroskopie), wobei $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ bevorzugt gebildet wird (siehe CD-Spektrum in Abbildung 53). Im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{CDCl}_3/\text{MeOH-}d_4$ (2:1) wird neben der Hauptspezies ein weiterer Signalsatz beobachtet, welcher entweder auf die Anwesenheit von $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ oder auf eine Spezies mit einem abweichenden Protonierungsgrad der Seitenketten hinweist. Allgemein kann keine konkrete Aussage über den Protonierungsgrad der Seitenketten getroffen werden, da in $\text{CDCl}_3/\text{MeOH-}d_4$ (2:1) keine Signale der Amin-/Ammonium-Protonen beobachtet werden können. Dies ist auf einen schnellen Austausch dieser zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass die Seitenketten nicht vollständig protoniert vorliegen, da während der Komplexierung sowohl Li_2CO_3 und Acetylacetonat als Basen eingesetzt werden, welche nicht vollständig durch die Deprotonierung der Catecholliganden neutralisiert werden. Aus den analytischen Daten wird deutlich, dass ein Gemisch aus CHCl_3 und MeOH (2:1) ein geeignetes Lösungsmittel für die Anwendung des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator in einer Nitro-Michael-Addition ist.

In $\text{DMSO-}d_6$ zerfällt der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ vollständig in das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L15}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$. Dies wird durch die Abwesenheit von gebundenen Li^+ -Kationen im ^7Li -NMR Spektrum bestätigt. DMSO eignet sich daher als Lösungsmittel für die geplante Nitro-Michael-Addition um die katalytische Aktivität und Stereoselektivität des Monomers $\text{Li}_2[(\text{L15}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ zu untersuchen. Die ^7Li -NMR-Spektroskopie ermöglicht die Analyse des Komplexes in nicht-deuterten Lösungsmitteln. Es wird daher ein ^7Li -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in Propionaldehyd aufgenommen. Propionaldehyd wird als Edukt in der geplanten Nitro-Michael-Addition eingesetzt, welche auch ohne die Zugabe weiterer Lösungsmittel durchgeführt werden kann. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ist in Propionaldehyd nur schlecht löslich und liegt zudem bevorzugt als Monomer $\text{Li}_2[(\text{L15}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ vor, wobei nur Spuren des Dimers $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ gebildet werden. Die analytischen Daten zeigen, dass der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator in einer Nitro-Michael-Addition mit Propionaldehyd ohne weitere Lösungsmittel möglich ist. Allerdings ist aufgrund der schlechten Löslichkeit und der geringen Dimerisierungstendenz eine geringe katalytische Aktivität und Stereoselektivität zu erwarten.

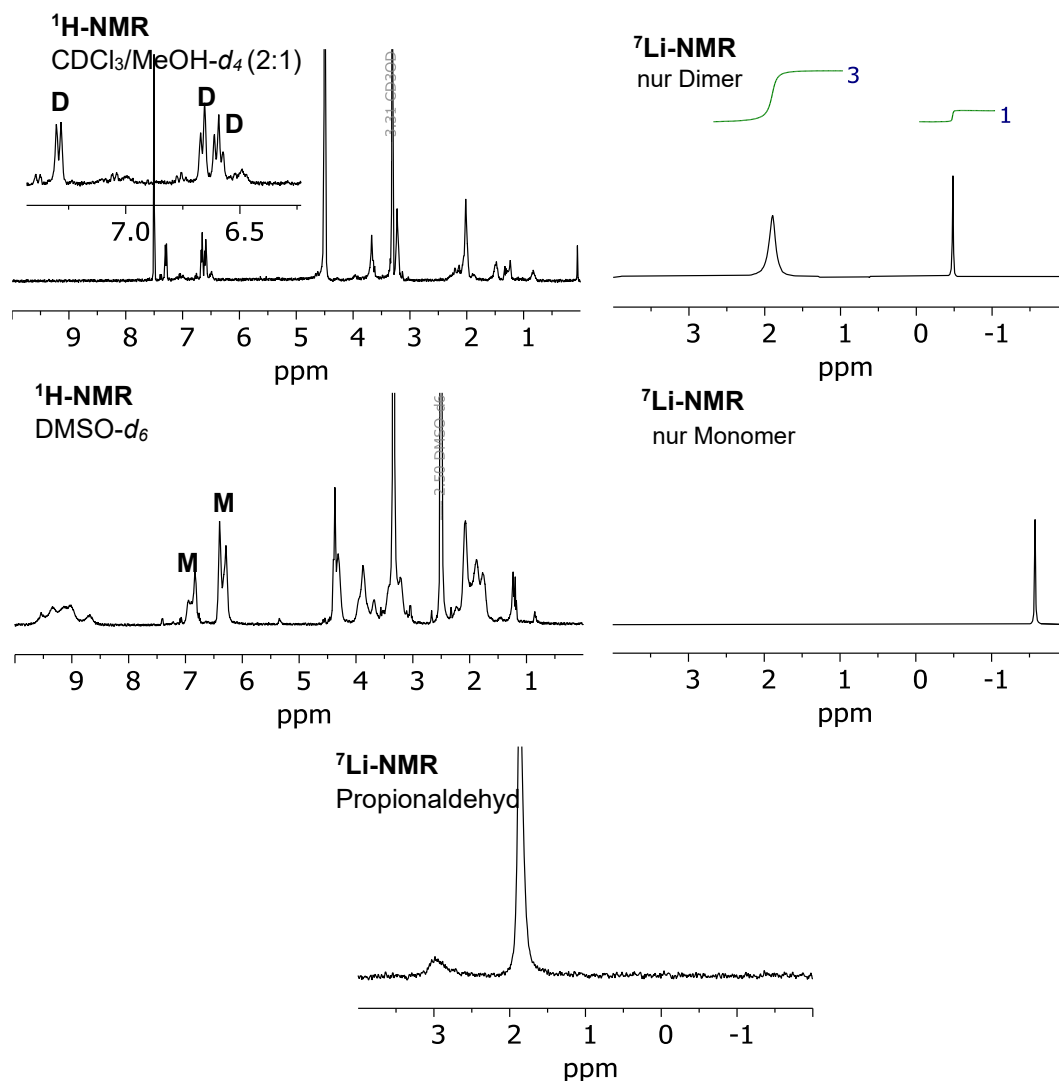


Abbildung 52: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{CDCl}_3/\text{MeOH-}d_4$, $\text{DMSO-}d_6$ und Propionaldehyd (nur ^7Li).

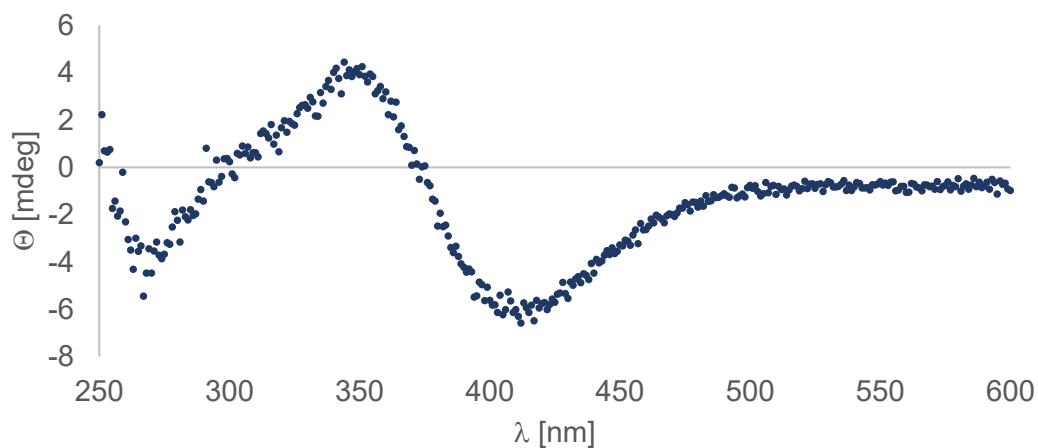


Abbildung 53: CD-Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) mit $c = 1 \text{ mM}$.

Um einen direkten Vergleich zwischen Monomer und Dimer hinsichtlich der katalytischen Aktivität und Stereoselektivität zu ermöglichen, wird das Monomer $\text{Na}_2[(\text{L15}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$

synthetisiert. Hierzu wird der Ligand **L15^S-H₂** mit TiO(acac)₂ in Gegenwart von Na₂CO₃ umgesetzt und der Komplex Na₂[(**L15^S**)₃Ti] nach Entfernung des Lösungsmittels mit quantitativer Ausbeute erhalten. Der Komplex weist lediglich in DMSO eine gute Löslichkeit auf, wobei bevorzugt Δ-Na₂[(**L15^S**)₃Ti] ausgebildet wird. Da die Stereochemie der Komplexeinheiten in Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] identisch ist, eignet sich der Komplex Na₂[(**L15^S**)₃Ti] besonders um den Einfluss der Dimerisierung (Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂]) auf die katalytischen Eigenschaften zu untersuchen.

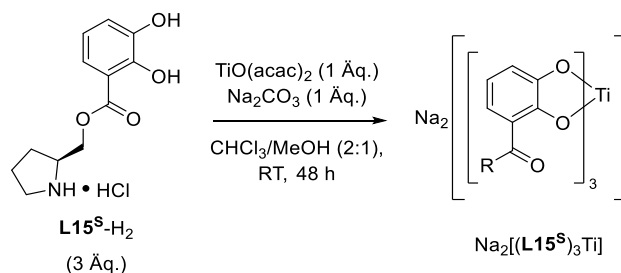


Abbildung 54: Synthese des Komplexes Na₂[(**L15^S**)₃Ti].

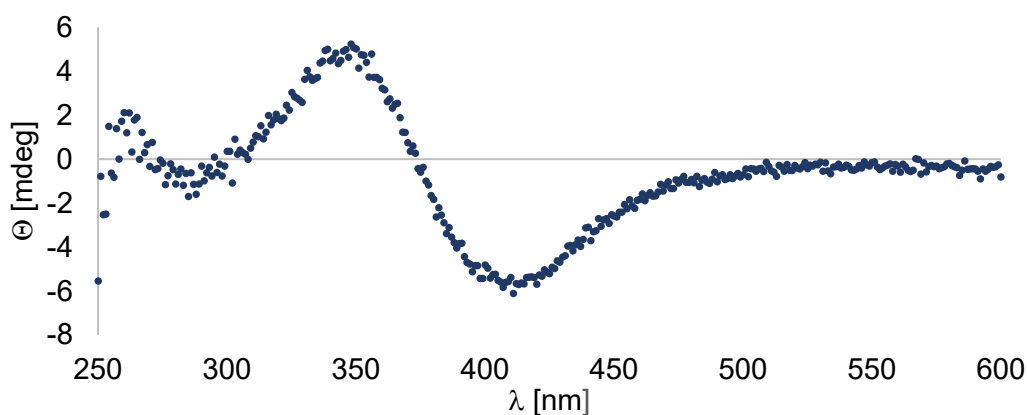
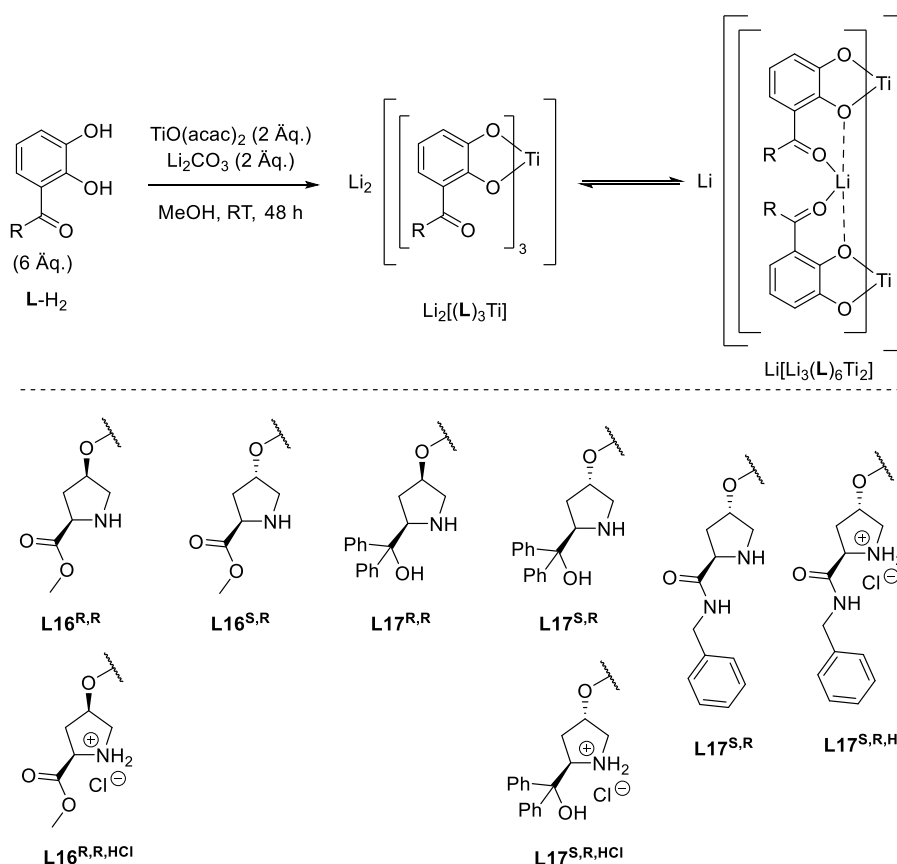


Abbildung 55: CD-Spektrum des Komplexes Na₂[(**L15^S**)₃Ti] in DMSO mit c = 1 mM.

Weiterhin werden Komplexe ausgehend von den Liganden **L16^{R,R}-H₂**, **L16^{S,R}-H₂**, **L17^{R,R}-H₂**, **L17^{S,R}-H₂**, **L18^{R,R}-H₂** und **L18^{S,R}-H₂** mit TiO(acac)₂ in Gegenwart von Li₂CO₃ in MeOH dargestellt. Einige der aufgeführten Liganden werden zudem auch als Hydrochloridsalz eingesetzt, um später den Einfluss der Protonierung der Seitenkette auf die Stabilität des Dimers und die Stereochemie des Komplexes zu untersuchen. Alle Komplexe werden nach Entfernen des Lösungsmittels in quantitativer Ausbeute erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die eingesetzten Liganden unterscheiden sich strukturell wesentlich von dem Liganden **L15^S-H₂**, da diese durch die zweifache Substitution am Pyrrolidingerüst über zwei Stereozentren verfügen. Außerdem sind diese Liganden so entworfen, dass sich die für die Stereoselektivität in der Nitro-Michael-Addition entscheidende sterisch abschirmende Gruppe in der Peripherie des Helicats befindet.



Schema 54 Synthese hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate mit verschiedenen Pyrrolidingerüsten in der Seitenkette.

Die Komplexe werden zunächst hinsichtlich ihrer Stereochemie und Dimerisierungseigenschaften in Lösungsmitteln untersucht, welche für die geplante Nitro-Michael-Addition relevant sind. Für die Komplexe ausgehend von den Liganden $\text{L16}^{\text{R,R-H}_2}$, $\text{L16}^{\text{S,R-H}_2}$, $\text{L17}^{\text{R,R-H}_2}$, $\text{L17}^{\text{S,R-H}_2}$, $\text{L18}^{\text{R,R-H}_2}$ und $\text{L18}^{\text{S,R-H}_2}$ besteht das Ziel zunächst darin, geeignete Lösungsmittel zu finden, in denen die Komplexe ausschließlich als Dimer vorliegen und möglichst stereospezifisch hinsichtlich der ausgebildeten Stereochemie an den Komplexeinheiten sind. Dies wird angestrebt, um möglichst hohe Stereoselektivitäten bei der geplanten Nitro-Michael-Addition zu erzielen.

Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ liegt sowohl in $\text{MeOH-}d_4$, als auch in $\text{CDCl}_3/\text{MeOH-}d_4$ (2:1) ausschließlich als Dimer vor. Zudem wird mittels CD-Spektroskopie $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ als bevorzugte Spezies in MeOH bestimmt. In Aceton-(d_6) hingegen liegen $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ in etwa gleichen Teilen vor, was den nur schwach ausgeprägten Cotton-Effekt im CD-Spektrum erklärt. In $\text{DMSO-}d_6$ liegt der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ mit dem Monomer $\text{Li}_2[(\text{L16}^{\text{R,R}})_3\text{Ti}]$ im Gleichgewicht vor ($K_{\text{Dim}}=379\pm15$ L/mol; bestimmt über ^7Li -NMR-Spektroskopie). Außerdem wird in $\text{DMSO-}(d_6)$ auch $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ gebildet. Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich DMSO

daher nicht als Lösungsmittel für die Nitro-Michael-Addition, wenn $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator eingesetzt wird. MeOH und $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) sind hingegen geeignete Lösungsmittel.

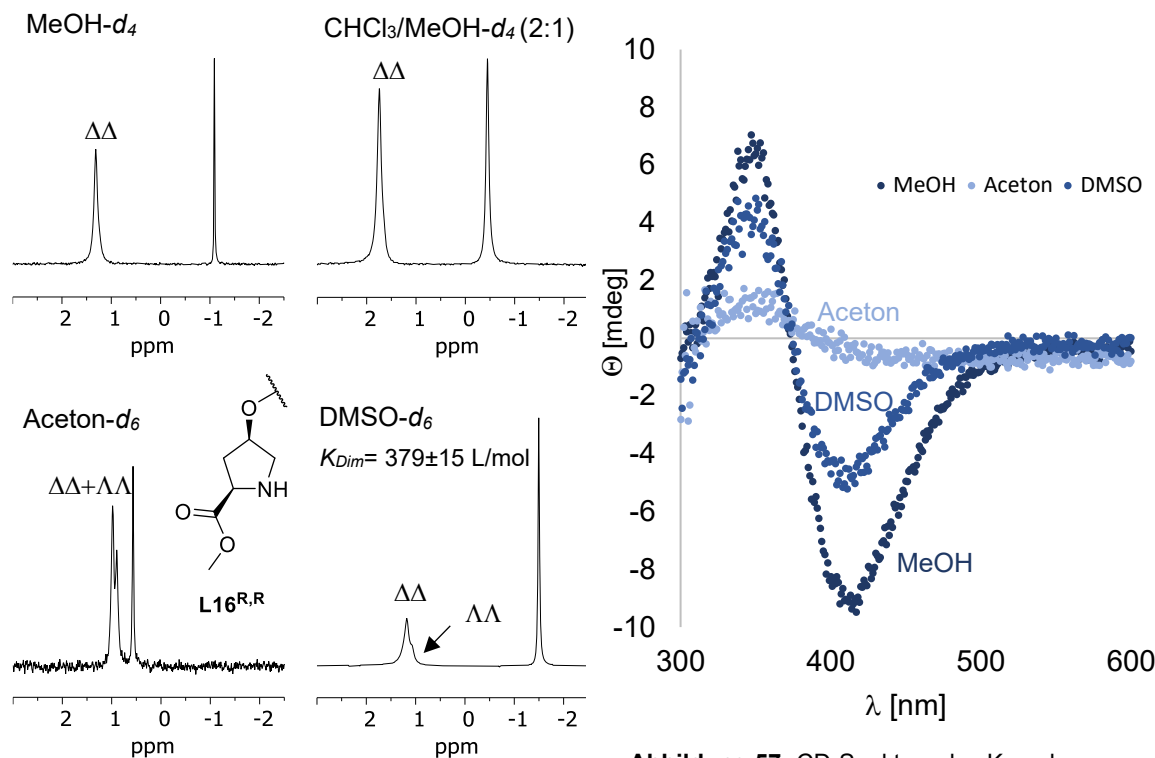


Abbildung 56: ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$, $\text{CDCl}_3/\text{MeOH-}d_4$ (2:1), $\text{Aceton-}d_6$ und $\text{DMSO-}d_6$ im Gleichgewicht.

Abbildung 57: CD-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH (c = 1 mM), Aceton (c = 2 mM), DMSO (c = 1 mM) und Propionaldehyd (c = 1 mM).

Durch die Aufnahme von ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R,HCl}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{CDCl}_3/\text{MeOH-}d_4$ (2:1) kann der Einfluss der Protonierung der sekundären Amine in der Seitenkette auf die Stabilität des Dimers untersucht werden. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R,HCl}})_6\text{Ti}_2]$ weist eine deutlich schlechtere Löslichkeit gegenüber $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ in dem gewählten Lösungsmittel auf. Die für dieses Experiment verwendete Probe von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ weist einen Überschuss an Li^+ -Kationen auf, wodurch im ^1H -NMR-Spektrum lediglich eine Spezies, bei einem von 3:1 (gebundene Li^+ -Kationen / solvatisierte Li^+ -Kationen) abweichenden Integralverhältnis im ^7Li -NMR-Spektrum, beobachtet wird. Dennoch ist qualitativ ein höherer Anteil der solvatisierten Li^+ -Kationen in der Probe von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R,HCl}})_6\text{Ti}_2]$ gegenüber $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ zu beobachten. Dies ist auf die Anwesenheit des Monomers $\text{Li}_2[(\text{L16}^{\text{R,R,HCl}})_3\text{Ti}]$ zurückzuführen. Der Zerfall des Dimers $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R,HCl}})_6\text{Ti}_2]$ in die monomeren Einheiten $\text{Li}_2[(\text{L16}^{\text{R,R,HCl}})_3\text{Ti}]$ ist im ^1H -NMR-Spektrum deutlich zu erkennen. Der Grund hierfür ist die

Verdrängung der Li^+ -Kationen durch die positiv geladenen Seitenketten, wodurch eine Dimerisierung durch Koordination der Li^+ -Kationen verhindert wird. Aufgrund dieser Eigenschaft wird ausschließlich $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator in der Nitro-Michael-Addition eingesetzt.

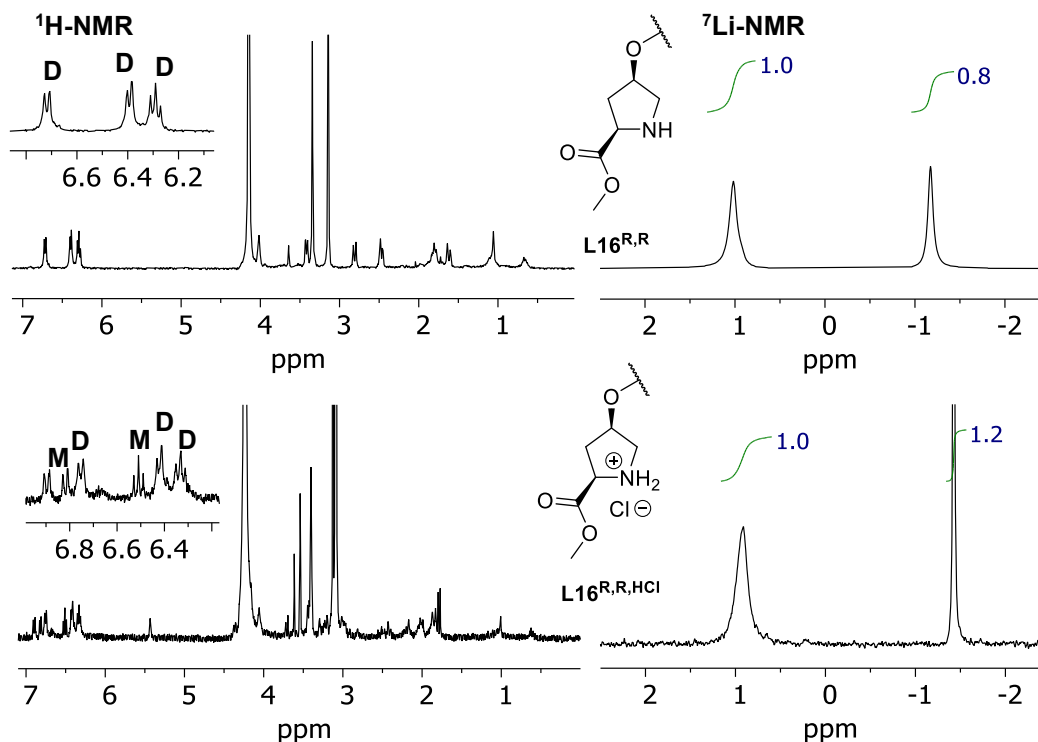


Abbildung 58: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R,HCl}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{CDCl}_3/\text{MeOH}-d_4$ (2:1).

Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ bildet in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) bevorzugt $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$. Dies entspricht der gleichen bevorzugten Konfiguration wie im Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$, welcher mit dem diastereomeren Liganden synthetisiert wurde. Allerdings kann im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{CDCl}_3/\text{MeOH}-d_4$ (2:1) ein weiterer Signalsatz beobachtet werden. Dies ist auf die Anwesenheit von $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ zurückzuführen. $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ ist daher weniger stereoselektiv bei der Bildung des hierarchischen Helicats als $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$. Dies könnte negative Auswirkungen auf die Stereoselektivität der Nitro-Michael-Addition bei Verwendung von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator haben.

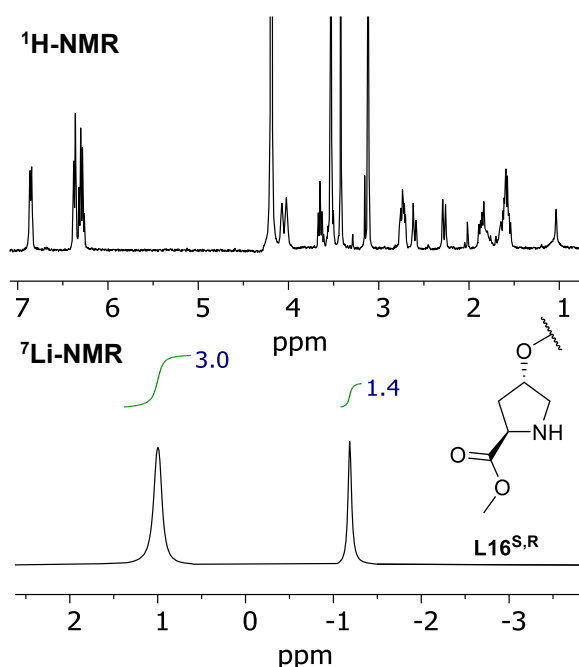


Abbildung 59: ¹H- und ⁷Li-NMR-Spektren des Komplexes Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] in CDCl₃/MeOH-*d*₄ (2:1) im Gleichgewicht.

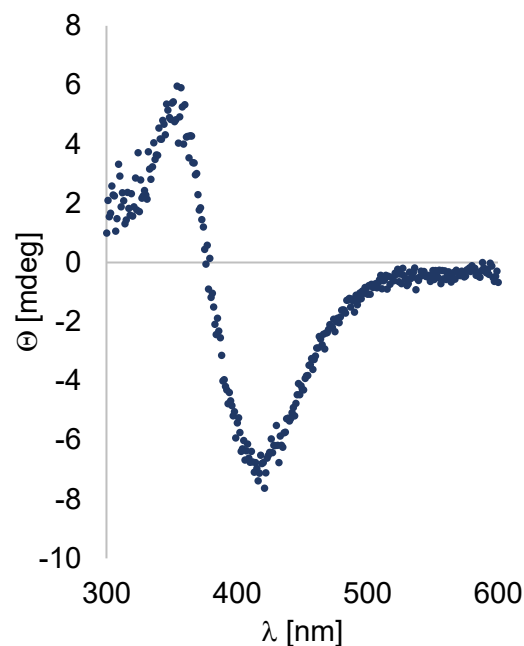


Abbildung 60: CD-Spektrum des Komplexes Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] in CHCl₃/MeOH (2:1) im Gleichgewicht (c = 2 mM).

Der Komplex Li[Li₃(**L17^{R,R}**)₆Ti₂] ist aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit der Seitenkette zu bereits bekannten Organokatalysatoren, von besonderem Interesse. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Seitenkette durch die Phenylgruppen am Pyrrolidingerüst des Liganden **L17^{R,R}** wird in MeOH-(*d*₄) stereospezifisch $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(**L17^{R,R}**)₆Ti₂] gebildet. MeOH ist ein geeignetes Lösungsmittel für die Nitro-Michael-Addition bei Einsatz von Li[Li₃(**L17^{R,R}**)₆Ti₂] als Katalysator, da durch die stereospezifische Bildung des hierarchischen Helicats kein negativer Effekt auf die Stereoselektivität des Katalysators zu erwarten ist.

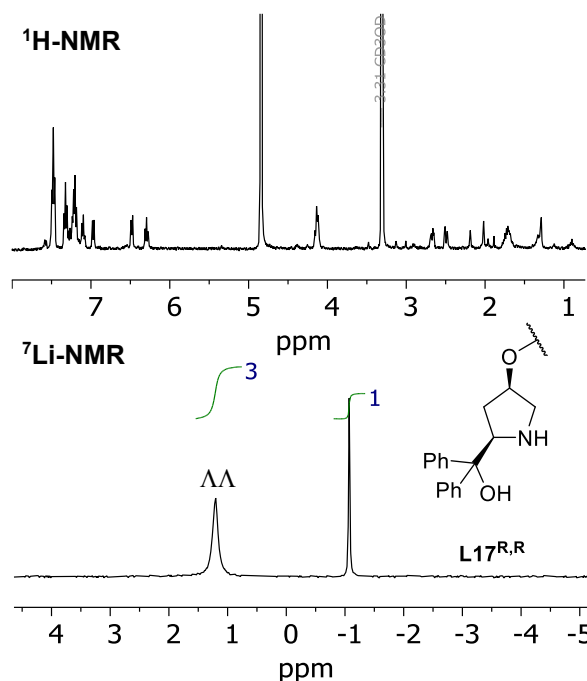


Abbildung 61: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ im Gleichgewicht.

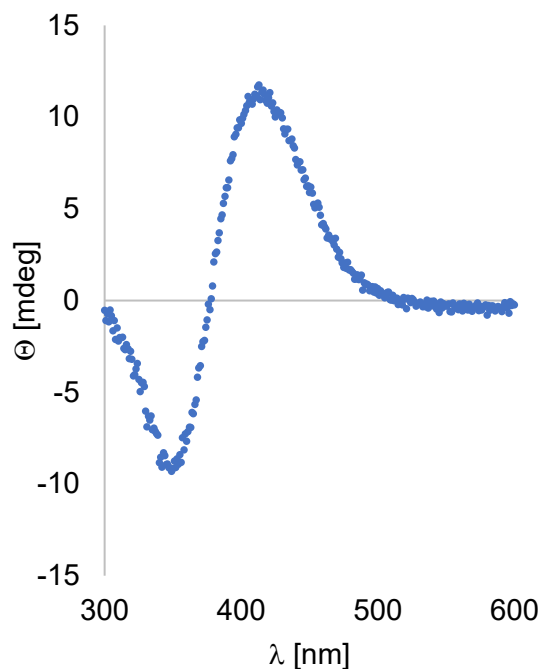


Abbildung 62: CD-Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH ($c = 1\text{ mM}$).

Die Verwendung des zu $\text{L17}^{\text{R,R}}$ diastereomeren Liganden $\text{L17}^{\text{S,R}}$ führt im Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ zu einer starken Destabilisierung des Dimers. Ein ähnlicher Effekt wurde zuvor im Vergleich der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ wird neben dem Signalsatz des Dimers ein weiterer Signalsatz beobachtet, welcher dem Monomer $\text{Li}_2[(\text{L17}^{\text{S,R}})_3\text{Ti}]$ zugeordnet werden kann. Zudem wird im ^7Li -NMR-Spektrum in $\text{MeOH-}d_4$ ein Integralverhältnis von gebundenen Li^+ -Kationen zu solvatisierten Li^+ -Kationen von $\sim 1,0:1,8$ beobachtet. Dies spricht für die Anwesenheit des Monomers. Dem CD-Spektrum von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH kann entnommen werden, dass die Komplexeinheiten bevorzugt mit einer Δ -Konfiguration vorliegen. Eine genaue Zuordnung der Stereochemie des Dimers und des Monomers ist allerdings nicht möglich. Die Destabilisierung des Dimers kann durch den sterisch anspruchsvollen Liganden und die relative Stereochemie der beiden Stereozentren im Liganden erklärt werden. Es ist zu erwarten, dass der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ ein geeigneterer Katalysator für die Nitro-Michael-Addition ist.

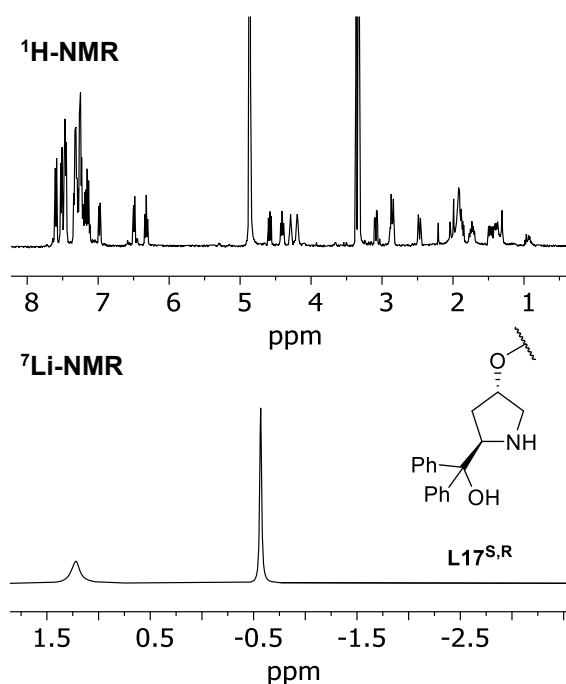


Abbildung 63: ¹H- und ⁷Li-NMR Spektren des Komplexes Li[Li₃(**L17^{S,R}**)₆Ti₂] in MeOH-*d*₄ im Gleichgewicht.

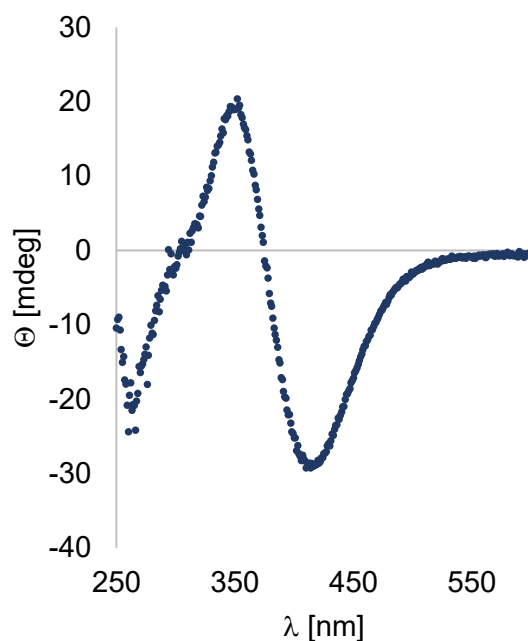


Abbildung 64: CD-Spektrum des Komplexes Li[Li₃(**L17^{S,R}**)₆Ti₂] in MeOH im Gleichgewicht.

Im Vergleich der Komplexe Li[Li₃(**L17^{S,R}**)₆Ti₂] und Li[Li₃(**L17^{S,R,HCl}**)₆Ti₂] wird eine zusätzliche Destabilisierung des Dimers durch Protonierung des Pyrrolidinstickstoffs beobachtet. Im ⁷Li-NMR-Spektrum von Li[Li₃(**L17^{S,R,HCl}**)₆Ti₂] in MeOH-*d*₄ wird ein deutlich erhöhter Anteil der solvatisierten Li⁺-Kationen gegenüber Li[Li₃(**L17^{S,R}**)₆Ti₂] beobachtet. Durch die positive Ladung am Stickstoff werden Li⁺-Kationen verdrängt, wodurch die Bildung des hierarchischen Helicats durch die Koordination dieser nicht mehr möglich ist. Der gleiche Effekt wurde zuvor bei Vergleich der Komplexe Li[Li₃(**L16^{R,R}**)₆Ti₂] und Li[Li₃(**L16^{R,R,HCl}**)₆Ti₂] in CDCl₃/MeOH-*d*₄ (2:1) beobachtet. Der Einfluss des Protonierungsgrades auf die Stabilität des Dimers könnte in zukünftigen Studien durch Titrationsexperimente weiter untersucht werden. Durch die gezielte Zugabe von beispielsweise Salzsäure zu einer Lösung von Li[Li₃(**L16^{R,R}**)₆Ti₂] oder Li[Li₃(**L17^{S,R}**)₆Ti₂] könnten so die Dimerisierungseigenschaften in Abhängigkeit des pH-Wertes quantifiziert werden.

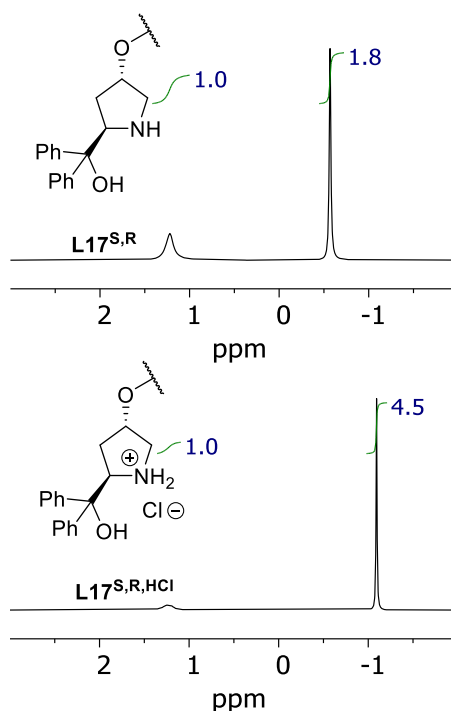


Abbildung 65: ^7Li -NMR-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{S,R,HCl}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$.

Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L18}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ bildet in $\text{MeOH-}(d_4)$ ein racemisches Gemisch der beiden Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L18}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L18}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ aus, was aus den beiden Signalen für gebundene Li^+ -Kationen im ^7Li -NMR-Spektrum und den nicht signifikanten Cotton-Effekt im CD-Spektrum hervorgeht. Diese Eigenschaft des Komplexes könnte sich bei Anwendung als Katalysator in der Nitro-Michael-Addition negativ auf die Stereoselektivität auswirken.

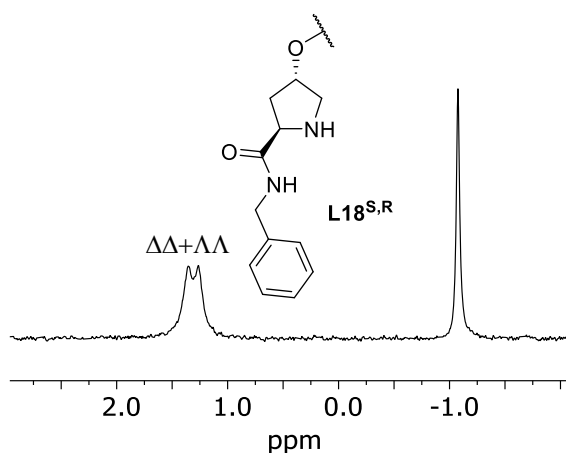


Abbildung 66: ^7Li -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L18}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ im Gleichgewicht.

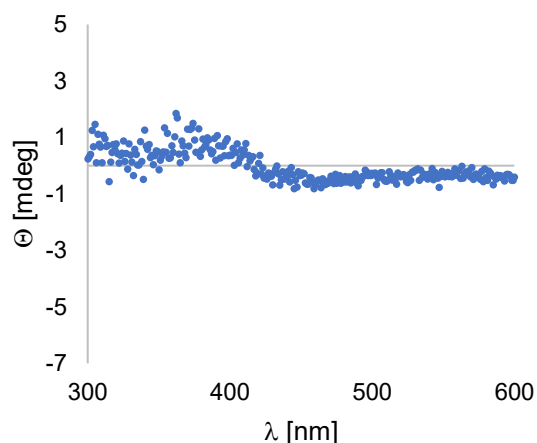


Abbildung 67: CD-Spektrum des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L18}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH im Gleichgewicht.

Im nachfolgenden Kapitel werden die synthetisierten Liganden, sowie die daraus dargestellten Helicate hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Stereoselektivität in der organokatalysierten Nitro-Michael-Addition untersucht.

5.3 Nitro-Michael-Addition

Zunächst werden **L15^S-H₂**, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Na}_2[(\text{L15}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der Nitro-Michael-Addition untersucht. Die Reaktionsbedingungen werden anhand der Nitro-Michael-Addition zwischen Propionaldehyd und Nitrostyrol optimiert, da diese Reaktion in der Literatur häufig beschrieben wurde und oft zur Optimierung herangezogen wird. Die Katalysatoren werden in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt und mit Propionaldehyd und Nitrostyrol bei 25 °C gerührt. Wichtige Reaktionsparameter wie die Katalysatormenge, die Reaktionszeit t oder die Zugabe eines Additivs werden hierbei untersucht. Die Aufreinigung erfolgt anschließend mittels Säulenchromatographie des Rohprodukts, wobei die Katalysatoren nicht regeneriert werden.

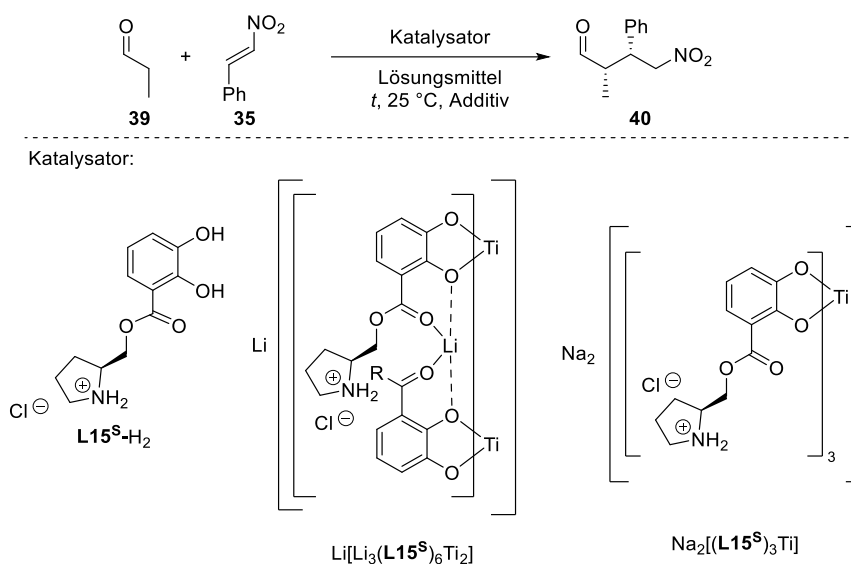


Abbildung 68: Organokatalysierte Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren **L15^S-H₂**, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Na}_2[(\text{L15}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$.

Tabelle 3: Übersicht der organokatalysierten Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren **L15^S-H₂** Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] und Na₂[(**L15^S**)₃Ti] unter Angabe der Ausbeuten und Stereoselektivitäten.

#	Katalysator (mol%) ^(a)	Lösungsmittel	Additiv	t	Y [%]	syn:anti ^(b)	ee [%] ^(c)
1	L15^S-H₂ (12)	DMSO	-	5 d	18	58:42	43
2	Li[Li ₃ (L15^S) ₆ Ti ₂] (12)	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	-	1 d	79	89:11	90
3	Li[Li ₃ (L15^S) ₆ Ti ₂] (12)	-	-	7 d	77	79:21	61
4	Li[Li ₃ (L15^S) ₆ Ti ₂] (12)	DMSO	AcOH	3 d	73	77:23	37
5	Li[Li ₃ (L15^S) ₆ Ti ₂] (5)	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	AcOH	3 d	52	75:25	53
6	Na ₂ [(L15^S) ₃ Ti] (6)	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	-	2 d	-	-	-

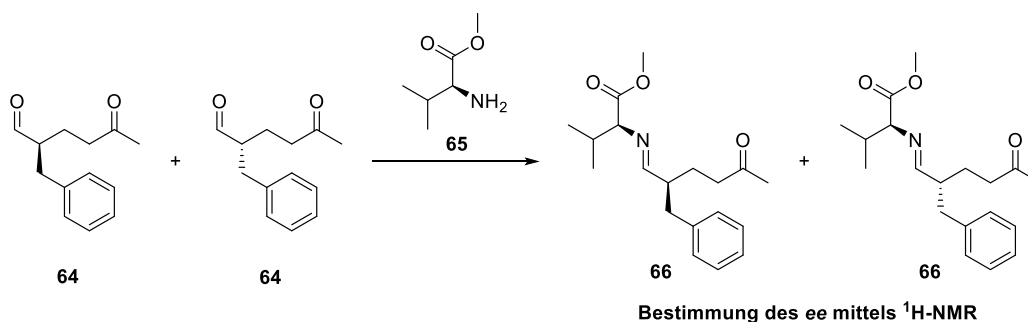
^(a): Katalysatormenge bezogen auf die katalytisch aktiven Einheiten. ^(b): bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. ^(c): bestimmt mittels chiraler HPLC.

Bei Verwendung des Liganden **L15^S-H₂** als Katalysator muss die Reaktion in DMSO durchgeführt werden, da nur in diesem Lösungsmittel das Hydrochloridsalz eine gute Löslichkeit aufweist. Die geringe Ausbeute von 18 % nach 5 Tagen Reaktionszeit, zeigt dass der Ligand in DMSO eine geringe katalytische Aktivität aufweist. Darüber hinaus wird eine geringe Diastereoselektivität von 58:42 (syn/anti) und geringe Enantioselektivität (43 % ee) erzielt (Tabelle 3, Eintrag 1). Durch die Verwendung des Komplexes Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] in DMSO und in Gegenwart von AcOH als Additiv kann eine Steigerung der Aktivität und Selektivität erreicht werden. Hierdurch wird nach 3 Tagen das Reaktionsprodukt **40** in einer Ausbeute von 52 % ee und Diastereoselektivität von 77:23 (syn/anti) isoliert (Tabelle 3, Eintrag 4). Die Enantioselektivität ist allerdings vergleichbar zum Liganden mit 37 % ee. Eine mögliche Ursache für die verringerte Enantioselektivität könnte sein, dass der Komplex Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] in DMSO in das Monomer Li₂[(**L15^S**)₃Ti] zerfällt, wodurch die sterische Abschirmung am katalytisch aktiven Zentrum vergleichbar zum Liganden **L15^S-H₂** ist. Durch die Verwendung von CHCl₃/MeOH-*d*₄ (2:1) als Lösungsmittel wird eine gute Löslichkeit des Komplexes Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] sichergestellt und gleichzeitig ein Zerfall in das Monomer verhindert. Bei einer Katalysatormenge von 12 mol% wird in CHCl₃/MeOH-*d*₄ (2:1) nach einem Tag das Nitro-Michael-Addukt **40** in 79 % Ausbeute und vergleichsweise hoher Stereoselektivität isoliert. Mit einer Diastereoselektivität von 89:11 (syn/anti) 90 % ee werden die höchsten Stereoselektivitäten unter den oben aufgeführten Reaktionen erreicht (Tabelle 3, Eintrag 2). Diese hohen Werte können durch die Bildung des Dimers Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] und die damit verbundene starke sterische Abschirmung am katalytisch aktiven Zentrum durch benachbarte Liganden im hierarchischen Helicat erklärt werden.

Zudem könnten benachbarte Liganden durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit der Nitro-Gruppe des Nitrostyrols interagieren und so die Stereoselektivität beeinflussen. Die Katalysatormenge ist für die Stereoselektivität auch entscheidend, da bei einer verringerten Katalysatormenge auch geringere Selektivitäten erzielt werden (Tabelle 3, Eintrag 5). Eine durch $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ katalysierte Reaktion ohne die Zugabe eines Lösungsmittels ist auch möglich, da $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ eine partielle Löslichkeit in Propionaldehyd aufweist. Hierdurch wird nach 7 Tagen das Reaktionsprodukt **40** in einer Ausbeute von 77 % und Diastereoselektivität von 79:21 (syn/anti) erhalten (Tabelle 3, Eintrag 3). Die geringere Enantioselektivität (61 % *ee*) kann durch den Zerfall des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L15}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ in Propionaldehyd erklärt werden. Der Komplex $\text{Na}_2[(\text{L15}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ weist unter den oben aufgeführten Bedingungen keine katalytische Aktivität auf.

Insgesamt geht aus den Reaktionen hervor, dass durch die Verwendung von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator eine verbesserte katalytische Aktivität und Selektivität gegenüber dem Liganden $\text{L15}^{\text{S}}\text{-H}_2$ erzielt werden kann. Dies bestätigt, dass hierarchisch gebildete Ti(IV)-Helicate als Template für Katalysatoren geeignet sind und die katalytischen Eigenschaften der Liganden verbessern können. Allerdings ist die Kontrolle der Dimerisierungseigenschaften und Stereochemie des Helicats entscheidend.

Aufgrund der zeitweisen schlechten Verfügbarkeit der chiralen HPLC während dieses Projekts, welche zur Bestimmung der Enantioselektivitäten verwendet wird, wird nach einer alternativen Methode zur Bestimmung der Enantioselektivitäten gesucht. Gellman *et al.* konnten zeigen, dass durch die Derivatisierung von Aldehyden mit chiralen Aminen eine indirekte Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse (*ee*) mittels ^1H -NMR-Spektroskopie möglich ist. In Schema 48 ist die Derivatisierung der Aldehyds **64** mit (*L*)-Valin-methylester (**65**) dargestellt, wodurch die resultierenden Diastereomeren Imine **66** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie unterschieden werden können.



Schema 55: ^1H -NMR-Assay zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (*ee*) chiraler Aldehyde von Gellman *et al.* [64]

Das gleiche Prinzip wird auf die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse (ee) von Nitro-Michael-Addukten angewandt. Die isolierten Produkte der Nitro-Michael-Addition werden mit (*L*)-Valin-methylester (**65**) in MeCN-*d*₃ versetzt und die Derivatisierung über ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz der Aldehyde zu den jeweiligen Iminen kann durch Integration der Imin-Signale der Enantiomerenüberschuss für das *syn*-Produkt ermittelt werden. Eine Bestimmung des Enantiomerenüberschusses für das *anti*-Produkt ist aufgrund der Überlappung der Imin-Signale mit den Aromaten-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum nicht möglich. Eine weitere Schwäche der Methode ist der größere Fehler, welcher durch die Integration im ¹H-NMR-Spektrum zustande kommt. Die beschriebene Methode dient daher eher zur Betrachtung von Trends in den Selektivitäten von durchgeführten Nitro-Michael-Additionen als zur absoluten Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen. Für eine präzise Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse sollte daher auf die Bestimmung mittels chiraler HPLC zurückgegriffen werden. In Abbildung 70 ist ein ¹H-NMR-Spektrum eines Nitro-Michael-Addukts **40** vor und nach vollständiger Derivatisierung mit (*L*)-Valin-methylester (**65**) dargestellt. Weitere Spektren, welche die Unterscheidung der Enantiomere (*S,R* oder *R,S*) verdeutlichen, sind dem Anhang zu entnehmen (Abbildung 96).

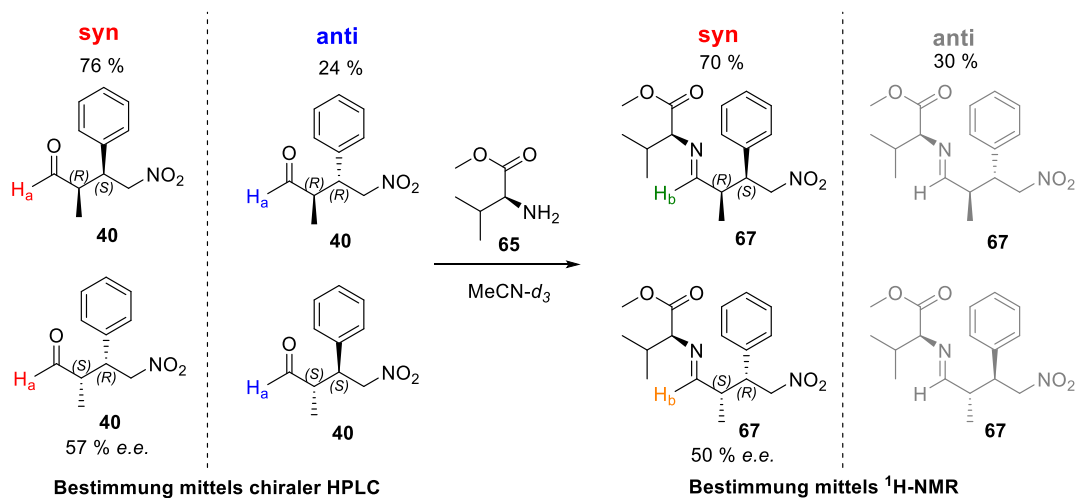


Abbildung 69: Derivatisierung des Nitro-Michael-Addukts **40** mit (*L*)-Valin-methylester (**65**) zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in MeCN-*d*₃. Zur Validierung der Methode wurden die Stereoselektivitäten der Probe zuvor mittels chiraler HPLC bestimmt.

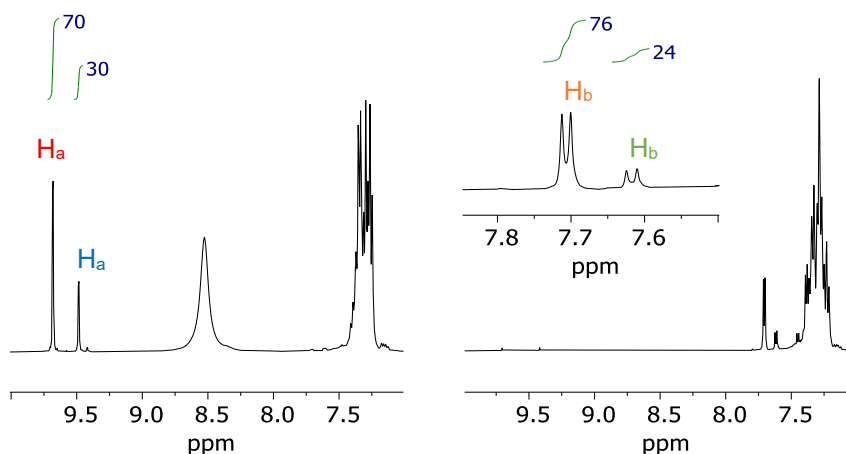


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum eines Nitro-Michael-Addukts **40** in $\text{MeCN-}d_3$ direkt nach Zugabe von (*L*)-Valin-methylester (**65**) (links) und nach vollständigem Umsatz (rechts).

Ausgehend von den optimierten Reaktionsbedingungen mit dem Katalysator $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ für die Nitro-Michael-Addition von Propionaldehyd und Nitrostyrol, werden weitere Reaktionen mit unterschiedlichen Aldehyden und Nitrostyrol-(Derivaten) durchgeführt. In einigen Fällen wird die Reaktionszeit und die Temperatur zu den optimierten Bedingungen variiert. Die Bestimmung der Diastereoselektivitäten und Enantioselektivitäten erfolgt über die zuvor beschriebene Methode mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.

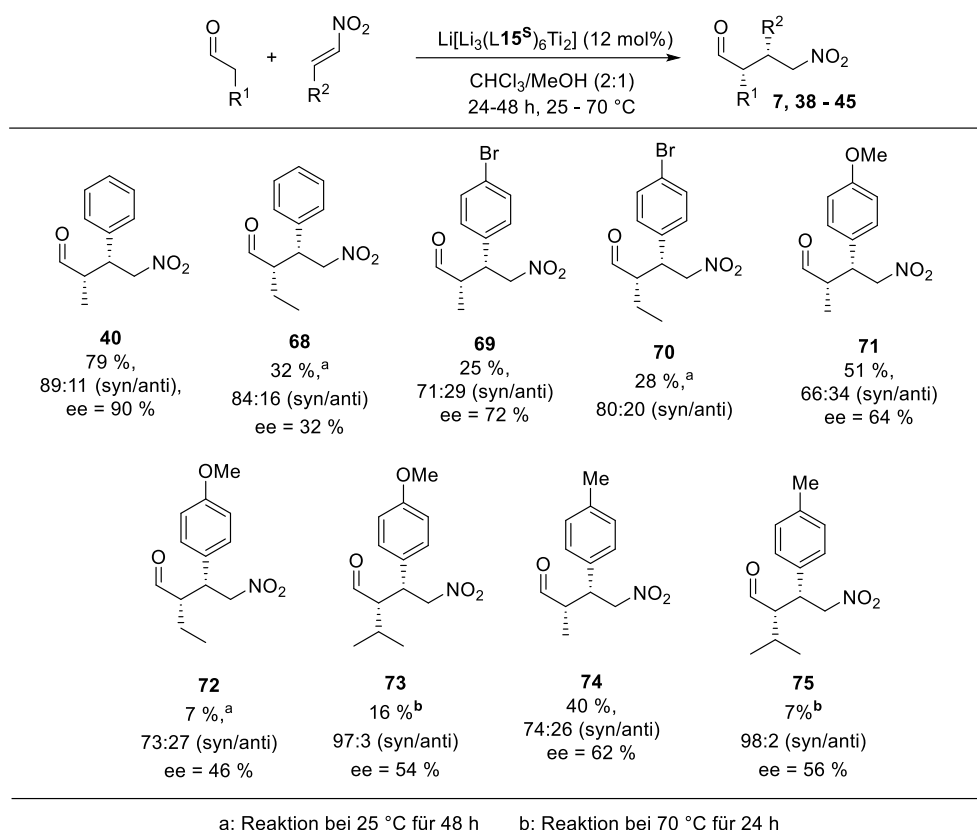
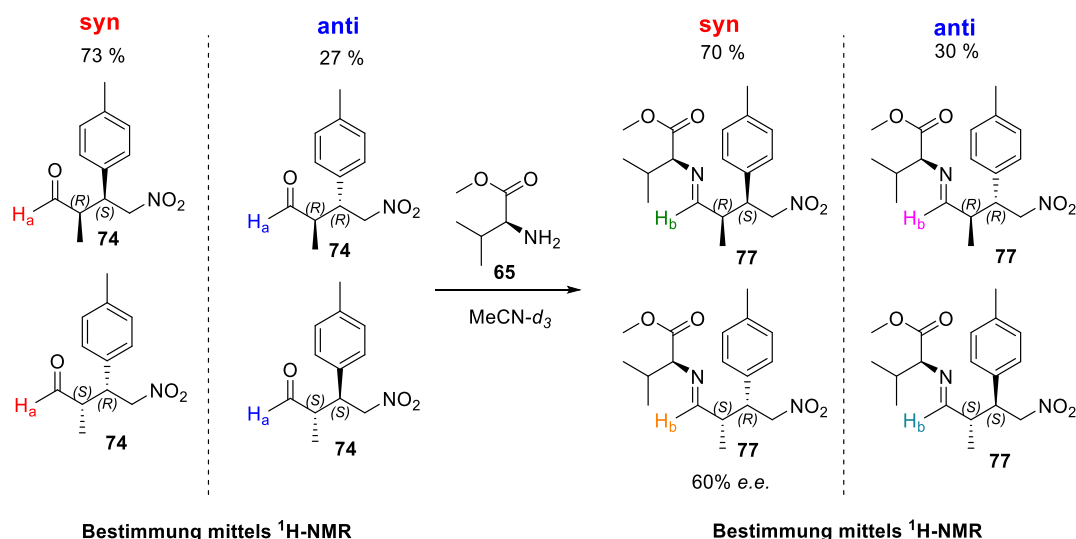


Abbildung 71: Organokatalysierte Nitro-Michael-Addition mit Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] als Katalysator und unterschiedlichen Aldehyden und Nitrostyrol-Derivaten als Edukte.

Anhand der Variation der Edukte der Nitro-Michael-Addition wird deutlich, dass Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] auch katalytische Aktivität bei der Verwendung von *para*-substituierten Nitrostyrol-Derivaten und weiteren Aldehyden aufweist. Allerdings werden die Reaktionsprodukte nur in geringen bis moderaten Ausbeuten und geringeren Stereoselektivitäten als **40** erhalten. Zudem ist der Umsatz des sterisch anspruchsvolleren Isovaleraldehyds nur bei erhöhten Temperaturen (70 °C) möglich, wobei die Nitro-Michael-Addukte **73** und **75** mit geringen Ausbeuten erhalten werden.

Die Anwendung der zuvor beschriebenen ¹H-NMR-Methode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (ee) kann besonders gut auf die Nitro-Michael-Addukte mit *para*-substituierten Aromaten übertragen werden. So ist es bei der Anwendung dieser Methode auf **74** möglich alle Stereoisomere nach vollständiger Derivatisierung mit (*L*)-Valin-methylester zuzuordnen, da die Imin-Signale im ¹H-NMR-Spektrum nicht mit den Signalen des Aromaten überlappen.



Schema 56: Derivatisierung des Nitro-Michael-Addukts **74** mit (L)-Valin-methylester zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in $\text{MeCN-}d_3$.

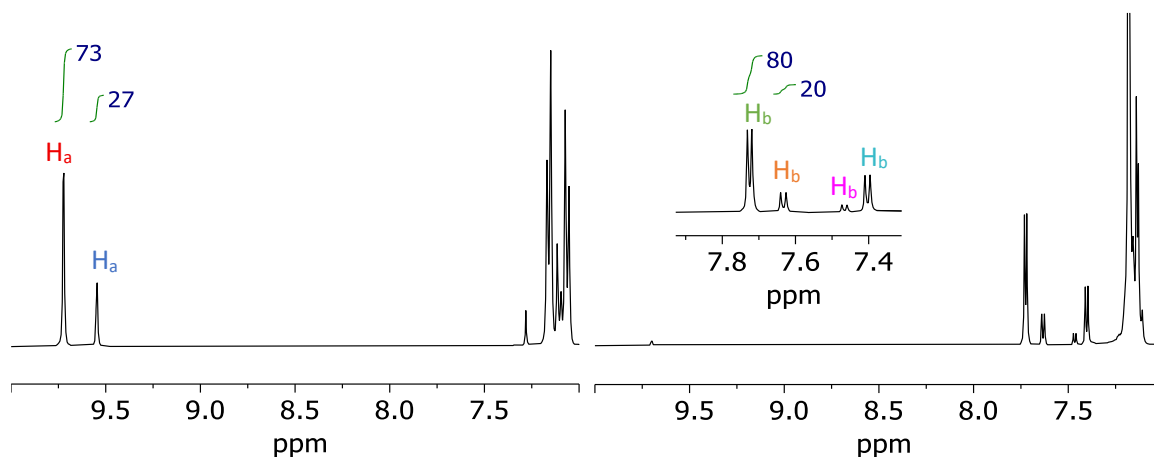
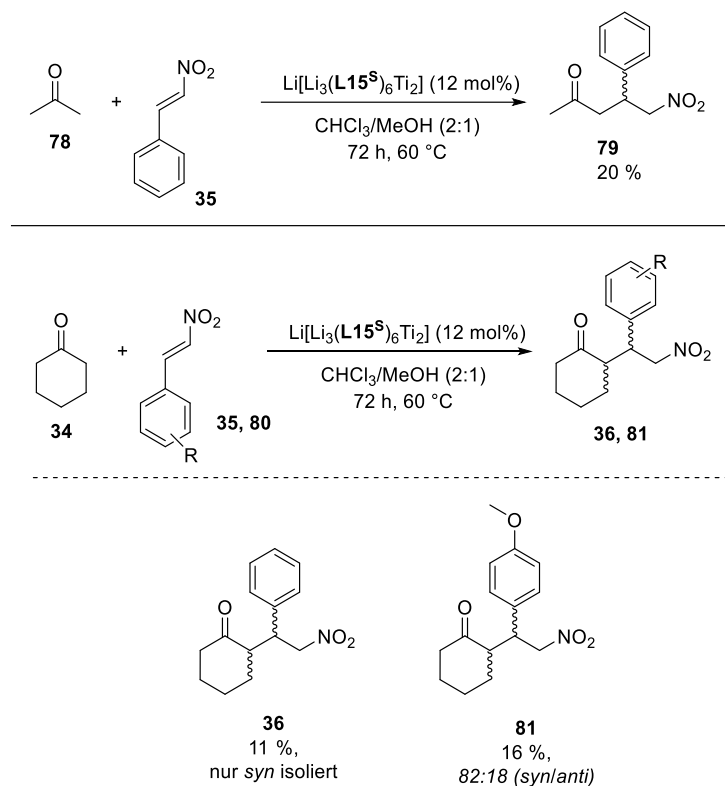


Abbildung 72: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Nitro-Michael-Addukts **74** in CDCl_3 (links) und nach Zugabe von (L)-Valin-methylester und vollständigem Umsatz in $\text{MeCN-}d_3$ (rechts).

Neben Aldehyden sind auch Ketone, wie Aceton (**78**) oder Cyclohexanon (**34**) geeignete Edukte für die Nitro-Michael-Addition. Es wird daher überprüft ob $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ auch in der Lage ist eine Nitro-Michael-Addition mit diesen Ketonen als Edukte zu katalysieren. Hierzu wird erneut $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) als Lösungsmittel gewählt, sodass der Katalysator ausschließlich als Dimer vorliegt. Die Nitro-Michael-Addition zwischen Aceton (**78**) und Nitrostyrol (**35**) läuft mit $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator erst bei 70 °C ab, wobei das Produkt **79** nach 72 h in geringer Ausbeute von 20 % isoliert wird. Das Reaktionsprodukt **36** aus Cyclohexanon (**34**) und Nitrostyrol (**35**) wird unter gleichen Bedingungen in einer Ausbeute von 11 %, allerdings ausschließlich als *syn*-Produkt isoliert. Das Nitro-Michael-Addukt aus Cyclohexanon (**34**) und dem Nitrostyrol-Derivat **80** wird mit einer ähnlichen geringen Ausbeute von 16 % und einem Diastereomerenverhältnis von 82:18 (*syn*/*anti*) erhalten. Insgesamt bestätigen diese Reaktionen die starke Limitierung von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator in der Nitro-Michael-Addition hinsichtlich der möglichen

Edukte. Im direkten Vergleich zu etablierten Katalysatoren, welche diese Reaktionen bei Raumtemperatur mit höheren Ausbeuten und Selektivitäten katalysieren, ist das hier beschriebene System nicht für die breite Anwendung als Organokatalysator geeignet.



Schema 57: Organokatalysierte Nitro-Michael-Addition von Nitrostyrol-(Derivaten) an Aceton und Cyclohexanon mit $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator.

5.4 Weitere Katalysatoren

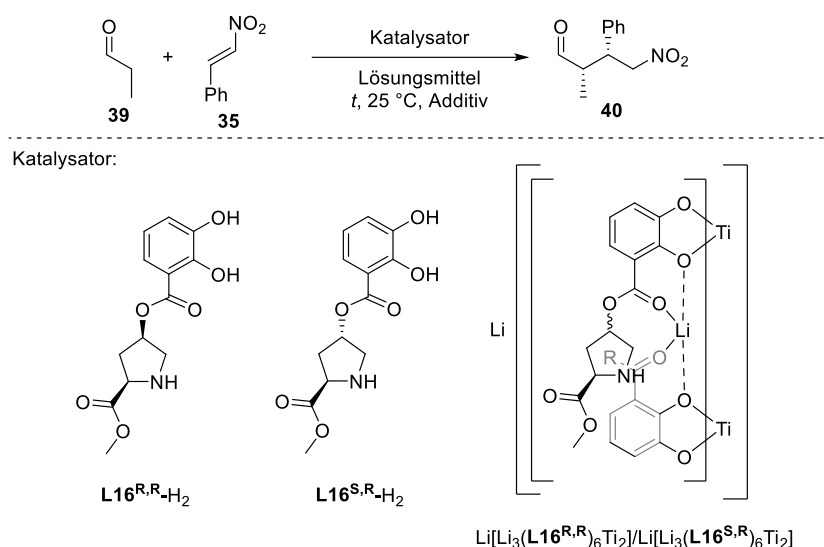
Im Folgenden werden weitere Catecholliganden, sowie die daraus dargestellten Helicate als mögliche Katalysatoren für die Nitro-Michael-Addition getestet. Durch die Variation des Pyrrolidingerüsts in der Seitenkette soll hierbei gezielt nach Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich der Aktivität und Stereoselektivität gesucht werden. Um die Eigenschaften der unterschiedlichen Katalysatoren direkt vergleichen zu können, wird die Nitro-Michael-Addition von Propionaldehyd und Nitrostyrol als Referenzreaktion gewählt.

Zunächst werden die Liganden $\text{L16}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ und $\text{L16}^{\text{S,R}}\text{-H}_2$, sowie die Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysatoren getestet. Die Liganden $\text{L16}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ und $\text{L16}^{\text{S,R}}\text{-H}_2$ werden unter den für $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ optimierten Bedingungen eingesetzt. Durch $\text{L16}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ als Katalysator in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) als Lösungsmittel wird das Nitro-Michael-Addukt in hoher Ausbeute von 85 %, einer Diastereoselektivität von 74:26 (syn/anti) und geringem Enantiomerenüberschuss 22 % ee erhalten (Tabelle 4,

Eintrag 1). Eine vergleichbare Ausbeute und Diastereoselektivität wird bei Einsatz von **L16^{S,R}**-H₂ unter den gleichen Bedingungen erhalten (Tabelle 4, Eintrag 5). Allerdings wird hierbei eine deutliche höhere Enantioselektivität erzielt (52 % *ee*). Demnach hat die Wahl der Stereozentren am Pyrrolidingerüst des Liganden einen erheblichen Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion. Im Vergleich der Katalyse mit **L16^{R,R}**-H₂ zu der mit Li[Li₃(**L16^{R,R}**)₆Ti₂] wird die Stereoselektivität der Reaktion durch Bildung des hierarchischen Helicats verbessert. So wird bei Verwendung von Li[Li₃(**L16^{R,R}**)₆Ti₂] in MeOH als Lösungsmittel, in welchem der Komplex ausschließlich als Dimer vorliegt, eine erhöhte Enantioselektivität (46 % *ee*) erreicht (Tabelle 4, Eintrag 2). Eine weitere Verbesserung der Stereoselektivität wird bei verringerter Temperatur erreicht. Eine Reaktion mit Li[Li₃(**L16^{R,R}**)₆Ti₂] bei 0 °C in CHCl₃/MeOH (2:1) als Lösungsmittel für 43 h verbessert die Diastereoselektivität auf 87:13 (*syn/anti*) und die Enantioselektivität auf 56 % *ee* (Tabelle 4, Eintrag 3).

Gegenteilige Effekte werden für Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] als Katalysator beobachtet. Durch die Verwendung des hierarchischen Helicats Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] werden bei der Reaktion in CHCl₃/MeOH (2:1) als Lösungsmittel für 24 h bei 25 °C eine verringerte Ausbeute von 67 % und eine verringerte Enantioselektivität (33 % *ee*) festgestellt (Tabelle 4, Eintrag 6). Eine Reaktion bei 0 °C führt zu einer Inversion der Stereochemie am Produkt, wobei das Produkt nahezu racemisch ist (Tabelle 4, Eintrag 7). Grund für die deutlich schlechtere Stereoselektivität von Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] gegenüber dem Liganden **L16^{S,R}**-H₂ als Katalysator, könnte die Stereochemie am Komplex Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] sein. Es konnte zuvor gezeigt werden, dass in dem gewählten Lösungsmittel neben $\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] auch $\Lambda\Lambda$ -Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] vorliegt, was einen negativen Einfluss auf die Stereoselektivität haben kann.

Hierarchisch gebildete Helicate in der Organokatalyse



Schema 58: Organokatalysierte Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren **L16^{R,R}**-H₂, Li[Li₃(**L16^{R,R}**)₆Ti₂], **L16^{S,R}**-H₂ und Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂].

Tabelle 4: Übersicht der organokatalysierten Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren **L16^{R,R}**-H₂, Li[Li₃(**L16^{R,R}**)₆Ti₂], **L16^{S,R}**-H₂ und Li[Li₃(**L16^{S,R}**)₆Ti₂] unter Angabe der Ausbeuten und Stereoselektivitäten.

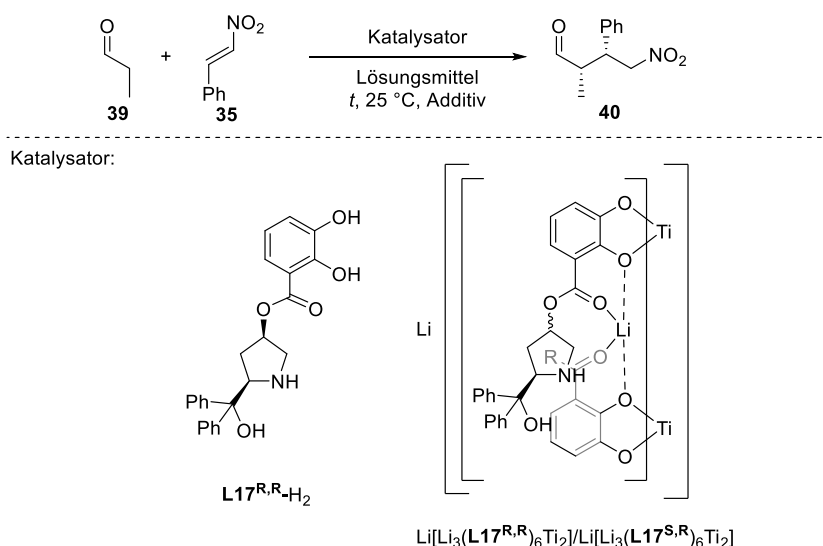
#	Katalysator (mol%)(^a)	Lösungsmittel	Additiv	<i>t</i>	<i>T</i>	Y [%]	syn:anti (^b)	ee [%]
1	L16^{R,R} -H ₂ (12)	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	-	20 h	25 °C	85	74:26	22(^d) 23(^c)
2	Li[Li ₃ (L16^{R,R}) ₆ Ti ₂] [12]	MeOH	AcOH	1 d	25 °C	79	75:25	46(^c)
3	Li[Li ₃ (L16^{R,R}) ₆ Ti ₂] [12]	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	-	43 h	0 °C	82	87:13	46(^c)
4	Li[Li ₃ (L16^{R,R}) ₆ Ti ₂] [12]	-	AcOH	48 h	25 °C	63	n.b.	n.b.
5	L16^{S,R} -H ₂ [12]	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	-	20 h	25 °C	86	80:20	52(^d) 52(^c)
6	Li[Li ₃ (L16^{S,R}) ₆ Ti ₂] [12]	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	-	1 d	25 °C	67	88:22	46(^c) 49(^c)
7	Li[Li ₃ (L16^{S,R}) ₆ Ti ₂] [12]	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	-	2 d	0 °C	39	n.b.	-7(^c)

(^a): Katalysatormenge bezogen auf die katalytisch aktiven Einheiten. (^b): bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. (^c): bestimmt mittels chiraler HPLC. (^d): bestimmt mittels Derivatisierung über ¹H-NMR-Spektroskopie.

Der Ligand **L17^{R,R}**-H₂ und das daraus dargestellte hierarchische Helicat Li[Li₃(**L17^{R,R}**)₆Ti₂] sind von besonderem Interesse, da aufgrund der sterisch anspruchsvollen Gruppe am katalytisch aktiven Zentrum innerhalb der Seitenkette eine besonders hohe

Stereoselektivität für diese Katalysatoren zu erwarten ist. Als Lösungsmittel wird für die Optimierung der Reaktion mit diesen Katalysatoren ausschließlich MeOH verwendet.

Der Ligand **L17^{R,R}-H₂** weist bereits sehr gute katalytische Eigenschaften bei der Nitro-Michael-Addition auf. Bei der Reaktion in MeOH für 24 h bei 25 °C unter Einsatz von **L17^{R,R}-H₂** als Katalysator wird das Produkt **40** in einer Ausbeute von 71 %, einer Diastereoselektivität von 84:16 (syn/anti) und einer höheren Enantioselektivität (94 % ee) als alle zuvor in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren erhalten (Tabelle 5, Eintrag 1). Da die Selektivität des Liganden bereits sehr hoch ist, wird die Selektivität durch die Verwendung des hierarchischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator nicht verbessert (Tabelle 5, Eintrag 2). Das hierarchische Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ hat als Katalysator unter denselben Bedingungen sogar einen leicht negativen Einfluss auf die Enantioselektivität (89 % ee). Allerdings wird durch eine Reaktion mit $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator bei 60 °C für 24 h eine verbesserte Ausbeute (98 %) und hohe Enantioselektivität (95 % ee) erreicht (Tabelle 5, Eintrag 3). Auch die Verringerung der Menge des Katalysators $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ von 12 mol% auf 6 mol% hat einen positiven Einfluss auf die Enantioselektivität der Reaktion (Tabelle 5, Eintrag 6). Eine Reaktion mit dem Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ führte nicht zu der Bildung des Nitro-Michael-Addukts (Tabelle 5, Eintrag 9). Dies kann vermutlich auf die relative Stereochemie am Liganden zurückgeführt werden.



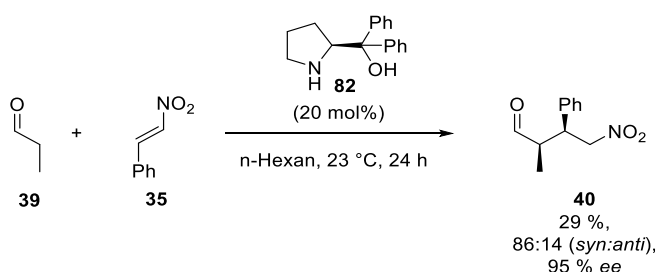
Schema 59: Organokatalysierte Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren **L16^{R,R}-H₂**, $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$, **L16^{S,R}-H₂** und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$.

Tabelle 5: Übersicht der organokatalysierten Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren **L17^{R,R}-H₂**, Li[Li₃(**L17^{R,R}**)₆Ti₂] und Li[Li₃(**L17^{S,R}**)₆Ti₂] unter Angabe der Ausbeuten und Stereoselektivitäten.

#	Katalysator (mol%)(^a)	Lösungsmittel	Additiv	t	T	Y [%]	syn:anti (^b)	ee [%] (^c)
1	L17^{R,R}-H₂ (12)	MeOH	-	1 d	25 °C	71	84:16	94
2	Li[Li ₃ (L17^{R,R}) ₆ Ti ₂] [12]	MeOH	-	1 d	25 °C	82	86:14	89
3	Li[Li ₃ (L17^{R,R}) ₆ Ti ₂] [12]	MeOH	-	1 d	60 °C	98	73:26	95
4	Li[Li ₃ (L17^{R,R}) ₆ Ti ₂] [12]	MeOH	AcOH	1 d	25 °C	89	86:14	84
5	Li[Li ₃ (L17^{R,R}) ₆ Ti ₂] [6]	MeOH	-	1 d	0 °C	20	88:12	n.b.
6	Li[Li ₃ (L17^{R,R}) ₆ Ti ₂] [6]	MeOH	-	27 h	25 °C	n.b.	88:12	95
7	Li[Li ₃ (L17^{R,R}) ₆ Ti ₂] [6]	MeOH	-	16 h	25 °C	34	87:12	92
8	Li[Li ₃ (L17^{R,R}) ₆ Ti ₂] [6]	-	-	1 d	25 °C	87	90:10	79
9	Li[Li ₃ (L17^{S,R}) ₆ Ti ₂] [12]	MeOH	-	1 d	25 °C	-	-	-

(^a): Katalysatormenge bezogen auf die katalytisch aktiven Einheiten. (^b): bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. (^c): bestimmt mittels chiraler HPLC.

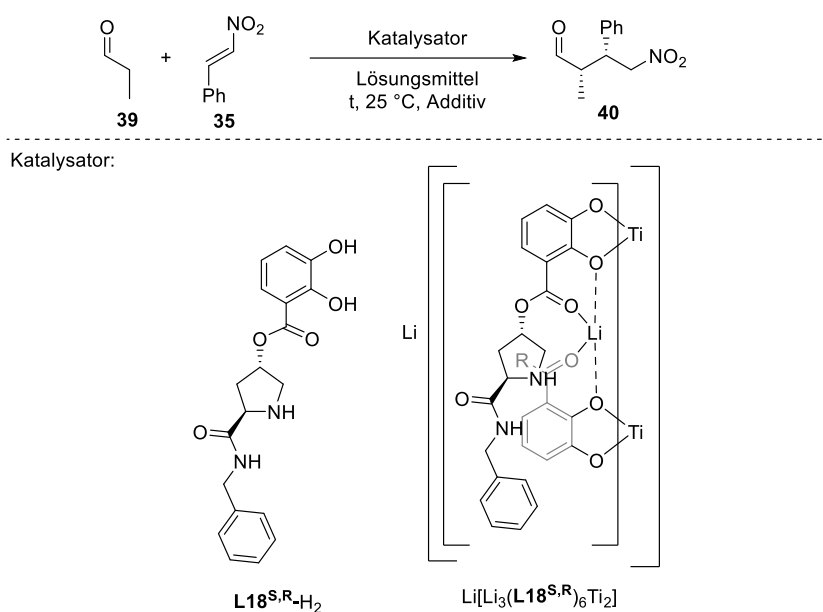
Der Komplex Li[Li₃(**L17^{R,R}**)₆Ti₂] ist zwar ein geeigneter Katalysator für die Nitro-Michael-Addition, bietet aber im Vergleich zu dem reinen Liganden **L17^{R,R}-H₂** oder bereits etablierten Katalysatoren kaum Vorteile. Hayashi *et al.* erreichten mit dem zu **L17^{R,R}-H₂** strukturell ähnlichen Katalysator **82** bereits vergleichbare Stereoselektivitäten in der Nitro-Michael-Addition von Propionaldehyd und Nitrostyrol.



Schema 60: Katalyse der Nitro-Michael-Addition von Propionaldehyd und Nitrostyrol mit **55** als Katalysator.^[65]

Sowohl der Ligand **L18^{S,R}-H₂** als auch der Komplex Li[Li₃(**L18^{S,R}**)₆Ti₂] werden als Katalysatoren in CHCl₃/MeOH (2:1) bei 25 °C für 24 h eingesetzt. Der Komplex

Li[Li₃(**L18**^{S,R})₆Ti₂] weist unter diesen Bedingungen eine erhöhte Aktivität auf, wohingegen der Ligand **L18**^{S,R}-H₂ zu einer höheren Stereoselektivität führt. Der negative Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion durch Verwendung des hierarchischen Helicats kann auf die Stereochemie am Komplex zurückgeführt werden. Es konnte zuvor gezeigt werden, dass ΔΔ-Li[Li₃(**L18**^{S,R})₆Ti₂] und ΛΛ-Li[Li₃(**L18**^{S,R})₆Ti₂] in MeOH als racemisches Gemisch vorliegen.



Schema 61: Organokatalysierte Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren **L18^{S,R}-H₂** und **Li[Li₃(**L18^{S,R})₆Ti₂]**.**

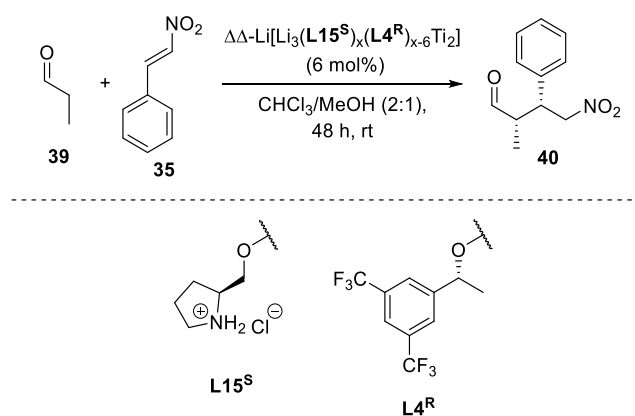
Tabelle 6: Übersicht der organokatalysierten Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren **L18^{S,R}-H₂** und **Li[Li₃(**L18^{S,R})₆Ti₂]** unter Angabe der Ausbeuten und Stereoselektivitäten.**

#	Katalysator (mol%)(^a)	Lösungsmittel	<i>t</i>	<i>T</i>	Y [%]	syn:anti (^b)	ee [%] (^c)
1	L18^{S,R} -H ₂ (12)	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	1 d	25 °C	12	85:15	72
2	Li[Li ₃ (L18^{S,R}) ₆ Ti ₂] [12]	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	1 d	25 °C	62	78:22	61

Im Vergleich aller getesteten hierarchischen Helicate, wird für den Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L15^S})_6\text{Ti}_2]$ der stärkste Effekt durch die Bildung des Helicats im Vergleich zum Liganden $\mathbf{L15^S}\text{-H}_2$ auf die Stereoselektivität der Nitro-Michael-Addition beobachtet. Es wird im Folgenden die Möglichkeit der weiteren Optimierung der katalytischen Eigenschaften durch die Verwendung heteroleptischer Helicate des Typs $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L15^S})_x(\mathbf{L^*})_{6-x}\text{Ti}_2]$ als Katalysatoren evaluiert. Der Fokus liegt hierbei auf dem Einfluss der Anzahl katalytisch aktiver Einheiten (x) im heteroleptischen Helicat auf die Reaktionsausbeute, Diastereoselektivität und Enantioselektivität der Nitro-Michael-Addition. Als Co-Ligand

werden chirale Catecholesterliganden gewählt, welche im homoleptischen Helicat die gleiche Stereochemie am Komplex induzieren wie **L15^S**-H₂. Alle Reaktionen mit heteroleptischen Helicaten werden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Nitro-Michael-Addition von Propionaldehyd und Nitrostyrol wird mit 6 mol% des Katalysators in CHCl₃/MeOH (2:1) bei 25 °C für 48 h durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wird anschließend mittels Säulenchromatographie isoliert und die Stereoselektivität der Reaktion mithilfe der zuvor beschriebenen Derivatisierung über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Die heteroleptischen Helicate Li[Li₃(**L15^S**)_x(**L4^R**)_{6-x}Ti₂] bevorzugen in CHCl₃/MeOH (2:1) eine ΔΔ-Konfiguration an den Komplexeinheiten. Da dies der Konfiguration von ΔΔ-Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] entspricht, kann ein Einfluss der chiralen Co-Liganden auf die Stereochemie am Komplex zunächst ausgeschlossen werden. Die Stereoselektivität des Katalysators sollte daher maßgeblich durch die sterische Abschirmung der Seitenkette des chiralen Co-Liganden beeinflusst werden, wenn sich dieser in Nachbarschaft zu einem katalytisch aktiven Liganden befindet. Durch den geringen Anteil des katalytischen aktiv Liganden **L15^S**-H₂ in Li[Li₃(**L15^S**)₁(**L4^R**)₅Ti₂] wird eine verbesserte katalytische Aktivität (80 % Ausbeute) bei einer verringerten Stereoselektivität im Vergleich zu Li[Li₃(**L15^S**)₆Ti₂] gefunden. Allgemein wird der Trend beobachtet, dass bei erhöhtem Anteil des katalytisch aktiven Liganden (x ≥ 3) die besten Stereoselektivitäten bei moderaten Ausbeuten (40 bis 50 %) erzielt werden. Der chirale Co-Ligand wirkt sich daher negativ auf die Stereoselektivität der Katalysatoren Li[Li₃(**L15^S**)_x(**L4^R**)_{6-x}Ti₂] aus. Durch die Anwesenheit des chiralen Co-Liganden sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass zwei katalytisch aktive Liganden **L15^S**-H₂ benachbart im heteroleptischen Helicat vorliegen. Da möglicherweise die Nachbarschaft zweier katalytisch aktiver Liganden die Stereoselektivität positiv beeinflusst, wird diese durch einen hohen Anteil des Co-Liganden verringert.



Schema 62: Organokatalysierte Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren Li[Li₃(**L15^S**)_x(**L4^R**)_{6-x}Ti₂] (x = 1 bis 5).

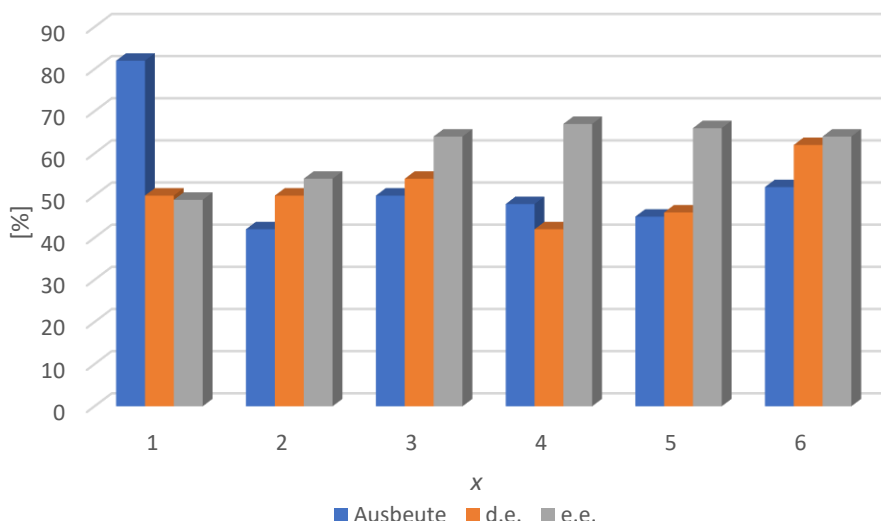
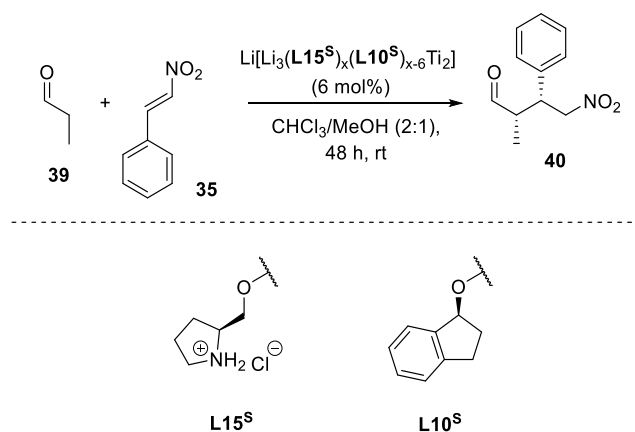


Abbildung 73: Ausbeuten, Diastereomerenüberschüsse und Enantiomerenüberschüsse der Nitro-Michael-Addition bei Verwendung der Katalysatoren $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L4}^{\text{R}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ ($x = 1$ bis 5).

Analog zu den heteroleptischen Helicaten $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L4}^{\text{R}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ bevorzugen auch die Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L10}^{\text{S}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) eine $\Delta\Delta$ -Konfiguration an den Komplexeinheiten, obwohl in diesem Fall das Stereozentrum am chiralen Co-Liganden entgegengesetzt konfiguriert ist. Hierdurch ergibt sich eine andere räumliche Anordnung des chiralen Co-Liganden L10^{S} relativ zu L15^{S} als in $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L4}^{\text{R}})_{6-x}\text{Ti}_2]$. Durch einen hohen Anteil des chiralen Co-Liganden L10^{S} in $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_1(\text{L10}^{\text{S}})_5\text{Ti}_2]$ wird die Stereoselektivität des Katalysators stark negativ beeinflusst, wodurch das Produkt zwar mit einer hohen Ausbeute von über 80 %, jedoch geringere Enantioselektivität (< 30 %) erhalten wird. Auch hier lässt sich der Trend beobachten, dass mit steigendem Anteil des katalytisch aktiven Liganden in $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_1(\text{L10}^{\text{S}})_5\text{Ti}_2]$ die Stereoselektivität des Katalysators verbessert wird, während die katalytische Aktivität verringert wird.



Schema 63: Organokatalysierte Nitro-Michael-Addition mit den Katalysatoren $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L10}^{\text{S}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ ($x = 1$ bis 5).

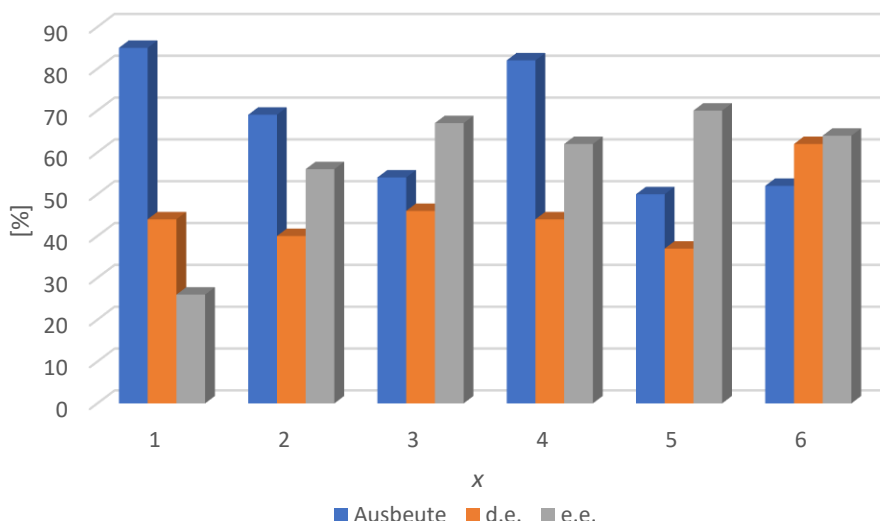


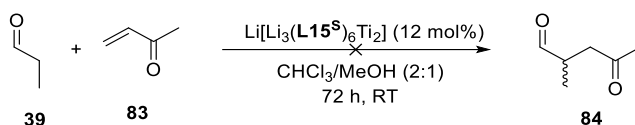
Abbildung 74: Ausbeuten, Diastereomerenüberschüsse und Enantiomerenüberschüsse der Nitro-Michael-Addition bei Verwendung der Katalysatoren $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L4}^{\text{R}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ ($x = 1$ bis 5).

Durch die Verwendung der heteroleptischen Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L4}^{\text{R}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L10}^{\text{S}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ als Katalysatoren für die Nitro-Michael-Addition werden lediglich positive Effekte in Bezug auf die katalytische Aktivität beobachtet. In zukünftigen Arbeiten sollte jedoch auch der Einfluss der Stereochemie an den Komplexeinheiten auf die katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Hierzu sollten heteroleptische Helicate mit Liganden, welche eine zu L15^{S} entgegengesetzte Stereochemie an den Komplexeinheiten induzieren, verwendet werden. Möglicherweise kann so über die Kontrolle der Stereochemie am Komplex eine Optimierung der Stereoselektivität erreicht werden.

5.5 Weitere Reaktionen

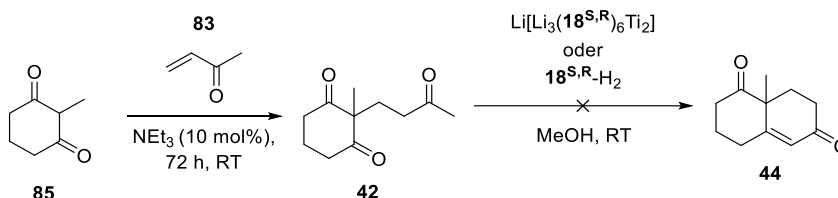
Es konnte bisher gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit beschriebenen Organokatalysatoren für die Katalyse der Nitro-Michael-Addition geeignet sind. Im Folgenden wird überprüft, ob einige dieser Katalysatoren auch in anderen organokatalysierten Reaktionen eingesetzt werden können.

Eine Michael-Addition mit Propionaldehyd (**39**), Vinylmethylketon (**83**) und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12 mol%) als Katalysator in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) für 72 h bei Raumtemperatur führt nicht zu der Bildung des Produkts **84**.



Schema 64: Organokatalysierte Michael-Addition unter Verwendung des Katalysators $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$.

Auch eine Hajos-Parish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion mit $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L18}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ oder $\text{L18}^{\text{S,R}}\text{-H}_2$ als Katalysatoren führt nicht zu der Bildung des gewünschten Produkts 44.



Schema 65: Hajos-Parish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion unter Verwendung des Katalysators $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$.

Diese Reaktionen verdeutlichen die Limitierung in Bezug auf die Anwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Organokatalysatoren. Allerdings könnte in zukünftigen Arbeiten die Struktur der Catecholliganden mit sekundären Aminen in der Seitenkette weiter optimiert werden. Die Struktur des Liganden sollte so gewählt werden, dass die sterische Abschirmung am katalytisch aktiven Zentrum möglichst gering ist, sodass die Abschirmung durch die Bildung eines hierarchischen Helicats verbessert wird. Zudem könnten die in dieser Arbeit beschriebenen katalytisch aktiven Liganden auf TiO_2 -Nanopartikeln immobilisiert werden, um eine einfache Rückgewinnung des Katalysators zu ermöglichen.

5.6 Fazit

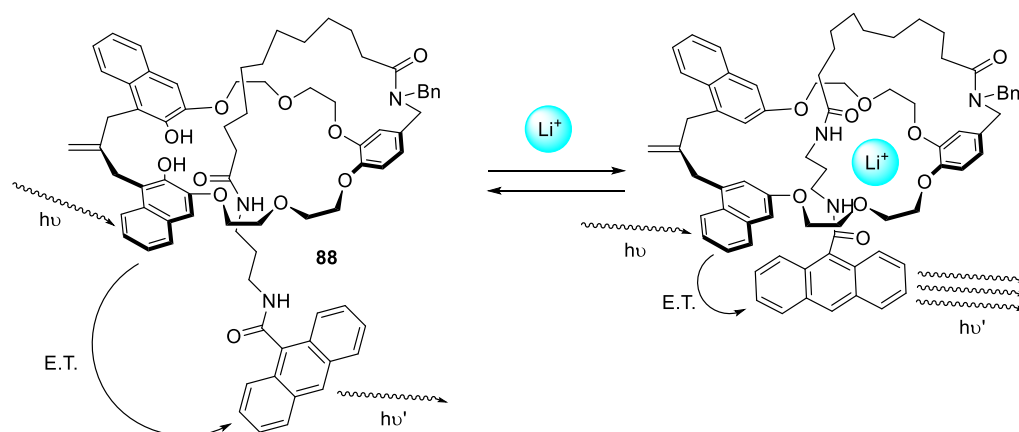
In diesem Projekt wurde die Anwendung von hierarchisch gebildeten Helicaten als Katalysatoren in der Nitro-Michael-Addition weiter erforscht. Es wurden neue chirale Catecholesterliganden mit sekundären Aminen in der Seitenkette synthetisiert, aus welchen hierarchisch gebildete Helicate dargestellt und charakterisiert wurden. Anhand des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ konnte gezeigt werden, dass die Bildung des hierarchischen Helicats die katalytische Aktivität und Selektivität des Katalysators $\text{L15}^{\text{S}}\text{-H}_2$ verbessert. Bei der Nitro-Michael-Addition konnte mit diesem Katalysator eine hohe Enantioselektivität (90 % ee) erzielt werden. Ein solcher positiver supramolekularer Effekt konnte auch für $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ beobachtet werden. Die Bildung der hierarchischen Helicate $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L18}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$ wirkt sich hingegen negativ auf die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren aus. Dies konnte auf die geringe Selektivität der Helicate in Bezug auf die bevorzugte Stereochemie am Komplex

zurückgeführt werden. Die höchsten Enantioselektivitäten wurden mit dem Katalysator $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$ erzielt (95 % ee). Allerdings hat die Bildung des Helicats aufgrund der bereits hohen Selektivität des Liganden $\text{L17}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ keinen signifikanten Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften. In den durchgeführten Reaktionen mit heteroleptischen Helicaten des Typs $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L}^*)_{x-6}\text{Ti}_2]$ als Katalysatoren konnten lediglich positive Effekte auf die Aktivität des Katalysators festgestellt werden, nicht aber auf die Stereoselektivität.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass die Bildung hierarchischer Helicate die katalytischen Eigenschaften von Organokatalysatoren positiv beeinflussen kann. Die in dieser Arbeit beschriebenen Helicat-basierten Katalysatoren sind jedoch stark limitiert hinsichtlich der möglichen Edukte. Dennoch sollten in Zukunft weitere Helicat-basierte Katalysatoren entworfen werden und in weiteren Reaktionen, wie zum Beispiel der organokatalysierten asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion getestet werden. Außerdem könnte das Feld der Organokatalyse mit hierarchisch gebildeten Helicaten von sekundären Aminen als Katalysatoren auf chirale Phosphorsäuren erweitert werden.

6 Photoaktive Helicate

Durch die Fähigkeit zur molekularen Erkennung können supramolekulare Systeme als Sensoren zur Detektion von kleinen Molekülen oder Ionen eingesetzt werden. Diese Sensoren basieren häufig darauf, dass der isolierte Wirt gegenüber dem Wirt-Gast-Komplex veränderte optische Eigenschaften (zum Beispiel Fluoreszenz) aufweist.^[66] Bereits in den 90er Jahren wurden erste supramolekulare Sensoren entwickelt, welche die Detektion von Metall-Kationen, wie Na^+ -, Li^+ -, oder K^+ -Ionen basierend auf veränderten Fluoreszenzeigenschaften ermöglichen.^[67] Im Rahmen dieser Arbeit sind besonders solche Sensoren von Interesse, welche die Detektion von Li^+ -Kationen ermöglichen.^[68] Das in Schema 58 dargestellte [1]Rotaxan (**88**) ist beispielsweise in der Lage durch die molekulare Erkennung von Li^+ -Kationen einen intramolekularen Energietransfer zu verstärken, was sich in einer Verstärkung der Emission äußert.^[69]



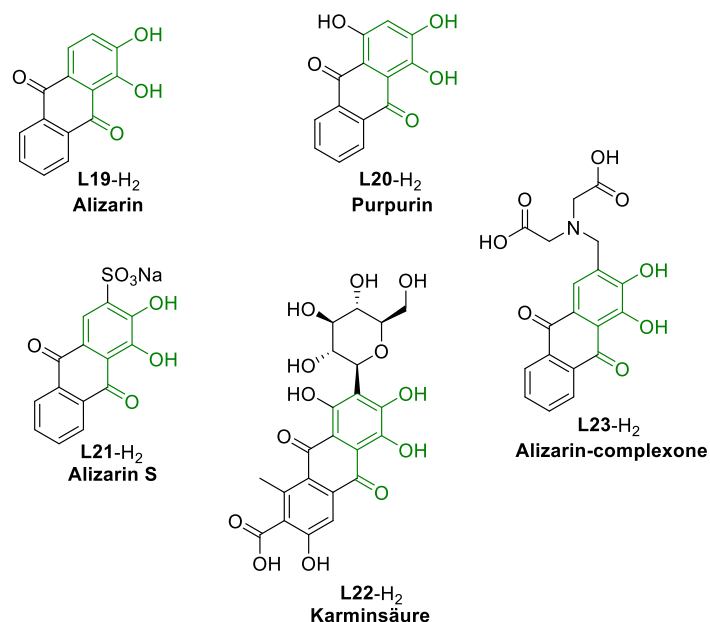
Schema 66: Molekulare Erkennung von Li^+ -Kationen durch das [1]Rotaxan **58** und der Einfluss auf den intramolekularen Energietransfer (E.T.).^[69]

Die Bildung der im Arbeitskreis Albrecht etablierten hierarchisch gebildeten Ti(IV)-Helicate beruht im Grunde auf der molekularen Erkennung von Li^+ -Kationen. Durch die Kombination dieser Helicate mit Fluorophoren könnten diese als Sensoren zur Detektion von Li^+ -Kationen verwendet werden.

6.1 Aufgabenstellung

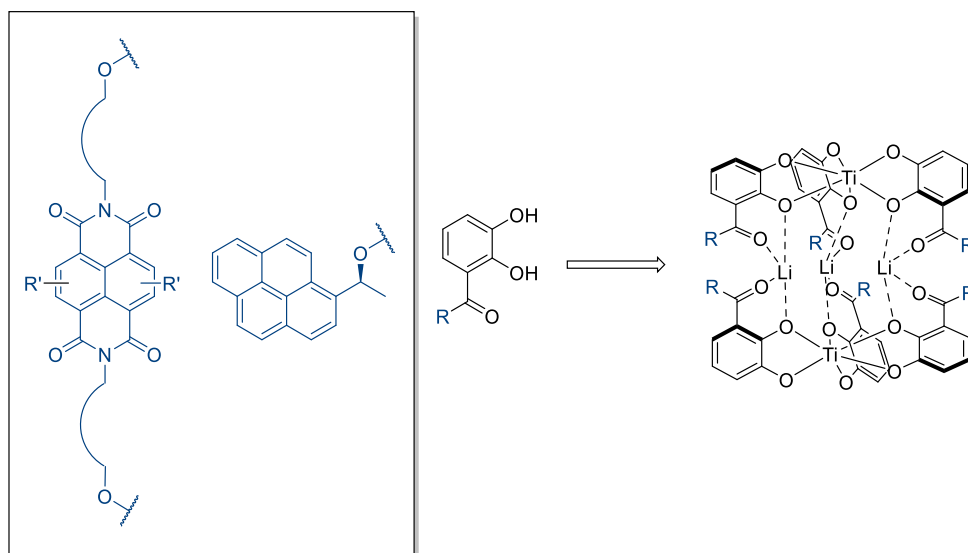
In diesem Projekt besteht das Ziel darin, verschiedene Farbstoffe oder Fluorophore als mögliche Liganden für die Darstellung hierarchisch gebildeter Helicate zu untersuchen. Zum einen sollen verschiedene Alizarinfarbstoffe untersucht werden, welche aufgrund der Hydroxygruppen und der Carbonylfunktion in 3-Position sowohl die Koordination von Ti(IV) als auch die weitere Koordination von Li^+ ermöglichen sollten.

Photoaktive Helicate



Schema 67: Alizarinfarbstoffe, welche in dieser Arbeit als mögliche Liganden für die Darstellung hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate untersucht werden sollen.

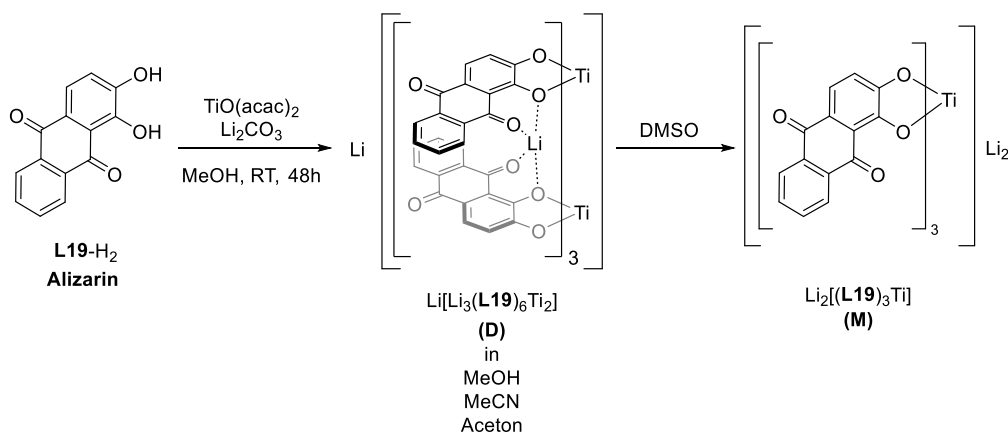
Zusätzlich soll die Funktionalisierung von Catecholerliganden mit Fluorophoren (Pyren, Naphthalindiimide) in der Seitenkette des Liganden durchgeführt werden. Die entsprechenden hierarchisch gebildeten Ti(IV)-Helicate sollen anschließend hinsichtlich ihrer Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht werden, um den Einfluss der Dimerisierung im hierarchisch gebildeten Helicat auf die Emissionseigenschaften zu beurteilen.



Schema 68: Geplante Synthese von (hierarchischen) Helicaten mit Fluorophoren in der Seitenkette.

6.2 Alizarinfarbstoffe als Liganden

Zunächst wird der Farbstoff Alizarin (**L19-H₂**) analog zu den zuvor beschriebenen Catecholesterliganden mit $\text{TiO}(\text{acac})_2$ in Anwesenheit von Li_2CO_3 in MeOH bei RT für 48 h umgesetzt. Das Gemisch wird anschließend mittels Größenausschlusschromatographie aufgereinigt und der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ in einer Ausbeute von 55 % erhalten.



Schema 69: Synthese des hierarchischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$, welches in $\text{MeOH-}d_4$, $\text{MeCN-}d_3$ und $\text{Aceton-}d_6$ ausschließlich als Dimer vorliegt. In $\text{DMSO-}d_6$ zerfällt der Komplex nahezu vollständig in das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L19})_3\text{Ti}]$.

Die Bildung des Dimers kann sowohl über ESI-MS, als auch über ^1H - und ^7Li -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. In $\text{MeOH-}d_4$, $\text{MeCN-}d_3$ und $\text{Aceton-}d_6$ liegt der Komplex ausschließlich als Dimer ($\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$) vor, während in $\text{DMSO-}d_6$ nur Spuren des Dimers gebildet werden (nur in einer gesättigten Lösung) und der Komplex zum Großteil in das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L19})_3\text{Ti}]$ zerfällt. Während die ^1H -NMR Spektren von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeCN-}d_3$ und $\text{Aceton-}d_6$ nahezu identisch sind, unterscheidet sich das Spektrum in $\text{MeOH-}d_4$ signifikant. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass MeOH als protisches Lösungsmittel eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem nicht-kordinierenden Carbonylsauerstoff des Alizarins ausbildet. Die Absorptionsspektren von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ in Aceton und MeCN sind ebenfalls nahezu identisch mit einem lokalen Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$. In MeOH wird eine Verbreiterung des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) und eine geringere Absorbanz beobachtet. Dies könnte ebenfalls auf die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung mit dem nicht-kordinierenden Carbonylsauerstoff erklärt werden. In DMSO wird eine deutlich stärkere Absorptionsbande und eine Verschiebung des lokalen Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$) beobachtet. Dieser Effekt könnte im Zusammenhang mit dem Zerfall von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ in das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L19})_3\text{Ti}]$ stehen. Lösungsmittelleffekte auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Molekülen (Solvatochromie) sind in der Literatur eingehend beschrieben.^[70] Diese Effekte können häufig auf die Polarität des

Lösungsmittels zurückgeführt werden. Um zu überprüfen, ob der hier beobachtete solvatochrome Effekt auf $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ im Zusammenhang mit dem Zustand Monomer/Dimer oder der Polarität der Lösungsmittel steht, müssen in Zukunft weitere Experimente durchgeführt werden. Ein mögliches Experiment ist die Titration von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ mit Na^+ -Kationen in MeOH, um den Einfluss des Monomers auf die optischen Eigenschaften im selben Lösungsmittel zu untersuchen.

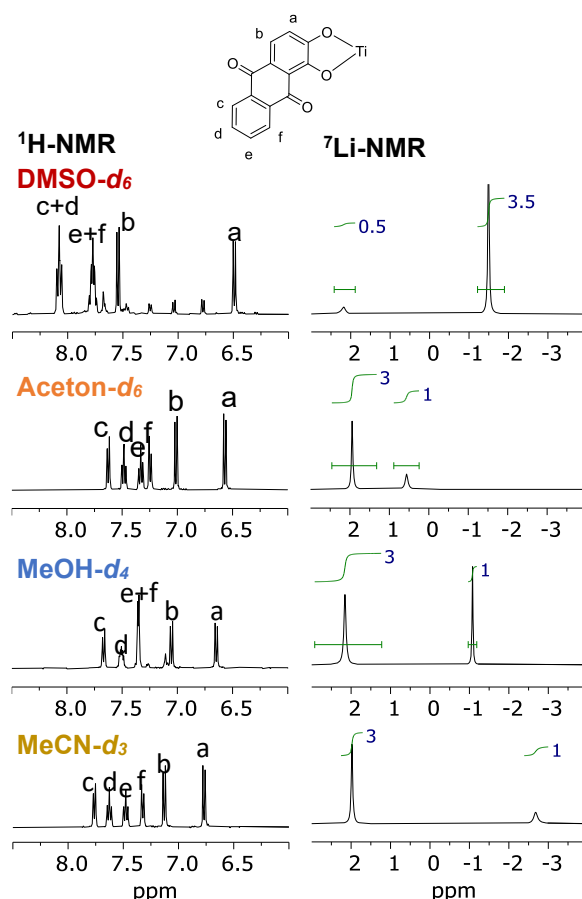


Abbildung 75: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH- d_4 , MeCN- d_3 , Aceton- d_6 und DMSO- d_6 .

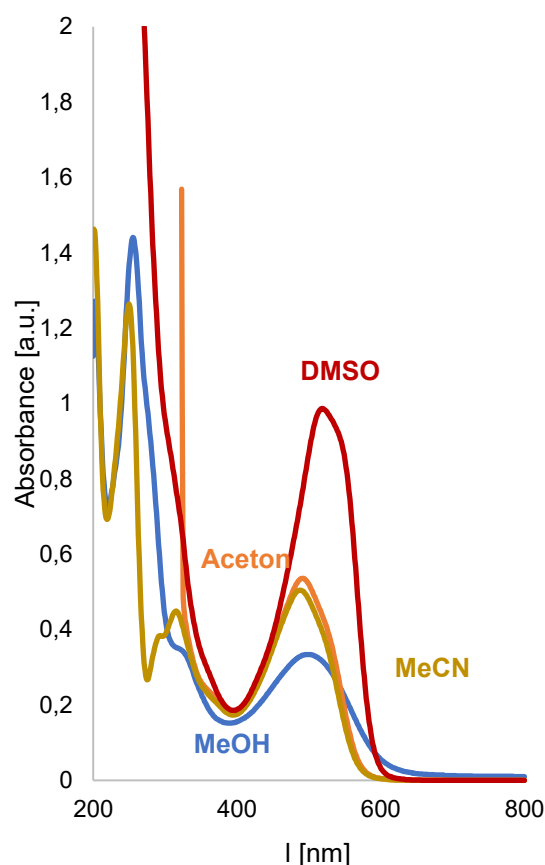
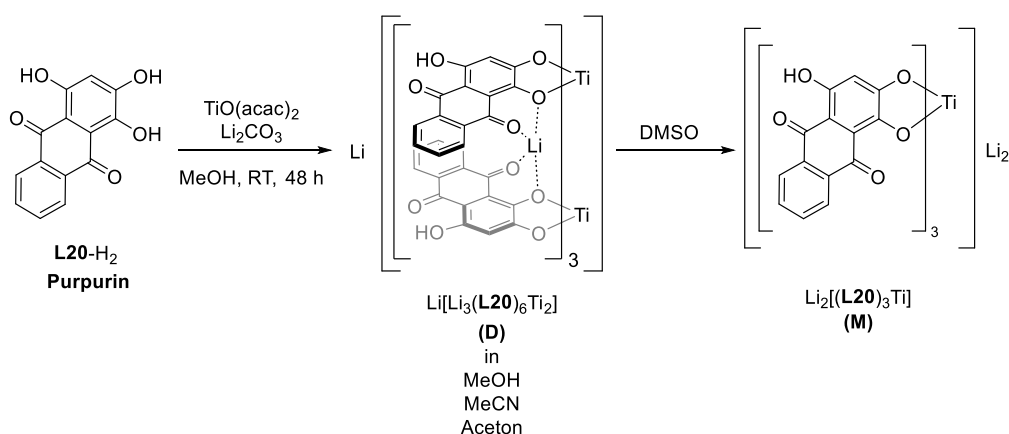


Abbildung 76: UV/Vis-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH, MeCN, Aceton und DMSO. Die Konzentration der Proben beträgt jeweils $c=1 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Die Komplexierung von Purpurin (L20-H_2) unter den gleichen Bedingungen, führt ebenfalls zu der Bildung eines hierarchischen Helicats ($\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L20})_6\text{Ti}_2]$), welches sich in Lösung analog zu $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L19})_6\text{Ti}_2]$ verhält.



Schema 70: Synthese des hierarchischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L20})_6\text{Ti}_2]$, welches in $\text{MeOH-}d_4$, $\text{MeCN-}d_3$ und $\text{Aceton-}d_6$ ausschließlich als Dimer vorliegt. In $\text{DMSO-}d_6$ zerfällt der Komplex nahezu vollständig in das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L20})_3\text{Ti}]$.

Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L20})_6\text{Ti}_2]$ liegt in $\text{MeOH-}d_4$, $\text{MeCN-}d_3$ und $\text{Aceton-}d_6$ ausschließlich als Dimer vor, während der Komplex in $\text{DMSO-}d_6$ nahezu vollständig in das Monomer $\text{Li}_2[(\text{L20})_3\text{Ti}]$ zerfällt. In $\text{MeOH-}d_4$ wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Signal der Hydroxygruppe des Purpurins beobachtet, was auf einen Austausch dieses Protons zurückgeführt werden kann. Zudem wird im entsprechenden $^7\text{Li-NMR}$ ein von 3:1 abweichendes Integralverhältnis gebundener zu solvatisierten Li^+ -Kationen beobachtet, was auf überschüssiges Li_2CO_3 zurückgeführt werden kann. Die Absorptionsspektren von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L20})_6\text{Ti}_2]$ in MeCN und Aceton sind nahezu identisch, während die Absorption in MeOH leicht abgeschwächt ist. Zudem werden zwei lokale Absorptionsmaxima beobachtet, welche in MeCN bei $\lambda_{\text{max},1} = 522 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max},2} = 566 \text{ nm}$ liegen. In DMSO wird erneut eine höhere Absorbanz beobachtet, wobei das lokale Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 572 \text{ nm}$ stärker ausgeprägt ist. Die signifikanten Unterschiede in den Absorptionsspektren von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L20})_6\text{Ti}_2]$ in MeCN , Aceton , MeOH und DMSO könnten auch hier mit dem Zustand Dimer/Monomer im Zusammenhang stehen.

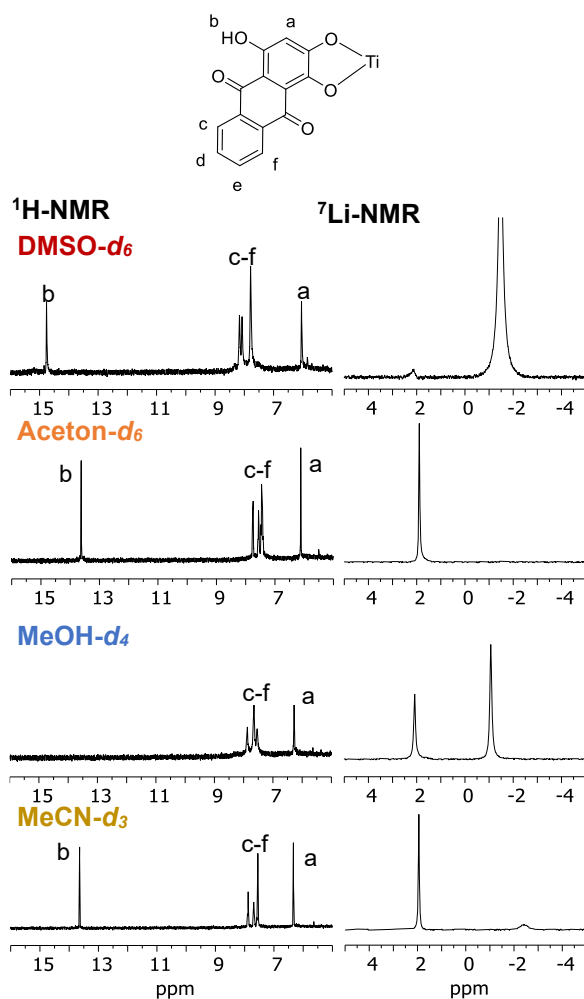


Abbildung 77: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L20})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$, $\text{MeCN-}d_3$, $\text{Aceton-}d_6$ und $\text{DMSO-}d_6$.

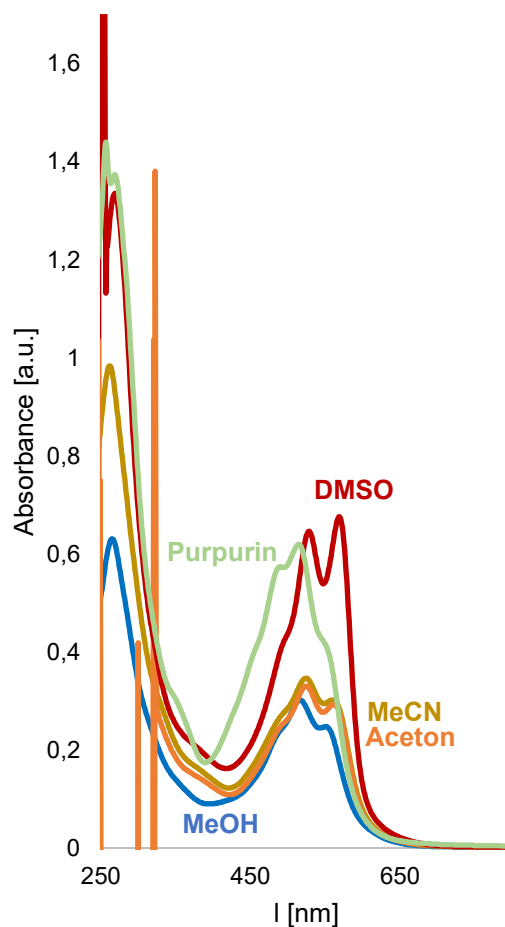
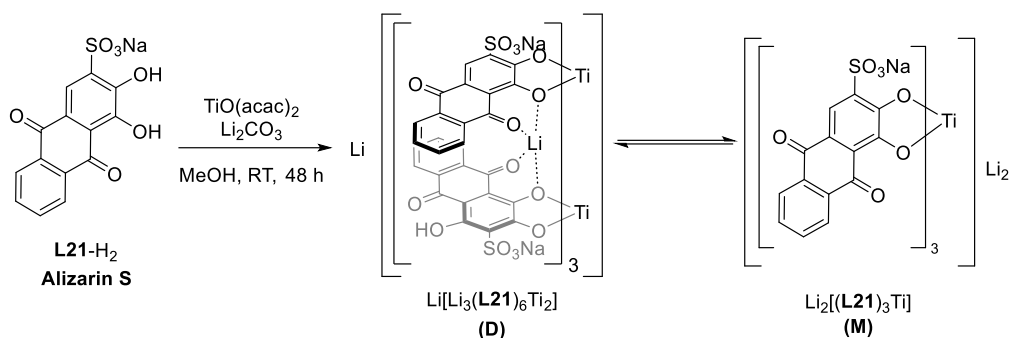


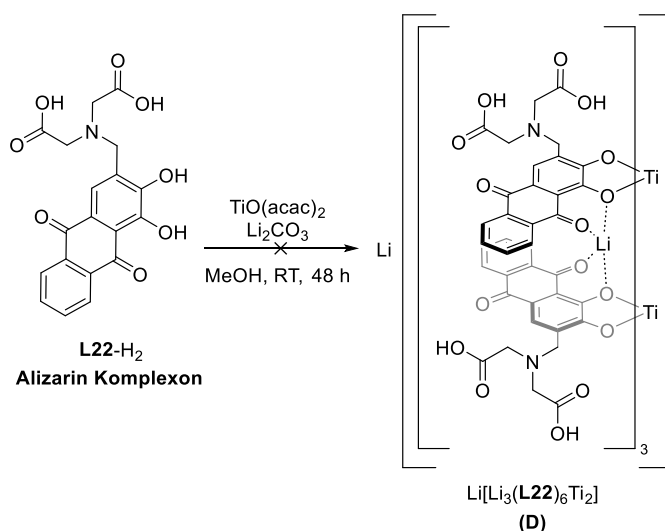
Abbildung 78: UV/Vis-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L20})_6\text{Ti}_2]$ ($c=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in MeOH , MeCN , Aceton und DMSO und Purpurin in MeOH ($c=6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$).

Bei der Komplexbildung von Alizarin S (**L21-H**₂), wird das hierarchisch gebildete Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L21})_6\text{Ti}_2]$ erhalten, welches in MeOH im Gleichgewicht mit dem Monomer vorliegt. Dieses Gleichgewicht wird wahrscheinlich durch den Austausch von Li^+ -Kationen mit den Na^+ -Kationen des Liganden verursacht, wodurch die Li^+ -Kationen aus der Bindungstasche verdrängt werden und das Dimer destabilisieren. Aufgrund der schlechten Qualität der Spektren und der schlechten Quantifizierbarkeit des Gleichgewichts, werden keine weiteren Experimente mit diesem System durchgeführt.



Schema 71: Synthese des hierarchischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L21})_6\text{Ti}_2]$, welches in $\text{MeOH-}d_4$ im Gleichgewicht mit dem Monomer ist.

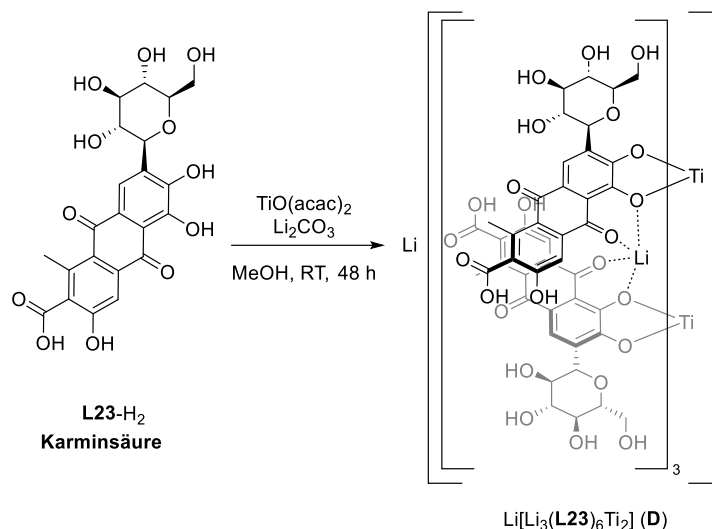
Die Komplexierung von Alizarin Komplexon (**L22-H₂**) mit TiO(acac)_2 in Gegenwart von Li_2CO_3 führt nicht zu der gewünschten Bildung des hierarchischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L22})_6\text{Ti}_2]$. Mögliche Ursache hierfür könnte eine konkurrierende Koordination über die Carbonsäuren und das tertiäre Amin sein. Die Koordination über dieses Bindungsmotiv von Metallkationen wie Zn^{2+} und Ni^{2+} ist bereits in der Literatur beschrieben.^[71]



Schema 72: Nicht erfolgreiche Synthese des hierarchischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L22})_6\text{Ti}_2]$.

Das aus Karminsäure (**L23-H₂**) hergestellte hierarchische Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L23})_6\text{Ti}_2]$, wird mithilfe von Größenausschlusschromatographie aufgereinigt, da der verwendete Farbstoff einen geringen Reinheitsgrad von ca. 80 % hat und weitere Koordinationsverbindungen gebildet werden. Dennoch kann $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L23})_6\text{Ti}_2]$ aus dem Gemisch isoliert werden. Eine präzise Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L23})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$ ist nicht möglich. Jedoch kann anhand des entsprechenden $^7\text{Li-NMR}$ -Spektrums das Dimer $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L23})_6\text{Ti}_2]$ nachgewiesen werden. Eine mögliche Ursache für das komplizierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum könnte die Anwesenheit der beiden Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L23})_6\text{Ti}_2]$ und

$\Delta\Delta$ -Li[Li₃(**L23**)₆Ti₂] sein. In zukünftigen Arbeiten sollte der Komplex Li[Li₃(**L23**)₆Ti₂] mit Blick auf die optischen Eigenschaften und die Stereochemie am Komplex untersucht werden.



Schema 73: Synthese des hierarchischen Helicats Li[Li₃(**L23**)₆Ti₂].

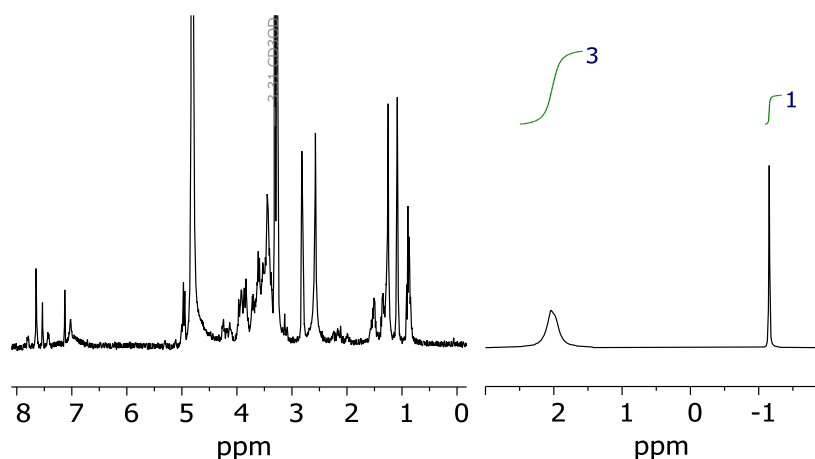
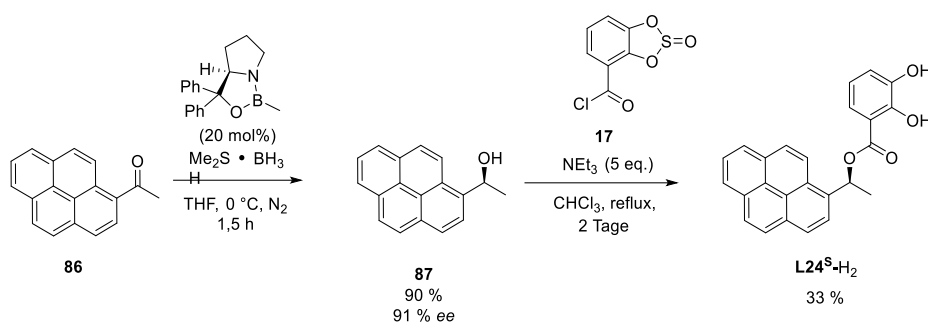


Abbildung 79: ¹H- und ⁷Li-NMR-Spektren des Komplexes Li[Li₃(**L23**)₆Ti₂] in MeOH-*d*₄.

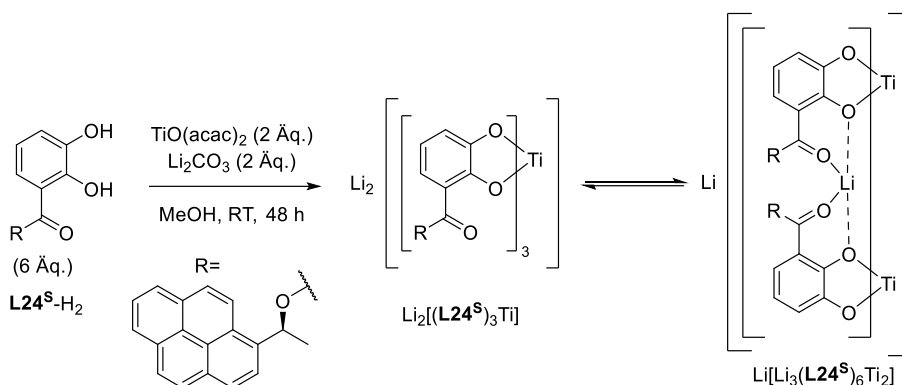
6.3 Synthese eines Pyren-substituierten Helicats

Es wird ein chiraler Catecholesterligand mit einem Pyren-Substituenten in der Seitenkette synthetisiert. Hierzu wird zunächst das Keton **86** mittels CBS-Reduktion zum chiralen Alkohol **87** umgesetzt, welcher mit einer Ausbeute von 90 % isoliert wird. Dieser wird anschließend über eine Einhorn-Acylierung zum Liganden **L24^S**-H₂ umgesetzt, welcher mit einer Ausbeute von 33 % erhalten wird.



Schema 74: Synthese des Liganden **L24^S-H₂** über CBS-Reduktion und Einhorn-Acylierung.

Der Ligand wird analog zu anderen Catecholesterliganden in das hierarchische Helicat $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ überführt. Der erhaltene Komplex fällt aufgrund der schlechten Löslichkeit in MeOH teilweise als Feststoff aus und wird daher zur Charakterisierung in Aceton- d_6 gelöst.



Schema 75: Darstellung des hierarchischen Helicats $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$.

Aus dem ^1H - und ^7Li -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in Aceton- d_6 wird deutlich, dass in diesem Lösungsmittel mehrere Spezies gebildet werden. Da ein chiraler Ligand (**L24^S**) eingesetzt wurde, ist davon auszugehen, dass die beiden Diastereomere $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\Lambda\Lambda\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in Aceton- d_6 gebildet werden. Mithilfe der bisherigen Erkenntnisse über die Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate (siehe Kapitel 3) kann anhand des ^7Li -NMR-Spektrums davon ausgegangen werden, dass $\Delta\Delta\text{-Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1) bevorzugt gebildet wird. Durch die Anwesenheit von Spuren des anderen Enantiomers des Liganden (**L24^R**) kann es zudem zur Bildung heteroleptischer Helicate des Typs $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_x(\text{L24}^{\text{R}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ kommen.

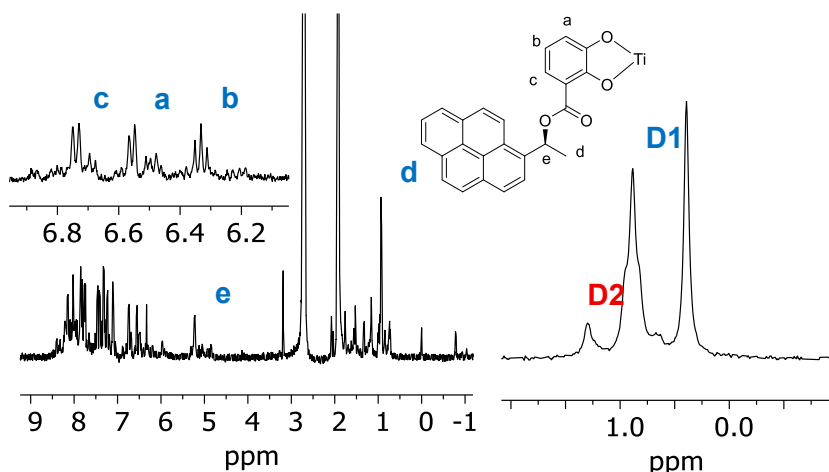


Abbildung 80: ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in Aceton- d_6 .

Da der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH partiell löslich ist und der Ligand $\text{L24}^{\text{S}}\text{-H}_2$ in Aceton unlöslich ist, werden diese in MeOH mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Absorptionsspektren von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{L24}^{\text{S}}\text{-H}_2$ zeigen eine starke feinstrukturierte Absorption von ultraviolettem Licht, wobei die Absorptionsbande von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ etwas schwächer ausgeprägt sind. Zudem absorbiert der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ auch im sichtbaren Wellenlängenbereich, was auf die Ti(IV)-Triscatecholatester-Komplexeinheiten zurückzuführen ist. Bei Anregung des Liganden $\text{L24}^{\text{S}}\text{-H}_2$ und des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}}=275\text{ nm}$ werden deutliche Unterschiede in den Intensitäten der Emissionsbanden beobachtet. Der Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$, welcher in MeOH vermutlich als Dimer vorliegt, weist eine deutlich verringerte Intensität der Emissionsbande gegenüber dem Liganden $\text{L24}^{\text{S}}\text{-H}_2$ bei gleicher Konzentration an Fluorophoren auf. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass durch die räumliche Nähe der Pyren-substituierten Seitenketten im Dimer, die Fluorophore miteinander wechselwirken und die Fluoreszenz auf diese Weise verringert wird. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, müsste das korrespondierende Monomer $\text{M}_2[(\text{L24}^{\text{S}})_3\text{Ti}]$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) synthetisiert werden und die Absorptions- und Emissionseigenschaften mit denen des Dimers verglichen werden.

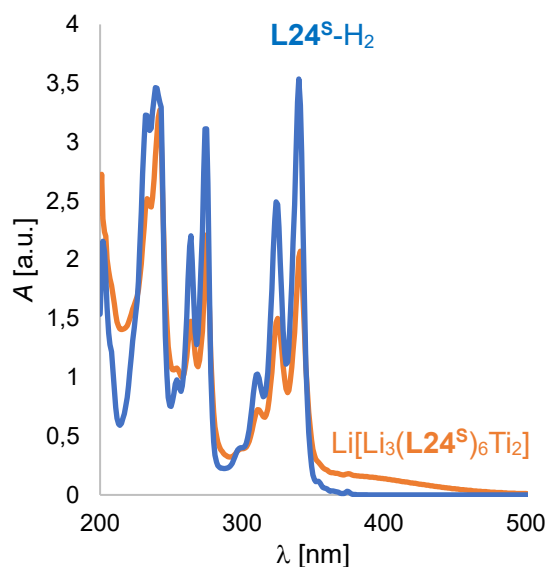


Abbildung 81: UV/Vis-Spektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ($c=1 \cdot 10^{-5}$ mol/L) und des Liganden $\text{L24}^{\text{S}}\text{-H}_2$ ($c=6 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in MeOH.

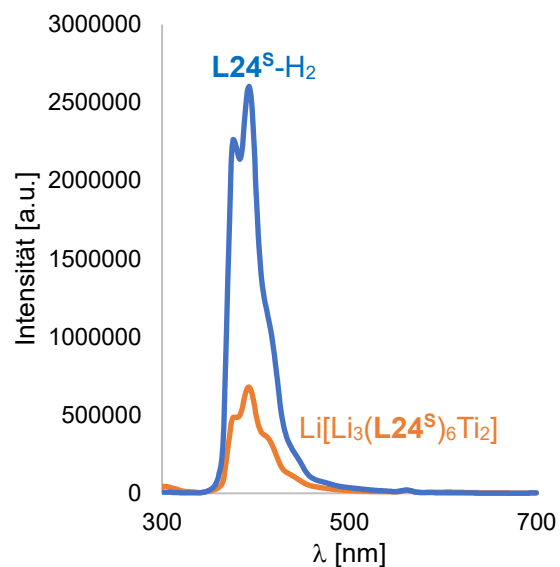
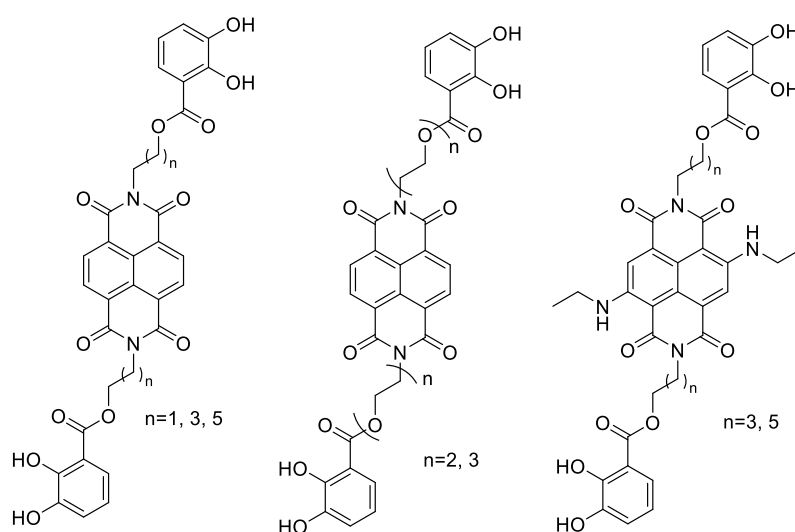


Abbildung 82: Emissionsspektren des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L24}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ($c=1 \cdot 10^{-5}$ mol/L) und des Liganden $\text{L24}^{\text{S}}\text{-H}_2$ ($c=6 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in MeOH mit $\lambda_{\text{ex}} = 275$ nm.

6.4 Naphthalindiimid basierte Catecholliganden

Dieses Kapitel behandelt eine Reihe von Naphthalindiimid (NDI) basierten Catecholliganden, welche analog zu dem zuvor beschriebenen Pyren-Liganden $\text{L24}^{\text{S}}\text{-H}_2$, für die Darstellung photoaktiver Helicate genutzt werden sollen. Die in Schema 76 dargestellten Liganden können mithilfe literaturbekannter Methoden erfolgreich synthetisiert werden. Die Liganden sind so entworfen, dass die NDIs über Spacer (Alkyl oder Polyethylenglykol) mit je zwei Cateholestern verbunden sind, was den Zugang zu schaltbaren Ti(IV) -Helicaten ermöglichen soll.



Schema 76: NDI-basierte Catecholesterliganden.

Allerdings zeichnen sich die Liganden und die daraus dargestellten Komplexe durch sehr schlechte Löslichkeitseigenschaften in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln aus, was eine vollständige Charakterisierung verhindert. Dadurch sind diese Systeme für die geplante Anwendung unbrauchbar. Das Projekt zum Einbau von NDIs in (hierarchisch gebildete) Ti(IV)-Helicate wird daher bis auf weiteres eingestellt.

6.5 Fazit

In diesem Projekt wurde gezeigt, dass Alizarin (**L19**-H₂), Purpurin (**L20**-H₂) und Karminsäure (**L23**-H₂) geeignete Liganden für die Darstellung hierarchisch gebildeter Ti(IV)-Helicate sind. Für die Komplexe Li[Li₃(**L19**)₆Ti₂] und Li[Li₃(**L20**)₆Ti₂] wurde zudem ein solvatochromer Effekt beobachtet, welcher möglicherweise auf den Zerfall dieser Komplexe in die Monomere Li₂[(**L19**)₃Ti] und Li₂[(**L20**)₃Ti] in DMSO zurückgeführt werden kann. Der Komplex Li[Li₃(**L23**)₆Ti₂] konnte trotz der geringen Reinheit des eingesetzten Liganden isoliert werden und sollte in zukünftigen Arbeiten auch hinsichtlich der optischen Eigenschaften analysiert werden.

Außerdem wurde für das Helicat Li[Li₃(**L24^S**)₆Ti₂] eine deutlich verringerte Intensität der Emission gegenüber dem isolierten Liganden **L24^S**-H₂ beobachtet. Dieses erste Ergebnis könnte ein Ausgangspunkt sein, um die hierarchisch gebildeten Ti(IV)-Helicate zu Sensoren weiterzuentwickeln, welche die Detektion von Li⁺-Kationen anhand der Fluoreszenz ermöglichen.

Ein weiteres Projekt, welches den Einbau von NDIs in die Seitenkette von hierarchischen Ti(IV)-Helicaten zum Ziel hatte, wurde aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften der Liganden und Komplexe eingestellt. In zukünftigen Arbeiten sollte der Fokus eher auf dem Einbau von Pyrenen in die Seitenkette der Helicate liegen, da diese leichter zu synthetisieren sind und die Studien an Li[Li₃(**L24^S**)₆Ti₂] erste Erfolge zeigten.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue und bereits bekannte Ester-funktionalisierte hierarchisch gebildete Helicate untersucht. Durch die intensive Untersuchung bereits bekannter Systeme, wie $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L1}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ mithilfe der ^7Li -NMR-Spektroskopie in Kombination mit der CD-Spektroskopie, wurden neue Erkenntnisse über die Stereochemie dieser hierarchisch gebildeten Helicate gesammelt. Die Stereochemie dieser Helicate kann durch die Wahl des Lösungsmittels (polar protisch oder polar aprotisch) invertiert werden, wobei stets beide Diastereomere D1 ($S \rightarrow \Delta\Delta$) und D2 ($S \rightarrow \Lambda\Lambda$) in Lösung vorliegen. Durch die Synthese neuer chiraler Catecholesterliganden ist es gelungen hierarchisch gebildete Helicate stereospezifisch zu synthetisieren. Obwohl in den Helicaten $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ strukturell ähnliche S-konfigurierte Liganden vorliegen, werden unterschiedliche Diastereomere stereospezifisch gebildet ($\Lambda\Lambda$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D2), ($\Delta\Delta$ - $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (D1)). Darüber hinaus wurden mithilfe der ^1H - und ^7Li -NMR-Spektroskopie Dimerisierungskonstanten K_{Dim} für unterschiedliche hierarchisch gebildete Helicate mit chiralen Liganden untersucht. Hierbei wurde für $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ eine besonders hohe Dimerisierungskonstante von $K_{\text{Dim}}=929 \text{ L/mol}$ ermittelt.

Die neuen Erkenntnisse bezüglich der Stereochemie hierarchisch gebildeter Helicate wurden gezielt auf die ferngesteuerte Diel-Alder-Reaktion am hierarchischen Helicat übertragen. Durch die Untersuchung bekannter Systeme und neuer heteroleptischer Helicate mit den neuen chiralen Catecholesterliganden $\mathbf{L4}^{\text{S}}\text{-H}_2$, $\mathbf{L5}^{\text{S}}\text{-H}_2$, $\mathbf{L14}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ konnte gezeigt werden, dass die Stereochemie an den Komplexeinheiten darüber entscheidet, welches Stereoisomer bevorzugt gebildet wird. Es konnten darüber hinaus Lösungsmittelleffekte auf die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion beobachtet werden, welche im Zusammenhang mit der Stereochemie an den Komplexeinheiten stehen.

Außerdem wurde das Feld der Organokatalyse mit hierarchisch gebildeten Helicaten weiter erforscht. Anhand des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ konnte gezeigt werden, dass durch die Bildung des hierarchischen Helicats die katalytischen Eigenschaften des Katalysators $\mathbf{L15}^{\text{S}}\text{-H}_2$ in der Nitro-Michael-Addition verbessert werden. Allerdings ist $\text{Li}[\text{Li}_3(\mathbf{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ als Katalysator stark limitiert hinsichtlich der Anwendung auf verschiedene Edukte oder weitere Reaktionen. Es wurden zudem weitere Helicat-basierte Katalysatoren untersucht, welche nur geringe Vorteile gegenüber den isolierten Liganden zeigten. Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von Nitro-Michael-Addukten mittels ^1H -NMR wurde eine Derivatisierungsmethode etabliert, welche zur Analyse von Trends geeignet ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Zuletzt wurde gezeigt, dass Alizarinfarbstoffe geeignete Liganden für die Darstellung hierarchisch gebildeter Helicate sein können. Zudem konnte ein Pyren-substituiertes Helicat synthetisiert werden, welches deutliche Unterschiede in den optischen Eigenschaften im Vergleich zum isolierten Liganden aufweist.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit wird deutlich, dass die ^7Li -NMR-Spektroskopie sehr nützlich bei der Charakterisierung komplexer Systeme, wie hierarchisch gebildeter homoleptischer und heteroleptischer Helicate ist. Bei der Verwendung von hierarchischen Helicaten als Reaktionsplattformen oder Katalysatoren sollte in zukünftigen Arbeiten stets der Aspekt der Stereochemie genau untersucht werden, da diese einen erheblichen Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktionen haben kann. In weiteren Arbeiten sollten außerdem weitere katalytisch aktive Liganden und deren Anwendung untersucht werden.

8 Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Alle durchgeführten Reaktionen und Aufreinigungen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur in Laborglasapparaturen durchgeführt. Falls eine Reaktion unter Schutzgasatmosphäre und unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt wurde, ist dies in der Versuchsvorschrift angegeben. Zur Kühlung von Reaktionen oder Kühlfallen wurden Wasser/Eis- (0 °C), Trockeneis/Aceton-Bäder (-78 °C) oder flüssiger Stickstoff (-196 °C) verwendet.

Chemikalien und Lösungsmittel

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel sind kommerziell erhältlich und wurden, sofern nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Chemikalien wurden von abcr, Acros Chemicals, Alfa Aesar, BLD Pharm, Chempur, Deutero, Fisher Scientific, Merck, Roth, Sigma-Aldrich, TH Geyer, TCI oder VWR bezogen. Für die Säulenchromatographie oder Extraktionen wurden technische Lösungsmittel verwendet. Für Komplexierungen wurden Lösungsmittel mit HPLC-Reinheitsgrad der Firma Fisher Scientific verwendet. Absolutierte Lösungsmittel wurden von Fisher Scientific bezogen oder aus einem Solvent Purification System (MB SPS 5 der Firma MBraun) erhalten. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden von der Firma Eurisotop bezogen.

Schutzgastechnik

Reaktionen in denen Luft- und/oder Feuchtigkeitsempfindliche Stoffe eingesetzt wurden, wurden unter Stickstoffatmosphäre als Schutzgas durchgeführt. Hierzu wurden die verwendeten Apparaturen zunächst evakuiert und anschließend mit Schutzgas geflutet. Dieser Vorgang wurde mindestens 2 mal wiederholt. Feststoffe wurde unter Stickstoff-Gegenstrom zugegeben. Die Zugabe von Lösungsmitteln und Lösungen erfolgte durch zuvor mindestens dreimal mit durch Stickstoff gespülten Spritzen im Stickstoff-Gegenstrom.

Chromatographie

Dünnschichtchromatographie

Für Reaktionskontrollen, sowie zur Bestimmung des Eluentenverhältnis und des Fortschritts der Säulenchromatographie, wurde die Dünnschichtchromatographie verwendet. Hierzu wurden mit Kieselgel und Fluoreszenzindikator (F₂₅₄) beschichtete

Aluminiumplatten verwendet (Merck, VWR). Zur Visualisierung der Stoffe wurde eine UV-Lampe ($\lambda = 254, 365 \text{ nm}$) oder eine Kaliumpermanganat-Lösung verwendet.

Säulenchromatographie

Zur Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurde Kieselgel mit einer Korngröße von 0,04 – 0,063 mm der Firma Macherey-Nagel als stationäre Phase verwendet. Der Durchmesser der Säule, die Höhe der stationären Phase, sowie der verwendete Eluent wurden anhand der zu trennenden Stoffe gewählt. Alle säulenchromatographischen Aufreinigungen wurden mit geringem Überdruck durchgeführt.

Größenausschlusschromatographie

Zur Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurde Sephadex LH-20 der Firma Cytiva verwendet. Das Harz wurde zunächst im Eluenten aufgeschlämmt und in eine Chromatographiesäule überführt, wo es über Nacht zum Quellen stehen gelassen wurde. Der überschüssige Eluent wurde abgelassen und die Probe (gelöst im Eluenten) vorsichtig aufgetragen. Anschließend wurde durch die vorsichtige Zugabe des Eluenten und ohne Überdruck die Trennung durchgeführt. Die Fraktionierung und Kontrolle der Chromatographie erfolgten ausschließlich optisch. Im Anschluss wurde das Harz regeneriert, indem mit MeOH, 1 M wässriger Salzsäure, VE-Wasser (bis pH-neutral) und abschließend mit MeOH gewaschen wurde.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (ee) eingesetzt. Die Analysen wurden auf einem Shimadzu LC 2050C 3D mit PDA-Detektor und einer quaternären Pumpe durchgeführt. Als chirale stationäre Phase wurde eine Chiralcel OD-H oder eine Chiralpak AD-H Säule verwendet. Als Eluent wurde stets ein Gemisch aus n-Hexan und *i*PrOH eingesetzt. Die Retentionszeiten (t_{ret} [min]) der optimierten Bedingungen, sowie das Eluentenverhältnis und die verwendete Säule sind den Synthesevorschriften zu entnehmen.

Instrumentelle Analytik

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die für die Kernspinresonanzspektroskopie verwendeten Geräte, sowie deren Spektrometerfrequenzen für ^1H , ^7Li , ^{13}C und ^{19}F -Messungen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Für die NMR-Spektroskopie verwendete Geräte und die Spektrometerfrequenzen für verschiedene Messungen.

Spektrometername	Spektrometerfrequenz [MHz]			
	^1H	^7Li	^{13}C	^{19}F
Varian Mercury -Spektrometer 300	300	-	75	-
Varian Inova 400 - Spektrometer	400	-	101	-
Bruker Avance Neo 400	400	156	101	-
Varian V-NMRS	600	-	151	564
Bruker Avance Neo 600	600	233	151	-

^{13}C - und ^7Li -NMR Spektren wurden Protonenentkoppelt gemessen. Die chemische Verschiebung der ^7Li -NMR Messungen wurde auf Basis der absoluten Referenz des gemessenen Lock-Signals des D-Resonanzsignals des eingesetzten Lösungsmittels bestimmt. Als Referenz wird LiCl in D_2O (0 ppm) verwendet. Die chemische Verschiebung der Signale aller weiteren Messungen wird in ppm bezogen auf den internen Standard angegeben. Kopplungskonstanten (J) werden in Hz angegeben. Als interner Standard für ^1H -NMR Messungen wird das Signal des nicht-deutierten Restlösungsmittels verwendet.

Infrarotspektroskopie

Zur Messung von Infrarotspektren wurde ein PerkinElmer FT-IR-Spektrometer mit Diamant/KRS5 ATR-Einheit verwendet. Die Spektren wurden als Transmissionspektren aufgezeichnet und die Absorptionsbanden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Massenspektrometrie

Für massenspektrometrische Messungen wurden ein LTQ Orbitrap XL-Massenspektrometer der Firma Thermo-Fisher-Scientific (ESI-FTMS) oder ein Finnigan MAT 95 (EI-HRMS) verwendet. Messwerte werden in atomaren Masseneinheiten pro Elementarladung (m/z) im Vergleich zu einem theoretisch berechneten Wert angegeben.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Elementar Vario EL durchgeführt. Es werden die theoretischen im Vergleich zu den gemessenen Werten der prozentualen Massenanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff angegeben.

Circulardichroismus-Spektroskopie

Alle CD-Messungen wurden mit einem 62Ds CD-Spektrometer der Firma AVIV (Lakewood, USA) durchgeführt. Für sämtliche Messungen wurde eine Küvette mit der Schichtdicke $l=1$ mm verwendet. Die Konzentrationen c der gemessenen Proben sind zu jeder Messung in mmol/L angegeben. Einige Proben wurden über einen längeren Zeitraum mehrfach gemessen. In diesem Fall wird zusätzlich der Zeitpunkt der Messung t angegeben. Bei den Messungen wird der Winkel θ in mdeg in Abhängigkeit der Wellenlänge λ in nm gemessen. Der molare Zirkulardichroismuseffekt $\Delta\epsilon$ wird über folgende Gleichung berechnet:

$$\Delta\epsilon = \frac{\theta}{32.982^\circ * c * l}$$

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurde auf einem Shimadzu UV-1900i Soektrophotometer aufgenommen. Es wurden Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von $l = 10$ mm verwendet. Die Konzentration der gemessenen Proben wurde in mol/L angegeben. Angegeben wird die Absorbanz in Abhängigkeit der Wellenlänge λ in nm.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahme von Emissionsspektren erfolgte auf einem Shimadzu RF-6000 Fluoreszenz-Spektralphotometer. Es wurden Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von $l = 10$ mm verwendet. Angegeben wird die Intensität I der Emission in Abhängigkeit der Wellenlänge λ_{em} in nm bei einer festgelegten Anregungswellenlänge λ_{ex} in nm.

Bestimmung von Dimerisierungskonstanten K_{Dim} mittels NMR-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Dimerisierungskonstante K_{Dim} mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wird die bereits bekannte Methode nach Van Craen et al. verwendet. Für die Berechnung wird das

Massenwirkungsgesetz herangezogen. Alle Proben wurden mit einer definierten Konzentration $c = 2 \text{ mmol/L}$ gemessen, bis keine Änderung der Signalverhältnisse mehr zu beobachten war. Die Berechnung erfolgte über folgende Gleichung:

$$K_{Dim} = \frac{[dimer]}{[monomer]^2} = \frac{I_M I_D + I_D^2}{4c_0 I_M^2}$$

I_M : Integral des Monomersignals im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum.

I_D : Integral des Dimersignals im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum.

c_0 : Ausgangskonzentration des eingesetzten Dimers [mol/L]

Die Bestimmung der Dimerisierungskonstante kann auch mittels der $^7\text{Li-NMR}$ Spektroskopie durchgeführt werden. Hierzu wird folgende Gleichung verwendet:

$$K_{Dim} = \frac{3I_{solv}I_{geb} + 3I_{geb}^2}{36c_0 \left(\frac{I_{solv} - \frac{1}{3}I_{geb}}{2} \right)^2}$$

$I_{solv.}$: Integral der solvatisierten Li-Ionen im $^7\text{Li-NMR}$ Spektrum.

$I_{geb.}$: Integral des gebundenen Li-Ionen im $^7\text{Li-NMR}$ Spektrum.

Zur Berechnung des Fehlers auf die Dimerisierungskonstante wird ein relativer Fehler von 5 % auf die Bestimmung der Integrale im jeweiligen NMR-Spektrum angenommen. Der Fehler wird über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet. Der Fehler auf die Dimerisierungskonstante bei Bestimmung über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie wird über folgende Gleichung berechnet:

$$\Delta K_{Dim} = \sqrt{\left(\frac{\partial K_{Dim}}{\partial a} \Delta a \right)^2 + \left(\frac{\partial K_{Dim}}{\partial b} \Delta b \right)^2}$$

$$\Delta K_{Dim} = \sqrt{\left(\frac{-I_D(I_M + 2I_D)}{4I_M^3 c_0} 0,05 I_M \right)^2 + \left(\frac{I_M + 2I_D}{4I_M^2 c_0} 0,05 I_D \right)^2}$$

Der Fehler auf die Dimerisierungskonstante bei Bestimmung über $^7\text{Li-NMR}$ Spektroskopie wird über folgende Gleichung berechnet:

$$\Delta K_{Dim} = \sqrt{\left(\frac{\partial K_{Dim}}{\partial I_{solv}} \Delta I_{solv} \right)^2 + \left(\frac{\partial K_{Dim}}{\partial I_{geb}} \Delta I_{geb} \right)^2}$$

$$\Delta K_{Dim} = \sqrt{\left(-\frac{3I_{geb}(3I_{solv} + 7I_{geb})}{c_0(3I_{solv} - I_{geb})^3} 0,05I_{solv} \right)^2 + \left(\frac{3I_{solv}(3I_{solv} + 7I_{geb})}{c_0(3I_{solv} - I_{geb})^3} 0,05I_{geb} \right)^2}$$

Röntgenstrukturanalyse

Die relevanten kristallografischen Informationen, Messparameter sowie Verfeinerungsergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen. Intensitäten wurden auf einem STOE STADIVARI Vierkreisdiffraktometer – ausgestattet mit einem DECTRIS PILATUS 200K Hybrid-Pixeldetektor – im ω -Scanmodus aufgenommen. Zur Erzeugung der verwendeten Cu-K α -Strahlung wurde eine Xenocs Cu-Mikrofokusröhre mit mehrschichtigem Optiksysteem verwendet. Konstanz der Messtemperatur wurde durch Kühlung mittels eines Oxford Cryostream 800 gewährleistet. Die Integration der Messdaten fand mit den Programmen *INTEGRATE3D* und *X-Area* statt, während die Absorptionskorrektur per Multi-Scan in der implementierten Software *LANA* durchgeführt wurde (alles Firma Stoe & Cie GmbH). Die Struktur wurde per *intrinsic phasing* über *SHELXT* gelöst und über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf F^2 mittels Gauss-Newton-Minimierungsalgorithmus des *olex2.refine*-Paket verfeinert. Stark fehlgeordnete, co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle (unter anderem) wurden über die in *Olex2* implementierte „*solvent mask*“ (basierend auf *BYPASS*) erfasst. Darstellung und Visualisierung der Struktur erfolgte mit *Mercury*.

Synthesen und Charakterisierung

Allgemeine Versuchsvorschriften

AVV 1: Grignard Reaktion

Die Reaktion wurde unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Magnesium Granulat (4 Äquiv.) wurde vorgelegt und im Vakuum unter Erwärmung getrocknet. Trocken THF (1 mL/mmol Mg) und Brombenzol (4 Äquiv.) wurden zugegeben. Das Gemisch wurde bei RT für 2 h gerührt. Bei zu starker Hitzeentwicklung wurde die Lösung mit einem Eisbad gekühlt. Die erhaltene Lösung des Grignard-Reagenz wurde langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung eines Carbonsäureesters (1 Äquiv.) in trockenem THF (1 mL/mmol Mg) addiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung (1 mL/mmol Mg) beendet. Das Gemisch wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit n-Pentan gewaschen.

AVV 2: Einhorn Acylierung (Schotten-Baumann Variante)

2,3-Dihydroxybenzoesäure (1 Äquiv.) wurde in Thionylchlorid (30 Äquiv.) unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde mindestens so lange erhitzt bis eine klare Lösung erhalten wurde. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid mittels Vakuumdestillation entfernt. Zu dem erhaltenen Feststoff wurde eine Mischung aus einem Alkohol (1 – 5 Äquiv.) und Triethylamin (5 Äquiv.) in Chloroform (0,1 mL/1 mg 2,3-Dihydroxybenzoesäure) gegeben. Die erhaltene Lösung wurde für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Volumen der Reaktion durch Zugabe von DCM verdoppelt. Anschließend wurde mit einer gesättigten wässrigen NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Falls die organische Phase eine Trübung aufwies, wurde diese zusätzlich mit einer gesättigten wässrigen NaCl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

AVV 3: Steglich Veresterung

Alkohol (1 Äquiv.), Säure (2 Äquiv. für einfachen Alkohol, 4 Äquiv. für Diol), 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-hydrochlorid ($\text{EDC} \cdot \text{HCl}$) (2 Äquiv. für einfachen Alkohol, 4 Äquiv. für Diol) und 4-(Dimethylamino)pyridin (2 Äquiv. für einfachen Alkohol, 4 Äquiv. für Diol) wurden in DCM gelöst und das Reaktionsgemisch für mindestens 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

AVV 4: Steglich Amidierung

Die Reaktion wurde unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Carbonsäure (1 Äquiv.) wurde in trockenem DCM (3,7 mL/mmol Säure) gelöst. Benzylamin (1 Äquiv.) und 4-(Dimethylamino)-pyridin (0,9 Äquiv.) wurden zugegeben und die resultierende Lösung auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-hydrochlorid (0,75 Äquiv.) in trockenem DCM (3,7 mL/mmol Säure) wurde zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat

AVV 5: Katalytische Hydrierung (Palladium katalysiert)

Benzyl-geschützter Catecholligand (1 Äq.) und Palladium auf Kohle (10 gew.-%, 10 gew.-% Pd) werden vorgelegt und es wird DCM, MeOH oder ein Gemisch der beiden Lösungsmittel hinzugegeben, sodass der Ligand vollständig gelöst ist. Anschließend wird die Reaktion für mindestens 18 h unter Wasserstoff Atmosphäre durchgeführt. Nach Ende

der Reaktion wird der Katalysator mittels Filtration entfernt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Falls das Produkt nicht in reiner Form vorliegt, wird dieses mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

AVV 6: Corey-Bakshi-Shibata-Reduktion

Die Reaktion wurde unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. (*R*)-(+)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidin (0,2 Äquiv.) wurde in trockenem THF (5,3 mL/mmol Keton) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde Borandimethylsulfid (1,2 Äquiv.) zugetropft und das resultierende Gemisch für 30 min bei 0 °C gerührt. Eine Lösung des Ketons (1 Äquiv.) in trockenem THF (5,3 mL/mmol Keton) wurde über 30 min zur Reaktionsmischung zugegeben. Die Reaktion wurde für weitere 90 min bei 0 °C gerührt. Durch die Zugabe von MeOH (2 mL/mmol Keton) wurde die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

AVV 7: Abspaltung einer Boc-Schutzgruppe mittels Trifluoressigsäure

Boc-geschützter Ligand (1 Äquiv.) wurde in DCM (0,01 mL/mg Ligand) gelöst. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur Trifluoressigsäure (10 Äquiv.) langsam zugegeben und die Reaktion für 90 min gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe einer gesättigten wässrigen NaHCO₃-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde anschließend dreimal mit DCM extrahiert und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde das Produkt erhalten. In einigen Fällen wurde das Produkt zusätzlich mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

AVV 8: Abspaltung einer Boc-Schutzgruppe mittels Salzsäure

Boc-geschützter Ligand (1 Äquiv.) wurde in konzentrierter Essigsäure (0,1 mL/mg Ligand) gelöst und mit konzentrierter Salzsäure (32%, 10 Äquiv.) versetzt. Das Gemisch wurde für 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit je einer kleinen Menge DCM und Ethanol gewaschen. Das so erhaltene Hydrochlorid-Salz des Liganden wurde zunächst isoliert. Dieses wurde in einigen Fällen weiterhin zur freien Base umgesetzt. Hierzu wurde das Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit wässriger NaOH-Lösung (1 M) auf pH=10 eingestellt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

AVV 9: Synthese homoleptischer Helicate

Catecholester Ligand oder Alizarin-Derivat (6 Äquiv.), Li_2CO_3 (2 Äquiv.) und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (2 Äquiv.) wurden in DMF, MeOH oder DCM/MeOH (2:1 v/v) gelöst und für mindestens 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, wodurch der gewünschte Komplex erhalten wurde. In einigen Fällen wurde der Komplex zusätzlich mittels Sephadex LH-20 und einem geeigneten Lösungsmittel als Eluent aufgereinigt.

AVV 10: Synthese heteroleptischer Helicate als Reaktionsplattform oder Katalysator

Reaktiver oder katalytisch aktiver Catecholesterligand ($6 - x$ Äquiv.), chiraler Catecholesterligand (x Äquiv.), Li_2CO_3 (2 Äquiv.) und $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (2 Äquiv.) wurden in MeOH oder DCM/MeOH (2:1 v/v) gelöst und für mindestens 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

AVV 11: Diels-Alder Reaktionen an Helicaten als Reaktionsplattform

Methode A: Der heteroleptische Komplex der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Li}_3\text{L}^{\text{Dien}}_{6-x}\text{L}_x\text{Ti}_2]$ (1 Äquiv.) und 1-Benzyl-1H-pyrrol-2,5-dion (3 Äquiv. pro L^{Dien} im Komplex) wurden in THF, MeOH oder Aceton (1 mL/100 mg Komplex) gelöst und für mindestens 20 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Salzsäure (32 %, 0.25 mL pro 100 mg Komplex) beendet. Die Reaktion wurde anschließend für mindestens 90 Minuten gerührt, bis die Färbung des Komplexes verschwunden war. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit DCM (50 mL pro 100 mg Komplex) verdünnt und die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung und gesättigter NaHCO_3 Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , n-Pentan/Ethylacetat 4:1) um das Reaktionsprodukt zu erhalten. Der nicht reagierte Ligand $\text{L}^{\text{Dien}}\cdot\text{H}_2$, sowie der chirale Ligand wurden nicht isoliert und nach der Reaktion verworfen.

Methode B: Der heteroleptische Komplex der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Li}_3\text{L}^{\text{Dien}}_{6-x}\text{L}_x\text{Ti}_2]$ (1 Äquiv.) wurde zunächst im Reaktionslösungsmittel (1 mL pro 100 mg Komplex) vorgelegt und so lange bei Raumtemperatur gerührt bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat (die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts wurde zuvor mittels CD-Spektroskopie ermittelt). Anschließend wurde 1-Benzyl-1H-pyrrol-2,5-dion (3 Äquiv. pro L^{Dien} im Komplex) zugegeben und das Gemisch für mindestens 20 h refluxiert. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Salzsäure (32 %, 0.25 mL pro 100 mg Komplex) beendet. Die Reaktion wurde anschließend für mindestens 90 Minuten gerührt, bis die Färbung des Komplexes

verschwunden war. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit DCM (50 mL pro 100 mg Komplex) verdünnt und die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung und gesättigter NaHCO₃ Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 4:1) um das Reaktionsprodukt zu erhalten. Der nicht reagierte Ligand **L^{Dien}-H₂**, sowie der chirale Ligand wurden nicht isoliert und nach der Reaktion verworfen.

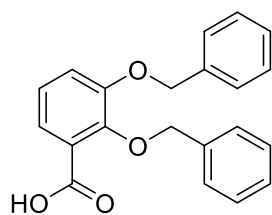
Die Bestimmung der Enantioselektivität erfolgte mittels chiraler HPLC.

AVV 12: Enamin-katalysierte Nitro-Michael-Addition

Aldehyd (5 Äquiv.), Nitrostyrol-(Derivat) (1 Äquiv.), Katalysator (mol-% bezogen auf die Anzahl der katalytisch aktiven Einheiten) und optional Essigsäure (katalytische Mengen) wurden in einem Lösungsmittel (MeOH, DMSO oder DCM/MeOH 2:1 (v/v)) gelöst und bei variablen Reaktionszeiten *t* und Temperaturen *T* gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Im Falle von DMSO als Reaktionslösungsmittel wurde Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert und anschließend analog aufgereinigt. Anschließend wurde die Diastereoselektivität mittels ¹H-NMR Spektroskopie und die Enantioselektivität mittels chiraler HPLC oder über Derivatisierung bestimmt.

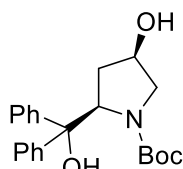
AVV 13: Derivatisierung von Nitro-Michael-Additionsprodukten mit L-Valin methylester zur Bestimmung des Enantiomerenüberschuss

Das aufgereinigte Reaktionsprodukt einer Nitro-Michael-Addition wurde zunächst in MeCN-*d*₃ gelöst und es wurde ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen. Zu dieser Probe wurden 2-3 Tropfen von frisch hergestelltem L-Valin-methylester (freie Base) gegeben und erneut ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen. Die Messung wurde so lange wiederholt, bis kein Aldehyd Signal mehr zu beobachten war. Aus dem finalen Spektrum wurde anschließend mittels Integration der Imin-Signale der Enantiomerenüberschuss des eingesetzten Aldehyds bestimmt. In Abbildung 105 (siehe Anhang) ist eine Auftragung einiger mittels HPLC bestimmter Enantiomerenüberschüsse in Vergleich zu den mittels ¹H-NMR bestimmten Werten zu finden.

2,3-Dibenzyloxybenzoesäure

2,3-Dihydroxybenzoesäure (3.40 g, 22.06 mmol, 1.00 Äquiv.) und Benzylbromid (20 mL, 0.17 mol, 7.5 Äquiv.) wurden in Aceton (100 mL) gelöst, mit Kaliumcarbonat (12.00 g, 86.83 mmol, 4.00 Äquiv.) versetzt und für 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Kaliumcarbonat abfiltriert, das Filtrat bei vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand mit Methanol (130 mL), Wasser (20 mL) und Natriumhydroxid (12.00 g, 0.30 mol, 13.60 Äquiv.) versetzt. Das Gemisch wurde für 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Wasser (200 mL) versetzt und mit n-Hexan (3 x 150 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Salzsäure (32 %) auf pH=2 angesäuert und abfiltriert. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten (6.26 g, 20.4 mmol, 93 %).

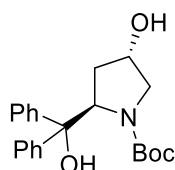
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, /Avance400/Schauerte DW11) δ = 7.75 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 7.9, 1.9 Hz, 2H), 7.46 – 7.38 (m, 3H), 7.37 – 7.31 (m, 4H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.19 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.27 (s, 2H), 5.20 (s, 2H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein. ^[72]

Tert-Butyl (2R,4R)-4-hydroxy-2-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat

Die Titelverbindung wurde gemäß AVV 1 synthetisiert. Ausgehend von Magnesium Granulat (781 mg, 32.2 mmol, 4.00 Äquiv.), Brombenzol (5.048 g, 32.2 mmol, 4.00 Äquiv.) und 1-(tertbutyl) 2-methyl (2R,4R)-4-hydroxypyrrolidin-1,2-dicarboxylat (2.003 g, 8.15 mmol, 1.00 Äquiv.)

wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (2.793 g, 7.56 mmol, 93 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400\Schauerte MK05_2): δ = 10.63 (s, 1H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 5H), 7.35 – 7.18 (m, 3H), 4.95 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 4.42 (s, 1H), 4.08 (br, 1H), 3.34 (br, 1H), 2.36 (m, 1H), 1.86 (d, J = 14.7 Hz, 1H), 1.16 (s, 9H) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₂₂H₂₇NNaO₄ [M + Na]⁺: 392.18378, gefunden: 392.18153. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein. ^[73]

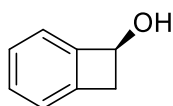
Tert-Butyl (2R,4S)-4-hydroxy-2-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat

Die Titelverbindung wurde gemäß AVV 1 synthetisiert. Ausgehend von Magnesium Granulat (792 mg, 32.6 mmol, 4.00 Äquiv.), Brombenzol (5.120 g, 32.6 mmol, 4.00 Äquiv.) und 1-(tertbutyl) 2-methyl (2R,4S)-4-hydroxypyrrolidin-1,2-dicarboxylat (2.000 g, 8.15 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde

das Produkt nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat v/v = 2:1) als farbloser Feststoff erhalten (2.330 g, 6.28 mmol, 77 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Avance400\Schauerte JO1-II): δ = 7.42 (ddt, *J* = 15.4, 6.2, 1.6 Hz, 5H), 7.37 – 7.29 (m, 5H), 5.07 (dd, *J* = 8.7, 6.3 Hz, 1H), 3.86 (s, 1H), 3.48 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 2.97 (dd, *J* = 12.2, 4.7 Hz, 1H), 2.18 – 2.02 (m, 2H), 1.40 (s, 9H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[74]

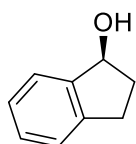
(S)-bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-ol



Die Titelverbindung wurde nach AVV 6, ausgehend von Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-on (524 mg, 4.44 mmol, 1.00 Äquiv.) mit (*R*)-(+)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidin (239 mg, 0.86 mmol, 0.20 Äquiv.) und Borandimethylsulfid (0.5 mL, 5.2 mmol, 1.2 Äquiv.), synthetisiert. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat v/v = 4:1) wurde das Produkt als farbloses Öl (240 mg, 2.00 mmol, 45 %) isoliert.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400\Schauerte_PS-04-1): d = 7.38 – 7.30 (m, 1H), 7.30 – 7.27 (m, 1H), 7.18 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 5.32 (dd, *J* = 4.5, 1.9 Hz, 1H), 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H), 3.65 (dd, *J* = 14.3, 4.5 Hz, 1H), 3.07 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 2.07 (s, 1H), 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600\Schauerte_PS-04-C2): d = 147.71, 142.27, 129.49, 127.20, 123.58, 122.20, 76.95, 76.74, 71.12, 42.48 ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₈H₇O [M - H]⁺: 119.0502, gefunden: 119.0491. **IR** (ATR) $\tilde{\nu}$: 3293, 3200, 3065, 2955, 2919, 2822, 2713, 2335, 2162, 2096, 1911, 1803, 1742, 1595, 1450, 1419, 1337, 1274, 1205, 1166, 1136, 1108, 1048, 979, 939, 891, 809, 742, 706 cm⁻¹.

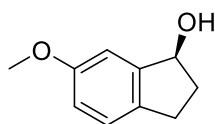
(S)-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol



Die Titelverbindung wurde gemäß AVV 6, ausgehend von 2,3-Dihydroinden-1-one (1.00 g, 7.56 mmol, 1.00 Äquiv.) mit (*R*)-(+)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidin (417 mg, 1.50 mmol, 0.20 Äquiv.) und Borandimethylsulfid (0.9 mL, 9.37 mmol, 1.20 Äquiv.), synthetisiert. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat v/v = 4:1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff (964 mg, 7.18 mmol, 95 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400\Schauerte_PS-01-1): d = 7.45 – 7.39 (m, 1H), 5.26 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H), 3.13 – 3.01 (m, 1H), 2.89 – 2.77 (m, 1H), 2.56 – 2.44 (m, 1H), 2.02 – 1.89 (m, 1H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[75]

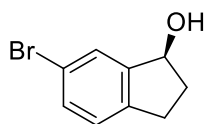
(S)-6-methoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol



Die Titelverbindung wurde gemäß AVV 6, ausgehend von 6-Methoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (1.00 g, 6.17 mmol, 1.00 Äq.) mit (*R*)-(+)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidin (342 mg, 1.23 mmol, 0.20 Äq.) und Borandimethylsulfid (0.7 mL, 7.4 mmol, 1.2 Äq.), synthetisiert. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat v/v = 4:1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff (912 mg, 5.55 mmol, 90 %) erhalten.

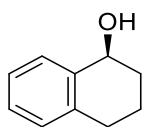
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400\Schauerte ST358-column) δ = 7.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.82 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 5.20 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.04 – 2.92 (m, 1H), 2.81 – 2.69 (m, 1H), 2.61 – 2.45 (m, 1H), 2.01 – 1.88 (m, 1H), 1.76 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600\schauerte_st-358) δ = 159.15, 146.47, 135.21, 125.64, 115.16, 108.89, 77.37, 77.16, 76.95, 76.77, 55.63, 36.72, 29.06 ppm. **MS** (EI): *m/z* berechnet für C₁₀H₁₂O₂ [M]⁺: 164.08373, gefunden: 164.08343. **IR** (ATR): ν = 3867 (w), 3339 (m), 2938 (m), 2849 (m), 2663 (w), 2323 (w), 2089 (w), 1995 (w), 1885 (w), 1612 (s), 1488 (s), 1322 (m), 1248 (s), 1175 (m), 1144 (s), 1096 (m), 1030 (s), 960 (m), 893 (m), 849 (s), 849 (s), 814 (s), 780 (w), 742 (w), 694 (w) cm⁻¹.

(*S*)-6-bromo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol



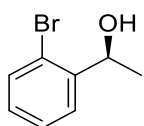
Die Titelverbindung wurde gemäß AVV 6, ausgehend von 6-Bromo-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (1.00 g, 4.74 mmol, 1.00 Äquiv.) mit (*R*)-(+)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidin (263 mg, 0.948 mmol, 0.20 Äquiv.) und Borandimethylsulfid (0.5 mL, 5.7 mmol, 1.20 Äquiv.), synthetisiert. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat v/v = 5:1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff (916 mg, 4.31 mmol, 91 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400\Schauerte ST254): δ = 7.54 (s, 1H), 7.37 (dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 5.22 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.05 – 2.93 (m, 1H), 2.82 – 2.70 (m, 1H), 2.57 – 2.44 (m, 1H), 2.02 – 1.89 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600\schauerte_st-354--c): δ = 147.4, 142.3, 131.4, 127.6, 126.6, 120.4, 76.2, 36.4, 29.5 ppm. **IR** (ATR): ν = 3221 (s), 2952 (m), 2852 (m), 2695 (m), 2333 (m), 2090 (w), 1999 (w), 1892 (w), 1766 (w), 1634 (w), 1596 (w), 1467 (s), 1440 (s), 1409 (s), 1287 (m), 1254 (m), 1204 (m), 1145 (m), 1105 (s), 1067 (s), 973 (m), 949 (m), 886 (w), 842 (s), 816 (s), 767 (s), 721 (s) cm⁻¹. **MS** (EI): *m/z* berechnet für C₉H₉OBr [M]⁺: 211.98313, gefunden: 211.98334.

(S)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol

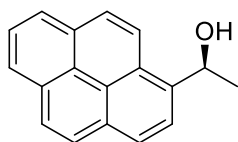
Die Titelverbindung wurde gemäß AVV 6, ausgehend von 3,4-Dihydronaphthalen-1-on (1.00 g, 6.84 mmol, 1.00 Äquiv.) mit (*R*)-(+)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidin (380 mg, 1.37 mmol, 0.20 Äquiv.) und Borandimethylsulfid (0.8 mL, 8.33 mmol, 1.20 Äquiv.), synthetisiert. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Ethylacetat v/v = 4:1) wurde das Produkt als farbloses Öl (645 mg, 4.35 mmol, 64 %) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400\Schauerte_PS-02-1): δ = 7.47 – 7.40 (m, 1H), 7.24 – 7.17 (m, 2H), 7.14 – 7.07 (m, 1H), 4.79 (t, J = 4.7 Hz, 1H), 4.12 (q, J = 7.1 Hz, 1H), 2.89 – 2.78 (m, 1H), 2.10 – 1.86 (m, 3H), 1.85 – 1.73 (m, 1H), 1.30 – 1.22 (m, 1H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[76]

(S)-1-(2-bromophenyl)ethan-1-ol

Gemäß AVV 6 wurde 1-(2-bromophenyl)ethan-1-on (0.68 mL, 1.01 g, 5.07 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von (*R*)-(+)-2-methyl-CBS-oxazaborolidin (277 mg, 1.00 mmol, 0.2 Äq.) mit Borandimethylsulfid (0.58 mL, 464 mg, 6.03 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Ethylacetat 4:1) als farbloser kristalliner Feststoff (857 mg, 4.31 mmol, 85 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.59 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.51 (dd, J = 8.0, 1.3 Hz, 1H), 7.34 (td, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.12 (td, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 5.23 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 1.48 (d, J = 6.4 Hz, 3H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[77]

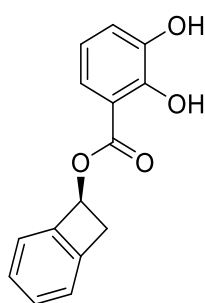
(S)-1-(pyren-1-yl)ethan-1-ol

Gemäß AVV 6 wurde 1-(Pyren-1-yl)ethan-1-on (1.500 g, 6.150 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von (*R*)-(+)-2-methyl-CBS-oxazaborolidin (341 mg, 1.23 mmol, 0.20 Äq.) mit Borandimethylsulfid (0.70 mL, 7.38 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Ethylacetat 10:1) als grünlicher Feststoff erhalten (1.365 g, 5.52 mmol, 90 %).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, vnmrs600\Schauerte_ST365) δ = 8.45 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 8.32 – 8.25 (m, 4H), 8.20 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 8.17 – 8.11 (m, 2H), 8.06 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 5.83 (qd, J = 6.4, 4.0 Hz, 1H), 5.56 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 1.58 (d, J = 6.4 Hz, 3H) ppm. **^{13}C**

NMR (151 MHz, DMSO- d_6 , vnmrs600\Schauerte_ST365) δ = 141.4, 130.9, 130.3, 129.6, 127.5, 127.2, 126.7, 126.5, 126.2, 125.1, 125.0, 124.9, 124.2, 124.0, 123.2, 123.1, 65.3, 39.9, 39.8, 39.7, 39.5, 39.4, 39.2, 39.1, 26.0 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $C_{18}H_{14}O$ $[M + H]^+$: 247.11174, gefunden: 247.14232. **HPLC** (OD-H Säule, *n*-Hexan//*i*PrOH 85:15): $t_{ret,1}$ = 13.001 min (Hauptenantiomer); $t_{ret,2}$ = 14.981 min.

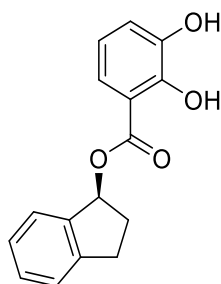
(S)-bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-7-yl 2,3-dihydroxybenzoate



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (154 mg, 1.00 mmol, 1.1 Äquiv.) mit Thionylchlorid (2.0 mL, 27.3 mmol, 30.0 Äquiv.), (S)-bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-ol (222 mg, 1.85 mmol, 2.0 Äquiv.) und Triethylamin (0.26 mL, 1.87 mmol, 2.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *n*-Pentan/Diethylether 20:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (62 mg, 0.234 mmol, 23 %) erhalten.

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$, vnmrs600\Schauerte_PS-07-1): δ = 10.96 (s, 1H), 7.40 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.33 – 7.32 (m, 1H), 7.32 – 7.31 (m, 1H), 7.31 (d, J = 0.9 Hz, 1H), 7.30 – 7.29 (m, 1H), 7.22 – 7.20 (m, 1H), 7.20 – 7.19 (m, 1H), 7.12 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.11 (d, 1H), 6.15 (dd, J = 4.6, 2.0 Hz, 1H), 5.64 (s, 1H), 3.78 (dd, J = 14.5, 4.6 Hz, 1H), 3.42 (ddt, J = 14.5, 2.0, 0.9 Hz, 1H) ppm. **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$, Avance400\schauerte_PS-07-C) δ = 130.56, 127.90, 123.96, 123.48, 120.95, 120.08, 72.65, 39.07 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $C_{15}H_{12}O_4Na$ $[M + Na]^+$: 279.0628, gefunden: 279.0620. **IR** (ATR) ν = 3883, 3518, 3473, 3070, 2927, 2852, 2295, 2156, 2049, 1984, 1914, 1852, 1805, 1670, 1615, 1466, 1355, 1336, 1296, 1255, 1143, 1066, 1015, 939, 906, 843, 806, 740, 693 cm^{-1} .

(S)-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl 2,3-dihydroxybenzoate

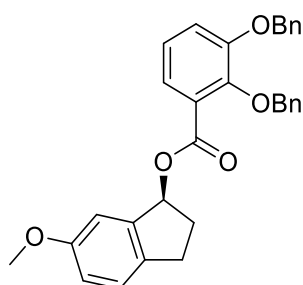


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (195 mg, 1.27 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (2.7 mL, 36.8 mmol, 30.0 Äquiv.), (S)-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol (670 mg, 4.99 mmol, 4.00 Äquiv.) und Triethylamin (0.87 mL, 6.24 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *n*-

Pentan/Diethylether 50:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (67 mg, 0.254 mmol, 20 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400\Schauerte_PS-03-1): δ = 11.04 (s, 1H), 7.52 – 7.46 (m, 1H), 7.35 – 7.28 (m, 3H), 7.09 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.74 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.46 (dd, J = 6.9, 3.7 Hz, 1H), 5.63 (s, 1H), 3.26 – 3.14 (m, 1H), 3.02 – 2.90 (m, 1H), 2.68 – 2.57 (m, 1H), 2.33 – 2.22 (m, 1H), 1.37 – 1.21 (m, 4H), 0.86 (d, J = 17.0 Hz, 7H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[62]

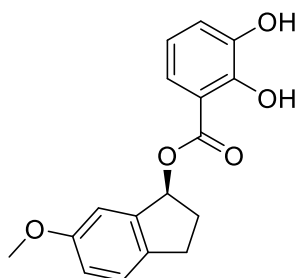
(S)-6-methoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl 2,3-bis(benzyloxy)benzoate



Gemäß AVV 3 wurden (S)-6-methoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol (330 mg, 2.01 mmol, 1.0 Äq.) mit 2,3-Dibenzyloxybenzoesäure (1.340 g, 4.02 mmol, 2.0 Äq.) in Gegenwart von EDC-HCl (771 mg, 4.02 mmol, 2.0 Äq.) und DMAP (270 mg, 2.21 mmol, 1.1 Äq.) umgesetzt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 10:1) als farbloser Feststoff mit geringer Reinheit erhalten (415 mg, 0.864 mmol, 43 %). Das Rohprodukt wurde anschließend ohne weitere Aufreinigung verwendet.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_ST240-F2_20240111_01) δ = 7.44 – 7.40 (m, 2H), 7.39 – 7.30 (m, 4H), 7.29 – 7.19 (m, 4H), 7.17 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.06 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.86 (dd, J = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 6.41 (dd, J = 7.1, 3.9 Hz, 1H), 5.12 (s, 2H), 5.06 (d, J = 10.1 Hz, 1H), 5.00 (d, J = 10.1 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.00 (ddd, J = 14.9, 8.4, 6.0 Hz, 1H), 2.81 (ddd, J = 15.6, 8.6, 5.0 Hz, 1H), 2.64 – 2.55 (m, 1H), 2.21 – 2.12 (m, 1H) ppm.

(S)-6-methoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl 2,3-dihydroxybenzoate

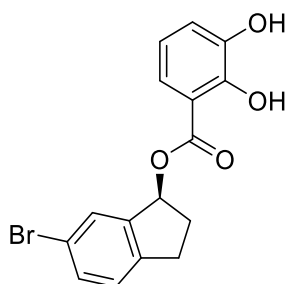


Gemäß AVV 5 wurde (S)-6-methoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl 2,3-bis(benzyloxy)benzoate (378 mg, 0.787 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von Palladium auf Kohle (37 mg, 10 gew.-%, 10 gew.-% Pd) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 10:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl erhalten (69 mg, 0.228 mmol, 29 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_ST244_20240119_01) δ = 11.03 (s, 1H), 7.33 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.01

(d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.90 (dd, $J = 8.4, 2.5$ Hz, 1H), 6.75 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.42 (dd, $J = 7.0, 3.8$ Hz, 1H), 5.64 (s, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.12 (ddd, $J = 15.0, 8.2, 5.9$ Hz, 1H), 2.89 (ddd, $J = 15.6, 8.6, 4.8$ Hz, 1H), 2.63 (dddd, $J = 14.4, 8.6, 7.1, 6.0$ Hz, 1H), 2.27 (dddd, $J = 14.2, 8.5, 4.8, 3.7$ Hz, 1H). **^{13}C NMR** (151 MHz, CDCl_3 , vnmrs600/Schauerte_ST244-c_20250515_01): $\delta = 170.5, 159.1, 149.1, 145.1, 141.7, 136.6, 125.7, 120.9, 119.9, 119.2, 116.2, 110.5, 80.1, 55.7, 33.0, 29.6$ ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5$ $[\text{M} - \text{H}]^-$: 299.09250, gefunden: 299.08703. **IR** (ATR) $\nu = 3420$ (w), 2940 (m), 2853 (w), 1664 (s), 1613 (m), 1466 (s), 1358 (m), 1296 (s), 1242 (s), 1146 (s), 1068 (m), 1027 (s), 975 (m), 886 (m), 844 (m), 816 (m), 749 (s) cm^{-1} .

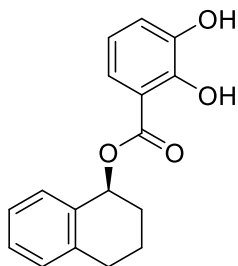
(S)-6-bromo-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl 2,3-dihydroxybenzoate



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (250 mg, 1.62 mmol, 1.00 Äq.) mit Thionylchlorid (3.6 mL, 49 mmol, 30 Äq.), (S)-6-bromo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol (691 mg, 3.24 mmol, 2.0 Äq.) und Triethylamin (1.1 mL, 8.1 mmol, 5.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 20:1 $\rightarrow$ 10:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (141 mg, 0.405 mmol, 25 %) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/schauerte st257-c): $\delta = 10.95$ (s, 1H), 7.62 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.45 (dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, 1H), 7.31 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.11 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H), 6.76 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 5.64 (s, 1H), 3.20 – 3.08 (m, 1H), 2.96 – 2.84 (m, 1H), 2.70 – 2.56 (m, 1H), 2.34 – 2.22 (m, 1H) ppm. **^{13}C NMR** (151 MHz, CDCl_3 , vnmrs600/ schauerte st257-c): $\delta = 178.2, 170.3, 149.2, 145.2, 143.6, 142.7, 132.5, 129.1, 126.6, 120.9, 120.6, 119.3, 112.6, 32.7, 30.0$ ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu} = 3283$ (m), 3152 (m), 2926 (m), 2856 (m), 2112 (w), 1993 (w), 1905 (w), 1666 (s), 1622 (m), 1593 (m), 1470 (s), 1393 (s), 1358 (s), 1302 (s), 1234 (s), 1150 (s), 1075 (m), 1015 (m), 976 (m), 893 (w), 868 (m), 840 (m), 814 (m), 751 (s), 698 (s) cm^{-1} . **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}$ $[\text{M} - \text{H}]^-$: 346.99245, gefunden: 346.98567.

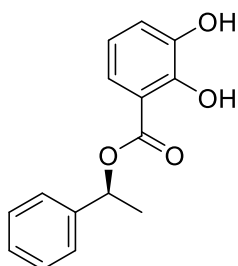
(S)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-yl 2,3-dihydroxybenzoate



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (182 mg, 1.18 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (2.6 mL, 35.4 mmol, 30.0 Äquiv.), (S)-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-ol (502 mg, 3.39 mmol, 2.90 Äquiv.) und Triethylamin (0.81 mL, 5.81 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Diethylether 50:1 → 10:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (41 mg, 0,144 mmol, 12 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, vnmrs400\Schauerte_PS-05-2): δ = 7.36 – 7.30 (m, 1H), 7.22 – 7.15 (m, 1H), 7.09 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.79 – 6.70 (m, 1H), 6.30 – 6.25 (m, 1H), 5.63 (s, 1H), 2.94 – 2.89 (m, 1H), 2.16 – 2.09 (m, 1H), 1.25 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600\schauerte_PS-05-C) δ = 170.08, 149.12, 145.14, 138.27, 133.87, 129.77, 129.34, 128.58, 126.34, 120.91, 119.88, 119.23, 113.03, 71.73, 29.26, 29.07, 19.02 ppm. **MS** (HRMS): *m/z* berechnet für C₁₇H₁₆O₄Na [M + Na]⁺: 307.09408, gefunden: 307.09309.

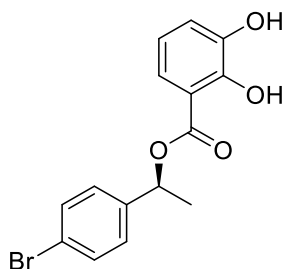
(S)-1-phenylethyl 2,3-dihydroxybenzoate



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (500 mg, 3.25 mmol, 1.00 Äq.) mit Thionylchlorid (7.2 mL, 97.4 mmol, 30 Äq.), (S)-1-Phenylethan-1-ol (793 mg, 6.49 mmol, 2.00 Äq.) und Triethylamin (2.3 mL, 16.2 mmol, 5.0 Äq.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 25:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (223 mg, 0.862 mmol, 27 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, vnmrs400/Schauerte_MK16-F2_20240806_R0_01): δ = 10.91 (s, 1H), 7.51 – 7.29 (m, 5H), 7.11 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 6.81 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.13 (q, *J* = 6.7 Hz, 1H), 5.64 (s, 1H), 1.70 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[27]

(S)-1-(4-bromophenyl)ethyl 2,3-dihydroxybenzoate

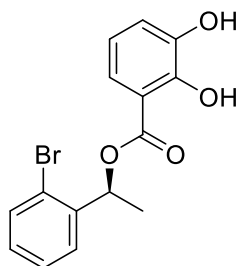


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (191 mg, 1.24 mmol, 1.00 Äq.) mit Thionylchlorid (2.7 mL, 37.3 mmol, 30 Äq.), (S)-1-(4-bromophenyl)ethan-1-ol (500 mg, 2.49 mmol, 2.00 Äq.) und Triethylamin (0.52 mL, 3.73 mmol, 3.00 Äq.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-

Pentan/Diethylether 10:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (166 mg, 0.496 mmol, 40 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Schauerte_ST205_20230420_R0_01) δ= 10.83 (s, 1H), 7.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.81 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.11 – 6.04 (m, 1H), 5.62 (s, 1H), 1.67 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ= 169.7, 149.2, 145.2, 140.2, 132.0, 127.9, 122.3, 120.6, 120.1, 119.4, 112.6, 73.3, 53.6, 22.3 ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein. ^[49]

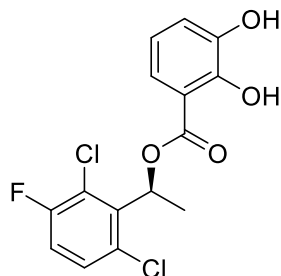
(S)-1-(2-bromophenyl)ethyl 2,3-dihydroxybenzoat



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (239 mg, 1.55 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (3.42 mL, 46.6 mmol, 30.0 Äquiv.), (S)-1-(2-bromophenyl)ethan-1-ol (750 mg, 3.73 mmol, 2.40 Äquiv.) und Triethylamin (1.08 mL, 7.77 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 50:1 → 20:1 → 10:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (178 mg, 0.52 mmol, 34 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.82 (s, 1H), 7.58 (dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 7.50 (dt, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 2H), 7.34 (td, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.22 – 7.16 (m, 1H), 7.14 – 7.10 (m, 1H), 6.84 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.42 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H), 5.62 (s, 1H), 1.68 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein. ^[49]

(S)-1-(2,6-dichloro-3-fluorophenyl)ethyl 2,3-dihydroxybenzoate

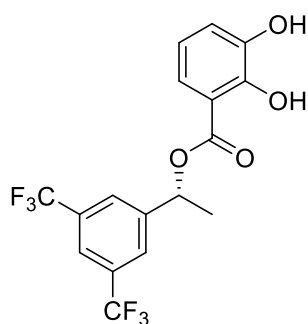


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (369 mg, 2.39 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (4.90 mL, 71.8 mmol, 30.0 Äquiv.), (Naphthalin-1-yl)ethan-1-ol (2.00 g, 9.57 mmol, 4.00 Äq.) und Triethylamin (1.70 mL, 12.0 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 100:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (556 mg, 1.57 mmol, 67 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: /vnms600/a/Schauerte_YT10neu): δ = 10.68 (s, 1H), 7.54 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.32 – 7.28 (m, 1H), 7.14 – 7.10 (m, 1H), 7.10 – 7.04 (m, 1H), 6.83 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.73 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H), 5.67 (s, 1H), 1.83 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃: /vnms600/a/Schauerte_YT10neu): δ = 169.5, 158.4, 156.7,

149.1, 145.1, 137.0, 129.9, 129.1, 129.1, 122.3, 122.2, 121.2, 120.2, 119.5, 116.7, 116.6, 112.3, 77.4, 77.2, 77.0, 70.5, 70.5, 29.8, 18.1 ppm. **MS** (HRMS): m/z berechnet für $C_{15}H_{11}O_4Cl_2FNa$ $[M + Na]^+$: 366.99106, gefunden: 366.99027. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3464(w), 3156(w), 2930(w), 2856(w), 1671(s), 1618(w), 1579(w), 1459(s), 1370(s), 1302(s), 1264(s), 1147(s), 1070(s), 1033(m), 972(m), 937(m), 902(s), 869(w), 845(m), 812(s), 751(s), 719(m), 675(m) cm^{-1} .

(R)-1-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ethyl 2,3-dihydroxybenzoate

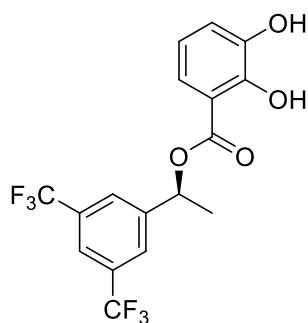


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (199 mg, 1.29 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (2.81 mL, 38.70 mmol, 30.0 Äquiv.), (R)-1-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ethan-1-ol (1.000 g, 3.83 mmol, 3.00 Äq.) und Triethylamin (0.90 mL, 6.64 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Ethylacetat 25:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (127 mg, 0.32 mmol,

25 %) erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, vnmrs600/schauerte_st195_20230302_01): δ = 10.68 (s, 1H), 7.87 (dd, J = 11.6, 1.7 Hz, 3H), 7.45 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.14 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 6.85 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.21 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 5.64 (s, 1H), 1.74 (d, J = 6.7 Hz, 3H) ppm. **^{13}C NMR** (151 MHz, $CDCl_3$, vnmrs600/schauerte_st195_20230302_01): δ = 169.5, 149.3, 145.3, 143.7, 132.5, 132.2, 126.5, 122.5, 120.5, 120.5, 119.6, 112.2, 72.4, 22.3 ppm. **^{19}F NMR** (564 MHz, $CDCl_3$, vnmrs600/schauerte_st195_20230302_01) δ = -62.87 ppm. **ESI-MS**: m/z : berechnet für $C_{17}H_{11}O_4F_6^-$ ($[M-H]^+$): 393.05670; gefunden: 393.05652. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3482(w), 1674(m), 1622(w), 1468(m), 1380(m), 1274(s), 1131(s), 1068(s), 1016(m), 969(m), 898(m), 844(m), 751(m), 703(w), 681(w) cm^{-1} .

(S)-1-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ethyl 2,3-dihydroxybenzoate

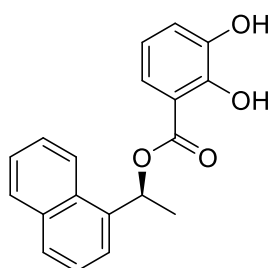


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (250 mg, 1.62 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (3.57 mL, 48.66 mmol, 30.0 Äquiv.), (S)-1-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ethan-1-ol (837 mg, 3.24 mmol, 2.00 Äq.) und Triethylamin (1.13 mL, 8.12 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Ethylacetat 25:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (181 mg, 0.46 mmol,

28 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_ST248-C_20240207_01): δ = 10.68 (s, 1H), 7.87 (dd, J = 11.6, 1.7 Hz, 3H), 7.45 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.14 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 6.85 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.21 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 5.64 (s, 1H), 1.74 (d, J = 6.7 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_ST248-C_20240207_01): δ = 169.5, 149.3, 145.3, 143.7, 132.5, 132.2, 126.5, 122.5, 120.5, 120.5, 119.6, 112.2, 72.4, 22.3 ppm. **¹⁹F NMR** (564 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_ST248-C_20240207_01) δ = -62.87 ppm.

(S)-1-(naphthalen-1-yl)ethyl 2,3-dihydroxybenzoate

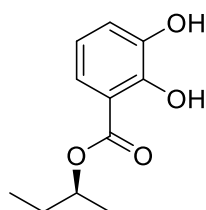


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (112 mg, 0.726 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (1.50 mL, 21.8 mmol, 30.0 Äquiv.), (Naphthalin-1-yl)ethan-1-ol (500 mg, 2.90 mmol, 4.00 Äq.) und Triethylamin (0.5 mL, 3.63 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 20:1) wurde die Titelverbindung als farbloses

Öl (27.6 mg, 0.09 mmol, 12 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃: /Avance400/a/Schauerte YT3): δ = 10.91 (s, 1H), 8.19 – 8.13 (m, 1H), 7.91 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.87 – 7.82 (m, 1H), 7.71 – 7.65 (m, 1H), 7.61 – 7.46 (m, 4H), 7.15 – 7.11 (m, 1H), 6.90 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 6.83 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.68 – 5.64 (m, 1H), 1.87 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃: /Avance400/a/Schauerte YT3-C): δ = 169.80, 149.19, 145.23, 137.02, 134.01, 130.19, 129.21, 128.90, 126.69, 125.97, 125.56, 123.29, 123.02, 120.76, 119.36, 112.83, 71.36, 22.06 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₁₉H₁₆O₄Na [M + Na]⁺: 331.09408, gefunden: 331,09396. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3516(w), 3052(w), 2984(w), 2930(w), 1667(s), 1602(s), 1510(w), 1466(s), 1342(m), 1300(s), 1263(s), 1149(s), 1064(s), 998(m), 965(m), 846(m), 797(s), 773(s), 749(s) cm⁻¹.

(S)-sec-butyl 2,3-dihydroxybenzoate

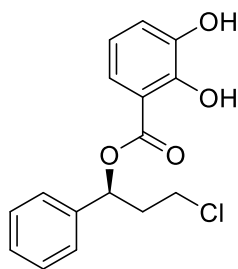


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (519 mg, 3.37 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (7.43 mL, 101.2 mmol, 30.0 Äquiv.), (S)-butan-2-ol (500 mg, 6.75 mmol, 2.00 Äq.) und Triethylamin (1.41 mL, 10.12 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels

Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Diethylether 10:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (347 mg, 1.65 mmol, 49 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400\Schauerte ST203-c): δ = 11.09 (s, 1H), 7.38 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.79 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.64 (s, 1H), 5.13 (h, J = 6.3 Hz, 1H), 1.85 – 1.62 (m, 2H), 1.36 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃, Avance400\Schauerte ST203-c): δ = 170.2, 149.1, 145.2, 120.7, 119.7, 119.2, 113.1, 77.5, 77.2, 76.8, 74.1, 29.0, 19.6, 9.8 ppm. **MS** (HRMS): m/z berechnet für C₁₁H₁₄O₄Na [M + Na]⁺: 233.07843, gefunden: 233.07882. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3465 (m), 3084 (w), 2973 (m), 2934 (m), 2880 (w), 2324 (w), 2085 (w), 1914 (w), 1723 (w), 1665 (s), 1613 (m), 1466 (s), 1364 (s), 1303 (s), 1264 (s), 1157 (s), 1110 (s), 1068 (s), 1026 (w), 974 (s), 846 (m), 751 (s), 716 (m) cm⁻¹.

(S)-3-chloro-1-phenylpropyl 2,3-dihydroxybenzoate



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (225 mg, 1.47 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (3.23 mL, 44.0 mmol, 30.0 Äquiv.), (S)-3-chloro-1-phenylpropan-1-ol (750 mg, 4.40 mmol, 3.00 Äq.) und Triethylamin (0.61 mL, 4.40 mmol, 3.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Diethylether 10:1) wurde die Titelverbindung als farbloser

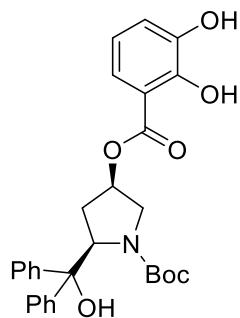
Feststoff (244 mg, 0.79 mmol, 54 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600\ schauerte_st202_20230419_01) δ = 10.76 (s, 1H), 7.47 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.44 – 7.36 (m, 4H), 7.36 – 7.32 (m, 1H), 7.12 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 6.83 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.21 (dd, J = 8.3, 5.5 Hz, 1H), 5.62 (s, 1H), 3.71 – 3.61 (m, 1H), 3.56 – 3.49 (m, 1H), 2.67 – 2.53 (m, 1H), 2.41 – 2.28 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600\ schauerte_st202_20230419_01) δ = 169.59, 149.20, 145.29, 138.96, 129.02, 128.80, 126.40, 120.52, 120.15, 119.42, 112.48, 74.68, 40.68, 39.23. **MS** (HRMS): m/z berechnet für C₁₆H₁₅O₄ClNa [M + Na]⁺: 329.05511, gefunden: 329.05518. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3428(m), 3090(m), 1924(w), 1677(s), 1626(w), 1595(m), 1491(m), 1448(m), 1367(s), 1306(s), 1282(s), 1200(s), 1151(s), 1077(m), 1027(m), 976(s), 902(w), 873(w), 842(m), 806(w), 745(s), 697(s), 659(w) cm⁻¹.

Tert-butyl

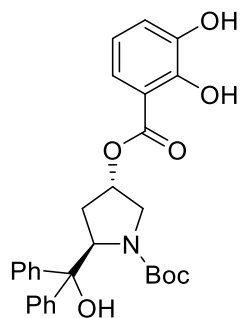
(2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)-2-

(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (208 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (2.98 mL, 40.6 mmol, 30.0 Äquiv.), Tert-Butyl (2R,4R)-4-hydroxy-2-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat (500 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (0.94 mL, 6.7 mmol, 5.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 3:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (216 mg, 0.43 mmol, 32 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600/schauerte_jp-13) δ = 10.73 (s, 1H), 10.41 (s, 1H), 7.66 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.62 (dd, J = 8.0 Hz, 1H), 7.52 - 7.48 (m, 6H), 6.93 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 6.87 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.79 - 6.74 (m, 2H), 5.28 (s, 1H), 4.92 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 4.60 (d, J = 8.9, 1H), 4.47 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 4.11 (q, J = 7.7 Hz, 1H), 2.33 - 2.25 (m, 1H), 1.82 (d, J = 14.5 Hz, 1H), 1.44 (s, 9H) ppm. Die Signale gehören zu zwei unterschiedlichen Rotameren, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600/schauerte_jp-13): δ = 172.3, 172.0, 169.59, 169.51, 169.4, 169.0, 168.2, 154.0, 153.7, 153.5, 149.3, 149.0, 148.9, 145.2, 145.1, 145.08, 145.01, 144.7, 138.5, 128.8, 128.1, 128.0, 127.9, 127.7, 127.3, 127.1, 127.09, 127.04, 126.9, 121.2, 120.8, 120.7, 120.6, 120.5, 120.35, 120.30, 120.2, 119.6, 119.3, 118.7, 113.6, 112.0, 111.5, 82.0, 80.6, 79.6, 74.1, 73.1, 72.2, 70.0, 64.7, 57.8, 57.4, 57.0, 51.9, 51.5, 36.4, 35.5, 35.1, 29.6, 28.3, 28.2, 28.0, 14.1 ppm. Die Signale gehören zu zwei unterschiedlichen Rotameren, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₂₉H₃₁NO₇Na [M + Na]⁺: 528.19927, gefunden: 528.19927. **IR** (ATR): 3434 (m), 3062 (w), 2976 (m), 2327 (w), 2161 (w), 2078 (w), 2007 (w), 1953 (w), 1917 (w), 1674 (s), 1595 (m), 1470 (m), 1396 (s), 1364 (s), 1307 (s), 1228 (s), 1152 (s), 1067 (m), 1023 (s), 946 (w), 911 (w), 846 (m), 749 (s), 695 (s) cm⁻¹.

Tert-butyl**(2R,4S)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)-2-****(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat**

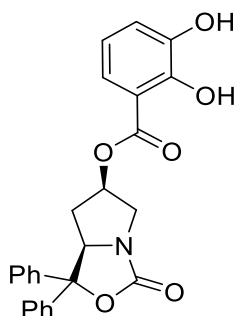
Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (208 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (2.98 mL, 40.6 mmol, 30.0 Äquiv.),

Tert-Butyl (2R,4R)-4-hydroxy-2-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat (500 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (0.94 mL, 6.7 mmol, 5.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 3:1) wurde die

Titelverbindung als farbloser Feststoff (216 mg, 0.43 mmol, 32 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400/Schauerte JO3): δ = 7.54 – 7.22 (m, 12H), 7.12 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.79 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.24 – 5.11 (m, 1H), 5.06 (s, 1H), 3.50 (m, 2H), 2.54 – 2.25 (m, 2H), 1.35 (s, 9H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_JO-3-c_20250428_01) δ = 169.9, 149.1, 145.2, 145.2, 128.2, 128.1, 127.6, 127.6, 127.5, 120.7, 120.2, 119.4, 81.8, 53.5, 36.2, 28.3. **MS** (HRMS): m/z berechnet für C₂₉H₃₁NO₇Na [M + Na]⁺: 528.19927, gefunden: 528.19905. **IR** (ATR): 3443 (m), 3260 (m), 3059 (m), 2975 (m), 2928 (m), 2643 (m), 2321 (m), 2181 (m), 2107 (w), 1998 (w), 1978 (w), 1927 (w), 1672 (s), 1470 (s), 1402 (s), 1364 (s), 1296 (s), 1148 (s), 1069 (m), 1042 (m), 994 (m), 953 (w), 911 (w), 863 (m), 749 (s), 698 (s) cm⁻¹.

(6R,7aR)-3-oxo-1,1-diphenyltetrahydro-1H,3H-pyrrolo[1,2-c]oxazol-6-yl
dihydroxybenzoate

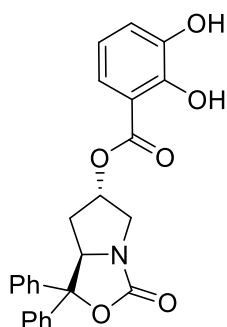
2,3-

Gemäß AVV 7 wurde Tert-butyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)-2-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat (233 mg, 0.461 mmol, 1.00 Äq.) mit TFA (0.35 mL, 4.6 mmol, 10 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/MeOH 100:1 → 75:1) als farbloser Feststoff (72 mg, 0.18 mmol, 39 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600\schauerte_jp15) δ = 10.52 (s, 1H), 7.52 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.40 – 7.21 (m, 10H), 7.12 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 6.82 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.48 – 5.44 (m, 1H), 4.78 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 4.12 (d, J = 12.6, 1H), 3.52 (dd, J = 13.4 Hz, 1H), 2.39 – 2.33 (m, 1H), 1.66 – 1.60 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600\schauerte_jp15): δ = 169.7, 160.2, 148.8, 144.9, 142.8, 139.6, 128.7, 128.6,

128.0, 125.9, 125.5, 120.9, 120.3, 119.5, 111.8, 86.3, 75.6, 67.4, 52.9, 35.4 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $C_{25}H_{21}NO_6Na$ $[M + Na]^+$: 454.12666, gefunden: 454.12611. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3193 (m), 3062 (m), 2952 (m), 2650 (w), 2442 (w), 2307 (m), 2271 (w), 2161 (w), 2064 (w), 1975 (w), 1946 (w), 1924 (w), 1743 (s), 1671 (s), 1466 (s), 1374 (s), 1299 (s), 1227 (s), 1147 (s), 1067 (m), 1028 (m), 992 (s), 894 (m), 843 (m), 751 (s), 697 (s) cm^{-1} .

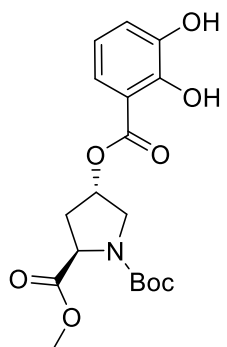
(6S,7aR)-3-oxo-1,1-diphenyltetrahydro-1H,3H-pyrrolo[1,2-c]oxazol-6-yl 2,3-dihydroxybenzoate



Gemäß AVV 7 wurde Tert-butyl (2R,4S)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)-2-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat (250 mg, 0.494 mmol, 1.00 Äq.) mit TFA (0.38 mL, 4.9 mmol, 10 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , DCM/MeOH 100:1) als braunes Öl (46 mg, 0.11 mmol, 22 %) erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, Avance400\Schauerte-JO6-II): δ = 7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.44 – 7.28 (m, 9H), 7.15 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.83 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.55 (t, J = 6.0 Hz, 1H), 4.88 (dd, J = 11.3, 5.0 Hz, 1H), 4.32 (dd, J = 13.7, 6.2 Hz, 1H), 3.42 (dd, J = 13.7, 1.6 Hz, 1H), 2.10 – 1.96 (m, 1H), 1.52 (ddd, J = 14.3, 11.3, 6.0 Hz, 1H) ppm. **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$) δ = 169.6, 160.2, 149.2, 145.2, 142.6, 139.6, 128.8, 128.6, 128.2, 126.1, 125.4, 120.5, 119.4, 111.9, 86.0, 75.1, 67.6, 53.7, 36.7 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $C_{25}H_{20}NO_6$ $[M - H]^-$: 430.12961, gefunden: 430.12861.

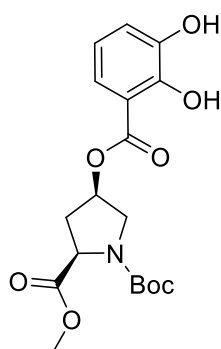
1-(Tert-butyl) 2-methyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-1,2-dicarboxylat



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (314 mg, 2.04 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (4.50 mL, 61.1 mmol, 30.0 Äquiv.), 1-(tert-butyl) 2-methyl (2R,4S)-4-hydroxypyrrolidin-1,2-dicarboxylat (1.00 g, 4.08 mmol, 2.00 Äq.) und Triethylamin (1.4 mL, 10 mmol, 5.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Ethylacetat 10:1 $\rightarrow$ 5:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (437 mg, 1.14 mmol, 56 %) erhalten. Das Produkt liegt in Lösung als Gemisch zweier Rotamere R_a und R_b vor.

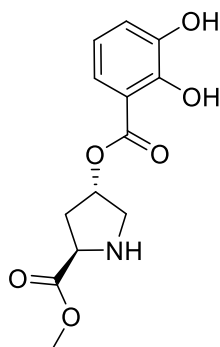
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600\schauerte_st262-c_20240424_01) δ = 10.71 (s, 0.4H, R_a), 10.70 (s, 0.6H, R_b), 7.31 (d, J = 8.1 Hz, 1H, R_a und R_b), 7.12 (d, J = 7.9 Hz, 1H, R_a und R_a), 6.83 – 6.77 (m, 1H, R_a und R_b), 5.72 (s, 1H, R_a und R_b), 5.58 – 5.47 (m, 1H, R_a und R_b), 4.53 (t, J = 7.7 Hz, 0.4H, R_a), 4.43 (t, J = 8.0 Hz, 0.6H, R_b), 2.55 (tdd, J = 21.6, 8.6, 4.2 Hz, 1H, R_a und R_b), 2.33 (ddt, J = 13.1, 7.1, 4.8 Hz, 1H, R_a und R_b), 1.46 (s, 3.6H, R_a), 1.43 (s, 5.4H, R_b) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600\schauerte_st262-c_20240424_01) δ = 173.10, 172.89, 169.87, 154.33, 153.70, 149.22, 145.25, 120.66, 120.41, 119.45, 112.12, 80.95, 74.09, 73.49, 58.02, 57.65, 52.61, 52.42, 52.33, 52.05, 36.69, 35.69, 28.47, 28.36 ppm. **MS** (HRMS): m/z berechnet für C₁₈H₂₃NO₈Na [M + Na]⁺: 404.13159, gefunden: 404.13123. **IR** (ATR): 3365 (w), 2977 (w), 1746 (m), 1674 (s), 1467 (m), 1398 (s), 1368 (s), 1298 (s), 1267 (s), 1232 (s), 1147 (s), 1063 (s), 989 (m), 896 (m), 847(m), 752 (s) cm⁻¹.

1-(Tert-butyl) 2-methyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-1,2-dicarboxylat



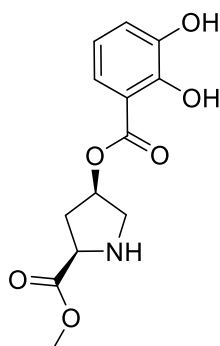
Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (502 mg, 3.26 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (7.19 mL, 97.9 mmol, 30.0 Äquiv.), 1-(tert-butyl) 2-methyl (2R,4R)-4-hydroxypyrrolidin-1,2-dicarboxylat (800 mg, 3.26 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (2.27 mL, 16.3 mmol, 5.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 10:1 → 5:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (647 mg, 1.70 mmol, 52 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_jp09): δ = 7.25 – 7.22 (m, 1H), 7.11 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.79 (m, 1H), 5.79 – 5.26 (m, 2H), 4.61 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 4.48 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.83– 3.79 (m, 2H), 3.71 – 3.68 (m, 3H), 2.60 – 2.44 (m, 2H), 1.44 (s, 9H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_ST382-C_20250425_01): δ = 172.5, 172.2, 169.6, 154.1, 153.8, 149.1, 145.2, 120.9, 120.8, 120.4, 120.4, 119.6, 119.5, 112.2, 80.8, 80.7, 74.4, 73.3, 57.9, 57.6, 52.6, 52.5, 52.5, 52.1, 36.7, 35.8, 28.5, 28.4, 14.3 ppm. **MS** (HRMS): m/z berechnet für C₁₈H₂₃NO₈Na [M + Na]⁺: 404.13139, gefunden: 404.13159. **IR** (ATR): 3215 (w), 2977 (m), 1746 (m), 1673 (s), 1467 (s), 1397 (s), 1366 (s), 1299 (s), 1268 (s), 1216 (s), 1148 (s), 1061 (s), 987 (m), 889 (m), 845 (m), 753 (s), 701 (m) cm⁻¹.

Methyl (2R,4S)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-2-carboxylat

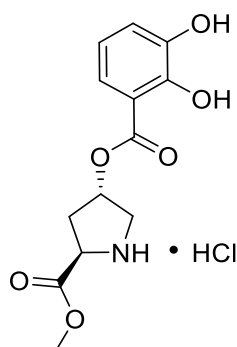
Gemäß AVV 7 wurde 1-(Tert-butyl) 2-methyl (2R,4S)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-1,2-dicarboxylat (199 mg, 0.522 mmol, 1.00 Äq.) mit TFA (0.40 mL, 5.2 mmol, 10 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/MeOH 20:1) als farbloses Öl (80 mg, 0.23 mmol, 55 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600/schauerte_st264-c_20240423_01): δ = 7.28 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 6.74 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 5.41 (ddt, *J* = 7.1, 4.3, 2.0 Hz, 1H), 3.93 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 3.18 (dd, *J* = 12.5, 4.8 Hz, 1H), 3.01 (dt, *J* = 12.5, 1.6 Hz, 1H), 2.27 – 2.14 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600\ schauerte_st264-c_20240423_01): δ = 174.3, 169.3, 149.6, 146.0, 120.8, 119.9, 118.8, 113.2, 76.9, 58.3, 52.3, 51.7, 36.1 ppm. **MS** (HRMS): *m/z* berechnet für C₁₃H₁₆NO₆ [*M* + *H*]⁺: 282.09721, gefunden: 282.09670. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für C₁₃H₁₅NO₆: C = 55.51 %, H = 5.38 %, N = 4.98 %; gefunden: C = 55.21 %, H = 5.37 %, N = 4.76 %.

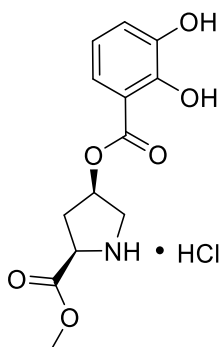
Methyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-2-carboxylat

Gemäß AVV 7 wurde 1-(Tert-butyl) 2-methyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-1,2-dicarboxylat (295 mg, 0.773 mmol, 1 Äq.) mit TFA (0.59 mL, 7.7 mmol, 10 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/MeOH 100:1 → 75:1) als farbloses Öl (77 mg, 0.27 mmol, 44 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_jp11): δ = 7.20 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.77 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 5.52 – 5.47 (m, 1H), 3.99 (dd, *J* = 9.5, 3.3 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.41 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H), 3.24 (dd, *J* = 13.0, 4.3 Hz, 1H), 2.53 – 2.47 (m, 1H), 2.37 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_jp11): δ = 174.3, 169.6, 149.1, 145.2, 120.4, 120.3, 119.3, 112.2, 75.6, 58.7, 52.6, 36.7 ppm. **MS** (HRMS): *m/z* berechnet für C₁₃H₁₆NO₆ [*M* + *H*]⁺: 282.09721, gefunden: 282.09732. **IR** (ATR): 3298 (w), 3193 (w), 2929 (m), 2864 (m), 2729 (m), 2593 (m), 2082 (w), 1915 (w), 1763 (s), 1673 (s), 1599 (w), 1462 (s), 1394 (m), 1355 (s), 1297 (s), 1274 (s), 1213 (s), 1147 (s), 1097 (s), 1033 (m), 987 (s), 917 (m), 870 (s), 753 (s), 696 (s) cm⁻¹. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für C₁₃H₁₅NO₆: C = 55.51 %, H = 5.38 %, N = 4.98 %; gefunden: C = 55.95 %, H = 5.40 %, N = 4.69 %.

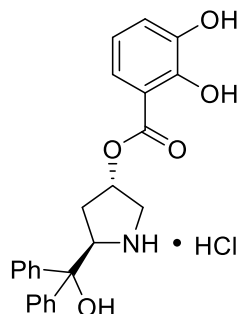
Methyl (2R,4S)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-2-carboxylat-hydrochlorid

Gemäß AVV 8 wurde 1-(Tert-butyl) 2-methyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-1,2-dicarboxylat (165 mg, 0.434 mmol, 1 Äq.) mit Salzsäure (32 %, 0.37 mL, 4.3 mmol, 10 Äq.) in Essigsäure (4 mL) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (63 mg, 0.197 mmol, 45 %) erhalten. **¹H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600/Schauerte_AG6-D-2_20240620_01): δ = 10.13 (s, 1H), 9.49 (s, 1H), 7.42 – 7.37 (m, 1H), 7.06 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 6.75 (td, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1H), 5.60 (t, *J* = 5.0 Hz, 1H), 4.68 (dd, *J* = 10.5, 7.7 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.66 (dd, *J* = 13.1, 4.7 Hz, 1H), 3.52 (dt, *J* = 13.2, 1.6 Hz, 1H), 2.61 – 2.55 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600/ Schauerte_St387-C_20250429_01) δ = 168.6, 168.3, 149.4, 146.1, 120.9, 120.5, 118.8, 113.1, 73.5, 57.6, 53.2, 50.7, 40.1, 39.9, 39.9, 39.8, 39.7, 39.5, 39.4, 39.2, 39.1, 34.1, 21.1 ppm.

Methyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-2-carboxylat-hydrochlorid

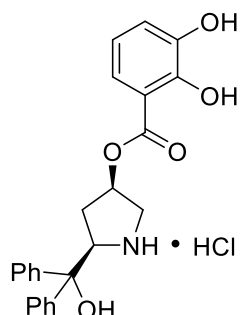
Gemäß AVV 8 wurde 1-(Tert-butyl) 2-methyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-1,2-dicarboxylat (165 mg, 0.434 mmol, 1 Äq.) mit Salzsäure (32 %, 0.37 mL, 4.3 mmol, 10 Äq.) in Essigsäure (4 mL) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (63 mg, 0.197 mmol, 45 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/ Schauerte ST387-D) δ = 10.09 (s, 1H), 9.52 (s, 1H), 7.12 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.06 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 6.76 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.60 – 5.55 (m, 1H), 4.71 (dd, *J* = 9.9, 3.7 Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.65 – 3.56 (m, 2H), 2.74 – 2.62 (m, 1H), 2.49 – 2.43 (m, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600/ Schauerte_St387-C_20250429_01) δ = 169.2, 168.0, 149.5, 146.2, 121.0, 119.8, 118.9, 112.8, 73.3, 57.7, 53.3, 50.7, 34.4 ppm. **IR** (ATR): ν = 2956 (s), 2717 (s), 2102 (w), 2010 (w), 1920 (w), 1743 (s), 1675 (s), 1588 (m), 1468 (s), 1366 (s), 1297 (s), 1225 (s), 1143 (s), 1070 (s), 1027 (m), 987 (s), 951 (w), 900 (w), 871 (w), 842 (m), 811 (w), 750 (s) cm⁻¹. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für C₁₃H₁₈NC₁₀O₇ [M x H₂O]: C = 46.51 %, H = 5.40 %, N = 4.17 %; gefunden: C = 46.54 %, H = 4.991 %, N = 4.08 %.

**(3S,5R)-5-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-3-yl
hydrochlorid****2,3-dihydroxybenzoat--**

Gemäß AVV 8 wurde tert-butyl (2R,4S)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)-2-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat (245 mg, 0.494 mmol, 1.00 Äq.) mit Salzsäure (32 %, 0.49 mL, 4.94 mmol, 10 Äq.) in Essigsäure (5 mL) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (116 mg, 0.263 mmol, 53 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/schauerte jo11a): δ = 7.69 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.31 (ddt, *J* = 41.5, 26.9, 7.4 Hz, 6H), 7.10 – 7.04 (m, 1H), 6.79 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.56 (s, 1H), 3.47 (d, *J* = 21.0 Hz, 3H), 2.67 (s, 0H), 2.33 (s, 1H) ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₂₄H₂₄NO₅ [M - Cl]⁻: 406.16545, gefunden: 406.16575. **IR** (ATR): 3354 (m), 3227 (m), 3034 (m), 2947 (m), 2711 (w), 2556 (w), 2422 (w), 2285 (w), 2047 (w), 1979 (w), 1950 (w), 1897 (w), 1715 (w), 1666 (s), 1591 (w), 1465 (s), 1386 (s), 1355 (s), 1304 (s), 1265 (s), 1238 (s), 1145 (s), 1070 (m), 994 (s), 952 (w), 883 (m), 842 (m), 776 (m), 749 (s), 691 (s) cm⁻¹. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für C₂₄H₂₄ClNO₅: C = 65.23 %, H = 5.47 %, N = 3.17 %; gefunden: C = 63.69 %, H = 5.27 %, N = 3.09 %.

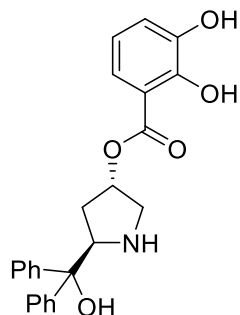
**(3R,5R)-5-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-3-yl
hydrochlorid****2,3-dihydroxybenzoat--**

Gemäß AVV 8 wurde tert-butyl (2R,4R)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)-2-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-1-carboxylat (700 mg, 1.58 mmol, 1.00 Äq.) mit Salzsäure (32 %, 1.4 mL, 44.4 mmol, 28 Äq.) in Essigsäure (12 mL) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde als gräulicher Feststoff (436 mg, 0.987 mmol, 62 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600/Schauerte_MK09_Hcl_20240924_01): δ = 10.19 (s, 1H), 9.49 (s, 1H), 7.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.53 – 7.47 (m, 3H), 7.39 – 7.32 (m, 4H), 7.28 – 7.21 (m, 2H), 7.07 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 6.79 – 6.75 (m, 2H), 5.52 – 5.46 (m, 1H), 5.08 (br, 1H), 3.52 – 3.42 (m, 2H), 2.60 (dt, *J* = 15.2, 8.0 Hz, 1H), 2.23 – 2.17 (m, 1H) ppm. **¹³C-NMR** (151 MHz, DMSO, vnmrs600\Schauerte_MK09_Hcl_20240924_01):

δ = 168.8, 149.5, 146.0, 144.7, 128.4, 127.3, 125.7, 120.9, 120.7, 118.7, 113.2, 76.4, 73.0, 64.9, 50.8, 32.2 ppm.

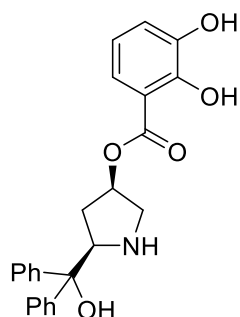
(3S,5R)-5-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-3-yl 2,3-dihydroxybenzoate



Gemäß AVV 8 wurde (3S,5R)-5-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-3-yl 2,3-dihydroxybenzoate in Wasser gelöst und pH=10 durch Zugabe von wässriger NaOH-Lösung (1 M) eingestellt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (51 mg, 0.126 mmol, 71 %) isoliert.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400/Schauerte-JO5NaOH): δ = 7.60 (d, J = 7.9 Hz, 3H), 7.48 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.39 – 7.27 (m, 3H), 7.19 (dt, J = 13.6, 7.3 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.83 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 5.43 (s, 1H), 4.62 (dd, J = 10.0, 6.4 Hz, 1H), 3.44 (dd, J = 12.1, 4.9 Hz, 1H), 3.25 (d, J = 12.2 Hz, 1H), 2.19 – 2.00 (m, 1H), 1.75 (dd, J = 14.2, 6.5 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR** (151MHz, CDCl₃, Avance400/Schauerte-JO5NaOH): δ = 170.11, 149.33, 147.52, 145.58, 144.73, 128.63, 127.05, 126.86, 126.18, 125.57, 120.61, 120.18, 119.36, 112.61, 64.02, 52.97, 33.61 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₂₄H₂₂NO₅ [M - H]⁻: 404.16545, gefunden: 404.14761. **IR** (ATR): 3226 (m), 3033 (m), 2946 (m), 2716 (m), 2556 (w), 2423 (w), 2283 (w), 2283 (w), 2106 (w), 1665 (s), 1591 (w), 1464 (s), 1357 (s), 1301 (s), 1235 (s), 1144 (s), 1066 (s), 991 (s), 881 (m), 844 (m), 749 (s), 689 (s) cm⁻¹.

(3R,5R)-5-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-3-yl 2,3-dihydroxybenzoate

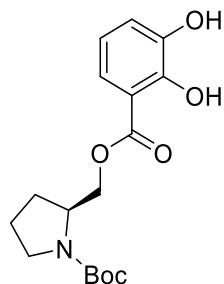


Gemäß AVV 8 wurde (3R,5R)-5-(hydroxydiphenylmethyl)pyrrolidin-3-yl 2,3-dihydroxybenzoate in Wasser gelöst und pH=10 durch Zugabe von wässriger NaOH-Lösung (1 M) eingestellt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (187 mg, 0.461 mmol, 53 %) isoliert.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600/schauerte_mk09-ex-4_20240916_01): δ = 9.37 (s, 1H), 7.58 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.51 – 7.41 (m, 2H), 7.32 – 7.22 (m, 5H), 7.15 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 7.03 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 6.76 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 5.28 (dq, J = 7.3, 3.7 Hz, 1H), 4.34 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 3.08 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 2.02 (p, J = 7.3 Hz, 1H), 1.80 – 1.68 (m, 1H) ppm. **¹³C-NMR** (151 MHz, DMSO, vnmrs600/schauerte_mk09-ex-4_20240916_01): δ = 169.5, 149.6, 146.5, 146.0, 127.8, 126.2, 125.4, 120.7, 119.9, 118.9, 113.2, 77.0, 76.6, 63.6, 52.6, 33.6 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₂₄H₂₄NO₅ [M + H]⁺: 406.16490, gefunden: 406.16504. **IR** (ATR): 3348 (m),

3059 (m), 2959 (m), 2860 (m), 2323 (w), 2178 (w), 2085 (w), 1948 (w), 1666 (s), 1600 (m), 1466 (s), 1372 (m), 1305 (s), 1265 (s), 1234 (s), 1153 (s), 1069 (m), 1030 (m), 993 (s), 886 (m), 842 (m), 750 (s), 699 (s), 665 (m) cm^{-1} .

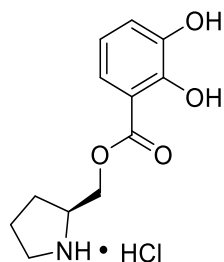
Tert-butyl (S)-2-(((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)methyl)pyrrolidin-1-carboxylat



Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (383 mg, 2.48 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Thionylchlorid (5.4 mL, 75 mmol, 30 Äquiv.), Triethylamin (1.73 mL, 12.4 mmol, 5.00 Äquiv.) und N-Boc-L-Prolinol (1.00 g, 4.97 mmol, 2.00 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 4:1 $\rightarrow$ 3:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (350 mg, 1.04 mmol, 42 %) erhalten.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 : //vnmrs600//Schauerte_CK1F_20230522_01) δ = 10.86 (d, J = 19.7 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.11 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.80 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.66 (s, 1H), 4.53 – 3.79 (m, 3H), 3.40 – 3.36 (m, 2H), 2.23 – 1.79 (m, 4H), 1.46 (s, 9H) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_6$ [M - H] $^-$: 336.14526, gefunden: 336.14566. **IR** (ATR) $\tilde{\nu}$: 3352 (w), 2974 (m), 2882 (w), 1671 (s), 1465 (s), 1392 (s), 1300 (s), 1267 (s), 1234 (s), 1149 (s), 1071 (m), 1005 (m), 904 (w), 874 (m), 751 (s), 713 (m) cm^{-1} . **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$: C= 60.52 %, H=6.87 %, N=4.15 %; gefunden: C=59.91 %, H=7.14 %, N=5.10 %.

(S)-pyrrolidin-2-ylmethyl 2,3-dihydroxybenzoat hydrochlorid

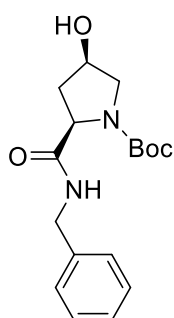


Gemäß AVV 8 wurde Tert-butyl (S)-2-(((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)methyl)pyrrolidin-1-carboxylat (215 mg, 0.637 mmol, 1.00 Äquiv.) mit Salzsäure (32 %, 0.625 mL, 10.0 Äquiv.) umgesetzt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (121 mg, 0.446 mmol, 70 %) isoliert.

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$: //vnmrs600//Schauerte_CK24-C_20230724_01) δ = 10.22 (s, 1H), 9.95 (s, 1H), 9.58 (s, 1H), 9.37 (s, 1H), 7.42 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.76 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 4.56 (dd, J = 11.8, 3.7 Hz, 1H), 4.46 (dd, J = 11.8, 8.3 Hz, 1H), 3.94 – 3.86 (m, 1H), 3.26 – 3.17 (m, 2H), 2.16 – 2.08 (m, 1H), 2.03 – 1.95 (m, 1H), 1.95 – 1.85 (m, 1H), 1.79 – 1.70 (m, 1H) ppm. **^{13}C NMR** (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$: //vnmrs600//Schauerte_CK24-C_20230724_01) δ = 168.76, 149.38, 146.15, 120.93, 120.32, 118.88, 113.08, 63.84, 57.19, 44.94, 39.93, 39.80, 39.66, 39.52, 39.38, 39.24,

39.10, 26.34, 23.35 ppm. **MS** (HRMS): m/z berechnet für $C_{12}H_{16}NO_4$ $[M - Cl]^-$: 238.10738, gefunden: 238.10692. **IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3332 (m), 2904 (s), 2742 (m), 2502 (m), 2066 (w), 1680 (s), 1604 (m), 1464 (s), 1410 (m), 1335 (m), 1300 (s), 1269 (s), 1147 (s), 1101 (m), 1068 (s), 1032 (m), 1009 (m), 975 (m), 922 (w), 841 (m), 764 (s), 693 (s) cm^{-1} . **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für $C_{12}H_{16}O_4NCl$: C= 52.66 %, H=5.89 %, N=5.12 %; gefunden: C=52.41 %, H=5.78 %, N=5.03 %.

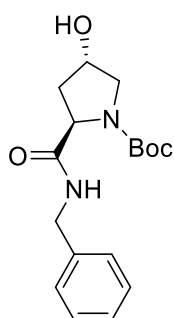
tert-butyl (2R,4R)-2-(benzylcarbamoyl)-4-hydroxypyrrolidin-1-carboxylat



Gemäß AVV 4 wurde (2R,4R)-1-(tertbutoxycarbonyl)-4-hydroxypyrrolidin-2-carbonsäure (2.00 g, 8.65 mmol, 1.00 Äq.) mit Benzylamin (0.94 mL, 8.7 mmol, 1.0 Äq.) in Gegenwart von 4-DMAP (1.06 g, 8.65 mmol, 1.00 Äq.) und EDC•HCl (1.66 g, 8.65 mmol, 1.00 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (1.81 g, 5.66 mmol, 65 %) erhalten.

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , Avance400\schauerte_lt1-2): δ = 8.46 (t, J = 6.0 Hz, 1H), 7.34 - 7.18 (m, 5H), 5.25 (dd, J = 26.9, 6.4 Hz, 1H), 4.39 - 4.07 (m, 4H), 3.49 (dd, J = 10.8, 5.4 Hz, 1H), 3.21 (t, J = 10.7 Hz, 1H), 1.75 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 1.34 (d, J = 55.0 Hz, 9H) ppm. **^{13}C NMR** (151 MHz, DMSO- d_6 , vnmrs600\Schauerte_LT1-neu3_20250226_01): δ = 172.9, 139.3, 128.2, 128.1, 127.4, 126.8, 78.8, 67.0, 68.1, 59.0, 54.5, 42.2, 37.7, 28.0 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $C_{17}H_{24}N_2O_4Na$ $[M + Na]^+$: 343.16283, gefunden: 343.16260. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3354 (m), 3281 (m), 3091 (w), 2980 (m), 2933 (m), 2321 (w), 2085 (w), 1944 (w), 1739 (w), 1657 (vs), 1561 (m), 1455 (m), 1404 (vs), 1296 (w), 1251 (s), 1206 (m), 1162 (s), 1123 (s), 1082 (s), 1016 (m), 967 (w), 886 (m), 863 (m), 775 (m), 735 (s), 692 (s) cm^{-1} .

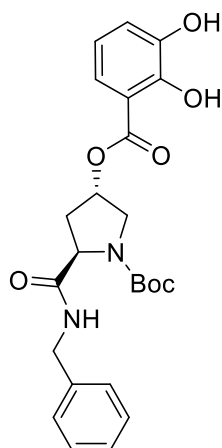
tert-butyl (2R,4S)-2-(benzylcarbamoyl)-4-hydroxypyrrolidin-1-carboxylat



Gemäß AVV 4 wurde (2R,4S)-1-(tertbutoxycarbonyl)-4-hydroxypyrrolidin-2-carbonsäure (2.00 g, 8.65 mmol, 1.00 Äq.) mit Benzylamin (0.94 mL, 8.7 mmol, 1.0 Äq.) in Gegenwart von 4-DMAP (1.06 g, 8.65 mmol, 1.00 Äq.) und EDC•HCl (1.66 g, 8.65 mmol, 1.00 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (1.21 g, 3.76 mmol, 43 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400\schauerte_lt2-2): δ = 8.41 (q, *J* = 6.3 Hz, 1H), 7.26 (dq, *J* = 15.6, 7.2 Hz, 5H), 4.98 (t, *J* = 4.2 Hz, 1H), 4.38 – 3.99 (m, 4H), 3.42 (ddd, *J* = 19.1, 11.0, 4.3 Hz, 1H), 2.05 (dd, *J* = 26.1, 16.4 Hz, 1H), 1.84 (ddd, *J* = 12.8, 7.8, 4.7 Hz, 1H), 1.34 (d, *J* = 54.1 Hz, 9H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600\Schauerte_LT2-neu2_20250224_01): δ = 172.5, 153.6, 139.5, 128.1, 127.4, 126.8, 78.5, 68.5, 59.0, 54.8, 42.1, 38.7, 28.0 ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₁₇H₂₄N₂O₄Na [M + Na]⁺: 343.16283, gefunden: 343.16277. **IR** (ATR): ν = 3562 (w), 3294 (m), 3089 (m), 2979 (m), 2936 (m), 2873 (w), 2317 (w), 2171 (w), 2088 (w), 1996 (w), 1941 (w), 1662 (vs), 1553 (s), 1413 (vs), 1367 (m), 1340 (m), 1282 (m), 1240 (s), 1160 (s), 1117 (m), 1080 (m), 1025 (m), 981 (m), 955 (w), 893 (m), 855 (m), 799 (m), 775 (m), 740 (s), 695 (s) cm⁻¹.

Tert-butyl (2R,4S)-2-(benzylcarbamoyl)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-1-carboxylat



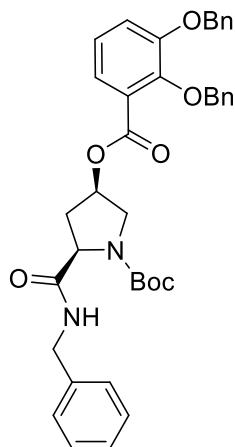
Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (400 mg, 2.60 mmol, 1.00 Äq) mit Thionylchlorid (5.7 mL, 61 mmol, 30 Äq), tert-butyl (2R,4S)-2-(benzylcarbamoyl)-4-hydroxypyrrolidin-1-carboxylat (832 mg, 2.60 mmol, 2.00 Äq.) und Triethylamin (1.8 mL, 13 mmol, 5.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 1:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (587 mg, 1.28 mmol, 50 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400\schauerte_lt4-2): δ = 9.54 (s, 1H), 8.51 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 7.36 – 7.14 (m, 6H), 7.03 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.75 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.47 (s, 1H), 4.29 (dtd, *J* = 38.2, 15.3, 7.2 Hz, 3H), 4.03 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H), 3.81 – 3.59 (m, 2H), 2.20 (ddd, *J* = 13.5, 8.1, 5.2 Hz, 1H), 1.99 (s, 1H), 1.48 – 1.11 (m, 9H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600\Schauerte_LT4-neu2_20250224_01): δ = 171.7, 168.8, 149.5, 139.3, 128.2, 127.4, 126.9, 126.8, 126.7, 120.8, 119.6, 118.9, 79.2, 73.5, 58.6, 54.9, 52.0, 42.2, 40.1, 36.6, 28.0, 27.9 ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₂₄H₂₈N₂O₇Na [M + Na]⁺: 479.17887, gefunden: 479.17919. **IR** (ATR): ν = 3376 (m), 3236 (m), 2978 (w), 2928 (w), 2292 (w), 2167 (w), 2093 (w), 1997 (w), 1948 (w), 1666 (vs), 1591 (m), 1537 (m), 1493 (m), 1411 (s), 1377 (s), 1332 (s), 1301 (m), 1230 (vs), 1135 (vs), 1074 (m), 1011 (s), 939 (w), 895 (m), 844 (m), 811 (w), 751 (vs), 700 (s) cm⁻¹.

tert-butyl

(2R,4R)-2-(benzylcarbamoyl)-4-((2,3-

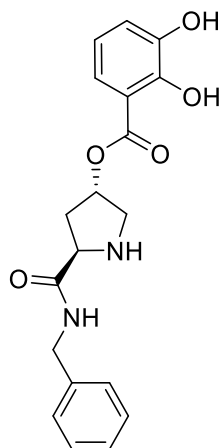
bis(benzyloxy)benzoyl)oxy)pyrrolidin-1-carboxylat



Gemäß AVV 3 wurde tert-butyl (2R,4R)-2-(benzylcarbamoyl)-4-hydroxypyrrolidin-1-carboxylat (494 mg, 1.54 mmol, 1.00 Äq.) mit 2,3-Dibenzyloxybenzoesäure (781 mg, 2.34 mmol, 1.51 Äq.) in Gegenwart von 4-DMAP (605 mg, 4.95 mmol, 1.24 Äq.) und EDC•HCl (1.039 g, 5.42 mmol, 1.36 Äq.) umgesetzt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 1:1) als gelbes Öl (465 mg, 0.730 mmol, 18 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600\schauerte_mk03-columa_20240815_01): δ = 8.46 - 8.40 (m, 1H), 8.33 - 8.27 (m, 1H), 7.49 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.44 - 7.33 (m, 6H), 7.32 - 7.10 (m, 10H), 5.33 (s, 1H), 5.21 (s, 2H), 4.49 - 4.37 (m, 2H), 4.33 - 4.23 (m, 1H), 4.13 - 3.91 (m, 1H), 3.81 - 3.71 (m, 1H), 3.59 - 3.48 (m, 1H), 2.64 - 2.54 (m, 1H), 2.13 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 1.44 - 1.27 (m, 9H) ppm. **¹³C NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600\schauerte_mk03-columa_20240815_01): δ = 164.7, 152.2, 147.1, 137.3, 136.7, 128.5, 128.3, 128.1, 128.0, 127.8, 127.2, 126.8, 126.6, 126.2, 124.1, 122.1, 117.8, 79.1, 74.7, 72.8, 70.2, 59.2, 52.2, 42.1, 36.1, 28.1, 27.9 ppm. **IR** (ATR): 3327 (w), 3064 (w), 3032 (w), 2976 (m), 2933 (m), 2881 (w), 1697 (s), 1580 (w), 1529 (m), 1458 (s), 1374 (s), 1309 (w), 1258 (s), 1153 (s), 1119 (s), 1035 (s), 914 (m), 854 (m), 809 (w), 737 (s), 697 (s) cm⁻¹. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₃₈H₄₀N₂O₇Na [*M* + Na]⁺: 659.27277, gefunden: 659.27316.

(3S,5R)-5-(benzylcarbamoyl)pyrrolidin-3-yl 2,3-dihydroxybenzoate

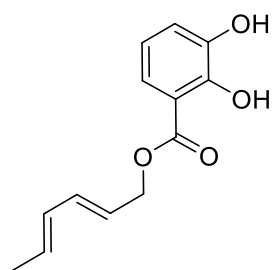


Gemäß AVV 8 wurde Tert-butyl (2R,4S)-2-(benzylcarbamoyl)-4-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)pyrrolidin-1-carboxylat (260 mg, 0.569 mmol, 1.00 Äq.) mit Salzsäure (32 %, 0.55 mL, 10 Äq.) umgesetzt. Nach Neutralisation mittels NaOH wurde das Produkt als farbloser Feststoff (114 mg, 0.320 mmol, 70 %) isoliert.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, vnmrs600\Schauerte_LT8-neu3_20250226_01): δ = 8.50 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 7.36 - 7.20 (m, 6H), 7.03 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 6.74 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.41 (dq, *J* = 4.5, 2.5 Hz, 1H), 4.55 - 4.04 (m, 3H), 3.87 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 3.10 (d, *J* =

2.9 Hz, 3H), 2.37 - 2.18 (m, 1H), 2.06 (ddd, $J = 13.9, 8.2, 5.5$ Hz, 1H), 1.41 - 1.07 (m, 2H) ppm. **^{13}C NMR** (151 MHz, DMSO- d_6 , vnmrs600\Schauerte_LT8-neu3_20250226_01): $\delta = 173.3, 169.3, 149.6, 146.0, 139.6, 128.3, 127.1, 126.7, 120.8, 119.9, 118.8, 113.3, 77.7, 59.5, 52.5, 41.9, 40.1, 37.0$ ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 357.14450, gefunden: 357.14434. **IR (ATR)**: $\nu = 3299$ (m), 3089 (m), 2925 (m), 2856 (m), 2603 (m), 2082 (w), 1994 (w), 1915 (w), 1729 (w), 1652 (s), 1557 (m), 1493 (w), 1458 (s), 1412 (m), 1381 (m), 1306 (s), 1273 (vs), 1232 (vs), 1148 (vs), 1107 (m), 1070 (m), 1030 (m), 985 (m), 912 (w), 844 (m), 749 (s), 695 (s) cm^{-1} .

(2E,4E)-hexa-2,4-dien-1-yl 2,3-dihydroxybenzoate

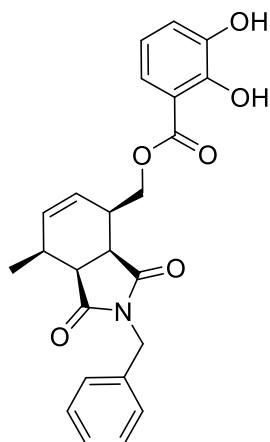


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (523 mg, 3.40 mmol, 1.00 Äq.) mit Thionylchlorid (7.8 mL, 102 mmol, 30 Äq.) (2E,4E)-hexa-2,4-dien-1-ol (1.00 g, 3.40 mmol, 3.00 Äq.) und Triethylamin (2.4 mL, 17 mmol, 5.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Ethylacetat 20:1) wurde die Titelverbindung als farbloser

Feststoff (383 mg, 1.64 mmol, 48 %) erhalten.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Avance400\Schauerte_ST369): $\delta = 10.91$ (s, 1H), 7.39 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1H), 7.10 (dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1H), 6.79 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.35 (dd, $J = 15.2, 10.4$ Hz, 1H), 6.14 - 6.03 (m, 1H), 5.77 (ddt, $J = 38.0, 14.4, 6.6$ Hz, 2H), 5.62 (s, 1H), 4.85 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.78 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H) ppm. **IR** (ATR): $\nu = 3470$ (s), 3021 (w), 2920 (m), 2327 (w), 2082 (w), 1997 (w), 1880 (w), 1662 (vs), 1459 (vs), 1390 (s), 1302 (vs), 1264 (vs), 1144 (vs), 1064 (s), 971 (vs), 914 (m), 842 (m), 755 (vs) cm^{-1} . **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4$ $[\text{M} - \text{H}]^-$: 233.08193, gefunden: 233.07890. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[55]

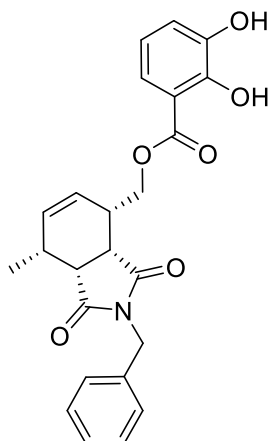
((3aR,4R,7S,7aS)-2-benzyl-7-methyl-1,3-dioxo-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-yl)methyl 2,3-dihydroxybenzoate



Gemäß AVV 11 (Methode A) wurde $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3(\text{L}^{\text{4S}})_3\text{Ti}_2]$ (82.1 mg, 0.0411 mmol, 1.00 Äq.) mit 1-Benzyl-1H-pyrrol-2,5-dion (69.3 mg, 0.370 mmol, 9.00 Äq.) in THF (0.82 mL) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (27.3 mg, 0.0648 mmol, 53 %) erhalten.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Avance400/schauerte MK25-2): δ = 10.86 (s, 1H), 7.36 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 3.2 Hz, 5H), 7.11 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.78 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.78 (dtd, J = 12.1, 9.0, 3.0 Hz, 2H), 4.96 (dd, J = 11.1, 7.4 Hz, 1H), 4.79 (dd, J = 11.1, 8.2 Hz, 1H), 4.58 (s, 2H), 3.31 (dd, J = 8.6, 5.9 Hz, 1H), 3.10 (dd, J = 8.6, 7.0 Hz, 1H), 2.81 – 2.73 (m, 1H), 2.48 (s, 1H), 1.45 (d, J = 7.4 Hz, 3H) ppm. **HPLC** (IA-Säule, n-Hexan/*i*PrOH 75:25 (v/v), 0.75 mL/min, 40 min): $t_{\text{ret},1}$ = 22.593 min (Nebenprodukt), $t_{\text{ret},2}$ = 25.345 min (Hauptprodukt). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[55]

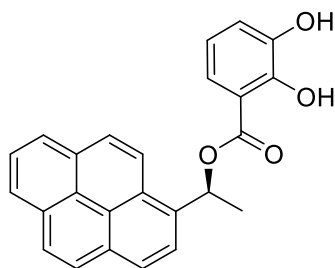
((3aS,4S,7R,7aR)-2-benzyl-7-methyl-1,3-dioxo-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-yl)methyl 2,3-dihydroxybenzoate ($\text{L}^{\text{DA-H}_2}$)



Gemäß AVV 11 (Methode A) wurde $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_3(\text{L}^{\text{1S}})_3\text{Ti}_2]$ (100 mg, 0.0632 mmol, 1.00 Äq.) mit 1-Benzyl-1H-pyrrol-2,5-dion (106.5 mg, 0.568 mmol, 9.00 Äq.) in THF (1.00 mL) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (41.0 mg, 0.0986 mmol, 40 %) erhalten.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte ST312-1-col): δ = 10.86 (s, 1H), 7.36 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 3.2 Hz, 5H), 7.11 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.78 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.78 (dtd, J = 12.1, 9.0, 3.0 Hz, 2H), 4.96 (dd, J = 11.1, 7.4 Hz, 1H), 4.79 (dd, J = 11.1, 8.2 Hz, 1H), 4.58 (s, 2H), 3.31 (dd, J = 8.6, 5.9 Hz, 1H), 3.10 (dd, J = 8.6, 7.0 Hz, 1H), 2.81 – 2.73 (m, 1H), 2.48 (s, 1H), 1.45 (d, J = 7.4 Hz, 3H) ppm. **HPLC** (IA-Säule, n-Hexan/*i*PrOH 75:25 (v/v), 0.75 mL/min, 40 min): $t_{\text{ret},1}$ = 22.593 min (Hauptprodukt), $t_{\text{ret},2}$ = 25.345 min (Nebenprodukt). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[55]

(S)-1-(pyren-1-yl)ethyl 2,3-dihydroxybenzoate

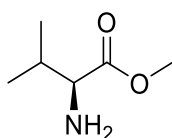


Gemäß AVV 2 wurde 2,3-Dihydroxybenzoesäure (313 mg, 2.03 mmol, 1.00 Äq.) mit Thionylchlorid (4.5 mL, 61 mmol, 30 Äq.) (S)-1-(pyren-1-yl)ethan-1-ol (1.00 g, 4.06 mmol, 2.00 Äq.) und Triethylamin (1.4 mL, 10 mmol, 5.0 Äquiv.) umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Ethylacetat 10:1) wurde die Titelverbindung als

grünlicher Feststoff (255 mg, 0.670 mmol, 33 %) erhalten.

¹H NMR (600MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_ST368-c): δ = 10.89 (s, 1H), 8.42 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.25 – 8.15 (m, 4H), 8.08 (q, J = 8.9 Hz, 2H), 8.03 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.60 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.18 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 6.85 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 1.98 (d, J = 6.7 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (151MHz, CDCl₃, vnmrs600/Schauerte_ST368-c): δ = 169.9, 149.2, 145.2, 134.5, 131.5, 131.3, 130.7, 128.4, 127.9, 127.6, 127.5, 126.3, 125.7, 125.5, 125.3, 125.1, 125.0, 123.4, 122.3, 120.8, 120.0, 119.4, 112.8, 71.6, 22.7 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₂₅H₁₇O₄ [M - H]⁺: 381.11323, gefunden: 381.10837.

L-Valin methylester

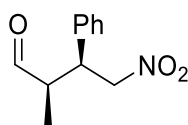


Eine wässrige Lösung von L-Valin methylester hydrochlorid (c = 0.1 g/L) wurde mit wässriger NaOH-Lösung (2 M) versetzt bis pH = 10 erreicht ist.

Die Lösung wurde dreimal mit dem gleichen Volumen Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, Avance400/schauerte h-val-ome): δ = 3.72 (s, 3H), 3.30 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 2.02 (pd, J = 6.9, 5.1 Hz, 1H), 0.97 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.90 (d, J = 6.9 Hz, 3H) ppm.

(2R,3S)-2-methyl-4-nitro-3-phenylbutanal



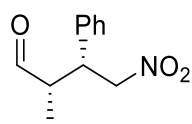
Gemäß AVV 12 wurden Propionaldehyd (0.125 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (*E*)-(2-Nitrovinyl)benzol (52.2 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von Li[Li₃(**L17**^{R,R})₆Ti₂] (17.8 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in

MeOH (1.00 mL) bei 60 °C für 24 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels

Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Diethylether 3:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (71.1 mg, 0.343 mmol, 98 %) erhalten.

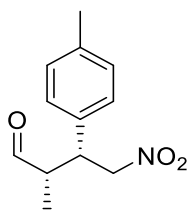
¹H NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃, Avance400/Schauerte_ST395-MeCN): δ = 9.68 (d, *J* = 1.6 Hz, 0.8H, *syn*), 9.48 (d, *J* = 1.9 Hz, 0.2H, *anti*), 7.40 – 7.22 (m, 5H, *syn+anti*), 4.92 – 4.83 (m, 1H, *syn+anti*), 4.77 (dd, *J* = 13.0, 10.4 Hz, 1H, *syn+anti*), 3.90 – 3.78 (m, 1H, *syn+anti*), 2.85 – 2.75 (m, 1H, *syn+anti*), 2.15 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, *syn+anti*), 1.14 (d, *J* = 7.1 Hz, 0.6H, *anti*), 0.88 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, *syn*) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, Avance400/Schauerte MK20): δ = 9.72 (d, *J* = 1.7 Hz, 0.9H, *syn*), 9.54 (d, *J* = 1.7 Hz, 0.1H, *anti*), 7.39 – 7.13 (m, 5H, *syn+anti*), 4.84 – 4.75 (m, 1H, *syn+anti*), 4.68 (dd, *J* = 12.7, 9.3 Hz, 1H, *syn+anti*), 3.81 (td, *J* = 9.1, 5.6 Hz, 1H, *syn+anti*), 2.87 – 2.71 (m, 1H, *syn+anti*), 1.22 (d, *J* = 7.3 Hz, 0.3H, *anti*), 1.01 (dd, *J* = 7.3, 1.4 Hz, 3H, *syn*) ppm. **HPLC** (OD-H-Säule, n-Hexan/*i*PrOH 80:20 (v/v), 0.75 mL/min, 40 min): *t*_{ret,1} (Hauptprodukt, *syn*) = 17.501 min, *t*_{ret,2} (Nebenprodukt, *anti*) = 21.332 min, *t*_{ret,3} (Nebenprodukt, *syn*) = 22.564 min, *t*_{ret,4} (Nebenprodukt, *anti*) = 25.596 min. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[78]

(2*S*,3*R*)-2-methyl-4-nitro-3-phenylbutanal



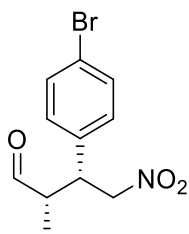
Gemäß AVV 12 wurden Propionaldehyd (0.125 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (*E*)-(2-Nitrovinyl)benzol (52.2 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von Li[Li₃(**L15**^S)₆Ti₂] (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei Raumtemperatur für 24 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan/Diethylether 3:1) wurde die Titelverbindung als farbloses Öl (56.0 mg, 0.277 mmol, 79 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃, Avance400/Schauerte_ST395-MeCN): δ = 9.68 (d, *J* = 1.6 Hz, 0.7H, *syn*), 9.48 (d, *J* = 1.9 Hz, 0.3H, *anti*), 7.40 – 7.22 (m, 5H, *syn+anti*), 4.92 – 4.83 (m, 1H, *syn+anti*), 4.77 (dd, *J* = 13.0, 10.4 Hz, 1H, *syn+anti*), 3.90 – 3.78 (m, 1H, *syn+anti*), 2.85 – 2.75 (m, 1H, *syn+anti*), 2.15 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, *syn+anti*), 1.14 (d, *J* = 7.1 Hz, 0.9H, *anti*), 0.88 (d, *J* = 7.2 Hz, 2.1H, *syn*) ppm. **HPLC** (OD-H-Säule, n-Hexan/*i*PrOH 80:20 (v/v), 0.75 mL/min, 40 min): *t*_{ret,1} (Nebenprodukt, *syn*) = 17.784 min, *t*_{ret,2} (Nebenprodukt, *anti*) = 21.580 min, *t*_{ret,3} (Hauptprodukt, *syn*) = 23.259 min, *t*_{ret,4} (Nebenprodukt, *anti*) = 26.468 min.

(2S,3R)-2-Methyl-4-nitro-3-(p-tolyl)butanal

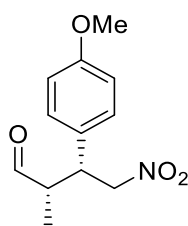
Gemäß AVV 12 wurden Propionaldehyd (0.125 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (E)-1-methyl-4-(2-nitrovinyl)benzol (57.1 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei Raumtemperatur für 48 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 3:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (31.0 mg, 0.140 mmol, 40 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte JO25): δ = 9.70 (d, J = 1.8 Hz, 1H, syn), 9.53 (d, J = 1.9 Hz, 0.4H, anti), 7.14 (d, J = 7.9 Hz, 3H, syn+anti), 7.08 (d, J = 8.1 Hz, 0.66H, anti), 7.04 (d, J = 8.0 Hz, 2H, syn), 4.81 – 4.72 (m, 1.7H, syn+anti), 4.65 (dd, J = 12.6, 9.3 Hz, 1H, syn), 3.77 (td, J = 8.9, 5.6 Hz, 1.4H, syn+anti), 2.84 – 2.68 (m, 1.4H, syn+anti), 2.31 (d, J = 2.6 Hz, 4.4H, syn+anti), 1.20 (d, J = 7.2 Hz, 1.3H, anti), 0.99 (d, J = 7.2 Hz, 3H, syn) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NNaO}_3$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 244.09496, gefunden: 244.09432. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[78]

(2S,3R)-3-(4-bromophenyl)-2-methyl-4-nitrobutanal

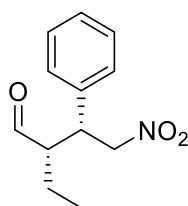
Gemäß AVV 12 wurden Propionaldehyd (0.125 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (E)-1-Bromo-4-(2-nitrovinyl)benzol (79.9 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei Raumtemperatur für 48 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 2:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (25.0 mg, 0.087 mmol, 25 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte JO29) δ = 9.62 (d, J = 1.5 Hz, 1H, syn), 9.46 (d, J = 1.5 Hz, 0.4H, anti), 7.45 – 7.36 (m, 3H, syn+anti), 7.07 – 6.95 (m, 3H, syn+anti), 4.77 – 4.66 (m, 2H, syn+anti), 4.58 (dd, J = 12.8, 9.6 Hz, 1H, syn), 3.78 – 3.66 (m, 1.6H, syn+anti), 2.80 – 2.62 (m, 1.6H, syn+anti), 1.14 (d, J = 7.3 Hz, 1.3H, anti), 0.93 (d, J = 7.3 Hz, 3H, syn) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NBrNaO}_3$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 307.98983, gefunden: 307.98933. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[78]

(2S,3R)-3-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-4-nitrobutanal

Gemäß AVV 12 wurden Propionaldehyd (0.125 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (*E*)-1-methoxy-4-(2-nitrovinyl)benzol (62.7 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei Raumtemperatur für 48 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 2:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (42.0 mg, 0.177 mmol, 50 %) erhalten.

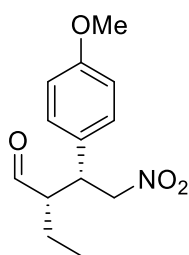
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte J026) δ = 9.69 (d, J = 1.7 Hz, 1H, syn), 9.51 (d, J = 1.9 Hz, 0.5H, anti), 7.16 – 7.02 (m, 3H, syn+anti), 6.85 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 3H, syn+anti), 4.80 – 4.70 (m, 2H, syn+anti), 4.63 (dd, J = 12.6, 9.4 Hz, 1H, syn), 2.73 (ddtd, J = 14.5, 9.0, 7.2, 1.8 Hz, 1.5H, syn+anti), 1.20 (d, J = 7.2 Hz, 1.5H, anti), 0.99 (d, J = 7.3 Hz, 3H, syn) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NNaO}_4$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 260.08988, gefunden: 260.09003. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[78]

(2S,3R)-2-Ethyl-4-nitro-3-phenylbutanal

Gemäß AVV 12 wurden Butanal (0.157 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (*E*)-(2-Nitrovinyl)benzol (52.2 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei Raumtemperatur für 24 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 2:1) wurde die Titelverbindung als gelbes Öl (23.0 mg, 0.104 mmol, 30 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte JO18II) δ = 9.72 (d, J = 2.5 Hz, 1H, syn), 9.49 (d, J = 2.9 Hz, 0.3H, anti), 7.40 – 7.10 (m, 6.5H, syn+anti), 4.86 – 4.57 (m, 2.8H, syn+anti), 3.87 – 3.74 (m, 1.4H, syn+anti), 2.73 – 2.62 (m, 1H, syn), 2.62 – 2.53 (m, 0.3H, anti), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 1H, anti), 0.83 (t, J = 7.5 Hz, 3H, syn) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NNaO}_3$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 244.09496, gefunden: 244.09544. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[78]

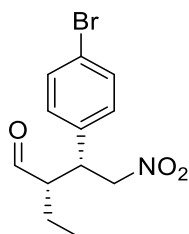
(2S,3R)-2-ethyl-3-(4-methoxyphenyl)-4-nitrobutanal



Gemäß AVV 12 wurden Butanal (0.157 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (E)-1-methoxy-4-(2-nitrovinyl)benzol (62.7 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei Raumtemperatur für 48 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 3:1) wurde die Titelverbindung als gelbes Öl (5.9 mg, 0.023 mmol, 7 %) erhalten.

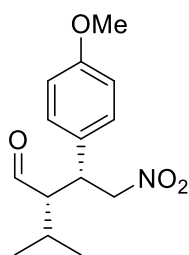
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte JO28) δ = 9.71 (d, J = 2.6 Hz, 1H, syn), 9.47 (d, J = 3.0 Hz, 0.3H, anti), 7.13 – 7.04 (m, 2.7H, syn+anti), 6.90 – 6.80 (m, 2.7H, syn+anti), 4.82 – 4.64 (m, 1.6H, syn+anti), 4.63 – 4.53 (m, 1H, syn), 3.81 – 3.76 (m, 4H, syn+anti), 2.68 – 2.57 (m, 1H, syn), 2.57 – 2.49 (m, 0.3H, anti), 0.94 (t, J = 7.0 Hz, 0.7H, anti), 0.83 (t, J = 7.5 Hz, 3H, syn) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[79]

(2S,3R)-3-(4-bromophenyl)-2-ethyl-4-nitrobutanal



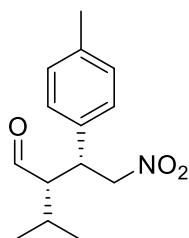
Gemäß AVV 12 wurden Butanal (0.157 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (E)-1-Bromo-4-(2-nitrovinyl)benzol (79.8 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei Raumtemperatur für 48 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 3:1) wurde die Titelverbindung als gelbes Öl (30.0 mg, 0.099 mmol, 29 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte JO22) δ = 9.68 (d, J = 2.4 Hz, 1H, syn), 9.45 (d, J = 3.0 Hz, 0.3H, anti), 7.58 – 7.49 (m, 2.6H, syn+anti), 7.27 – 7.19 (m, 2.6H, syn+anti), 4.95 – 4.77 (m, 1.6H, syn+anti), 4.75 – 4.64 (m, 1H, syn), 3.89 – 3.79 (m, 1.3H, syn+anti), 2.78 – 2.63 (m, 1.6H, syn+anti), 0.93 (t, J = 7.6 Hz, 1H, anti), 0.78 (t, J = 7.5 Hz, 3H, syn) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[78]

(2S,3R)-2-isopropyl-3-(4-methoxyphenyl)-4-nitrobutanal

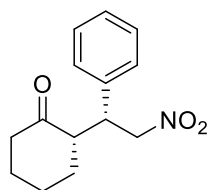
Gemäß AVV 12 wurden Isovaleraldehyd (150 mg, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (E)-1-methoxy-4-(2-nitrovinyl)benzol (62.7 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei 70 °C für 24 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 3:1) wurde die Titelverbindung als gelbes Öl (14 mg, 0.105 mmol, 30 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte JO24) δ = 9.92 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.64 (dd, J = 12.3, 4.4 Hz, 1H), 4.52 (dd, J = 12.4, 10.0 Hz, 1H), 3.88 – 3.80 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.76 – 2.67 (m, 1H), 1.80 – 1.67 (m, 1H), 1.09 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 0.88 (d, J = 7.0 Hz, 3H) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NNaO}_4$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 288.12188, gefunden: 288.12126. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[80]

(2S,3R)-2-isopropyl-4-nitro-3-(p-tolyl)butanal

Gemäß AVV 12 wurden Isovaleraldehyd (150 mg, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (E)-1-Methyl-4-(2-nitrovinyl)benzol (62.7 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei 70 °C für 24 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 3:1) wurde die Titelverbindung als gelbes Öl (6.2 mg, 0.025 mmol, 7 %) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte JO26) δ = 9.92 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 4.69 – 4.59 (m, 1H), 4.59 – 4.49 (m, 1H), 3.91 – 3.80 (m, 1H), 2.78 – 2.69 (m, 1H), 1.81 – 1.65 (m, 1H), 1.09 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 0.88 (d, J = 7.0 Hz, 3H) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NNaO}_3$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 272.12626, gefunden: 272.12551. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[81]

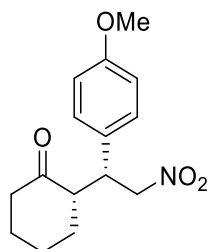
(S)-2-((R)-2-Nitro-1-phenylethyl)cyclohexan-1-on



Gemäß AVV 12 wurden Cyclohexanon (0.175 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (*E*)-(2-Nitrovinyl)benzol (52.2 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) und Essigsäure (3 μL) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei 70 °C für 48 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 3:1 $\rightarrow$ 2:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (9.6 mg, 0.039 mmol, 11 %) erhalten.

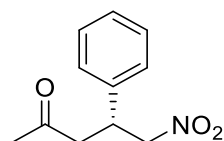
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte St327-col) δ = 7.37 – 7.22 (m, 2H), 7.17 (dt, J = 6.0, 1.5 Hz, 2H), 4.94 (dd, J = 12.5, 4.5 Hz, 1H), 4.64 (dd, J = 12.5, 9.9 Hz, 1H), 3.76 (td, J = 9.9, 4.5 Hz, 1H), 2.69 (td, J = 11.1, 4.9 Hz, 1H), 2.53 – 2.33 (m, 2H), 2.07 (dq, J = 9.3, 2.5 Hz, 1H), 1.84 – 1.50 (m, 5H), 1.31 – 1.17 (m, 1H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[82]

(S)-2-((R)-1-(4-methoxyphenyl)-2-nitroethyl)cyclohexan-1-one



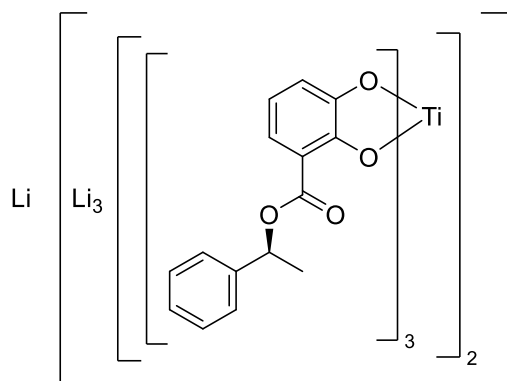
Gemäß AVV 12 wurden Cyclohexanon (0.175 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (*E*)-1-methoxy-4-(2-nitrovinyl)benzol (62.7 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) und Essigsäure (3 μL) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei 70 °C für 48 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 3:1 $\rightarrow$ 2:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (15.4 mg, 0.056 mmol, 16 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schaurte St328-col) δ = 7.17 (d, J = 8.8 Hz, 0.4H, anti), 7.08 (d, J = 8.7 Hz, 2H, syn), 6.89 – 6.80 (m, 2.4H, syn+anti), 4.95 – 4.75 (m, 1.4H, syn+anti), 4.64 – 4.54 (m, 1H, syn), 3.98 – 3.87 (m, 0.3H, anti), 3.80 – 3.77 (m, 3.6H, syn+anti), 3.71 (td, J = 9.9, 4.6 Hz, 1H, syn), 2.75 – 2.59 (m, 1.3H, syn+anti), 2.51 – 2.25 (m, 2.6H, syn+anti), 2.15 – 1.98 (m, 1.8H, syn+anti), 1.83 – 1.53 (m, 7.5H, syn+anti), 1.31 – 1.16 (m, 2H, syn+anti) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[82]

(R)-5-Nitro-4-phenylpentan-2-on

Gemäß AVV 12 wurden Aceton (0.129 mL, 1.75 mmol, 5.00 Äq.) mit (*E*)-(2-Nitrovinyl)benzol (52.2 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äq.) in Gegenwart von $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ (12.1 mg, 0.007 mmol, 0.02 Äq.) und Benzoesäure (5.1 mg, 0.042 mmol, 0.12 Äq.) in einem Gemisch aus Chloroform/MeOH (2:1) (1.00 mL) bei 70 °C für 72 h umgesetzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , n-Pentan/Diethylether 3:1) wurde die Titelverbindung als farbloser Feststoff (14.2 mg, 0.069 mmol, 20 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Avance400/Schauerte ST329) δ = 7.37 – 7.18 (m, 5H), 4.74 – 4.56 (m, 2H), 4.01 (p, J = 7.0 Hz, 1H), 2.92 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 2.12 (s, 3H) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[83]

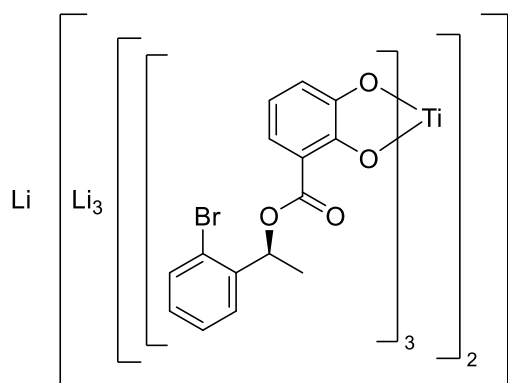
 $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L1})_6\text{Ti}_2]$ 

Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L1}^{\text{S}}\text{-H}_2$ (22.9 mg, 0.080 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (7.1 mg, 0.027 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (2.0 mg, 0.027 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{MeOH-}d_4$): Dimer $\Delta\Delta$ (D1, Hauptdiastereomer) δ = 7.22 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 6H), 6.78 – 6.74 (m, 12H), 6.74 – 6.71 (m, 6H), 6.67 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 6H), 6.62 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 4.46 (q, J = 6.6 Hz, 6H), 1.06 (d, J = 6.6 Hz, 18H) ppm. Dimer $\Lambda\Lambda$ (D2, Nebendiastereomer) δ = 7.40 – 7.35 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 6H), 7.28 – 7.24 (m, 12H), 6.88 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 6H), 6.52 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 5.88 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 5.03 (q, J = 6.3 Hz, 6H), 1.17 (d, J = 6.3 Hz, 18H) ppm. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): Monomer δ = 7.49 (d, J = 7.4 Hz, 6H), 7.26 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 7.22 – 7.14 (m, 1H), 6.89 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 6.33 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 6.23 – 6.17 (m, 1H), 5.90 (q, J = 6.5 Hz, 3H), 1.46 (d, J = 6.5 Hz, 9H) ppm. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, $\text{Aceton-}d_6$): Dimer $\Lambda\Lambda$ (D2, Hauptdiastereomer) δ = 7.45 – 7.38 (m, 12H), 7.37 – 7.27 (m, 18H), 6.84 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 6H), 6.35 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 6H), 5.79 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 5.03 (d, J = 6.3 Hz, 6H), 1.17 (d, J = 6.3 Hz, 18H) ppm. Dimer $\Delta\Delta$ (D1, Nebendiastereomer): δ = 7.21 (dd, J = 7.9,

1.8 Hz, 6H), 7.08 – 7.00 (m, 12H), 6.91 (d, $J = 7.5$ Hz, 12H), 6.76 (d, $J = 7.5$ Hz, 6H), 6.60 – 6.44 (m, 12H), 4.70 (q, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.04 (d, $J = 6.6$ Hz, 18H) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, MeOH- d_4) $\delta = 2.24$ (gebundene Li^+ , D2), 1.95 (gebundene Li^+ , D1), -0.34 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, Aceton- d_6) $\delta = 1.20$ (gebundene Li^+ , D2), 1.03 (gebundene Li^+ , D1), 0.65 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, MeCN- d_3) $\delta = 1.24$ (gebundene Li^+ , D2), 1.01 (gebundene Li^+ , D1), -3.10 (solv. Li^+) ppm.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L2}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$

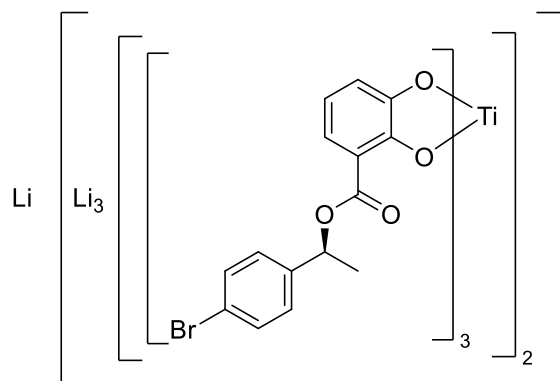


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L2}^{\text{S}}\text{-H}_2$ (48.8 mg, 0.145 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (12.7 mg, 0.048 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (3.6 mg, 0.048 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): Dimer $\Delta\Delta$ (D1, Hauptdiastereomer) $\delta = 7.31$ (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 7.23 – 7.13 (m, 12H), 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 6.55 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H), 6.47 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 4.91 (q, $J = 6.4$ Hz, 6H), 0.89 (d, $J = 6.5$ Hz, 18H) ppm. Dimer $\Lambda\Lambda$ (D2, Nebendiastereomer) $\delta = 7.67$ (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 7.64 – 7.55 (m, 6H), 7.50 (d, $J = 7.7$ Hz, 6H), 7.35 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H), 5.64 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 5.07 (d, $J = 6.2$ Hz, 6H), 1.11 (d, $J = 6.2$ Hz, 18H) ppm. Monomer: 8.16 – 7.93 (m, 3H), 6.93 – 6.80 (m, 3H), 6.33 (t, $J = 7.7$ Hz, 3H), 6.26 – 6.17 (m, 3H), 6.15 – 5.98 (m, 3H), 1.45 – 1.32 (m, 9H) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. **^1H NMR** (400 MHz, MeOH- d_4) Dimer $\Delta\Delta$ (D1, Hauptdiastereomer) $\delta = 7.33$ – 7.23 (m, 12H), 7.14 – 7.00 (m, 12H), 6.72 – 6.58 (m, 12H), 6.47 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 4.99 (q, $J = 6.4$ Hz, 6H), 0.96 (d, $J = 6.5$ Hz, 9H) ppm. Dimer $\Lambda\Lambda$ (D2, Nebendiastereomer) $\delta = 7.64$ (d, $J = 7.9$ Hz, 6H), 7.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 6H), 7.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 6.85 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 5.80 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 5.32 – 5.24 (m, 6H), 1.18 (d, $J = 6.2$ Hz, 9H) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. **^1H NMR** (400 MHz, Aceton- d_6) Dimer $\Lambda\Lambda$ (D2, major diastereoisomer) $\delta = 7.61$ – 7.55 (m, 6H), 6.78 (dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, 6H), 5.65 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 5.25 (q, $J = 6.2$ Hz, 6H), 1.20 (d, $J = 6.2$ Hz, 4H) ppm. Dimer $\Delta\Delta$ (D1, major diastereoisomer) $\delta = 7.23$ (dd, $J = 7.9, 1.9$ Hz, 1H), 5.01 (q, $J = 6.4$ Hz, 1H), 0.97 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. **^7Li NMR** (156 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 1.26$ (gebundene Li^+ , D2), 1.15 (gebundene Li^+ , D1), -1.53 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, MeOH- d_4) $\delta = 1.43$ (gebundene Li^+ ,

D2), 1.26 (gebundene Li^+ , D1), -1.07 (solv. Li^+) ppm. ^7Li NMR (156 MHz, Aceton- d_6) δ = 1.13 (gebundene Li^+ , D2), 0.96 (gebundene Li^+ , D1), 0.66 (solv. Li^+) ppm.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L3}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$

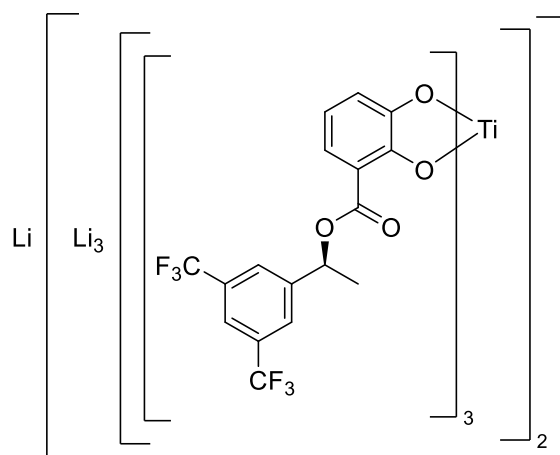


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L3}^{\text{S}}\text{-H}_2$ (30.0 mg, 0.0890 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (7.8 mg, 0.030 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (2.2 mg, 0.030 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, $\text{MeOH-}d_4$, Avance400/Schauerte ST214): Dimer $\Delta\Delta$

(D1) δ = 7.22 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 6H), 6.71 (dt, J = 23.0, 8.1 Hz, 36H), 4.01 (q, J = 6.6 Hz, 6H), 1.17 (d, J = 6.7 Hz, 18H) ppm. ^7Li NMR (156 MHz, $\text{MeOH-}d_4$, Avance400/Schauerte ST214): δ = 1.18 (gebundene Li^+ , D1), -1.09 (solv. Li^+) ppm. ^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte ST214-Ac-2): Dimer $\Delta\Delta$ (D1, Hauptdiastereomer) δ = 7.21 – 7.15 (m, 6H), 6.89 – 6.76 (m, 24H), 6.65 – 6.54 (m, 12H), 4.25 (q, J = 6.8 Hz, 6H), 1.16 (d, J = 6.6 Hz, 18H) ppm. Dimer $\Lambda\Lambda$ (D2, Nebendiastereomer) δ = 7.62 (d, J = 8.1 Hz, 12H), 7.31 (d, J = 8.2 Hz, 12H), 6.35 (d, J = 7.6 Hz, 6H), 5.82 (t, J = 7.8 Hz, 6H), 5.00 (d, J = 6.3 Hz, 6H) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. ^7Li NMR (156 MHz, Avance400/Schauerte ST214-Ac-2) δ = 1.16 (gebundene Li^+ , D2), 1.00 (gebundene Li^+ , D1), 0.59 (solv. Li^+) ppm.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$

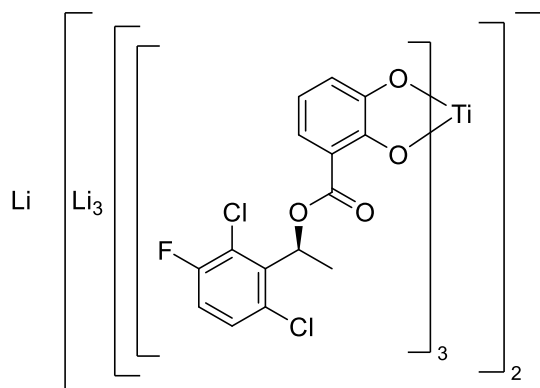


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L4}^{\text{S}}\text{-H}_2$ (68.1 mg, 0.173 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (15.1 mg, 0.058 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (4.3 mg, 0.058 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, $\text{MeOH-}d_4$, Avance400/Schauerte ST249): Dimer $\Lambda\Lambda$ (D2) δ = 7.94 (s, 6H), 7.82 (s, 12H), 6.91 –

6.84 (m, 6H), 6.47 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H), 5.78 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 5.30 (q, $J = 6.3$ Hz, 6H), 1.27 (d, $J = 6.4$ Hz, 18H) ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, MeOH- d_4 , vnmrs600/Schauerte_ST249-2_20240206_R0_01) $\delta = -64.42$ ppm. ^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte ST197-Ac-2): Dimer $\Delta\Delta$ (D2) $\delta = 8.03$ (s, 6H), 8.00 (s, 12H), 6.88 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 6H), 6.34 (dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 6H), 5.73 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 5.30 (q, $J = 6.3$ Hz, 6H), 1.30 (d, $J = 6.4$ Hz, 18H) ppm. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) Dimer $\Delta\Delta$ (D2) $\delta = 7.98$ (s, 6H), 7.94 (s, 12H), 6.74 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H), 5.57 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 5.29 – 5.21 (m, 6H), 1.24 (d, $J = 6.1$ Hz, 18H) ppm. Monomer: $\delta = 8.10 - 8.04$ (m, 9H), 6.87 (d, $J = 8.2$ Hz, 3H), 6.13 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H), 6.04 – 5.98 (m, 3H), 1.54 (d, $J = 6.5$ Hz, 9H) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. ^7Li NMR (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte ST249) $\delta = 1.57$ (gebundene Li^+ , D2), -1.09 (solv. Li^+) ppm. ^7Li NMR (156 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte ST197-Ac-2) $\delta = 1.26, 0.61$ ppm. ^7Li NMR (156 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 1.48, -1.53$ ppm. MS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{102}\text{H}_{60}\text{O}_{24}\text{F}_{36}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li}$] $^-$: 2469.23442, gefunden: 2569.23312. Elementaranalyse (CHN): berechnet für $\text{C}_{102}\text{H}_{60}\text{F}_{36}\text{Li}_4\text{O}_{24}\text{Ti}_2 \times 5 \text{H}_2\text{O}$: C = 47.72 %, H = 2.75 %, N = 0.00 %; gefunden: C = 47.53 %, H = 2.76 %, N = 0.12 %.

Li[Li₃(L^{5S})₆Ti₂]



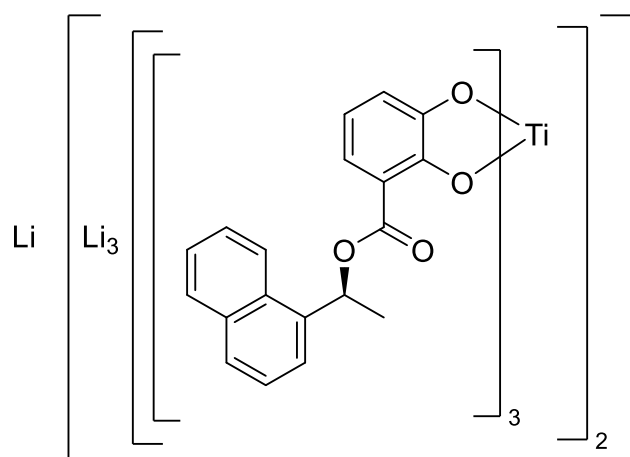
Der Komplex wurde nach AVV9 aus L^{5S}-H₂ (45.7 mg, 0.132 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (11.7 mg, 0.044 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (3.3 mg, 0.044 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (30 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/schauerte yt23-m7): Dimer $\Delta\Delta$

(D1) $\delta = 7.22$ (dd, $J = 7.8, 1.9$ Hz, 6H), 6.81 (s, 6H), 6.73 (t, $J = 8.4$ Hz, 6H), 6.67 – 6.55 (m, 12H), 5.27 (q, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.23 (d, $J = 6.9$ Hz, 18H) ppm. ^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte ST199-Ac-2): Dimer $\Delta\Delta$ (D1) $\delta = 7.18$ (dd, $J = 7.8, 2.0$ Hz, 6H), 6.90 (s, 6H), 6.80 (t, $J = 8.5$ Hz, 6H), 6.57 – 6.46 (m, 12H), 5.34 (q, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.22 (d, $J = 6.9$ Hz, 18H) ppm. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/schauerte yt23-d7): Dimer $\Delta\Delta$ (D1) $\delta = 7.12 - 7.05$ (m, 6H), 6.99 – 6.93 (m, 6H), 6.86 (t, $J = 8.6$ Hz, 6H), 6.55 – 6.44 (m, 12H), 5.23 (q, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.10 (d, $J = 6.9$ Hz, 18H) ppm.

Monomer: $\delta = 7.53 - 7.25$ (m, 9H), $6.44 - 6.36$ (m, 3H), $6.32 - 6.24$ (m, 3H), $6.16 - 6.10$ (m, 3H), 1.63 (d, $J = 7.0$ Hz, 9H) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/schauerte yt23-m7) $\delta = 1.31$ (gebundene Li^+ , D1), -1.10 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte ST199-Ac-2) $\delta = 1.05$ (gebundene Li^+ , D1), 0.71 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/schauerte yt23-d7) $\delta = 1.28$ (gebundene Li^+ , D1), -1.54 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{90}\text{H}_{54}\text{O}_{24}\text{Cl}_{12}\text{F}_6\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li}$]: 2174.85275, gefunden: 2174.84165. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für $\text{C}_{90}\text{H}_{54}\text{Cl}_{12}\text{F}_6\text{Li}_4\text{O}_{24}\text{Ti}_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$: C = 48.34 %, H = 2.70 %, N = 0.00 %; gefunden: C = 48.38 %, H = 2.76 %, N = 0.00 %.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L6}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$

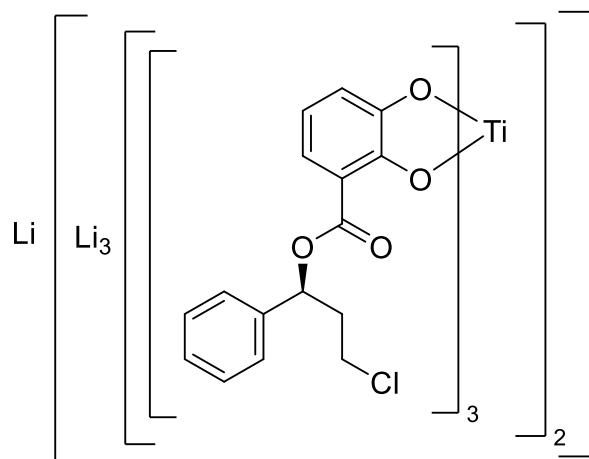


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L6}^{\text{S}}\text{-H}_2$ (26.3 mg, 0.085 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (7.5 mg, 0.028 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (2.1 mg, 0.028 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/schauerte yt26-m6): Dimer $\Delta\Delta$ (D1, Hauptdiastereomer) $\delta = 7.13 - 7.02$ (m, 18H), $6.95 - 6.82$ (m, 12H), $6.79 - 6.67$ (m, 12H), $6.59 - 6.53$ (m, 6H), 6.48 (t, $J = 7.8$ Hz, 6H), 4.99 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H), 0.90 (d, $J = 6.5$ Hz, 18H) ppm. Dimer $\Delta\Delta$ (D2, Nebendiastereomer) $\delta = 7.81 - 7.77$ (m, 1H), $7.76 - 7.68$ (m, 3H), $7.41 - 7.35$ (m, 3H), 6.62 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), $6.14 - 6.07$ (m, 1H), 5.61 (q, $J = 6.0$ Hz, 1H), 4.86 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. **^1H NMR** (400 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte YT26-Ac-1): Dimer $\Delta\Delta$ (D2, Hauptdiastereomer) $\delta = 8.02 - 7.89$ (m, 12H), 7.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), $7.73 - 7.40$ (m, 30H), 6.77 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 6H), 6.15 (dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 6H), 5.73 (q, $J = 6.2$ Hz, 6H), 5.04 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 1.33 (d, $J = 6.3$ Hz, 18H) ppm. Dimer $\Delta\Delta$ (D1, Nebendiastereomer) $\delta = 7.31$ (d, $J = 7.1$ Hz, 18H), 7.21 (dd, $J = 6.1, 3.8$ Hz, 6H), $7.15 - 6.91$ (m, 30H), $6.62 - 6.53$ (m, 18H), 5.16 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.08 (d, $J = 6.6$ Hz, 24H) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/schauerte yt26-d6): Monomer $\delta = 8.03$ (d, $J = 7.1$

Hz, 6H), 7.92 – 7.86 (m, 3H), 7.80 – 7.63 (m, 3H), 7.60 – 7.26 (m, 9H), 6.91 – 6.87 (m, 3H), 6.64 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 6.45 – 6.10 (m, 6H) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/schauerte yt26-m6) $\delta = 1.59$ (gebundene Li^+ , D2), 1.18, 0.97 (gebundene Li^+ , D1), -1.06 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte YT26-Ac-1) $\delta = 1.28$ (gebundene Li^+ , D2), 0.96, 0.71 (gebundene Li^+ , D1), 0.62 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/schauerte yt26-d6) $\delta = -1.35$ (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{114}\text{H}_{84}\text{O}_{24}\text{Li}_3\text{Ti}_2[\text{M} - \text{Li}]^-$: 1954.48305, gefunden: 1954.46914.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$

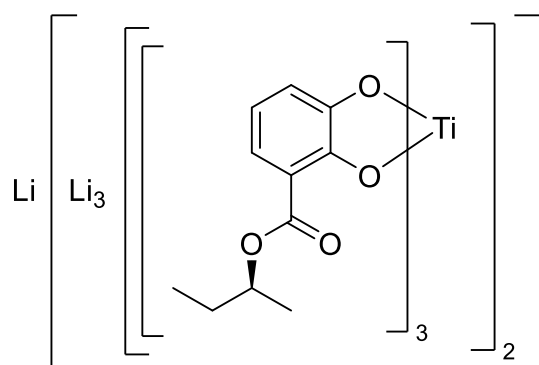


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L7}^{\text{S}}\text{-H}_2$ (38.4 mg, 0.125 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (11.0 mg, 0.042 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (3.1 mg, 0.042 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/schauerte st206): Dimer

$\Delta\Delta$ (D1, Hauptdiastereomer) $\delta = 7.09$ (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 6.76 – 6.53 (m, 41H), 4.12 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 3.13 – 2.95 (m, 12H), 1.95 – 1.70 (m, 12H) ppm. Weitere Isomere können nicht zugeordnet werden. **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/Schauerte ST206-D1): Monomer $\delta = 7.44$ – 7.38 (m, 6H), 7.28 – 7.15 (m, 9H), 6.82 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 6.29 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 6.17 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H), 5.94 – 5.86 (m, 3H), 3.89 – 3.74 (m, 3H), 3.48 (s, 3H), 2.35 – 1.96 (m, 6H) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/schauerte st206) $\delta = 1.38$, 1.17, 0.92 (D1), -1.11 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/ Schauerte ST206-D1) $\delta = -1.53$ (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{96}\text{H}_{78}\text{O}_{24}\text{Cl}_6\text{Li}_5\text{Ti}_2[\text{M} + \text{Li}]^+$: 1958.27719, gefunden: 1958.27708.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L8}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$

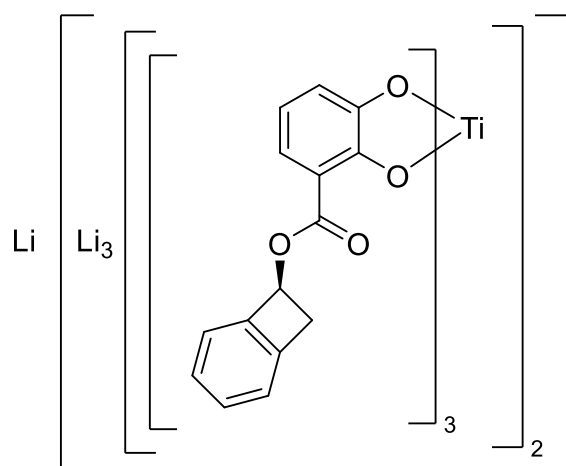


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus L8^S-H₂ (43.9 mg, 0.209 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (18.4 mg, 0.070 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (5.1 mg, 0.070 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄,

Avance400/schauerte st207-m3): Dimer δ = 7.14 – 7.06 (m, 8.4H, $\Delta\Delta$ (D2) + $\Delta\Delta$ (D1)), 6.61 – 6.48 (m, 16.8H, $\Delta\Delta$ (D2) + $\Delta\Delta$ (D1)), 4.17 – 4.06 (m, 1.2H, $\Delta\Delta$ (D1)), 3.87 (q, J = 6.2 Hz, 6H, $\Delta\Delta$ (D2)), 1.47 – 1.27 (m, 16.8H, $\Delta\Delta$ (D2) + $\Delta\Delta$ (D1)), 0.92 (d, J = 6.3 Hz, 7.2H, $\Delta\Delta$ (D1)), 0.87 (d, J = 6.1 Hz, 18H, $\Delta\Delta$ (D2)), 0.82 (t, J = 7.5 Hz, 18H, $\Delta\Delta$ (D2)), 0.61 (t, J = 7.3 Hz, 7.2H, $\Delta\Delta$ (D1)) ppm. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/schauerte st207-d3): Dimer δ = 6.96 (t, J = 8.6 Hz, 9H, $\Delta\Delta$ (D2) + $\Delta\Delta$ (D1)), 6.47 (q, J = 7.5 Hz, 9H, $\Delta\Delta$ (D2) + $\Delta\Delta$ (D1)), 6.40 (t, J = 7.0 Hz, 9H, $\Delta\Delta$ (D2) + $\Delta\Delta$ (D1)), 4.06 (q, J = 5.9 Hz, 3H, $\Delta\Delta$ (D1)), 3.75 (q, J = 6.2 Hz, 6H, $\Delta\Delta$ (D2)), 1.40 – 1.17 (m, 27H, $\Delta\Delta$ (D2) + $\Delta\Delta$ (D1)), 0.84 (dd, J = 11.1, 6.1 Hz, 30H, $\Delta\Delta$ (D2) + $\Delta\Delta$ (D1)), 0.77 (t, J = 7.4 Hz, 18H, $\Delta\Delta$ (D2)), 0.57 (t, J = 7.5 Hz, 9H, $\Delta\Delta$ (D1)) ppm. Monomer δ = 6.77 (d, J = 8.1 Hz, 3H), 6.26 (t, J = 7.8 Hz, 3H), 6.15 – 6.10 (m, 3H), 4.80 (q, J = 6.2 Hz, 3H), 1.56 (dt, J = 13.2, 7.0 Hz, 6H), 1.19 (d, J = 6.2 Hz, 9H), 0.88 (t, J = 7.3 Hz, 9H) ppm. ⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte st207-m3) δ = 1.40 (D1 + D2), -1.08 (solv. Li⁺) ppm. ⁷Li NMR (156 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/schauerte st207-d3) δ = 1.25 (D1 + D2), -1.47 (solv. Li⁺) ppm. MS (ESI): m/z berechnet für C₆₆H₇₂O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li]⁺: 1365.38581, gefunden: 1365.37976.

Li[Li₃(L9^S)₆Ti₂]

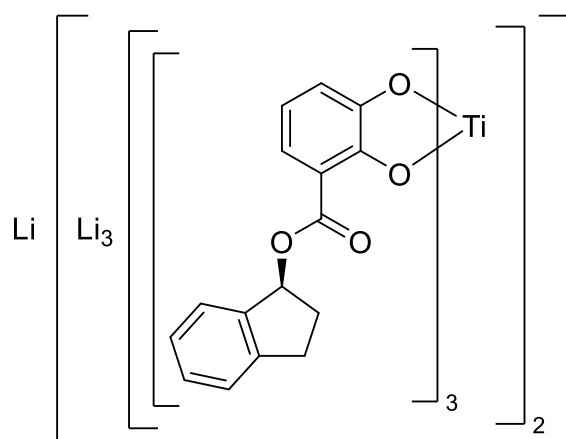


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus L9^S-H₂ (45.3 mg, 0.177 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (15.6 mg, 0.060 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (4.4 mg, 0.060 mmol, 2.0 Äq.) in einem Gemisch aus MeOH (10 mL) und DCM (30 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener kristalliner Feststoff (quant.) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄,

Avance400/Schauerte_PS-10-M2): Dimer ΔΔ (D1, Hauptdiastereomer) + ΔΔ (D2, Nebendiastereomer) δ = 7.36 – 7.26 (m, 6H), 7.06 – 6.94 (m, 12H), 6.71 (t, *J* = 7.8 Hz, 6H), 6.64 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 6H), 6.52 (d, *J* = 2.3 Hz, 6H), 4.78 (dd, *J* = 4.9, 1.9 Hz, 6H), 3.38 (dd, *J* = 14.4, 4.8 Hz, 6H), 3.20 (d, *J* = 14.3 Hz, 6H), 1.36 – 1.23 (m, 12H) ppm. Weitere Signale können nicht genau zugeordnet werden. **¹H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/Schauerte_PS-10-D2): Dimer ΔΔ (D1) + ΔΔ (D2) δ = 7.16 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H), 7.08 (d, *J* = 4.2 Hz, 12H), 6.64 (t, *J* = 8.0 Hz, 6H), 6.53 – 6.46 (m, 12H), 4.66 (s, 6H), 3.24 – 3.16 (m, 6H), 1.32 – 1.21 (m, 6H) ppm. Monomer δ = 7.39 – 7.26 (m, 6H), 6.85 – 6.78 (m, 3H), 6.27 (t, *J* = 7.8 Hz, 3H), 6.15 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H), 5.90 (d, *J* = 4.4 Hz, 3H), 3.64 (dd, *J* = 14.5, 4.6 Hz, 3H) ppm. Weitere Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. **⁷Li NMR** (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte_PS-10-M2) δ = 1.85 (D1 + D2), -1.08 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/Schauerte_PS-10-D2) δ = 1.71 (D1 + D2), -1.51 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₉₀H₆₀O₂₄Li₅Ti₂ [M + Li]⁺: 1655.3228, gefunden: 1655.3168. **IR (ATR)**: ν = 3852 (w), 3361 (w), 3065 (w), 2923 (m), 2853 (m), 2670 (w), 2304 (w), 2159 (w), 2070 (w), 1987 (w), 1900 (w), 1675 (s), 1593 (m), 1561 (m), 1443 (s), 1360 (m), 1287 (s), 1252 (s), 1214 (s), 1188 (s), 1152 (s), 1109 (m), 1064 (s), 1022 (s), 952 (m), 907 (m), 854 (m), 781 (s), 740 (s), 680 (s) cm⁻¹.



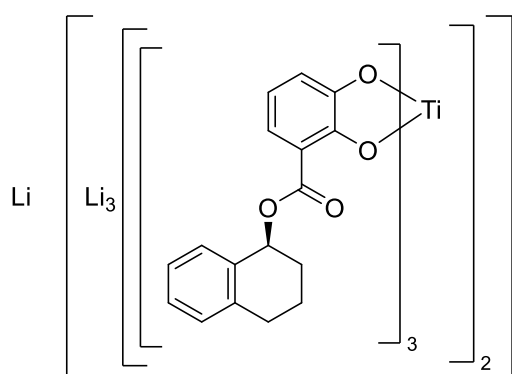


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus L10^S-H₂ (50.0 mg, 0.185 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (16.3 mg, 0.062 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (4.6 mg, 0.062 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte_PS-08-2): Dimer ΔΔ

(D1, Hauptdiastereomer) + ΔΔ (D2, Nebendiastereomer) δ = 7.28 – 7.22 (m, 6H), 7.05 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H), 6.91 – 6.81 (m, 12H), 6.68 – 6.62 (m, 12H), 6.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 5.04 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H), 3.18 – 2.96 (m, 6H), 2.75 – 2.65 (m, 6H), 2.20 – 1.87 (m, 6H) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/Schauerte_PS-08-D): Dimer ΔΔ (D1) + ΔΔ (D2) δ = 6.91 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H), 6.58 (t, *J* = 7.9 Hz, 6H), 6.49 (d, *J* = 7.4 Hz, 12H), 5.07 (s, 6H) ppm. Monomer δ = 7.47 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 6.76 – 6.70 (m, 3H), 6.26 (t, *J* = 7.8 Hz, 3H), 6.15 (d, *J* = 7.2 Hz, 6H) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte_PS-08-2) δ = 1.89 (D1 + D2), -1.09 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/Schauerte_PS-10-D2) δ = 1.75 (D1 + D2), -1.34 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₉₆H₇₂O₂₄Li₅Ti₂ [M + Li]⁺: 1739.4167, gefunden: 1739.4174.

Li[Li₃(L11^S)₆Ti₂]



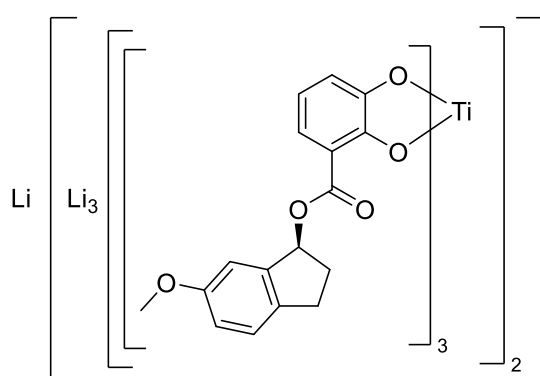
Der Komplex wurde nach AVV 9 aus L11^S-H₂ (20.3 mg, 0.071 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (6.7 mg, 0.024 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (1.8 mg, 0.024 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte ps-09-2): Dimer ΔΔ (D1,

Hauptdiastereomer) δ = 7.24 (d, *J* = 7.7 Hz, 6H), 6.86 (t, *J* = 8.5 Hz, 12H), 6.79 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 6.69 – 6.54 (m, 12H), 6.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 5.02 (s, 6H), 3.11 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 2.79 (d, *J* = 17.3 Hz, 6H), 2.69 – 2.56 (m, 6H), 2.06 – 1.93 (m, 6H), 1.82 – 1.67 (m, 6H), 1.67 – 1.55 (m, 6H) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/Schauerte_PS-09-D2) Monomer δ = 7.34 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H), 7.24 – 7.06 (m, 9H), 6.76 – 6.70 (m, 3H),

6.25 (t, $J = 7.8$ Hz, 3H), 6.15 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H), 5.96 (s, 3H), 2.86 – 2.77 (m, 3H), 2.74 – 2.64 (m, 3H), 2.06 – 1.86 (m, 9H) ppm. Weitere Signale können nicht zugeordnet werden. **^7Li NMR** (156 MHz, $\text{MeOH-}d_4$, Avance400/Schauerte_PS-08-2) $\delta = 1.89$ (D1, Hauptdiastereomer), 1.67 (D2, Nebendiastereomer), -1.06 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, Avance400/Schauerte_PS-09-D2) $\delta = 1.71$ (D1, Hauptdiastereomer), 1.47 (D2, Nebendiastereomer), -1.44 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{102}\text{H}_{84}\text{O}_{24}\text{Li}_5\text{Ti}_2$ [$\text{M} + \text{Li}$] $^+$: 1823.5106, gefunden: 1823.5140.

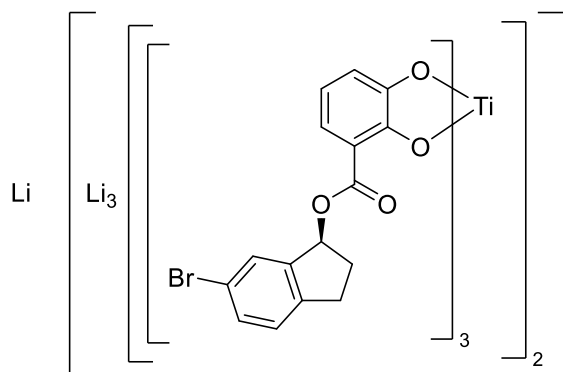
$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L12}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$



Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L12}^{\text{S}}\text{-H}_2$ (45.0 mg, 0.153 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (13.4 mg, 0.051 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (3.8 mg, 0.051 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, $\text{MeOH-}d_4$, Avance400/schauerte st246-m-4): Dimer $\Delta\Delta \delta = 7.28 - 7.06$ (m, 6H), 7.04 – 6.93 (m, 6H), 6.72 – 6.62 (m, 12H), 6.50 – 6.37 (m, 12H), 4.78 (dd, $J = 5.4, 2.3$ Hz, 6H), 3.07 (dt, $J = 15.8, 8.0$ Hz, 6H), 2.70 (dd, $J = 14.7, 6.8$ Hz, 6H), 2.60 (s, 18H), 2.07 (d, $J = 13.7$ Hz, 12H) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{102}\text{H}_{84}\text{O}_{30}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li}$] $^-$: 1905.44919, gefunden: 1905.41533.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L13}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$

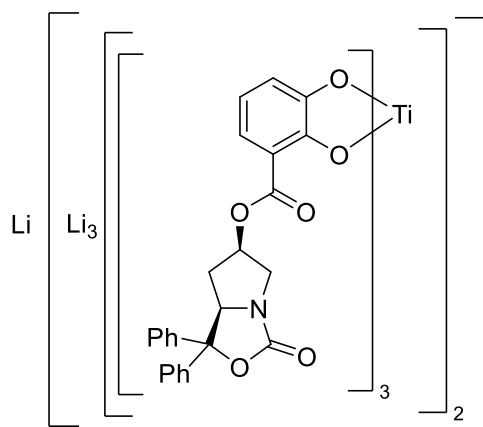


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L13}^{\text{S}}\text{-H}_2$ (30.0 mg, 0.086 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (7.5 mg, 0.029 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (2.1 mg, 0.029 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (30 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, $\text{MeOH-}d_4$, Avance400/schauerte st395-m1): Dimer $\Delta\Delta \delta = 7.25$ (dd, $J = 6.0, 3.9$ Hz, 6H), 7.04 – 6.94 (m, 12H), 6.91 (dd, $J = 7.9, 1.9$ Hz, 6H), 6.70 – 6.62 (m, 12H), 4.74 (t, $J = 4.1$ Hz, 6H),

3.02 (dt, $J = 16.2, 8.1$ Hz, 6H), 2.73 – 2.65 (m, 6H), 2.10 – 2.04 (m, 12H) ppm. **^1H NMR** (400 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/schauerte st395-a1): Dimer $\Delta\Delta$ $\delta = 7.22 - 7.11$ (m, 12H), 7.06 – 6.96 (m, 12H), 6.55 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 6.45 (dd, $J = 7.5, 1.7$ Hz, 6H), 4.90 (dd, $J = 6.7, 2.3$ Hz, 6H), 2.99 (dt, $J = 15.9, 7.9$ Hz, 6H), 2.74 – 2.63 (m, 6H), 2.20 (d, $J = 9.7$ Hz, 6H) ppm. Weiteres Diastereomer liegt nur in Spuren vor. **^7Li NMR** (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/schauerte st395-m1): $\delta = 1.92$ (gebundene Li^+), -1.11 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/schauerte st395-a1): $\delta = 1.60$ (gebundene Li^+), 0.44 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{96}\text{H}_{66}\text{Br}_6\text{O}_{24}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li}$] $^-$: 2198.84273, gefunden: 2198.80479.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$



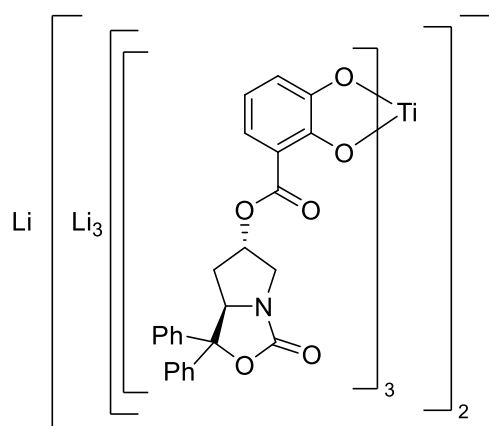
Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L14}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ (17.7 mg, 0.041 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (3.6 mg, 0.014 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (1.0 mg, 0.014 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte jp18M-3): Dimer $\Delta\Delta$ (D2) $\delta = 7.51$ (d, $J = 7.8$ Hz, 12H), 7.45 (d, $J = 7.9$ Hz, 12H), 7.32 (ddd, $J = 31.5, 16.1, 7.4$ Hz, 36H), 6.59 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H), 6.48 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H), 6.28 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 4.76 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 4.36 (s, 1H), 3.42 (d, $J = 13.3$ Hz, 6H), 3.16 – 3.06 (m, 6H), 2.08 – 1.98 (m, 6H) ppm.

^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte jp18A-3): Dimer $\Delta\Delta$ (D2) $\delta = 7.61$ (d, $J = 7.8$ Hz, 12H), 7.54 (d, $J = 7.8$ Hz, 12H), 7.41 (t, $J = 7.6$ Hz, 12H), 7.34 (t, $J = 7.6$ Hz, 12H), 7.31 – 7.24 (m, 12H), 6.60 (d, $J = 8.3$ Hz, 6H), 6.31 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 6H), 6.19 (t, $J = 7.8$ Hz, 6H), 4.84 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 4.44 (s, 6H), 3.34 (d, $J = 13.1$ Hz, 6H), 3.13 (dd, $J = 13.2, 5.8$ Hz, 6H), 1.30 (d, $J = 11.0$ Hz, 6H) ppm. **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/Schauerte jp18D-3): Dimer $\Delta\Delta$ (D2) $\delta = 7.57 - 7.50$ (m, 12H), 7.44 (d, $J = 7.8$ Hz, 12H), 7.14 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 6.42 – 6.38 (m, 6H), 6.36 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 6H), 6.20 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 4.76 (t, $J = 7.8$ Hz, 6H), 4.23 (s, 6H), 3.17 (d, $J = 13.1$ Hz, 6H), 3.05 (d, $J = 8.8$ Hz, 6H), 2.09 – 2.00 (m, 6H), 1.15 (d, $J = 11.4$ Hz, 6H) ppm. Monomer $\delta = 7.67 - 7.57$ (m, 2H), 6.68 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.26 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.12 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 5.23 (s, 1H), 4.92 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 3.67 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H), 3.48 (dd, $J = 13.0, 6.1$ Hz, 1H), 2.41 – 2.30 (m, 1H) ppm. Weitere

Signale können aufgrund von Überlappung nicht zugeordnet werden. ^7Li NMR (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte jp18M-3): δ = 1.14 (D2), -1.10 (solv. Li^+) ppm. ^7Li NMR (156 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte jp18A-3): δ = 0.84 (D2), 0.47 (solv. Li^+) ppm. ^7Li NMR (156 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/Schauerte jp18D-3): δ = 1.03 (D2), -1.46 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ $[\text{M} - \text{Li}]^-$: 2692.67524, gefunden: 2692.67700. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für $\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{Li}_4\text{Ti}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O} \times 4 \text{ MeOH}$: C= 62.99 %, H=4.87 %, N=2.86 %; gefunden: C=63.02 %, H=4.44 %, N=2.73 %.

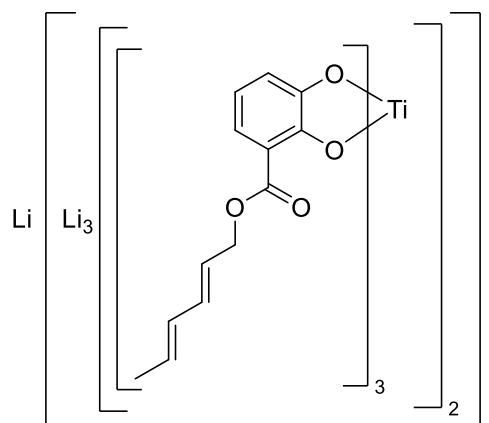
$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L14}^{\text{S,R}})_6\text{Ti}_2]$



Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L4}^{\text{S,R}}\text{-H}_2$ (19.0 mg, 0.044 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (3.9 mg, 0.015 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (1.1 mg, 0.015 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (19 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^7Li NMR (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte JO15): δ = 1.22 (D1 + D2), -0.85 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ $[\text{M} - \text{Li}]^-$: 2692.67522, gefunden: 2692.66519.

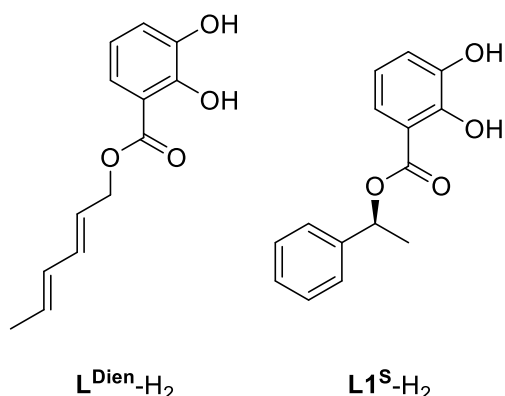
$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L}^{\text{Dien}})_6\text{Ti}_2]$



Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L}^{\text{Dien}}\text{-H}_2$ (100.0 mg, 0.427 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (37.3 mg, 0.142 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (10.5 mg, 0.142 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte ST297-M): Dimer δ = 7.12 (dd, J = 6.9, 2.9 Hz, 1H), 6.59 (q, J = 4.9 Hz, 2H), 6.09 – 5.90 (m, 2H), 5.58 (dq, J = 13.4, 6.6 Hz, 1H), 5.37 (dt, J = 14.1, 6.5 Hz, 1H), 4.03 (dd, J = 12.9, 7.1 Hz, 1H), 3.58 (dd, J = 12.7, 6.2 Hz, 1H), 1.77 – 1.66 (m, 3H) ppm. ^7Li NMR (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte ST297-M): δ = 1.35 (gebundene Li^+), -1.02 (solv. Li^+) ppm. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

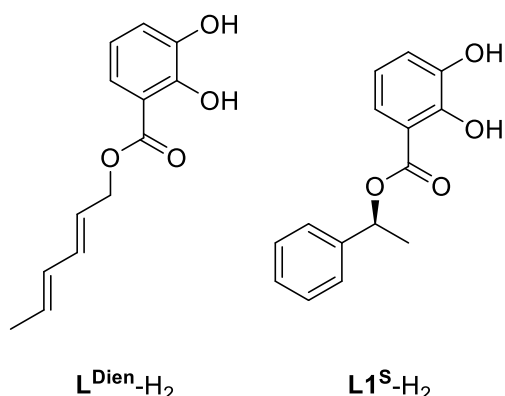
Li[Li₃(L^{Dien})₃(L^{1S})₃Ti₂]



Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus L^{Dien}-H₂ (124.3 mg, 0.481 mmol, 3.00 Äq.) und L^{1S}-H₂ (112.7 mg, 0.481 mmol, 3.00 Äq.), TiO(acac)₂ (90.1 mg, 0.321 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (23.7 mg, 0.321 mmol, 2.00 Äq.) in MeOH (100 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

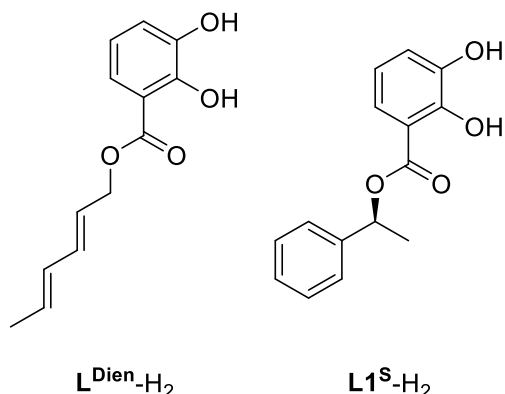
⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte MK21-M-2): δ = 1.36 (gebundene Li⁺), 1.18 (gebundene Li⁺), -1.00 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, THF-*d*₈, Avance400/Schauerte MK21-M-2): δ = 1.70 (gebundene Li⁺), 1.52 (gebundene Li⁺), 0.06 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₈₄H₇₂O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li]⁺: 1581.38581, gefunden: 1581.38550.

Li[Li₃(L^{Dien})₂(L^{1S})₄Ti₂]



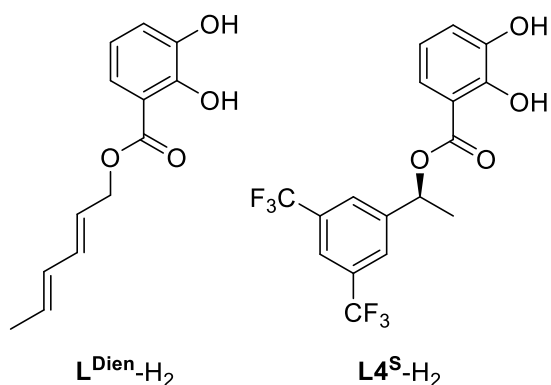
Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus L^{Dien}-H₂ (61.1 mg, 0.261 mmol, 2.00 Äq.) und L^{1S}-H₂ (135.0 mg, 0.522 mmol, 4.00 Äq.), TiO(acac)₂ (72.3 mg, 0.261 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (19.3 mg, 0.261 mmol, 2.00 Äq.) in MeOH (150 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte_lt17-m-1): δ = 1.42 (gebundene Li⁺), 1.19 (gebundene Li⁺), -1.01 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, Aceton-*d*₆, Avance400/schauerte_lt17-a-3): δ = 1.17 (gebundene Li⁺), 0.96 (gebundene Li⁺), 0.54 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₈₆H₇₂O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li]⁺: 1629.38535, gefunden: 1629.36981.

Li[Li₃(L^{Dien})₁(L^{1S})₅Ti₂]

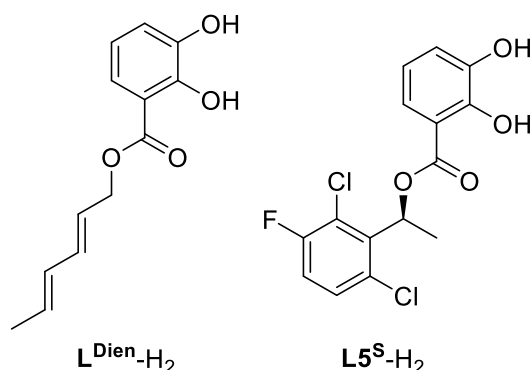
Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus L^{Dien}-H₂ (59.1 mg, 0.252 mmol, 1.00 Äq.) und L^{1S}-H₂ (326 mg, 1.26 mmol, 5.00 Äq.), TiO(acac)₂ (140 mg, 0.504 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (37.3 mg, 0.504 mmol, 2.00 Äq.) in MeOH (170 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte_LT16-M-1): δ = 1.51 (gebundene Li⁺), 1.23 (gebundene Li⁺), -0.99 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, Aceton-*d*₆, Avance400/schauerte lt-16-a-3): δ = 1.20 (gebundene Li⁺), 1.03 (gebundene Li⁺), 0.97 (gebundene Li⁺), 0.53 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₈₈H₇₂O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li]⁺: 1629.38580, gefunden: 1629.36981.

Li[Li₃(L^{Dien})₃(L^{4S})₃Ti₂]

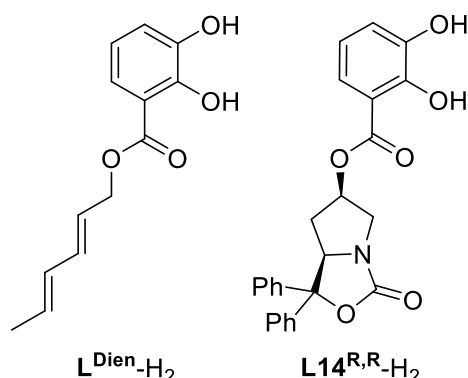
Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus L^{Dien}-H₂ (53.1 mg, 0.227 mmol, 3.00 Äq.) und L^{4S}-H₂ (89.6 mg, 0.227 mmol, 3.00 Äq.), TiO(acac)₂ (42.0 mg, 0.152 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (11.2 mg, 0.152 mmol, 2.00 Äq.) in MeOH (100 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/ Schauerte MK18-M-3): δ = 1.44 (gebundene Li⁺), 1.36 (gebundene Li⁺), 1.12 (gebundene Li⁺), -1.11 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/ Schauerte MK18-M-3): δ = 1.75 (gebundene Li⁺), -0.30 (solv. Li⁺) ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, MeOH-*d*₄, vnmrs600/Schauerte_MK18-M-2_20240806_R0_01): δ = -64.10, -64.17, -64.24, -64.27, -64.44 ppm. **¹⁹F NMR** (376 MHz, THF-*d*₈, vnmrs600/Schauerte_MK18-T-2_20240806_R0_01): δ = -59.86, -59.93, -59.98 ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₉₀H₆₆F₁₈O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li]⁺: 1989.31012, gefunden: 1989.31055.

Li[Li₃(L^{Dien})₃(L5^S)₃Ti₂]

Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus L^{Dien}-H₂ (38.5 mg, 0.164 mmol, 3.00 Äq.) und L5^S-H₂ (56.7 mg, 0.164 mmol, 3.00 Äq.), TiO(acac)₂ (28.7 mg, 0.109 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (8.1 mg, 0.109 mmol, 2.00 Äq.) in MeOH (80 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

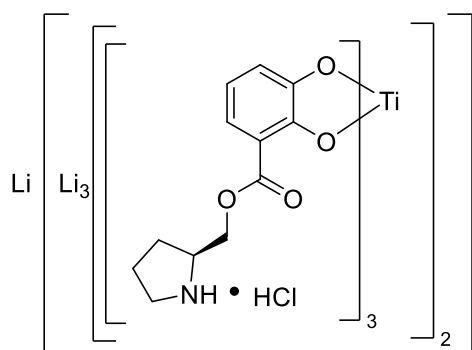
⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte st300-m-3): δ = 1.32 (gebundene Li⁺), 1.11 (gebundene Li⁺), -0.99 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, THF-*d*₈, Avance400/schauerte st300-m-3): δ = 1.64 (gebundene Li⁺), 1.58 (gebundene Li⁺), 1.42 (gebundene Li⁺), 0.11 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₈₄H₆₃Cl₆F₃O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li]⁺: 1841.12076, gefunden: 1841.12122.

Li[Li₃(L^{Dien})₃(L14^{R,R})₃Ti₂]

Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus L^{Dien}-H₂ (55.6 mg, 0.237 mmol, 3.00 Äq.) und L14^{R,R}-H₂ (102.3 mg, 0.237 mmol, 3.00 Äq.), TiO(acac)₂ (43.8 mg, 0.167 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (11.7 mg, 0.158 mmol, 2.00 Äq.) in MeOH (100 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte MK15-M-2): δ = 1.26 (gebundene Li⁺), 1.18 (gebundene Li⁺), -1.08 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, THF-*d*₈, Avance400/Schauerte MK15-T-2): δ = 1.56 (gebundene Li⁺), -0.38 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₁₁₄H₉₃N₃O₃₀Li₃Ti₂ [M - Li]⁺: 2101.53220, gefunden: 2101.53052.

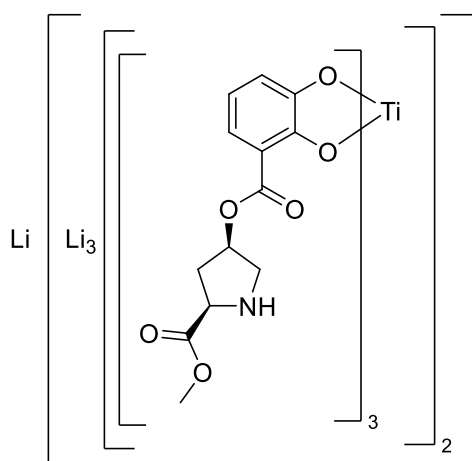
Li[Li₃(L15^S)₆Ti₂]



Der Komplex wurde nach AVV 9 aus L15^S-H₂ (40.8 mg, 0.149 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (13.1 mg, 0.050 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (3.7 mg, 0.050 mmol, 2.0 Äq.) in Chloroform/MeOH (2:1) (40 mL) hergestellt. Nach Aufreinigung über Sephadex (LH20, Chloroform/MeOH 2:1) wurde die Titelverbindung als roter Feststoff (quant.) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄/CDCl₃ (1:2), Avance400/Schauerte St321): Dimer ΔΔ (Hauptdiastereomer) δ = 7.06 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H), 6.47 – 6.41 (m, 6H), 6.36 (t, *J* = 7.8 Hz, 6H), 3.44 (d, *J* = 9.6 Hz, 12H), 2.99 (s, 18H), 1.78 (d, *J* = 7.0 Hz, 24H) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/Schauerte ST321-D-3): Monomer δ = 9.74 – 8.42 (m, 6H), 6.89 (d, *J* = 43.9 Hz, 3H), 6.44 – 6.19 (m, 6H), 4.52 – 4.21 (m, 6H), 3.87 (s, 3H), 2.16 – 1.62 (m, 12H) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, MeOH-*d*₄/CDCl₃ (1:2), Avance400/Schauerte St321): δ = 0.95 (gebundene Li⁺), -1.43 (solv. Li⁺) ppm. **⁷Li NMR** (156 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/ Schauerte ST321-D-3): δ = -1.57 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₇₂H₈₀N₆O₂₄Li₃Ti₂ [M – LiCl + H]⁺: 1529.46574, gefunden: 1529.46420. berechnet für C₇₂H₈₀N₆O₂₄Li₃Ti₂ [M – 2H]⁺: 1527.45119, gefunden: 1527.44270.

Li[Li₃(L16^{R,R})₂Ti₂]

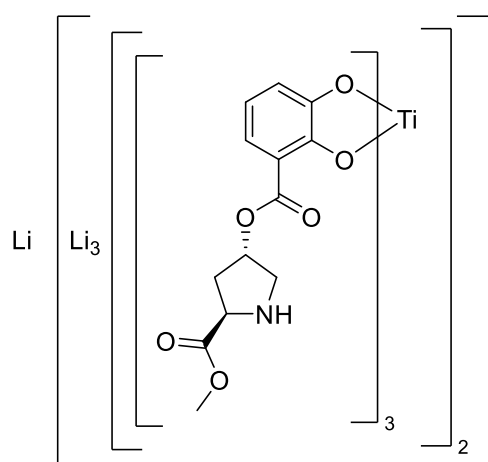


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus L16^{R,R}-H₂ (30.0 mg, 0.107 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (9.3 mg, 0.036 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (2.6 mg, 0.036 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (30 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte jp14-M): Dimer ΔΔ δ = 7.05 – 6.98 (m, 6H), 6.60 – 6.54 (m, 18H), 4.22 (s, 6H), 3.66 (d, *J* = 9.1 Hz, 6H), 3.53 (s, 18H), 3.00 – 2.93 (m, 6H), 2.76 (d, *J* = 9.7 Hz, 6H), 2.12 – 2.00 (m, 6H), 1.90 (d, *J* = 14.0 Hz, 6H) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, MeOH-*d*₄/CDCl₃ (1:2), Avance400/schauerte st390-cm-2): Dimer δ = 6.92 – 6.85 (m, 6H), 6.59 – 6.53 (m, 6H), 6.46 (t, *J* = 7.9 Hz, 6H), 4.18 (s, 6H), 3.58 (d, *J* = 9.5 Hz, 6H), 3.51 (s, 18H), 2.98 (d, *J* = 13.0 Hz, 6H), 2.71 – 2.56 (m, 6H), 2.05 – 1.90 (m, 6H), 1.79 (d, *J* = 14.7 Hz, 6H) ppm. **⁷Li**

NMR (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/ Schauerte jp14-M): δ = 1.29 (gebundene Li^+), -1.11 (solv. Li^+) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/Schauerte JP04D-3): δ = 1.17 (gebundene Li^+), -1.50 (solv. Li^+). **^7Li NMR** (156 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/Schauerte jp14A-3): δ = 0.98 (gebundene Li^+), 0.56 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li}$] $^-$: 1791.39018, gefunden: 1791.39404. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{Li}_4\text{Ti}_2 \times 8 \text{H}_2\text{O} \times 8 \text{MeOH}$: C= 46.96 %, H=5.77 %, N=3.82 %; gefunden: C=46.96 %, H=4.82 %, N=3.77 %.

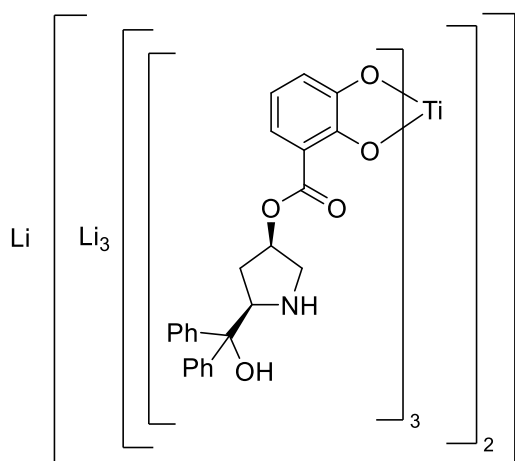
$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L16}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$



Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L16}^{\text{R,S}}\text{-H}_2$ (20.0 mg, 0.071 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (6.2 mg, 0.024 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (1.8 mg, 0.024 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (20 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

MS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li} + 2\text{H}$] $^+$: 1793.40527, gefunden: 1793.40352.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,R}})_6\text{Ti}_2]$

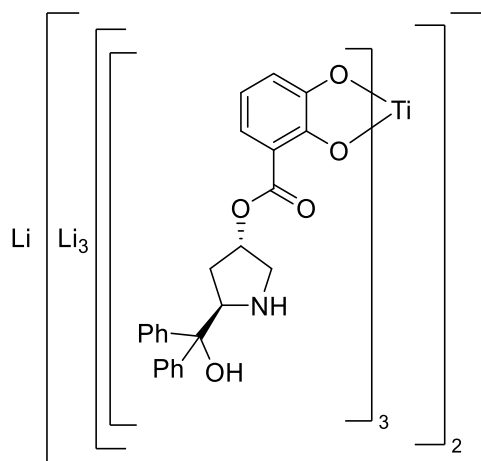


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L17}^{\text{R,R}}\text{-H}_2$ (50.0 mg, 0.123 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (12.0 mg, 0.046 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (3.1 mg, 0.046 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (50 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^1H NMR (400 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte MK12-M-1): Dimer δ = 7.48 (t, J = 7.6 Hz, 24H), 7.38 – 7.03 (m, 36H), 6.97 (d, J = 8.1 Hz, 6H), 6.48 (d, J = 7.6 Hz, 6H), 6.30 (t, J = 7.9 Hz, 6H), 4.14 (t, J = 8.2 Hz, 12H), 2.67 (dd, J = 11.7, 5.1 Hz, 6H), 2.50 (d, J = 11.9 Hz, 6H), 1.72 (t, J = 13.0 Hz, 12H) ppm. **^7Li NMR** (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte MK12-M-1): δ = 1.21

(gebundene Li^+), -1.07 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{144}\text{H}_{126}\text{N}_6\text{O}_{30}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li}$] $^-$: 2536.79964, gefunden: 2536.79468.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L17}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$

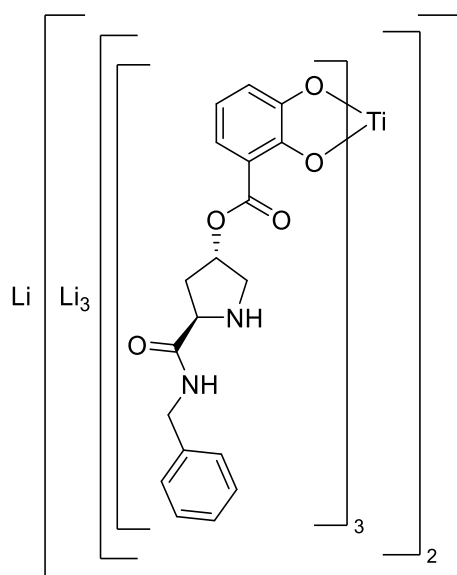


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L17}^{\text{S,R}}\text{-H}_2$ (21 mg, 0.052 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (4.6 mg, 0.017 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (1.3 mg, 0.017 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (21 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^7Li NMR (156 MHz, $\text{MeOH-}d_4$, Avance400/Schauerte JO14): $\delta = 1.20$ (gebundene Li^+), -0.59 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI):

m/z berechnet für $\text{C}_{144}\text{H}_{126}\text{N}_6\text{O}_{30}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li}$] $^-$: 2535.78970, gefunden: 2535.79053.

$\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L18}^{\text{R,S}})_6\text{Ti}_2]$

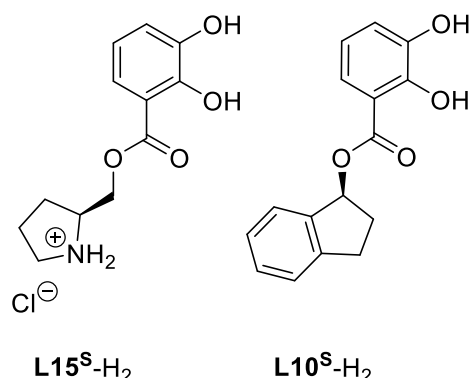


Der Komplex wurde nach AVV 9 aus $\text{L18}^{\text{S,R}}\text{-H}_2$ (35 mg, 0.098 mmol, 6.0 Äq.), $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (9.1 mg, 0.033 mmol, 2.0 Äq.) und Li_2CO_3 (2.4 mg, 0.033 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH/DCM (2:1) (30 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

^7Li NMR (156 MHz, $\text{MeOH-}d_4$, Avance400/Schauerte_LT10-M-2): $\delta = 1.22$ (gebundene Li^+), -0.57 (solv. Li^+) ppm. ^7Li NMR (156 MHz, $\text{THF-}d_8$, Avance400/Schauerte lt10-t-1): $\delta = 1.61$ (gebundene Li^+), 0.11 (solv. Li^+) ppm. ^7Li NMR

(156 MHz, $\text{Aceton-}d_6$, Avance400/Schauerte_LT10-A-5): $\delta = 0.90$ (gebundene Li^+), 0.47 (solv. Li^+) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{114}\text{H}_{108}\text{N}_{12}\text{O}_{30}\text{Li}_3\text{Ti}_2$ [$\text{M} - \text{Li}$] $^-$: 2242.72600, gefunden: 2242.67930.

Li[Li₃(L15^S)₅(L10^S)₁Ti₂]

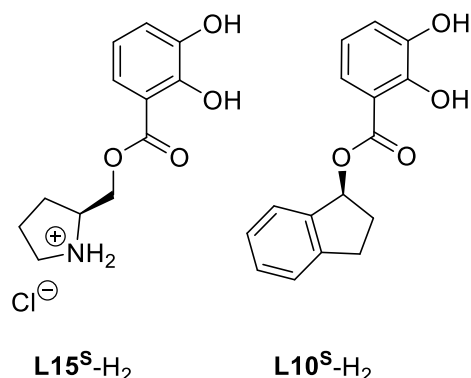


Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (20.7 mg, 0.076 mmol, 5.00 Äq.) und **L10^S-H₂** (4.1 mg, 0.016 mmol, 1.00 Äq.), TiO(acac)₂ (8.0 mg, 0.030 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (2.2 mg, 0.030 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 30 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄,

Avance400/Schauerte ST357): δ = 1.17 (gebundene Li⁺), -1.20 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₇₆H₇₇N₅O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li - 5 HCl]⁻: 1560.44029, gefunden: 1560.42190.

Li[Li₃(L15^S)₄(L10^S)₂Ti₂]

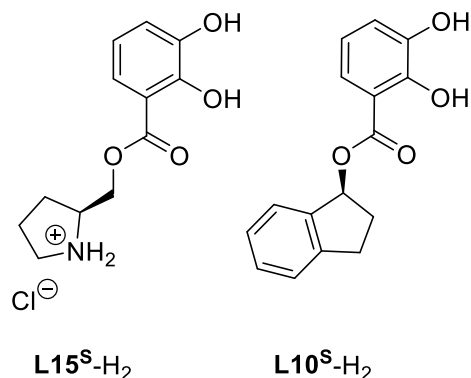


Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (11.1 mg, 0.041 mmol, 4.00 Äq.) und **L10^S-H₂** (5.5 mg, 0.020 mmol, 2.00 Äq.), TiO(acac)₂ (5.3 mg, 0.020 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (1.5 mg, 0.020 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 20 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄,

Avance400/Schauerte ST356): δ = 1.89 (gebundene Li⁺), -0.57 (solv. Li⁺) ppm.

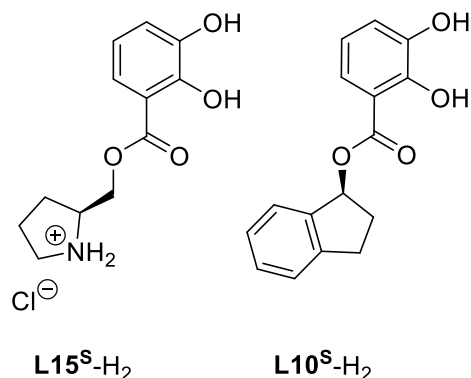
Li[Li₃(L15^S)₃(L10^S)₃Ti₂]



Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (7.4 mg, 0.027 mmol, 3.00 Äq.) und **L10^S-H₂** (7.3 mg, 0.027 mmol, 3.00 Äq.), TiO(acac)₂ (4.7 mg, 0.018 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (1.3 mg, 0.018 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 20 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄,

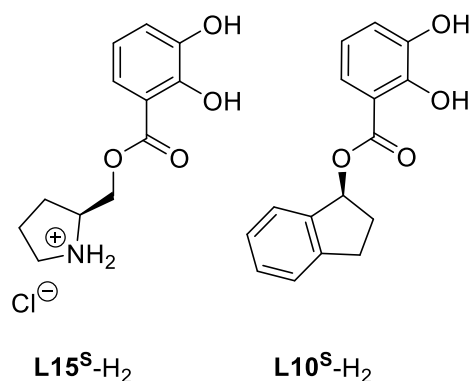
Avance400/Schauerte ST355): δ = 2.04 (gebundene Li⁺), -0.47 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₈₄H₇₅N₃O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li - 3 HCl]⁻: 1626.41849, gefunden: 1626.39918.

Li[Li₃(L15^S)₂(L10^S)₄Ti₂]

Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (7.0 mg, 0.026 mmol, 2.00 Äq.) und **L10^S-H₂** (13.8 mg, 0.051 mmol, 4.00 Äq.), TiO(acac)₂ (6.7 mg, 0.026 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (1.9 mg, 0.026 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 20 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄,

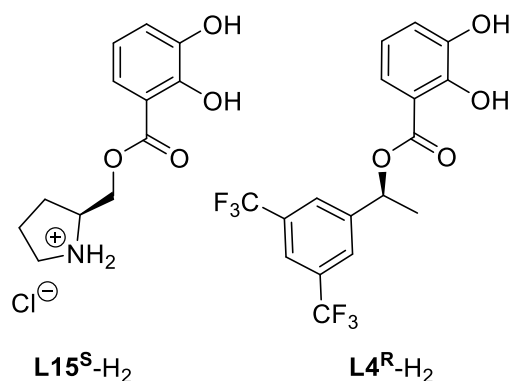
Avance400/Schauerte ST354): δ = 1.57 (gebundene Li⁺), -1.08 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₈₈H₇₄N₂O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li - 2 HCl]⁻: 1660.41095, gefunden: 1660.38550.

Li[Li₃(L15^S)₁(L10^S)₅Ti₂]

Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (7.1 mg, 0.026 mmol, 1.00 Äq.) und **L10^S-H₂** (35.0 mg, 0.129 mmol, 5.00 Äq.), TiO(acac)₂ (13.6 mg, 0.052 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (3.8 mg, 0.052 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 40 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

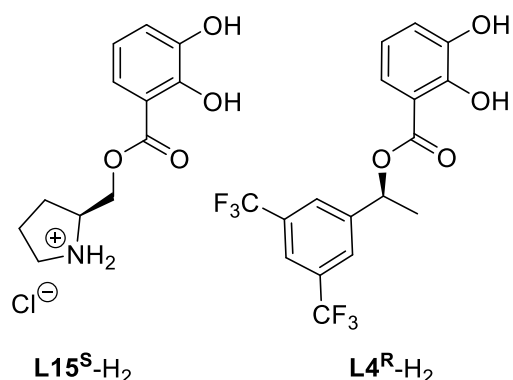
⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄,

Avance400/Schauerte ST353): δ = 1.61 (gebundene Li⁺), -1.14 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₉₂H₇₃N₁O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li - HCl]⁻: 1692.39670, gefunden: 1692.38123.

Li[Li₃(L15^S)₅(L4^R)₁Ti₂]

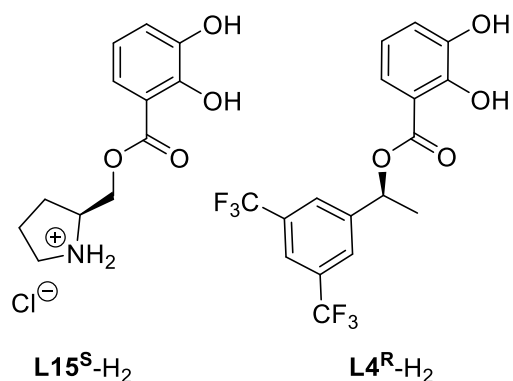
Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (16.0 mg, 0.058 mmol, 5.00 Äq.) und **L4^R-H₂** (4.6 mg, 0.012 mmol, 1.00 Äq.), TiO(acac)₂ (6.1 mg, 0.023 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (1.7 mg, 0.023 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 20 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte st341): δ = 1.18 (gebundene Li⁺), -1.20 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₇₇H₇₅N₅F₆O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li - 5 HCl]⁻: 1684.41506, gefunden: 1684.40529.

Li[Li₃(L15^S)₄(L4^R)₂Ti₂]

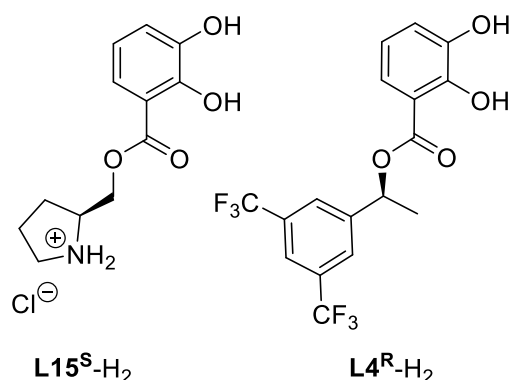
Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (11.9 mg, 0.043 mmol, 4.00 Äq.) und **L4^R-H₂** (8.6 mg, 0.022 mmol, 2.00 Äq.), TiO(acac)₂ (5.7 mg, 0.022 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (1.6 mg, 0.022 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 20 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte st3340): δ = 1.22, -1.20 (gebundene Li⁺), -1.20 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₈₂H₇₄N₄F₁₂O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li - 4 Cl - 2 H]⁺: 1843.39348, gefunden: 1843.39832.

Li[Li₃(L15^S)₃(L4^R)₃Ti₂]

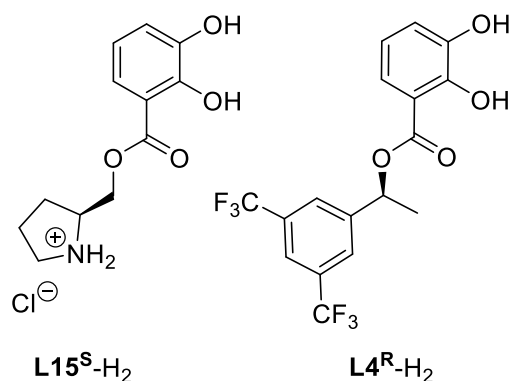
Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (13.3 mg, 0.048 mmol, 3.00 Äq.) und **L4^R-H₂** (19.1 mg, 0.048 mmol, 3.00 Äq.), TiO(acac)₂ (8.5 mg, 0.032 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (2.4 mg, 0.032 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 35 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte st339): δ = 1.29, -1.11 (gebundene Li⁺), -1.20 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₈₇H₇₁N₃F₁₈O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li - 3 Cl - 2 H]⁺: 2000.35735, gefunden: 2000.35572.

Li[Li₃(L15^S)₂(L4^R)₄Ti₂]

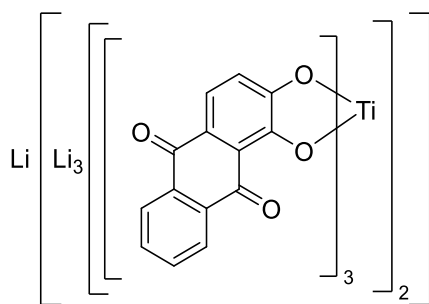
Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (9.3 mg, 0.034 mmol, 2.00 Äq.) und **L4^R-H₂** (26.9 mg, 0.068 mmol, 4.00 Äq.), TiO(acac)₂ (9.0 mg, 0.034 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (2.5 mg, 0.034 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 35 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte st338): δ = 1.30, -1.10 (gebundene Li⁺), -1.21 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₈₇H₆₈N₂F₂₄O₂₄Li₃Ti₂ [M - Li - 2 Cl]⁺: 2157.32122, gefunden: 2157.31935.

Li[Li₃(L15^S)₁(L4^R)₅Ti₂]

Der statistische Komplex wurde nach AVV 10 aus **L15^S-H₂** (6.7 mg, 0.025 mmol, 1.00 Äq.) und **L4^R-H₂** (48.4 mg, 0.123 mmol, 5.00 Äq.), TiO(acac)₂ (13 mg, 0.049 mmol, 2.00 Äq.) und Li₂CO₃ (3.6 mg, 0.049 mmol, 2.00 Äq.) in CHCl₃/MeOH (2:1, 40 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/schauerte st-337): δ = 1.46 (gebundene Li⁺), -1.20 (solv. Li⁺) ppm. **MS** (ESI): *m/z* berechnet für C₉₇H₆₄N₁F₃₀O₂₄Li₄Ti₂ [M - Cl]⁺: 2320.29327, gefunden: 2320.29129.

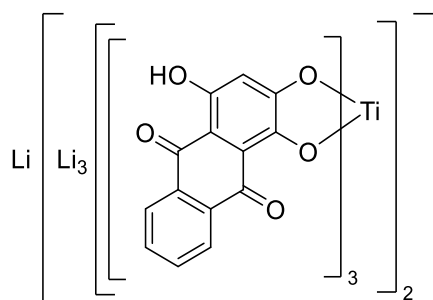
Li[Li₃(L19)₆Ti₂]

Der Komplex wurde nach AVV 9 aus **L19-H₂** (50.0 mg, 0.208 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (18.2 mg, 0.069 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (5.1 mg, 0.069 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (50 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Größenausschlusschromatographie (Sephadex LH20) als roter Feststoff (29.9 mg, 0.019 mmol, 55 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆, Avance400/schauerte st250-a-2) δ = 7.76 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 6H), 7.61 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 6H), 7.46 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 6H), 7.38 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 6H), 7.14 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H), 6.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, MeCN-*d*₃, Avance400/schauerte st250-mecn-2) δ = 7.73 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 6H), 7.60 (td, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 6H), 7.45 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 6H), 7.30 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 6H), 7.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H), 6.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/schauerte st250-d-2) δ = Monomer (major species): 8.12 – 8.03 (m, 12H), 7.83 – 7.71 (m, 6H), 7.54 (d, *J* = 8.1 Hz, 3H), 6.49 (d, *J* = 8.2 Hz, 3H) ppm. Dimer (minor species): 7.67 (d, *J* = 5.8 Hz, 12H), 7.49 – 7.39 (m, 6H), 7.25 (d, *J* = 7.8 Hz, 6H), 7.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H), 6.77 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H) ppm. **¹H NMR** (400 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte ST250) δ = 6.22 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.10 – 6.02 (m, 1H), 5.94 – 5.89 (m, 2H), 5.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 5.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H). **⁷Li NMR** (156 MHz, Aceton-

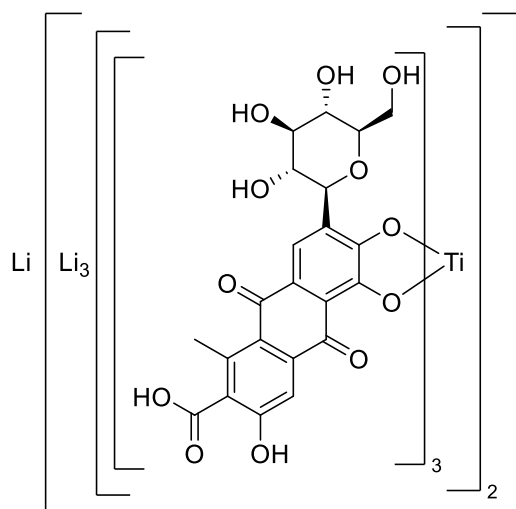
d_6 , Avance400/schauerte st250-a-2) $\delta = 1.95, 0.62$ ppm. $^7\text{Li NMR}$ (156 MHz, MeCN- d_3 , Avance400/schauerte st250-mecn-2) $\delta = 1.98, -2.68$ ppm. $^7\text{Li NMR}$ (156 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/schauerte st250-d-2) $\delta = 2.17, -1.50$ ppm. $^7\text{Li NMR}$ (156 MHz, MeOH- d_4 , Avance400/Schauerte ST250) $\delta = 0.62, -2.62$ ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{84}\text{H}_{36}\text{Li}_3\text{O}_{24}\text{Ti}_2$ $[\text{M} - \text{Li}]^+$: 1545.10410, gefunden: 1545.08493. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für $\text{C}_{91}\text{H}_{64}\text{O}_{31}\text{Li}_4\text{Ti}_2 \times 7 \text{ MeOH}$: C = 61.51 %, H = 3.63 %, N = 0 %; gefunden: C = 61.13 %, H = 3.49 %, N = 0.07 %.

Li[Li₃(L20)₆Ti₂]



Der Komplex wurde nach AVV 9 aus **L20-H₂** (50.0 mg, 0.195 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (17.2 mg, 0.065 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (4.8 mg, 0.065 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (50 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als lila Feststoff (53.6 mg, 0.032 mmol, quant.) erhalten.

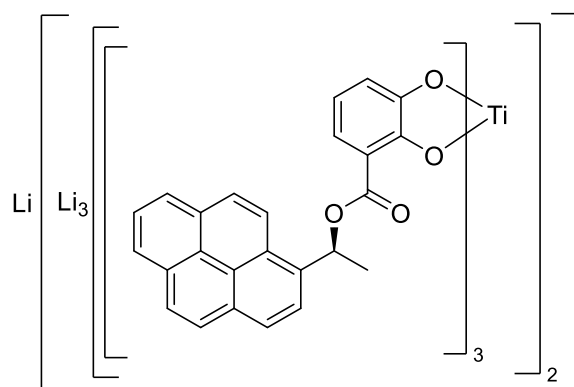
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/schauerte st311-a-1) $\delta = 13.75$ (s, 6H), 7.88 (d, $J = 7.7$ Hz, 6H), 7.69 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 7.63 – 7.53 (m, 12H), 6.25 (s, 6H) ppm. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, MeCN- d_3 , Avance400/Schauerte ST311-MeCN-1) $\delta = 13.62$ (s, 6H), 7.86 (d, $J = 7.7$ Hz, 6H), 7.67 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H), 7.53 (d, $J = 6.2$ Hz, 12H), 6.31 (s, 6H) ppm. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/schauerte st311-d-1) $\delta = 14.76$ (s, 3H), 8.25 – 7.59 (m, 15H), 6.04 (s, 3H) ppm. $^7\text{Li NMR}$ (156 MHz, Aceton- d_6 , Avance400/schauerte st311-a-1) $\delta = 1.89$ ppm. $^7\text{Li NMR}$ (156 MHz, MeCN- d_3 , Avance400/Schauerte ST311-MeCN-1) $\delta = 1.94, -2.42$ ppm. $^7\text{Li NMR}$ (156 MHz, DMSO- d_6 , Avance400/schauerte st311-d-1) $\delta = -1.46$ ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{84}\text{H}_{36}\text{Li}_3\text{O}_{36}\text{Ti}_2$ $[\text{M} - \text{Li}]^+$: 1641.07358, gefunden: 1641.04654. **Elementaranalyse** (CHN): berechnet für $\text{C}_{91}\text{H}_{64}\text{O}_{31}\text{Li}_4\text{Ti}_2 \times 7 \text{ MeOH}$: C = 61.51 %, H = 3.63 %, N = 0 %; gefunden: C = 61.13 %, H = 3.49 %, N = 0.07 %.

Li[Li₃(L23)₆Ti₂]

Der Komplex wurde nach AVV 9 aus Karminsäure (**L23**-H₂) (50.0 mg, 0.105 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (9.2 mg, 0.035 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (2.6 mg, 0.035 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (50 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde nach Aufreinigung mittels Größenausschlussschromatographie (Sephadex LH20) als lila Feststoff erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, MeOH-*d*₄, Avance400/Schauerte ST315-F2) δ = 2.08, -

1.11 ppm.

Li[Li₃(L24^S)₆Ti₂]

Der Komplex wurde nach AVV 9 aus **L24^S**-H₂ (31.0 mg, 0.081 mmol, 6.0 Äq.), TiO(acac)₂ (7.1 mg, 0.027 mmol, 2.0 Äq.) und Li₂CO₃ (2.0 mg, 0.014 mmol, 2.0 Äq.) in MeOH (30 mL) hergestellt. Die Titelverbindung wurde als orangefarbener Feststoff (32.9 mg, 0.014 mmol, quant.) erhalten.

⁷Li NMR (156 MHz, Aceton-*d*₆, Avance400/schauerte st370-ac-1) δ = 1.43 (gebundene Li⁺), 1.01 (gebundene Li⁺), 0.52 (solvatisierte Li⁺) ppm. ⁷Li NMR (156 MHz, DMSO-*d*₆, Avance400/schauerte st370-d-1) δ = 1.60 (gebundene Li⁺), 1.24 (gebundene Li⁺), -1.35 (solvatisierte Li⁺) ppm. **MS** (ESI): m/z berechnet für C₁₅₀H₉₆Li₃O₂₄Ti₂ [M - Li]⁻: 2398.57695, gefunden: 2398.52553.

9 Anhang

Kristallographische Daten

Tabelle 8: Kristallographische Daten zu $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$

CCDC-Eintrag (Nummer)	noch nicht erfasst
Gesammelte Reflexe	177028
Unabhängige Reflexe	20387
Reflexe [$I \geq 2 \sigma(I)$]	16167
2θ -Bereich / °	13.34 bis 143.34
Chem. Zusammensetzung	$\text{C}_{90}\text{H}_{54}\text{O}_{24}\text{Cl}_{12}\text{F}_6\text{Li}_4\text{Ti}_2 \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Molmasse / g mol^{-1}	2401.617
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2
Temperatur / K	100(2)
Strahlungsart (λ / Å)	Cu-K α (1.54186)
Auflösung / Å	0.81
R_{int} , R_{sigma}	0.0394, 0.0206
	25.5468(4)
a , b , c / Å	16.0231(4)
	26.9622(4)
	90
α , β , γ / °	94.164(1)
	90
Zellvolumen / Å ³	11007.5(4)
Z , Z'	4, 1
μ / mm^{-1}	4.630
$\rho_{\text{krist.}}$ / g cm^{-3}	1.449
Kristallabmessungen / mm	$0.18 \times 0.137 \times 0.09$
$F(000)$	4916.4
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 31$, $-19 \leq k \leq 18$, $-33 \leq l \leq 22$
Daten/Restraints/Parameter/Constraints	20387/82/1227/112
Goodness-of-fit auf F^2	1.216
Finale R-Indizes [$I \geq 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0898$, $wR_2 = 0.2712$
Finale R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.1023$, $wR_2 = 0.2907$
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å^{-3}	1.00, -0.42
FLACK-Parameter	0.0301(15)

CD-Spektren

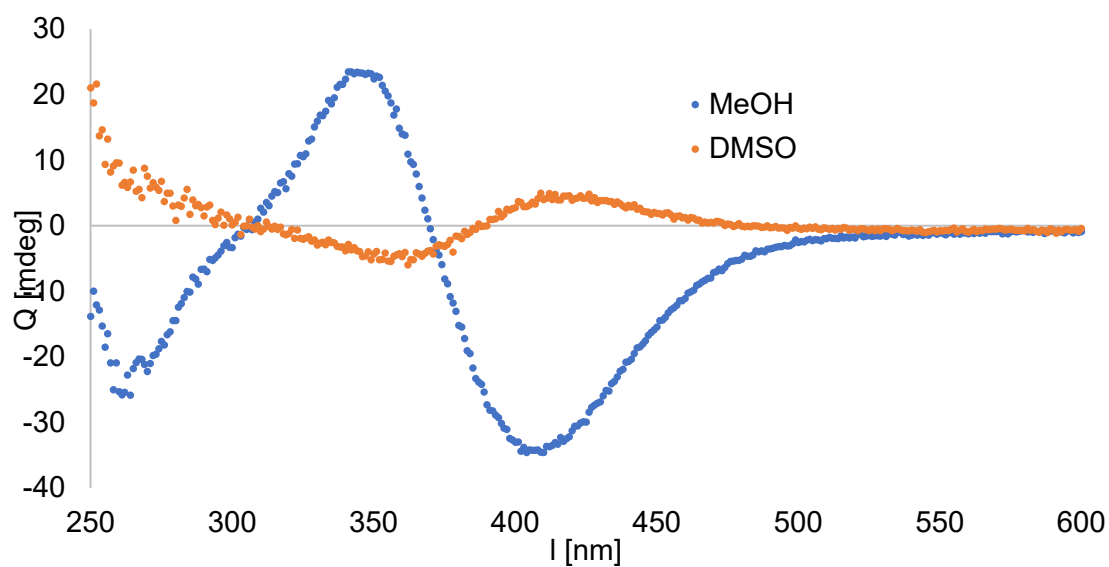


Abbildung 83: CD-Spektren des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L7}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH und DMSO im Gleichgewicht ($c = 2$ mM).

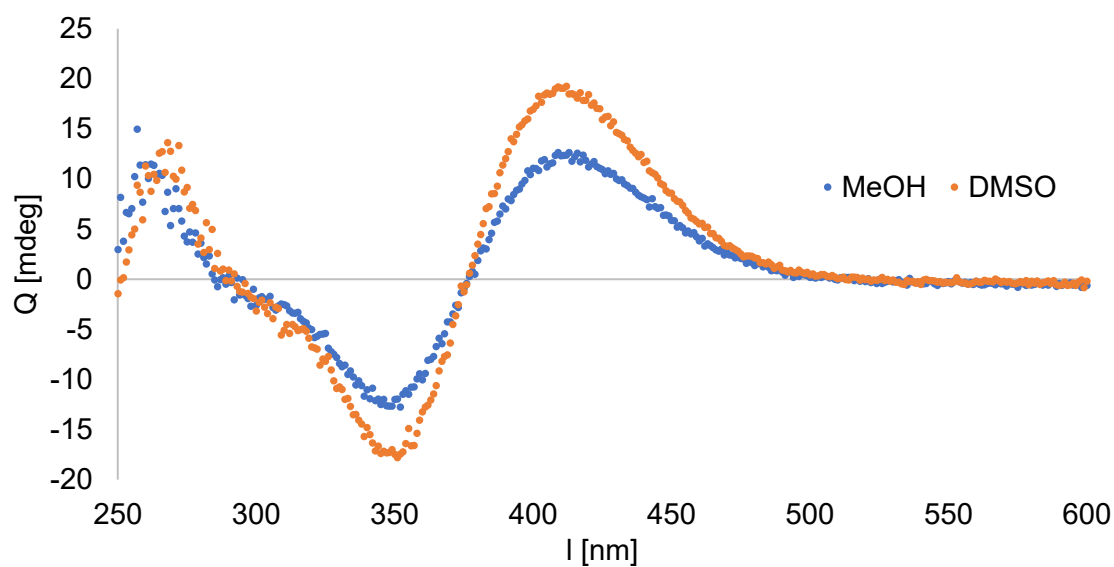


Abbildung 84: CD-Spektren des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L8}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH und DMSO im Gleichgewicht ($c = 2$ mM).

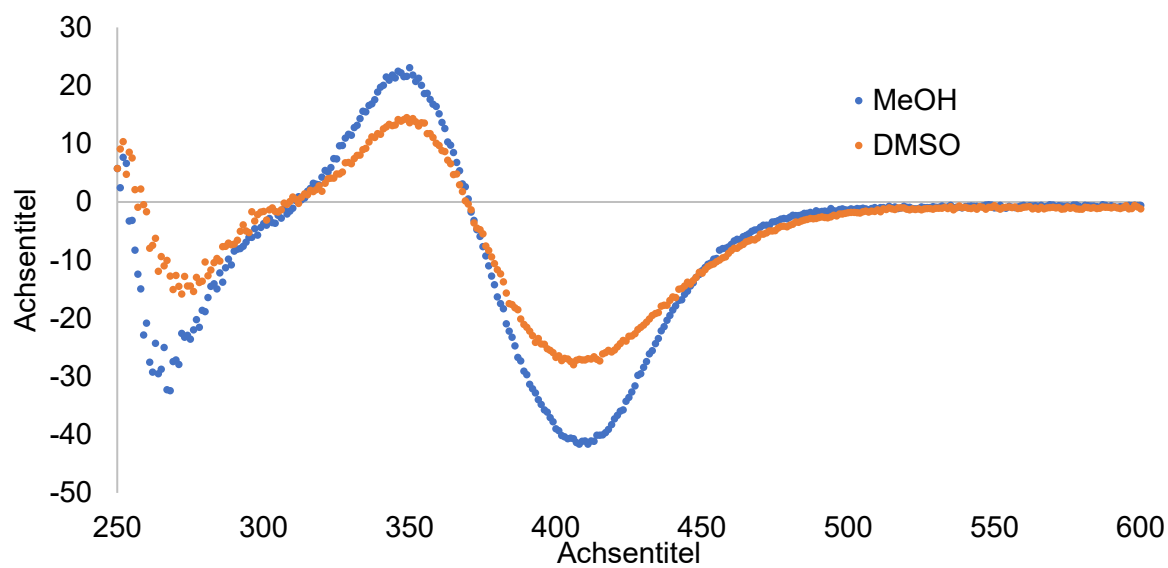


Abbildung 85: CD-Spektren des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L9}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH und DMSO im Gleichgewicht ($c = 2 \text{ mM}$).

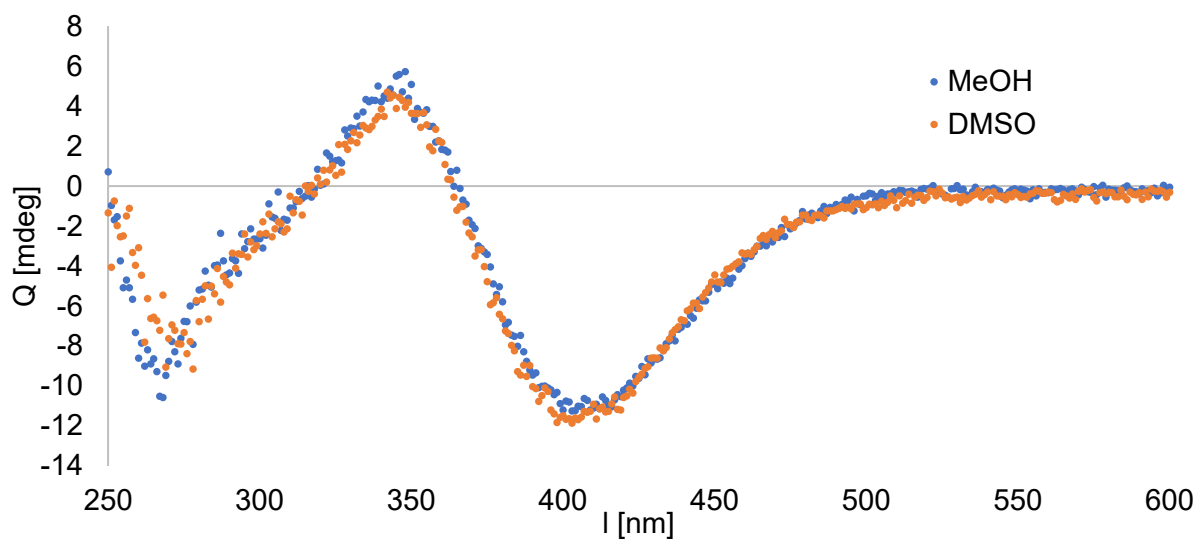


Abbildung 86: CD-Spektren des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH und DMSO im Gleichgewicht ($c = 2 \text{ mM}$).

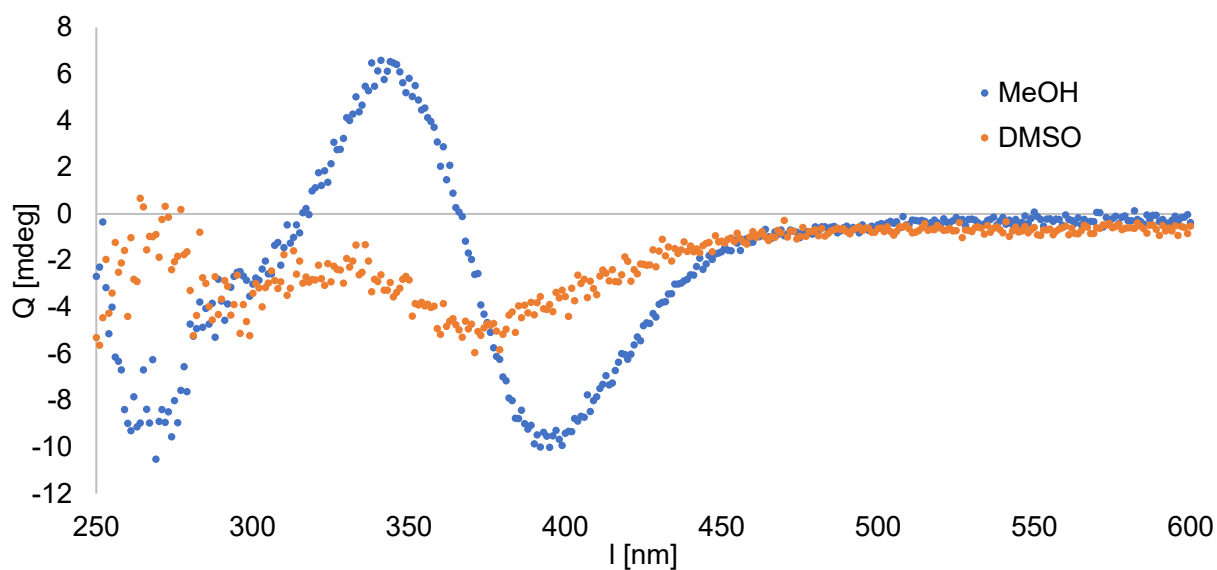


Abbildung 87: CD-Spektren des Komplex $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in MeOH und DMSO im Gleichgewicht ($c = 2 \text{ mM}$).

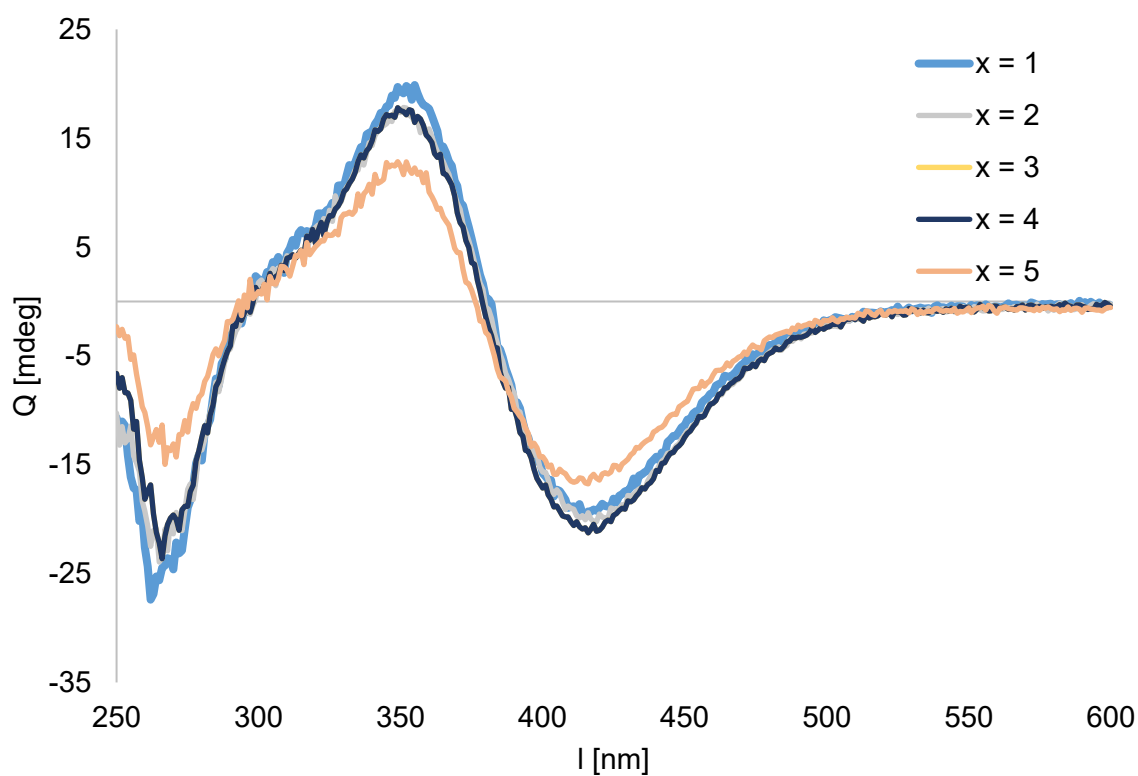


Abbildung 88: CD-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L4}^{\text{R}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) mit $c = 1 \text{ mM}$.

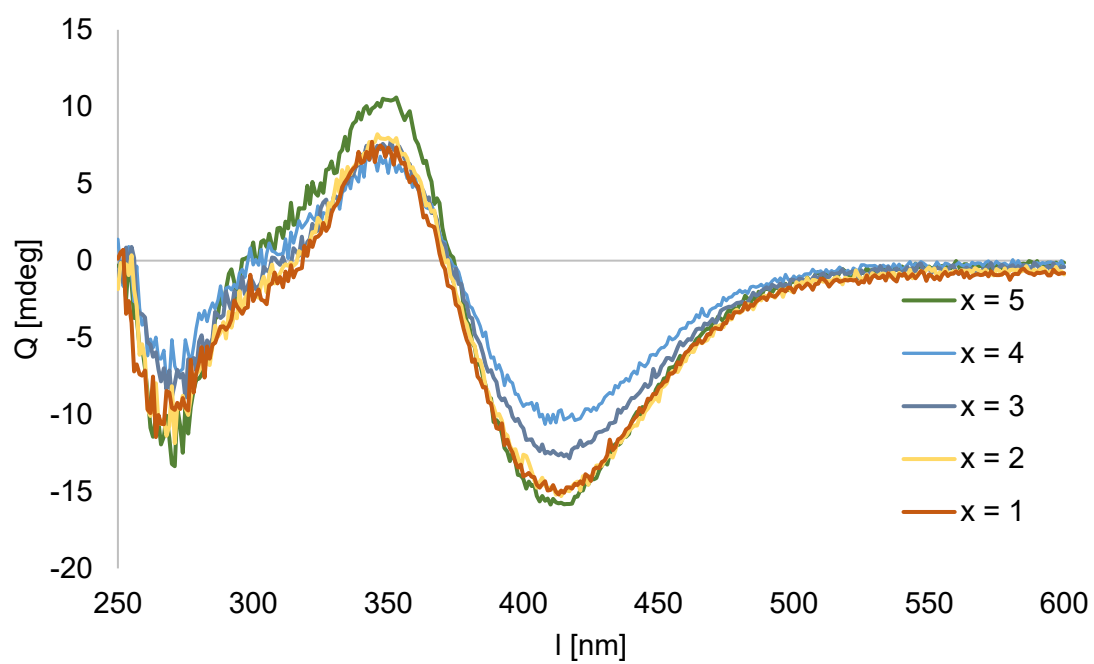


Abbildung 89: CD-Spektren der Komplexe $\text{Li}[\text{Li}_3(\text{L15}^{\text{S}})_x(\text{L10}^{\text{S}})_{6-x}\text{Ti}_2]$ in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) mit $c = 1 \text{ mM}$.

NMR-Spektren

\$7DKV2I+R0K0qVNxFY5F\$g.14.fid
H1 DMSO {D:\nmrdata} a 31

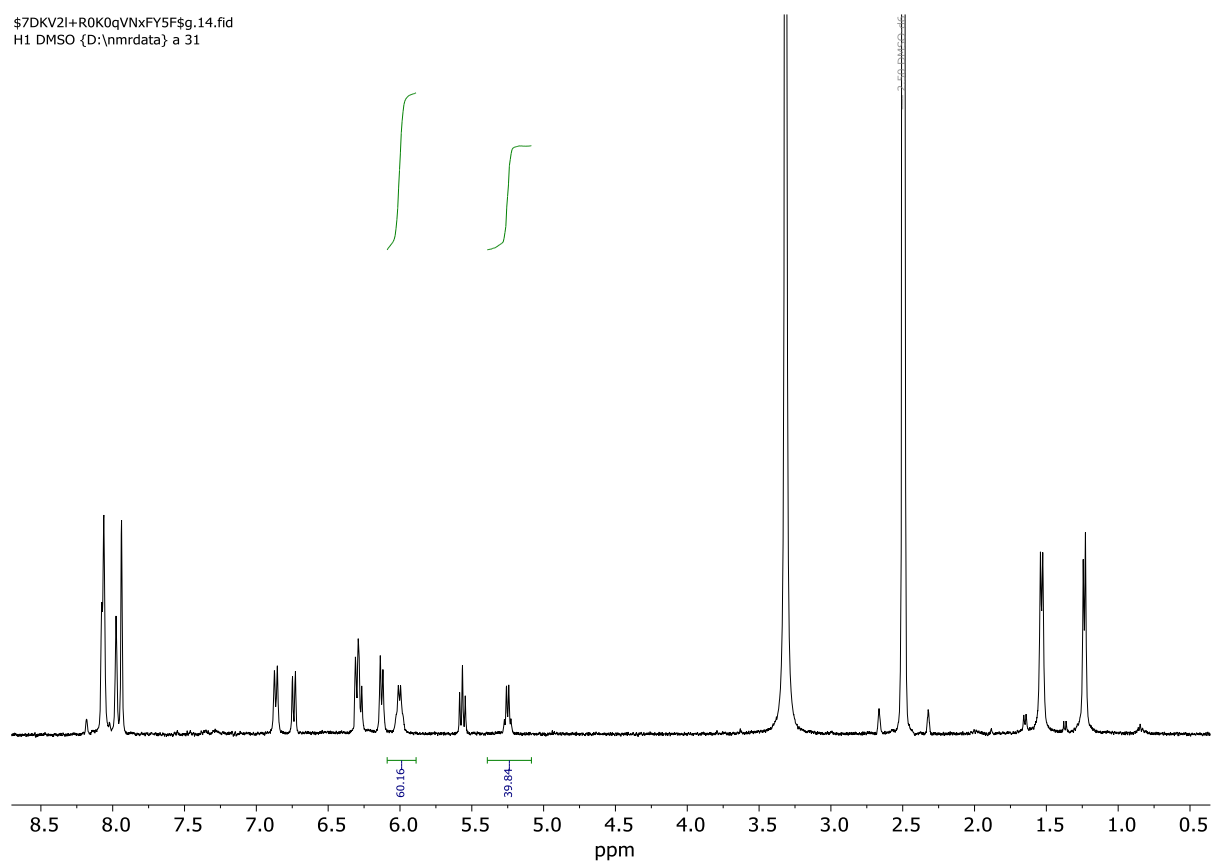


Abbildung 90: ^1H -NMR zur Bestimmung von KDim von $\text{Li}[\text{Li}^3(\text{L}^4\text{S})_6\text{Ti}_2]$ ($c = 2 \text{ mM}$).

Anhang

\$7DKV2I+R0K0qVNxFY5F\$g.15.fid
Li7 DMSO {D:\nmrdata} a 31

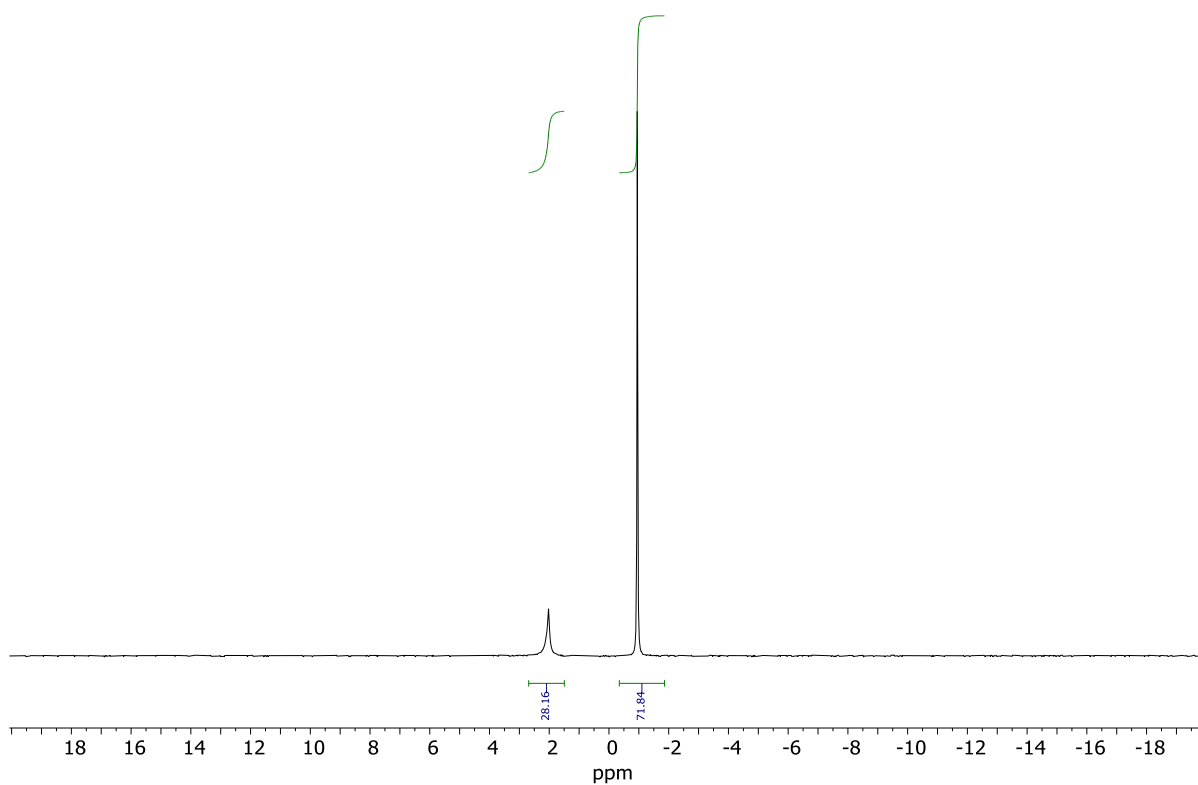


Abbildung 91: ^7Li -NMR zur Bestimmung von KDim von $\text{Li}[\text{Li}^3(\text{L4}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ($c = 2 \text{ mM}$).

7BnFGD1vTTC64whEoPFKyw.10.fid
H1 DMSO {D:\nmrdata} a 23

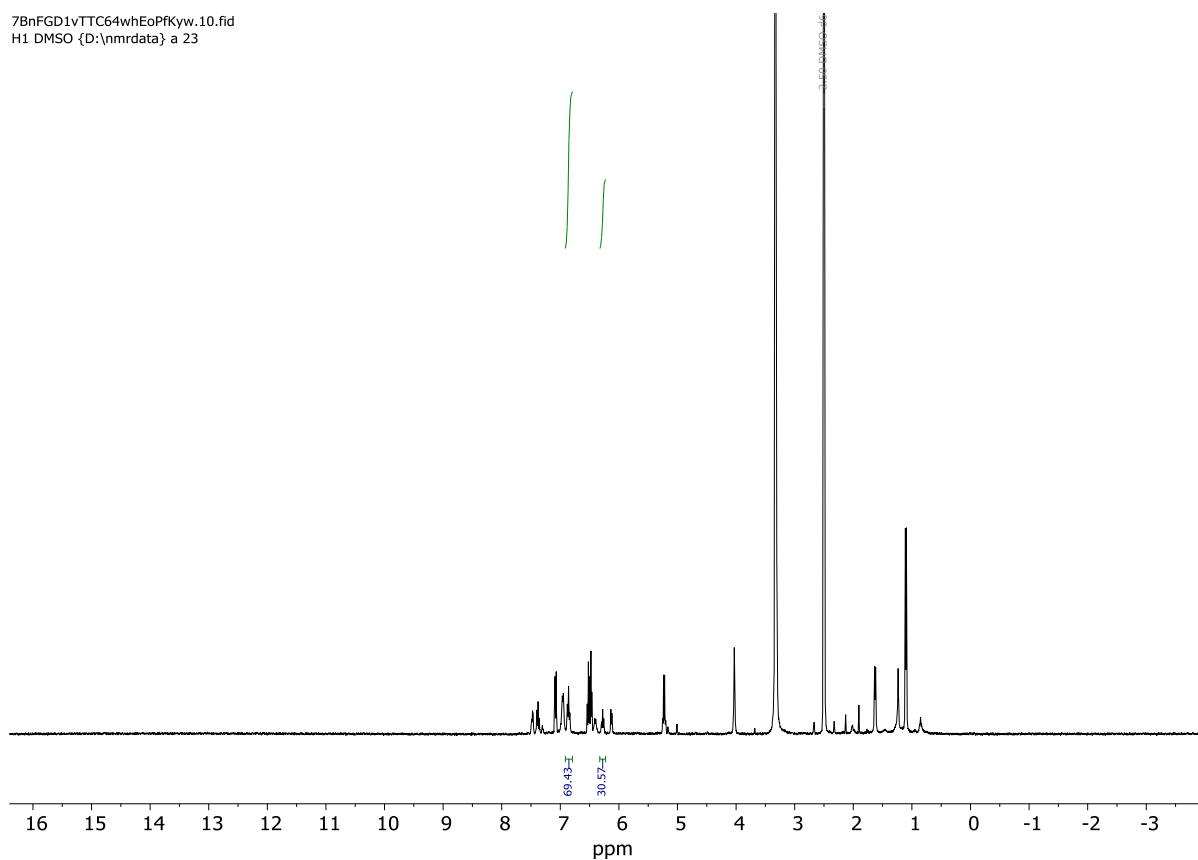


Abbildung 92: ^1H -NMR zur Bestimmung von KDim von $\text{Li}[\text{Li}^3(\text{L5}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ ($c = 2 \text{ mM}$).

bFBTc2ebSpmDIIke2cHSmQ.10.fid
H1 MeOD {D:\nmrdata} a 21

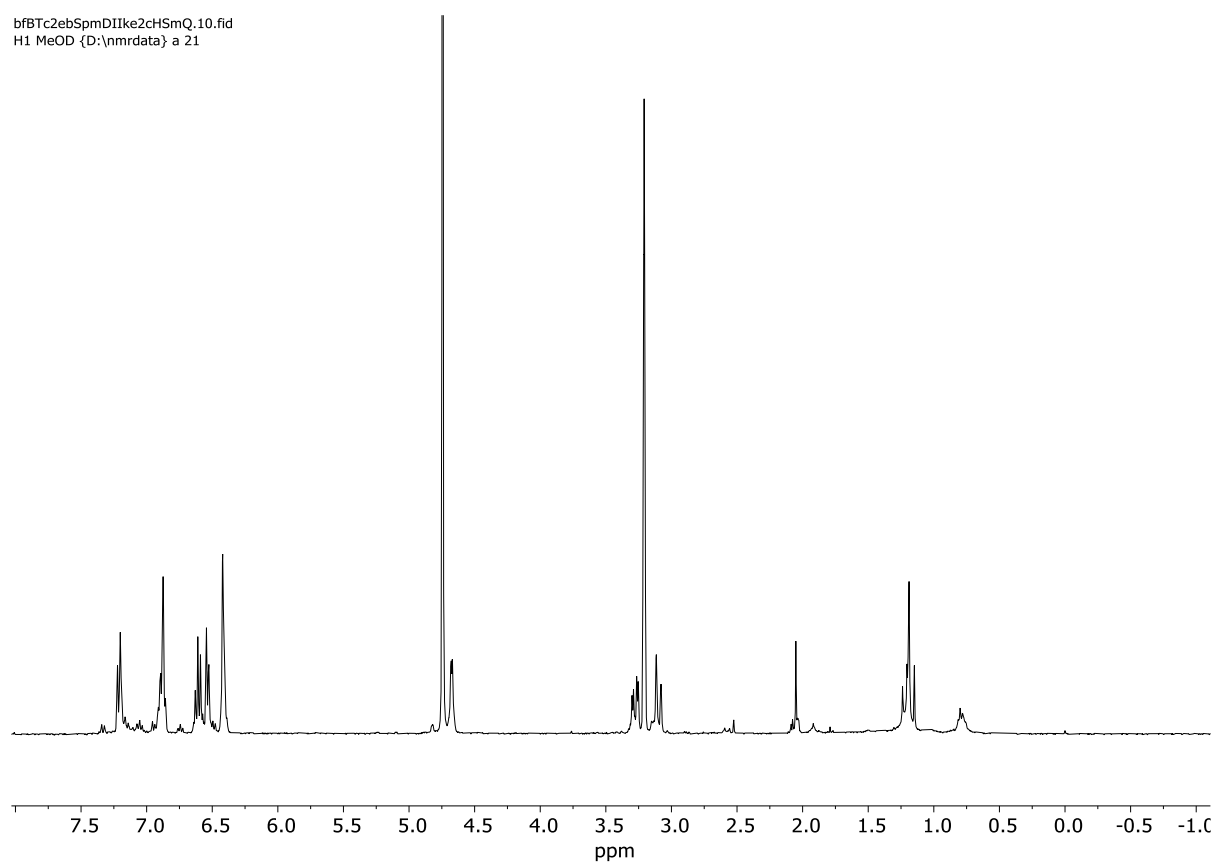


Abbildung 93: ¹H-NMR des Komplexes Li[Li³(L^{9S})₆Ti₂] in MeOH-*d*₄.

schauerte ps-08-2.10.fid
H1 MeOD {D:\nmrdata} a 4

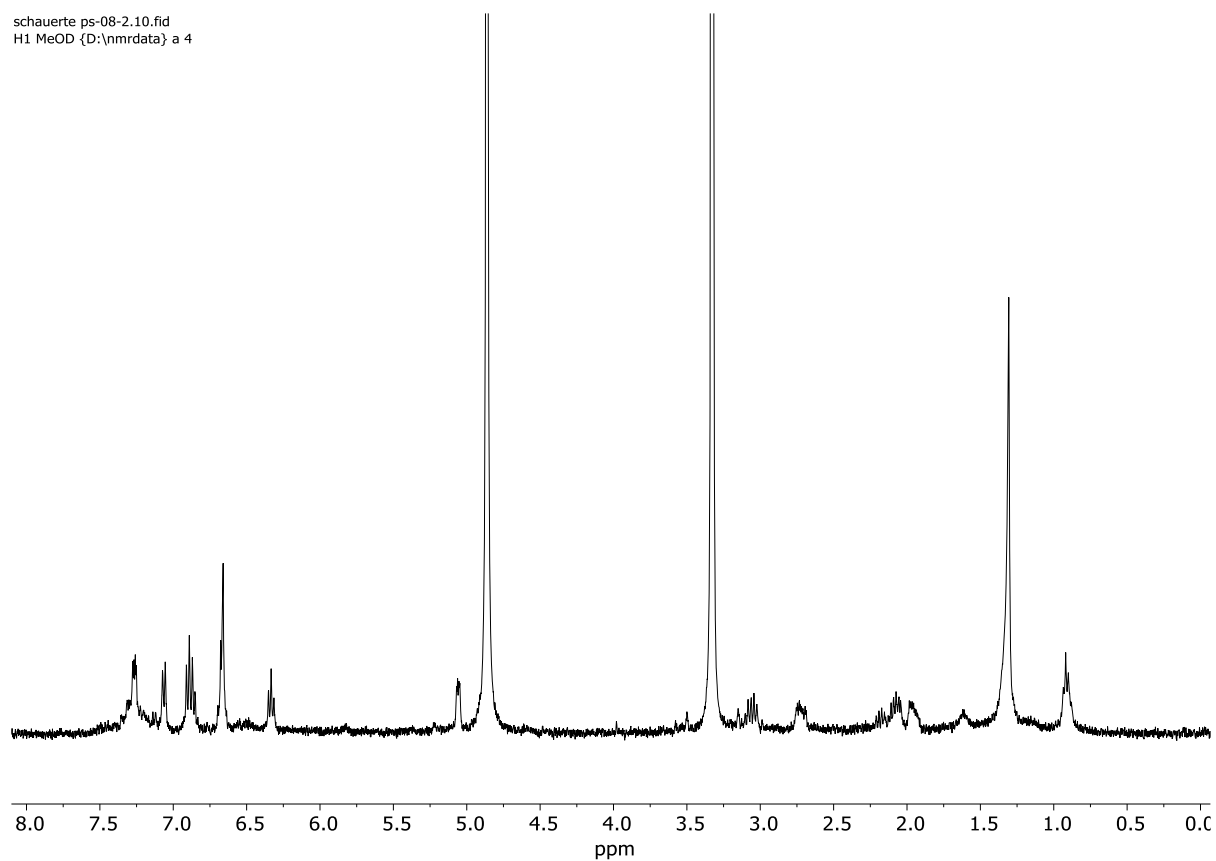


Abbildung 94: ^1H -NMR des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}^3(\text{L10}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$.

schauerte ps-09-2.10.fid
H1 MeOD {D:\nmrdata} a 3

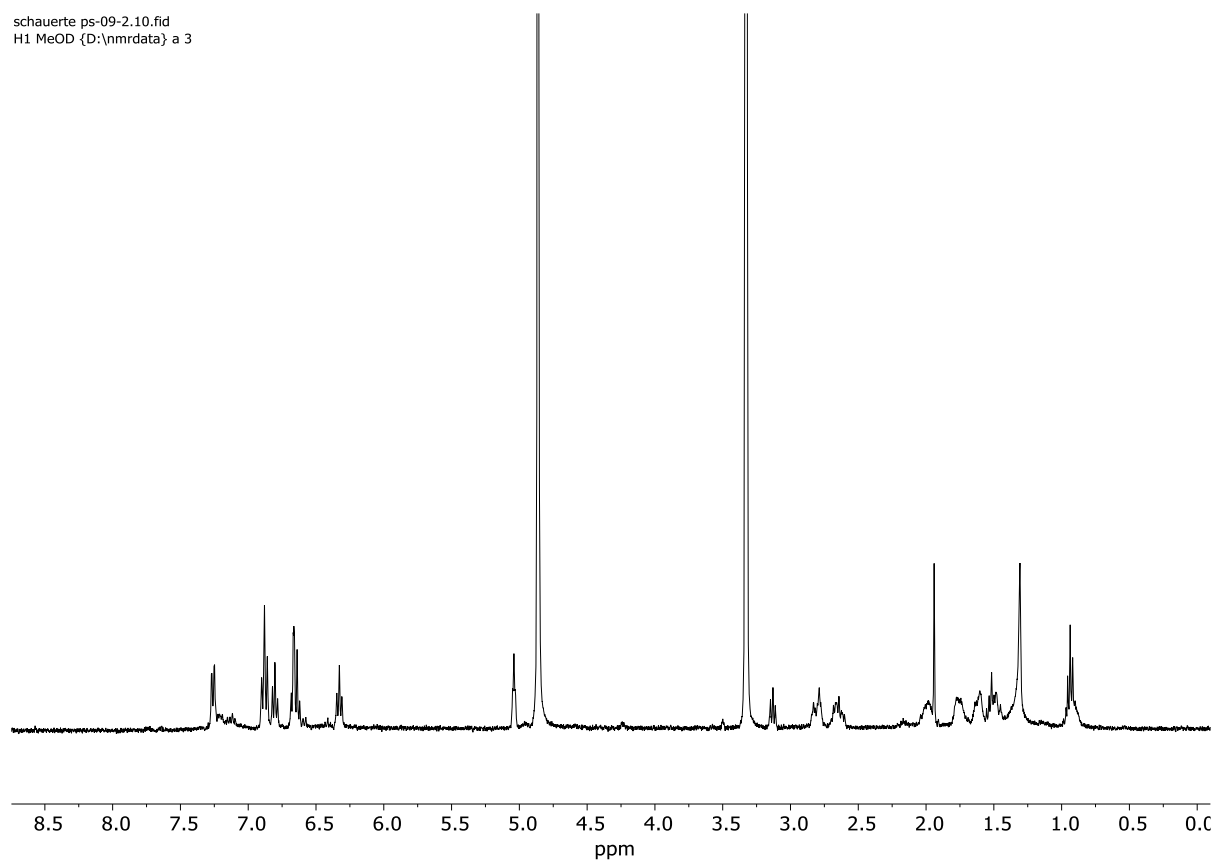


Abbildung 95: ^1H -NMR des Komplexes $\text{Li}[\text{Li}^3(\text{L11}^{\text{S}})_6\text{Ti}_2]$ in $\text{MeOH-}d_4$.

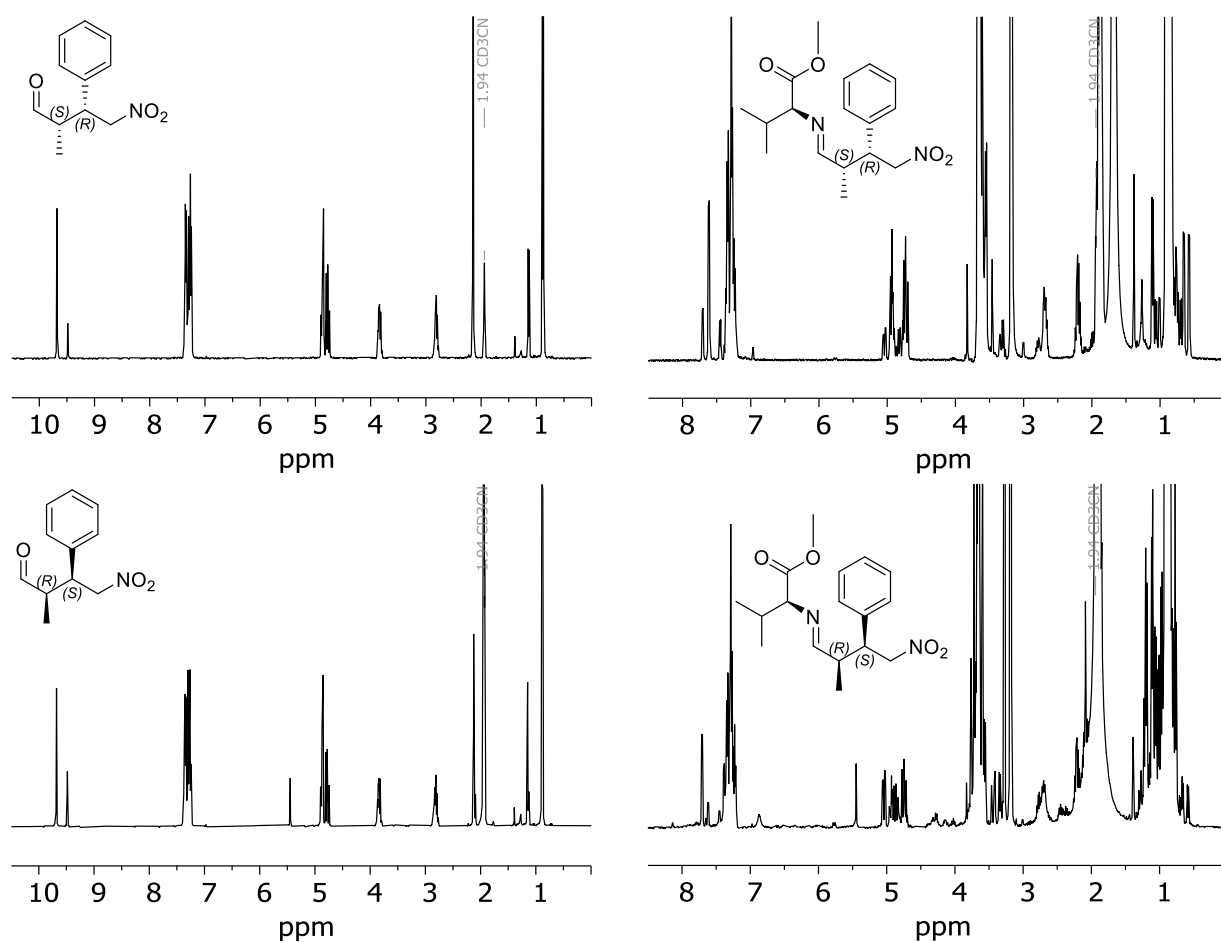


Abbildung 96: ^1H -NMR-Spektren des Nitro-Michael-Addukts **40** aus zwei unterschiedlichen Reaktionen (oben links: Abbildung 74, x = 4; unten links: Tabelle 4, Eintrag 5). Rechts daneben sind die jeweiligen Spektren nach vollständiger Derivatisierung mit (*L*)-Valin-methylester dargestellt.

HPLC-Daten



SHIMADZU

LabSolutions

Analysis Report

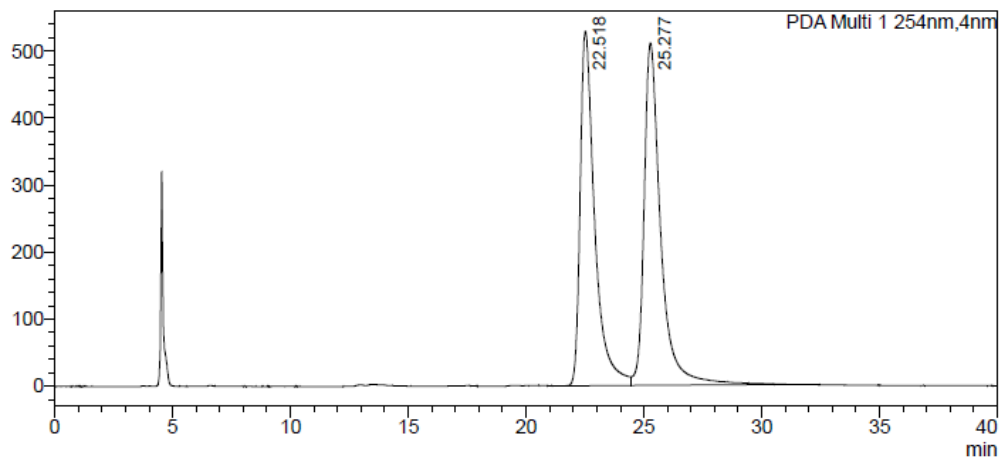
<Sample Information>

Sample Name : AK-AL-St301-rac-IA-7525
 Sample ID : IA-7525
 Data Filename : AK-AI-ST-301-rac-IA-7525.lcd
 Method Filename : IA_7525_0.75ml_40min.lcm
 Batch Filename : 21082024.lcb
 Vial # : 1-28
 Injection Volume : 10 uL
 Date Acquired : 8/21/2024 10:30:00 AM
 Date Processed : 8/23/2024 10:28:24 AM

Sample Type : Unknown
 Acquired by : System Administrator
 Processed by : System Administrator

<Chromatogram>

mAU



<Peak Table>

PDA Ch1 254nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Height%	Area%
1	22.518	22641942	528745	50.883	47.385
2	25.277	25141486	510398	49.117	52.615
Total		47783428	1039143	100.000	100.000

Abbildung 97: HPLC-Chromatogramm des racemischen Liganden L^{DA}-H₂.



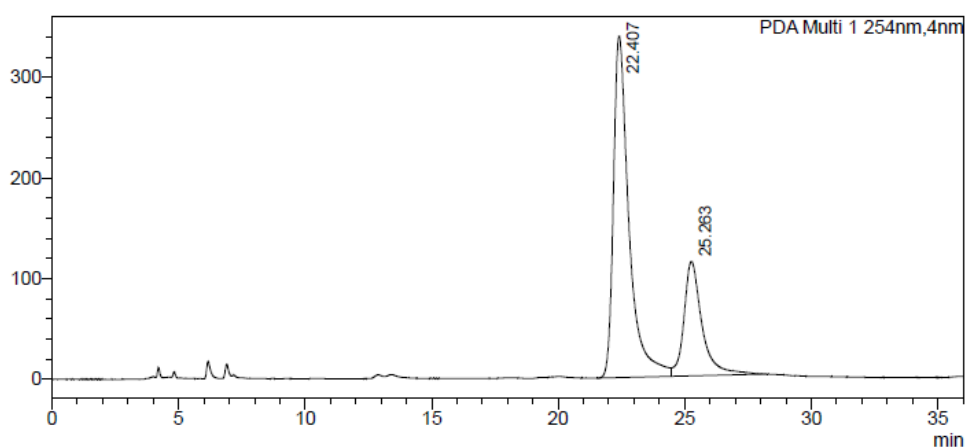
Analysis Report

<Sample Information>

Sample Name	: AK-AI-ST-312-rac-30092024	Sample Type	: Unknown
Sample ID	: IA-7525		
Data Filename	: AK-AI-ST-312-rac-30092024.lcd		
Method Filename	: IA_7525_0.75ml_40min.lcm	Acquired by	: System Administrator
Batch Filename	: 30092024.lcb	Processed by	: System Administrator
Vial #	: 1-54		
Injection Volume	: 10 uL		
Date Acquired	: 9/30/2024 10:26:38 AM		
Date Processed	: 9/30/2024 3:02:30 PM		

<Chromatogram>

mAU



<Peak Table>

PDA Ch1 254nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Height%	Area%
1	22.407	14469744	339271	74.875	71.759
2	25.263	5694603	113846	25.125	28.241
Total		20164347	453117	100.000	100.000

Abbildung 98: HPLC-Chromatogramm des angereicherten Liganden $L^{DA}\text{-H}_2$ (Kapitel 4.2, Tabelle 2, Eintrag 1).



SHIMADZU

LabSolutions

Analysis Report

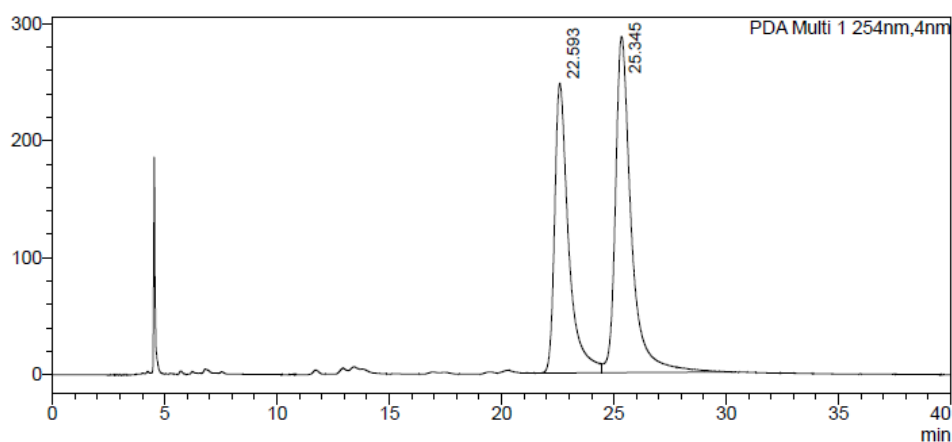
<Sample Information>

Sample Name : AK-AI-MK-24
 Sample ID : IA-7525
 Data Filename : AK-AI-MK-24.lcd
 Method Filename : IA_7525_0.75ml_40min.lcm
 Batch Filename : 26082024.lcb
 Vial # : 1-47
 Injection Volume : 10 uL
 Date Acquired : 8/26/2024 5:23:32 PM
 Date Processed : 8/27/2024 5:24:17 PM

Sample Type : Unknown
 Acquired by : System Administrator
 Processed by : System Administrator

<Chromatogram>

mAU



<Peak Table>

PDA Ch1 254nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Height%	Area%
1	22.593	10728355	247710	46.295	43.174
2	25.345	14120547	287364	53.705	56.826
Total		24848902	535075	100.000	100.000

Abbildung 99: HPLC-Chromatogramm des angereicherten Liganden $L^{DA}\text{-H}_2$ (Kapitel 4.2, Tabelle 2, Eintrag 2).



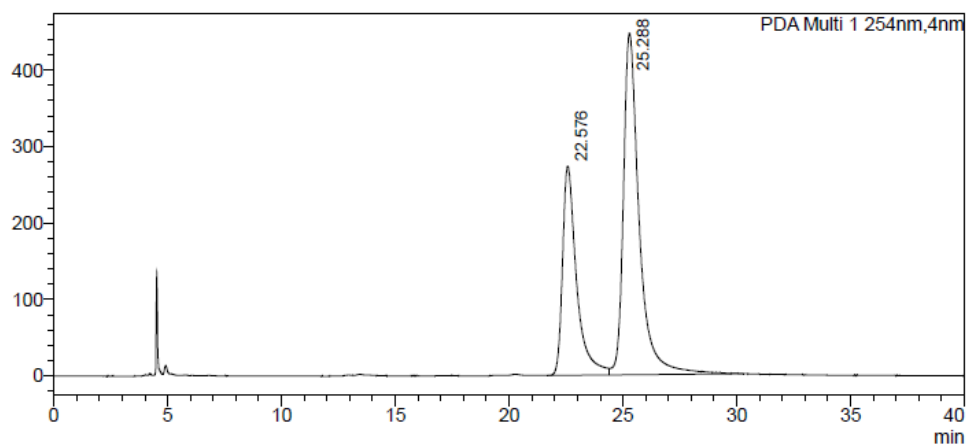
Analysis Report

<Sample Information>

Sample Name	: AK-AI-MK-25	Sample Type	: Unknown
Sample ID	: IA-7525		
Data Filename	: AK-AI-MK-25.lcd		
Method Filename	: IA_7525_0.75ml_40min.lcm	Acquired by	: System Administrator
Batch Filename	: 26082024.lcb	Processed by	: System Administrator
Vial #	: 1-48		
Injection Volume	: 10 uL		
Date Acquired	: 8/26/2024 6:03:54 PM		
Date Processed	: 8/27/2024 5:25:12 PM		

<Chromatogram>

mAU



<Peak Table>

PDA Ch1 254nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Height%	Area%
1	22.576	11746864	273506	37.974	35.208
2	25.288	21617308	446748	62.026	64.792
Total		33364172	720254	100.000	100.000

Abbildung 100: HPLC-Chromatogramm des angereicherten Liganden L^{DA-H_2} (Kapitel 4.2, Tabelle 2, Eintrag 3).

Analysis Report

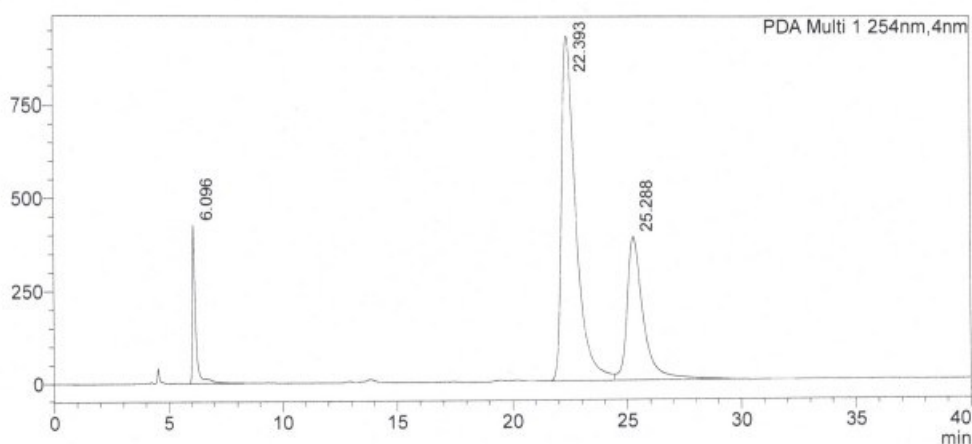
<Sample Information>

Sample Name : AK-AI-St-302
 Sample ID : IA-7525
 Data Filename : AK-AI-St-302.lcd
 Method Filename : IA_7525_0.75ml_40min.lcm
 Batch Filename : 26082024.lcb
 Vial # : 1-49
 Injection Volume : 10 μ L
 Date Acquired : 8/26/2024 6:44:16 PM
 Date Processed : 8/26/2024 7:24:17 PM

Sample Type : Unknown
 Acquired by : System Administrator
 Processed by : System Administrator

<Chromatogram>

mAU



<Peak Table>

PDA Ch1 254nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Height%	Area%
1	6.096	4423792	425081	24.297	6.869
2	22.393	40599103	934904	53.438	63.041
3	25.288	19378260	389531	22.265	30.090
Total		64401155	1749517	100.000	100.000

35 % ee

Abbildung 101: HPLC-Chromatogramm des angereicherten Liganden L^{DA-H_2} (Kapitel 4.2, Tabelle 2, Eintrag 4).



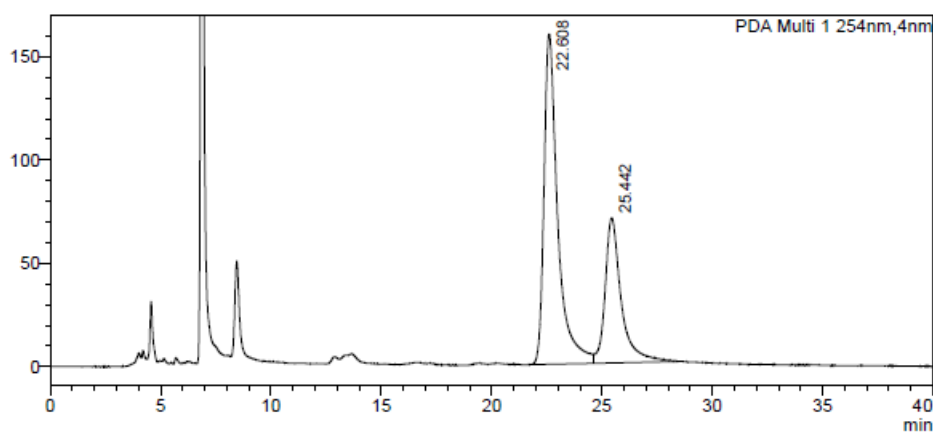
Analysis Report

<Sample Information>

Sample Name	: AK-AI-St-319	Sample Type	: Unknown
Sample ID	: IA-7525		
Data Filename	: AK-AI-St-319.lcd		
Method Filename	: IA_7525_0.75ml_40min.lcm		
Batch Filename	: 12112024-2.lcb		
Vial #	: 1-53		
Injection Volume	: 10 μ L		
Date Acquired	: 11/12/2024 5:45:16 PM	Acquired by	: System Administrator
Date Processed	: 11/14/2024 2:47:57 PM	Processed by	: System Administrator

<Chromatogram>

mAU



<Peak Table>

PDA Ch1 254nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Height%	Area%
1	22.608	6906916	159865	69.464	65.865
2	25.442	3579623	70277	30.536	34.135
Total		10486539	230142	100.000	100.000

Abbildung 102: HPLC-Chromatogramm des angereicherten Liganden $L^{DA}\text{-H}_2$ (Kapitel 4.3, Schema 34, 32 % ee).

SHIMADZU
LabSolutions

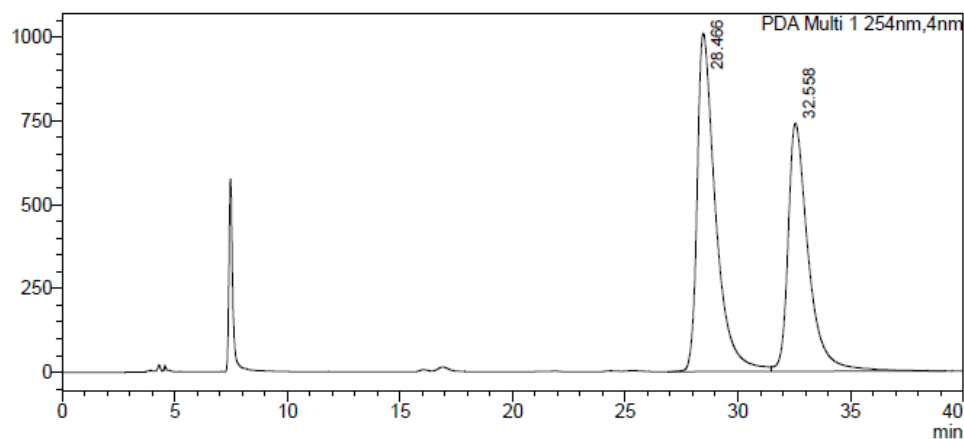
Analysis Report

<Sample Information>

Sample Name	: AK-AL-St-318-2	Sample Type	: Unknown
Sample ID	: IA-8020		
Data Filename	: AK-AL-St-318-2.lcd		
Method Filename	: IA_8020_0.75ml_40min.lcm	Acquired by	: System Administrator
Batch Filename	: 14112024.lcb	Processed by	: System Administrator
Vial #	: 1-31		
Injection Volume	: 10 uL		
Date Acquired	: 11/14/2024 5:37:28 PM		
Date Processed	: 11/14/2024 6:17:36 PM		

<Chromatogram>

mAU



<Peak Table>

PDA Ch1 254nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Height%	Area%
1	28.466	57449351	1009178	57.672	55.332
2	32.558	46377660	740691	42.328	44.668
Total		103827011	1749869	100.000	100.000

Abbildung 103: HPLC-Chromatogramm des angereicherten Liganden L^{DA-H_2} (Kapitel 4.3, Schema 34, 11 % ee).



Analysis Report

<Sample Information>

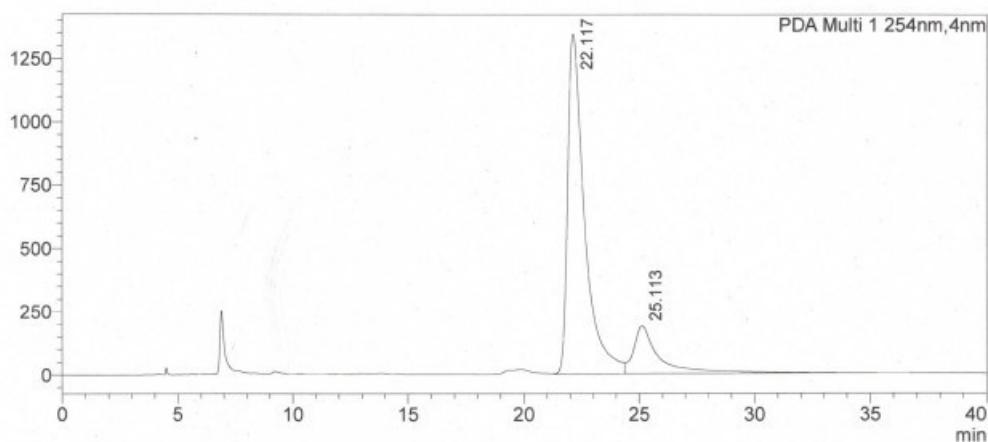
Sample Name : AK-AI-St-337
 Sample ID : IA-7525
 Data Filename : AK-AL-St-337.lcd
 Method Filename : IA_7525_0.75ml_40min.lcm
 Batch Filename : 31032025.lcb
 Vial # : 1-47
 Injection Volume : 10 uL
 Date Acquired : 3/31/2025 11:31:36 AM
 Date Processed : 3/31/2025 12:11:36 PM

Sample Type : Unknown

Acquired by : System Administrator
 Processed by : System Administrator

<Chromatogram>

mAU



<Peak Table>

PDA Ch1 254nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Height%	Area%
1	22.117	68334117	1344888	87.573	81.538
2	25.113	15472847	190853	12.427	18.462
Total		83806964	1535741	100.000	100.000

Abbildung 104: HPLC-Chromatogramm des angereicherten Liganden $L^{DA}\text{-H}_2$ (Kapitel 4.4, Schema 39, 64 % ee).

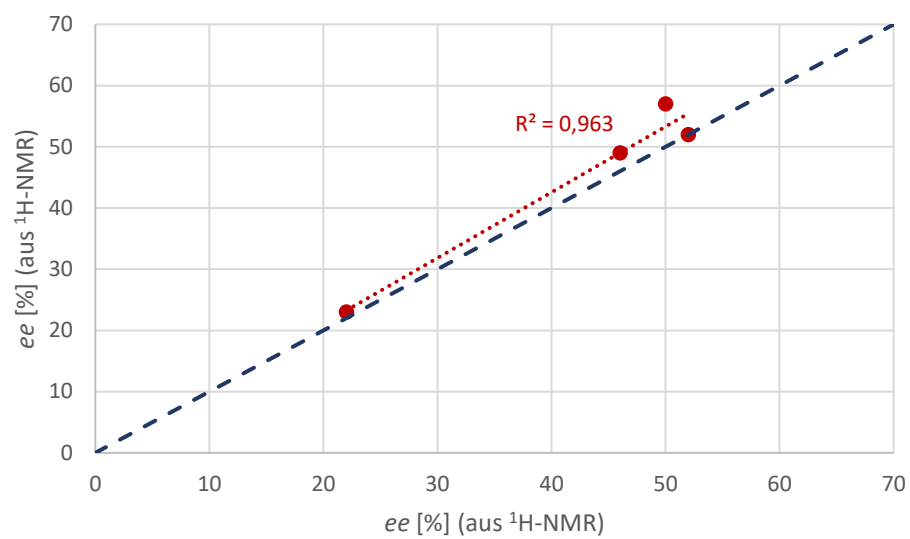


Abbildung 105: Vergleich von Enantiomerenüberschüssen des Nitro-Michael-Produkts **40** bestimmt mittels chiraler HPLC und der beschriebenen NMR-Methode AVV 13.

10 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [2] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *J. Incl. Phen. Macro.* **2001**, 40, 253.
- [3] S. H. Gellman, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1231.
- [4] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985.
- [5] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6700.
- [6] J. Greer, J. W. Erickson, J. J. Baldwin, M. D. Varney, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1035.
- [7] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009.
- [8] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021.
- [9] J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, 56, 11080.
- [10] J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, 56, 11094.
- [11] B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, 56, 11060.
- [12] H.-M. Yu, X.-Y. Yu, Y. Chen, Y. Liu, *Soft Matter* **2023**, 19, 3162.
- [13] H.-J. Yoon, W.-D. Jang, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 211.
- [14] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund et al., *Nature* **1999**, 397, 121.
- [15] a) L. Wang, L. Li, Y. Fan, H. Wang, *Adv. Mat.* **2013**, 25, 3888; b) J. Zhou, L. Rao, G. Yu, T. R. Cook, X. Chen, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 2839.
- [16] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737.
- [17] H. W. Hsien-Chih, A. Sarko, *Carbohydr. Res.* **1978**, 61, 27.
- [18] M. G. Dobb, *Nature* **1965**, 207, 293.
- [19] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, 84, 2565.
- [20] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3457.
- [21] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. de Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 703.
- [22] M. Albrecht, X. Chen, D. van Craen, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 4265.
- [23] D. H. Busch, D. C. Jicha, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 884.
- [24] a) A. K. Das, A. Rueda, L. R. Falvello, S.-M. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4365; b) M. H. W. Lam, S. T. C. Cheung, K.-M. Fung, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4618; c) X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1303.
- [25] S. Hiraoka, Y. Sakata, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10058.

- [26] M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10371.
- [27] M. Albrecht, E. Isaak, M. Baumert, V. Gossen, G. Raabe, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 2850.
- [28] M. Albrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 2227.
- [29] D. van Craen, W. H. Rath, M. Huth, L. Kemp, C. Räuber, J. M. Wollschläger, C. A. Schalley, A. Valkonen, K. Rissanen, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16959.
- [30] a) M. Albrecht, *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 3271; b) M. Schlottmann, D. van Craen, J. Baums, I. Funes-Ardoiz, C. Wiederhold, I. M. Oppel, M. Albrecht, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1758.
- [31] X. Chen, T. M. Gerger, C. Räuber, G. Raabe, C. Göb, I. M. Oppel, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 11817.
- [32] T. Krückel, S. Schauerte, J. Ke, M. Schlottmann, S. Bausch, X. Chen, C. Räuber, I. d. Almeida Silva, T. Wiegand, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400387.
- [33] S. E. Howson, P. Scott, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10268.
- [34] A. D. Faulkner, R. A. Kaner, Q. M. A. Abdallah, G. Clarkson, D. J. Fox, P. Gurnani, S. E. Howson, R. M. Phillips, D. I. Roper, D. H. Simpson et al., *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 797.
- [35] M. Sugimoto, T. Yamamoto, Y. Nagata, T. Yamada, Y. Akai, *Pure and Applied Chemistry* **2012**, *84*, 1759.
- [36] S. Dhiman, A. Jain, M. Kumar, S. J. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16568.
- [37] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. de Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703.
- [38] a) L. J. Charbonniere, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1419; b) J. M. C. A. Kerckhoffs, J. C. Peberdy, I. Meistermann, L. J. Childs, C. J. Isaac, C. R. Pearmund, V. Reudegger, S. Khalid, N. W. Alcock, M. J. Hannon et al., *Dalton Trans.* **2007**, 734; c) M. J. Hannon, I. Meistermann, C. J. Isaac, C. Blomme, A. Rodger, J. R. Aldrich-Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 1078.
- [39] a) R. M. Yeh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1130; b) M. G. Kalarikkal, C. Drechsler, G. Tusha, L. V. Schäfer, D. van Craen, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301613.
- [40] a) M. Albrecht, I. Janser, J. Fleischhauer, Y. Wang, G. Raabe, R. Fröhlich, *Mendeleev Commun.* **2004**, *14*, 250; b) E. C. Constable, D. F. C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Commun.* **1998**, 2659. c) W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta*, **1991**, *74*, 1843.

- [41] S. Zahn, J. W. Canary, *Science* **2000**, 288, 1404.
- [42] R. Lin, H. Zhang, S. Li, L. Chen, W. Zhang, T. B. Wen, H. Zhang, H. Xia, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2420.
- [43] S. Yano, M. Nakagoshi, M. Kato, T. Onaka, M. Iida, T. Tanase, Y. Yamamoto, H. Uekusa, Y. Ohashi, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4187.
- [44] a) P. Biscarini, R. Kuroda, *Inorganica Chim. Acta* **1988**, 154, 209; b) D. R. Ahn, T. W. Kim, J. I. Hong, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5008; c) X. Jiang, Y.-K. Lim, B. J. Zhang, E. A. Opsitnick, M.-H. Baik, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16812.
- [45] X. Chen, T. M. Gerger, C. Räuber, G. Raabe, C. Göb, I. M. Oppel, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, 57, 11817.
- [46] C. Merten, R. McDonald, Y. Xu, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3177.
- [47] Q. Ma, S. Yin, Z. Song, T. Gao, P. Yan, Y. Zhou, H. Li, *Inorg. Chem. Front.* **2024**, 11, 8093.
- [48] A. C. N. Kwamen, J. Jenniches, I. M. Oppel, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 10550.
- [49] M. Albrecht, E. Isaak, V. Moha, G. Raabe, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 6650.
- [50] A. M. Teitelbaum, A. Meissner, R. A. Harding, C. A. Wong, C. C. Aldrich, R. P. Remmel, *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, 21, 5605.
- [51] K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5340.
- [52] a) Z.-J. Jia, H. Jiang, J.-L. Li, B. Gschwend, Q.-Z. Li, X. Yin, J. Grouleff, Y.-C. Chen, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5053; b) K. Ishihara, K. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10504; c) X. Chen, S. Duan, C. Tao, H. Zhai, F. G. Qiu, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7204.
- [53] K. Juhl, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1498.
- [54] D. van Craen, M. Albrecht, G. Raabe, F. Pan, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 3255.
- [55] D. van Craen, J. Begall, J. Großkurth, L. Himmel, O. Linnenberg, E. Isaak, M. Albrecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 2338.
- [56] a) K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4243; b) W. S. Jen, J. J. M. Wiener, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9874; c) S. P. Brown, N. C. Goodwin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1192; d) J. C. Conrad, J. Kong, B. N. Laforteza, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11640.

- [57] a) B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9336; b) B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2395; c) S. Mukherjee, J. W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5471.
- [58] I. Hargittai, *Struct. Chem.* **2022**, 33, 303.
- [59] K. Anebouselvy, K. S. Shruthi, D. B. Ramachary, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 5460.
- [60] M. L. Clarke, J. A. Fuentes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 930.
- [61] S. Grüninger, *Hierarchische Helicate: Chiralität und Katalyse*, **2023**.
- [62] D. van Craen, *Hierarchically Assembled Helicates as Templates for Stereoselective Reactions and Catalysis*, **2017**.
- [63] C. Kwamen, *Hierarchisch gebildete Helicate als funktionelle supramolekulare Einheiten*, **2020**.
- [64] Y. Chi, T. J. Peelen, S. H. Gellman, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3469.
- [65] Y. Hayashi, H. Gotoh, T. Hayashi, M. Shoji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4212.
- [66] a) T. L. Mako, J. M. Racicot, M. Levine, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 322; b) I. V. Kolesnichenko, E. V. Anslyn, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2385.
- [67] a) A. P. de Silva, K. R. A. S. Sandanayake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1183; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, M. Nieuwenhuizen, *Chem. Commun.* **1996**, 1967; c) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7891.
- [68] A. Gulino, F. Lupo, D. A. Cristaldi, S. Pappalardo, C. Capici, G. Gattuso, A. Notti, M. F. Parisi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 442.
- [69] K. Hiratani, M. Kaneyama, Y. Nagawa, E. Koyama, M. Kanesato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13568.
- [70] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.
- [71] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 355.
- [72] Q. Zhang, B. Jin, T. Zheng, X. Tang, Z. Guo, R. Peng, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 14626.
- [73] J. Lai, S. Sayalero, A. Ferrali, L. Osorio-Planes, F. Bravo, C. Rodríguez-Esrich, M. A. Pericàs, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 2914.
- [74] P. Llanes, C. Rodríguez-Esrich, S. Sayalero, M. A. Pericàs, *Org. Lett.* **2016**, 18, 6292.
- [75] H. Murayama, Y. Heike, K. Higashida, Y. Shimizu, N. Yodsinn, Y. Wongnongwa, S. Jungsuttiwong, S. Mori, M. Sawamura, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 4655.
- [76] A. Kišić, M. Stephan, B. Mohar, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 2540.
- [77] Y. Xu, G. F. Docherty, G. Woodward, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 2925.

- [78] J. Borges-González, I. García-Monzón, T. Martín, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 2141.
- [79] Y. Wang, D. Li, J. Lin, K. Wei, *RSC Adv.* **2015**, 5, 5863.
- [80] F. Hu, C.-S. Guo, J. Xie, H.-L. Zhu, Z.-Z. Huang, *Chem. Letters* **2010**, 39, 412.
- [81] D. Xu, J. Wang, L. Yan, M. Yuan, X. Xie, Y. Wang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2016**, 27, 1121.
- [82] B. Ni, Q. Zhang, A. D. Headley, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18, 1443.
- [83] T. L. Da Silva, R. S. Rambo, C. G. Jacoby, P. H. Schneider, *Tetrahedron* **2020**, 76, 130874.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Albrecht für die Betreuung meiner Arbeit bedanken. Die vielen fachlichen und auch nicht fachlichen Gespräche werden mir stets in positiver Erinnerung bleiben und haben mich stark geprägt. Ich möchte mich außerdem für das entgegengebrachte Vertrauen und die gewährten Freiheiten während meiner Promotion bedanken.

Bei Prof. Dr. Iris Oppel möchte ich mich, neben Ihren Mühen als Zweitberichterin dieser Arbeit, für die fachliche Beratung und den Austausch während der gemeinsamen Arbeitskreiseminare bedanken. Ihren Mitarbeitern Dr. David Sommer, Ben Ebel und Nico Linnartz möchte ich für die Röntgenstrukturanalyse meiner Proben danken.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie bedanken, welche mich in Sachen Analytik unterstützt haben. Bei Dr. Christoph Räuber möchte ich mich für die unzähligen NMR-Messungen und seine Hilfestellung rund um das Thema NMR, insbesondere der ^7Li -NMR-Spektroskopie, bedanken. Christel Ditmer und Riccardo Müller möchte ich für die vielen Massenspektrometrischen Messungen danken. Bei Cornelia Vermeeren möchte ich mich für die vielen HPLC-Messungen bedanken, welche maßgeblich zum Erfolg der Projekte beigetragen haben.

Bei Dr. Michael Meske möchte ich mich für die Organisation der Praktika und die Unterstützung bei der Betreuung dieser bedanken.

Ebenso möchte ich allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreis Albrecht danken, welche mich auf meinem Weg begleitet haben: Dr. Tobias Krückel, Dr. Marcel Schlottmann, Dr. Saskia Grüninger, Dr. Wei Wang, Dr. Jingyu Zhang, Dr. Matthias Brückner, Christian Cremer und Niklas Polter. Der rege wissenschaftliche Austausch, die vielen persönlichen Gespräche und die auflockernden Kartenspielerunden in den Mittagspausen haben eine angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen. Auch den Doktorandinnen und Doktoranden aus anderen Arbeitskreisen des Instituts für Organische Chemie möchte ich für den Austausch und die Unterstützung während meiner Promotion und während der Praktika danken.

Essenziell für diese Arbeit waren auch die Ergebnisse, welche von Lennard Klöne, Carsten Kreft, Yiben Tang, Dennis Weißenfeld, Jo Pitzen, Jovana Obradovic, Philippe Schumacher, Michael Korfmacher, Antonia Gres und Lisa Thomas im Rahmen von Bachelor- und Forschungsarbeiten erzielt wurden. Die Betreuung von Abschluss- und Forschungsarbeiten war für mich immer ein wichtiger Bestandteil der Promotion und ich bin gespannt welche Wege ihr in Zukunft einschlagen werdet.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin bedanken. Ohne euch und eure Unterstützung hätte ich es nicht bis hier geschafft. Ich danke euch dafür, dass ihr mich stets gefördert und ermutigt habt. Frauke möchte ich besonders für ihr Verständnis und ihre Unterstützung in der finalen Phase meiner Promotion danken.