Hierarchische Helicate: Chiralität und Katalyse

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

Vorgelegt von:

Saskia Grüninger
Master of Science

aus
Duisburg

Berichter:

Universitätsprofessor Dr. Markus Albrecht
Universitätsprofessorin Dr. Iris Oppel

Tag der mündlichen Prüfung: 07.12.2023

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen benutzt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder noch nicht veröffentlichten Quellen entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Zeichnungen oder Abbildungen in dieser Arbeit sind von mir selbst erstellt worden oder mit einem entsprechenden Quellennachweis versehen.

Für den Fall, dass die Arbeit zusätzlich auf einem Datenträger eingereicht wird, erkläre ich, dass die schriftliche und die elektronische Form vollständig übereinstimmen.

Diese Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüfungsbehörde eingereicht worden.

Aachen, den 16. Dezember 2023

Die in dieser Arbeit gezeigten Experimente wurden zwischen September 2020 und Mai 2023 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Markus Albrecht am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen University durchgeführt. Teile der gezeigten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

Saskia Grüninger, Christian Mevissen, Jas S. Ward, Kari Rissanen, and Markus Albrecht. **„Expansion and compression of a helicate with central diol-units as stereocontrolling moieties.“** Organic materials, 2022.

Teile der experimentellen Arbeit wurden im Rahmen von Forschungs- sowie Bachelorarbeiten übernommen von: Frauke Adamsky, Fabian Faaßen, Jovanna Obradovic, Florian Schmitt, Franziska Schmitz, Vitali Sidorin, Lisa Steffens und Pinar Türkyilmaz.

Teile der hier gezeigten Forschung basieren auf den Ergebnissen und führen die Ergebnisse nachfolgender Arbeit fort:
„Molecular Springs: Synthesis and Properties“, C. Mevissen, RWTH Aachen University, 2021.

Danksagung

Mein Dank gebührt all jenen, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Markus Albrecht bedanken, der mir die Möglichkeit gab, auf einem spannenden Thema in einem tollen Arbeitskreis zu promovieren. Seine Tür stand stets offen, um Neues zu diskutieren, Ratschläge zu geben und die Motivation hochzuhalten.

Auch Frau Prof. Iris Oppel gilt mein Dank für ihre Bemühungen als Zweitprüferin und für die Denkanstöße und Diskussionen in unseren gemeinsamen Seminaren.

Dem gesamten AK Albrecht möchte ich für drei tolle Jahre im und außerhalb des Labors danken. Tobias Krückel, Marcel Schlottmann, Christian Mevissen, Steffen Schauerte, Matthias Brückner, Christian Cremer, Wei Wang und Jingyu Zhang waren stets mit einem guten Rat zur Stelle. Hervorzuheben ist mein Laborpartner Marcel Schlottmann, von dem ich viel gelernt und mit dem ich so manchen Forschungsstudenten überlebt habe. Tobias Krückel möchte ich danken für die langen und konstruktiven Gespräche, die hilfreichen Anmerkungen und die freundschaftlichen Momente.

David Sommer möchte ich danken für die röntgendiffraktometrische Untersuchung der in dieser Arbeit gezeigten Kristallstruktur. Dr. Christoph Räuber, Cornelia Vermeeren, Dr. Wolfgang Bettray und allen Mitarbeitern der analytischen Abteilung gilt mein Dank für die Analyse meiner Liganden und Komplexe.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Forschungs- und Bachelorstudenten, für ihren Anteil an dieser Arbeit und für die, durch viele Gespräche und Albernheiten entstandene, wundervolle Atmosphäre. Mein Dank gilt Jovanna Obradovic, Lisa Steffens, Franziska Schmitz, Frauke Adamsky, Vitali Sidorin, Florian Schmitt und Pinar Türkyilmaz.

Ich möchte mich auch bei Herrn Dr. Meske bedanken, dem gute Lehre am Herzen liegt und der mir aufgezeigt hat, dass die Weitergabe von Wissen an die nächste Generation eine überaus erfüllende Aufgabe ist.

Mein Dank gebührt Wolfgang Freytag, der für alle kleinen und großen Katastrophen bereit stand und sie zuverlässig aus der Welt geschafft hat.

Meinem Mann, Micha Grüninger, gilt ein besonderer Dank. Er hat mich durch die vielen Höhen und Tiefen dieser Promotion begleitet, mich immer ermutigt und mir die Kraft gegeben, niemals aufzugeben.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis X
Abbildungsverzeichnis XII
Schemenverzeichnis XIV

1 Theoretischer Hintergrund 1
1.1 Supramolekulare Chemie 1
1.2 Molekulare Maschinen und Schalter 4
1.3 Helicate 8
1.4 Supramolekulare Katalyse 12

2 Diskussion 15
2.1 Synthese von glucopyranosebasierten Liganden 15
2.1.1 Einleitung 15
2.1.2 Liganden- und Komplexsynthese 15
2.1.3 Quantitative Beschreibung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts . . . 20
2.1.4 Ergebnisse 24
2.2 Synthese eines TADDOL-ähnlichen Liganden 25
2.2.1 Einleitung 25
2.2.2 Ligandensynthese und Komplexierung 25
2.2.3 Konformationsänderung des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ 26
2.2.4 Ergebnisse 30
2.3 Synthese eines Binolderivats 31
2.3.1 Einleitung 31
2.3.2 Liganden- und Komplexsynthese 32
2.3.3 Ergebnisse 34
2.4 Pyridinbasierte Ti(IV)-Triscatecholatkomplexe 35
2.4.1 Einleitung 35
2.4.2 Liganden- und Komplexsynthese 35
2.4.3 Katalytische Aktivität pyridinbasierter Liganden 37
2.4.4 Protonierung eines pyridinbasierten Ti(IV)-Triscatecholatkomplexes . 38
2.4.5 Dimerisierungsverhalten von Ti(IV)-Triscatecholatkomplexen 40
2.4.6 Ergebnisse 41

2.5 Synthese eines 4-(Dimethylamino)pyridin-basierten Liganden 42
2.5.1 Einleitung 42
2.5.2 Liganden- und Komplexsynthesen 42
2.5.3 Racematspaltung 46
2.5.4 Ergebnisse 51
2.6 Synthese eines prolinbasierten Liganden 52
2.6.1 Einleitung 52
2.6.2 Liganden- und Komplexsynthese 53
2.6.3 Synthese eines Wieland-Miescher-Ketons mittels eines prolinbasierten Liganden 56
2.6.4 Ergebnisse 58
2.7 Ergebnisse und Ausblick 60

3 Experimentelles 62
3.1 Allgemeine Anmerkungen 62
3.2 Synthesen 64
3.2.1 2,3-Dihydroxybenzoesäuren 64
3.2.2 Glucopyranosebasierte Liganden 66
3.2.3 TADDOL-basierter Ligand 77
3.2.4 Binolbasierter Ligand 83
3.2.5 Pyridinbasierte Liganden 90
3.2.6 4-(Dimethylamino)-pyridin-basierter Ligand 96
3.2.7 Katalyse mittels DMAP-basierter Komplexe 101
3.2.8 Prolinbasierter Ligand 109
3.2.9 Katalyse mittels prolinbasierter Komplexe 117

Literatur 119

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
acac	Acetylacetonat
Boc	tert-Butyloxylcarbonyl
bipy	2,2'-Bipyridin
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
Cbz	Benzyloxycarbonyl
CD	Circulardichroismus
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMEDA	N,N'-Dimethylethylendiamin
DMF	Dimethylformiat
DNS	Desoxyribonukleinsäure
dpp	2,9-Diphenyl-1,10-phenantrolin
EA	Elementaranalyse
ECF	Ethylchloroformiat
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid
ESI	Elektronenspray Ionisierung
Et	Ethyl
et. al.	et alia
Fmoc	Fluorenylmethoxycarbonyl
ges.	gesättigt
IR	Infrarot
L	Ligand
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
m	Multiplett
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie

n.b.	nicht bestimmt
NMM	4-Methylmorpholin
NMR	Kernspinresonanz
Ph	Phenyl
ppm	Anteile pro Million
PPTS	Pyridinium p-Toluolsulfonat
Pro	Prolin
*p*TsOH	para Toluolsulfonsäure
q	Quartett
quant.	quantitativ
rt	Raumtemperatur
RT	Reaktionszeit
s	Singulett
t	Triplett
terpy	Terpyridin
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
Tf	Triflat
Ts	Tosyl

Abbildungsverzeichnis

1 Schematische Darstellung eines Puzzles. 1
2 Rechtsgängige Helizität einer Wendeltreppe. 2
3 Von Sauvage entwickeltes, durch (De-)Protonierung schaltbares Catenansystem aus dpp- und terpy-Liganden.[20, 21] 4
4 Templatsynthese eines Catenans mittels $\pi - \pi$-Wechselwirkungen.[22] 5
5 Rotaxanbasiertes, molekulares Shuttle, dass mittels einer Änderung des pH-Wertes zwischen den Zuständen **6a** und **6b** geschaltet werden kann.[24] 6
6 Von der Natur inspirierter Chromophorschalter, der mittels Wärmeeinwirkung und diskreten Wellenlängen geschaltet werden kann.[26] 7
7 Zweisträngiges ΛΛ-2,2'-Bipyridin-Helicat, das über Cu(I)-Ionen koordiniert wird.[31] 8
8 Dreisträngiges, hierarchisches Helicat, das über zwei Erkennungsschritte mittels Ti(IV) und Pd(II) gebildet wird.[35] 9
9 Komplexierung eines Catecholliganden zu einem dreisträngigem Ti(IV)-Triscatecholatkomplex, der in einem Gleichgewicht von Monomer- und Dimerstrukturen vorliegt.[36] 10
10 Enaminkatalysierte Nitro-Michael Addition mit einem statistischen Mischhelicat aus einem sekundären Aminliganden (**L**x: **16**, **17**, **18** und **19**) und einem chiralen Liganden (**L**y).[37] 10
11 Allgemeines Schema einer chemischen Reaktion. 12
12 Eine Auswahl an Organokatalysatoren. 13

13 Liganden- und Komplexspektren von **L2**-2H 18
14 Liganden- und Komplexspektren von **L1**-2H 19
15 Liganden- und Komplexspektren von **L3**-2H 20
16 ^{7}Li-Spektren von $Li[Li_3(\mathbf{L2})_6Ti_2]$, $Li[Li_3(\mathbf{L1})_6Ti_2]$ und $Li[Li_3(\mathbf{L3})_6Ti_2]$. . . 23
17 Das Weinsäurederivat (4R,5R)-TADDOL.[64] 25
18 ^{1}H-NMR Spektren des Liganden **L4**-2H, des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ und des Schaltprozesses mittels [2.1.1]Kryptanden und Li_2CO_3. 28
19 Messung des Circulardichronismus der auf dem Liganden **L4**-2H basierten Komplexe. 29

20 CD-Spektroskopische Messung des Schaltprozesses von Li[Li_3(**L4**)$_3Ti_2$]nach Zugabe von [2.1.1]Kryptand. 30
21 Vergleich der Strukturmotive von Binol **20** und Dehydrodivanillin **41**. 31
22 Aromatischer Bereich des ^{1}H-Spektrums der Komplexierung des Liganden **L5**-2H zu Li[Li_3(**L5**)$_3Ti_2$]. 34
23 ESI-MS Spektrum des statistischen Mischkomplexes Li[Li_3(**L7**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]. . 36
24 CD-Spektren der Komplexe Li[Li_3(**L7**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$], Li[Li_3(**L8**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] und Li[Li_3(**L9**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] in Methanol. 37
25 Vorläufige Struktur des Li[Li_3(**L8**)$_6Ti_2$]-Kristalls. 38
26 Protonierung des Komplexes Li[Li_3(**L8**)$_6Ti_2$] mit *p*TsOH in stöchiometrischer Menge. 39
27 Aromatischer Bereich des ^{1}H-Spektrums der Komplexierung des Liganden **L10**-2H in MeOD. 44
28 ESI-MS Spektrum des statistischen Mischkomplexes Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] . 45
29 CD-Spektrum des Komplexes Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] in deuteriertem Methanol. 46
30 Aromatischer Bereich des ^{1}H-Spektrums der Komplexierung des Liganden **L11**-2H. 56

Schemenverzeichnis

1 Syntheseschema der glucopyranosebasierten Liganden **L1**-2H, **L2**-2H und **L3**-2H. 16
2 Komplexe der synthetisierten Glucopyranoseliganden (M = Li, Na, K). 17
3 Syntheseschema des Liganden **L4**-2H. 26
4 Strecken und Stauchen des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ bzw. $Li_4[(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ durch die Zugabe von [2.1.1]Kryptand, bzw. Lithiumcarbonat. 27
5 Syntheseschema des vanillinbasierten Binolderivats **L5**-2H. 33
6 Syntheseschema der pyridinbasierten Liganden **L7**-2H, **L8**-2H und **L9**-2H und des chiralen Liganden **L6**-2H. 35
7 Veresterung eines racemischen Alkohols mit Acetanhydrid zum Zwecke der Racematspaltung. 37
8 Syntheseschema des 4-(Dimethylamino)pyridin-basierten Liganden **L10**-2H. 43
9 Racematspaltung von 1-Phenylethanol mittels eines DMAP-basierten Katalysators. 47
10 Enaminzyklus einer prolinkatalysierten intermolekularen Aldolreaktion.[81] . 52
11 Syntheseschema des prolinbasierten Liganden **L11**-2H. 54
12 Alternative Syntheserouten über das Säurechlorid der 2,3-Dihydroxybenzoesäure **50**. 55
13 Hajos–Parrish–Eder–Sauer–Wiechert Reaktion zur Überprüfung der katalytischen Aktivität des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L11})_6Ti_2]$. 56
14 Synthese des alternativen Katalysators **93**. 57

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Supramolekulare Chemie

Die Supramolekulare Chemie (oder auch: Chemie jenseits des Moleküls[1]) ist ein Teilgebiet der Chemie, das nicht allein auf kovalenten Bindungen beruht, sondern sich auf nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehr Molekülen fokussiert. Zu diesen Wechselwirkungen zählen unter anderem Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-, Ion-Dipol-, Ion-Ion- und π-π-Wechselwirkungen.[2] Erst sie ermöglichen den Aufbau komplexer Strukturen, die sich in einem molekularen Erkennungsschritt aus einzelnen Bausteinen selbst anordnen, wie die Teile eines Puzzles (Abbildung 1). Dieses Konzept wird auch Schlüssel-Schloss-Prinzip genannt.[3]

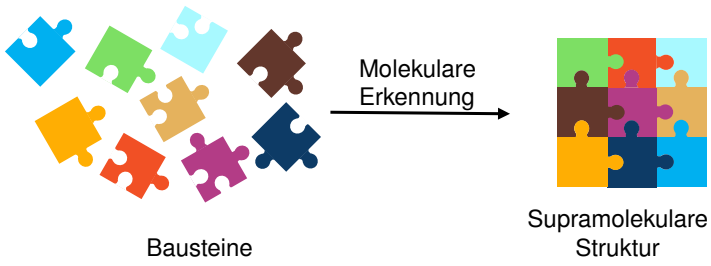


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Puzzles.

Durch das spezifische Zusammenspiel von Rezeptor und Substrat können diese supramolekularen Verbindungen eine Vielzahl von Formen annehmen.[4] Eine wichtige Form ist die Helix. Sie ist Bestandteil unseres Alltags und begegnet uns in Form von Wendeltreppen, Stoßdämpfern oder Schiffsschrauben. Doch auch in der Natur handelt es sich um ein entscheidendes Strukturmotiv. So ist der Grundstein des Lebens, die DNS, eine supramolekulare Doppelhelix, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen der komplementären Basenpaare gebildet wird.[5] Sie formt rechtsgängige Helizität aus und lässt sich schematisch mit der Windung einer Wendeltreppe vergleichen (Abbildung 2).



Abbildung 2: Rechtsgängige Helizität einer Wendeltreppe.

Die Supramolekulare Chemie als eigenständiges Forschungsgebiet entstand erst in den 1970er Jahren. Zu dieser Zeit entwickelte Pedersen die Verbindungsklasse der Kronether. Es handelt sich um cyclische Verbindungen, die in der Lage sind, Metallionen[6] oder organische Kationen[7] zu komplexieren. Bei dieser Komplexierung findet eine molekulare Erkennung statt, da die Fähigkeit, unterschiedliche Metallionen zu komplexieren, von der Größe der Kavität innerhalb des Kronethers abhängt. So komplexiert Perhydrobenzo[15]-Krone-5 beispielsweise vor allem Na^+-Ionen, während Dibenzo[18]-Krone-6 zur Komplexierung von K^+-Ionen tendiert.[8] Lehn erweiterte die Kronether zu Cryptanden, indem er zwei Sauerstoffeinheiten durch Amine ersetzte und über diese eine zusätzliche Verbrückung erzeugte.[9, 10]

Cram schließlich definierte die Substanzklasse der Spähranden, die auf Kronethern und Cryptanden basiert. Sie umschließen ein Metallkation durch eine sphärische Koordinationsumgebung. Darüber hinaus entwickelte er Sphäranden, die im Gegensatz zu ihren Vorgängern nur geringe Konformationsänderung durchlaufen, bevor sie in der Lage sind, ein Metallkation zu komplexieren. Durch die besondere Struktur dieser Sphäranden wird die Kavität auch im nicht-komplexierten Zustand aufrecht erhalten.[11, 12] Auf Grundlage dieser Strukturen entwickelte Cram das Prinzip der Wirt-Gast-Chemie, bei dem Moleküle wie die Teile eines Puzzels in einer bestimmten Anordnung ineinander passen (Abbildung 1).[13]

1987 wurde der Nobelpreis für Chemie an Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram und Charles J. Pedersen verliehen, die unabhängig voneinander neue Methoden zur Synthese makrocyclischer Verbindungen entwickelt hatten und damit die Grundlage für das Forschungsfeld der Supramolekularen Chemie bildeten.[1, 8, 14]

1.2 Molekulare Maschinen und Schalter

Berühmte Verbindungen dieses jungen Forschungsfeldes der Supramolekularen Chemie sind die Catenane und Rotaxane. Sie sind aus zwei oder mehr mechanisch verschränkten Molekülen aufgebaut, die nicht ohne den Bruch einer kovalenten Bindung zu trennen sind.[15] Ein Catenan besteht aus zwei oder mehr mechanisch verknüpften Ringen, die jedoch untereinander nicht kovalent verbunden sind.[16] Das erste Catenan wurde 1960 von Wasserman in einer statistischen Synthese mit geringen Ausbeuten nachgewiesen.[17] Kurz darauf entwickelte Schill eine direkte Synthese eines Catenans.[18] Auch für Rotaxane musste eine neue Syntheseroute gefunden werden, da Harrison und Harrison zwar ein Rotaxan nachgewiesen haben, aber auch dieses nur in geringen Mengen erhalten wurde.[19]

1983 schlug Sauvage eine Templatsynthese zur Herstellung von Catenanen vor. Dabei verwendete er Metallkationen, die das Zentrum des Catenans bilden. Durch die Verwendung von Ringen mit jeweils unterschiedlichen funktionellen Einheiten wird ein Schalten der Verbindungen möglich. Auslöser des Schaltens können beispielsweise mechanische oder photochemische Reize sein. Um seine Templatsynthese zu demonstrieren, erzeugte er ein Catenansystem aus dpp- und terpy-Liganden, das sich um ein Kupferatom organisiert. Ein Schalten dieses Komplexes wird durch eine Änderung der Oxidationsstufe des Kupfers erreicht, welche zu einer veränderten Koordinationsumgebung führt (Abbildung 3).[20, 21]

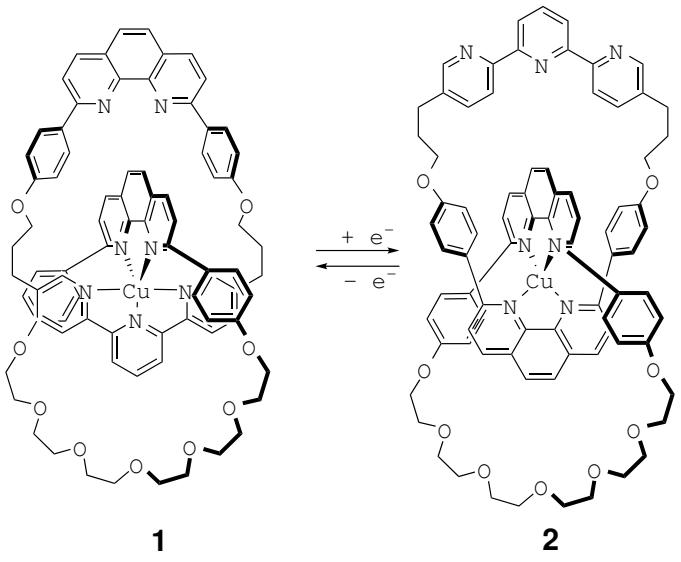


Abbildung 3: Von Sauvage entwickeltes, durch (De-)Protonierung schaltbares Catenansystem aus dpp- und terpy-Liganden.[20, 21]

Ein weiteres, in diesem Fall metallfreies, Beispiel lieferte Stoddart 1989, indem er ein Catenan über π - π -Wechselwirkungen aufbaute. Dabei verwendete er eine elektronenreiche Ringstruktur, an die sich ein elektronenarmer Bügel aus Heterozyklen anlagert, um anschließend geschlossen zu werden (Abbildung 4).[22]

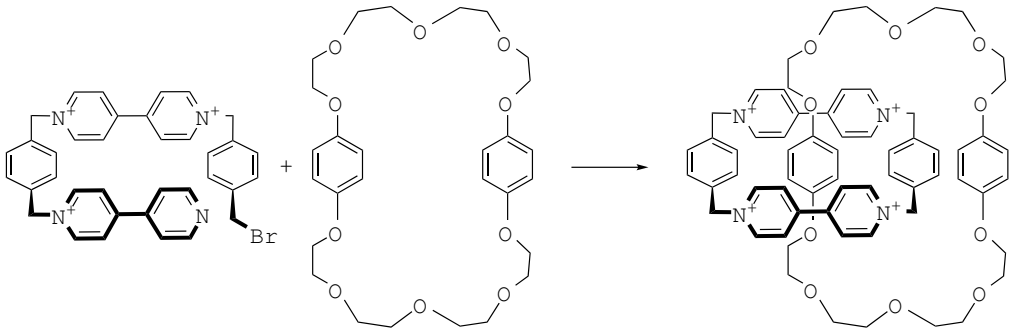


Abbildung 4: Templatsynthese eines Catenans mittels $\pi - \pi$-Wechselwirkungen.[22]

Ein Rotaxan ähnelt in seiner Struktur einer Hantel mit einem aufgezogenen Ring. Die Hantel wird bei einem klassischen Rotaxan durch einen dünnen mittleren Bereich und zwei sterisch anspruchsvollen Endgruppen gebildet. Diese verhindern das Abrutschen des nicht kovalent an die Hantel gebundenen Rings.[23] Am Beispiel eines Rotaxans lässt sich die Anwendung supramolekularer Strukturen als Schalter zeigen. 2004 synthetisierte Leigh ein Rotaxan, welches sich mittels einer Veränderung des pH-Wertes schalten lässt (Abbildung 5). Dabei bedeutet Schalten, dass der um die Hantel gelegte Ring durch einen externen Auslöser (in diesem Fall Protonen) von einer definierten Position auf eine andere verschoben werden kann. Auch kann anhand dieses Rotaxans gezeigt werden, dass durch die intrinsischen Eigenschaften des Systems Einfluss auf das Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln genommen werden kann.[24]

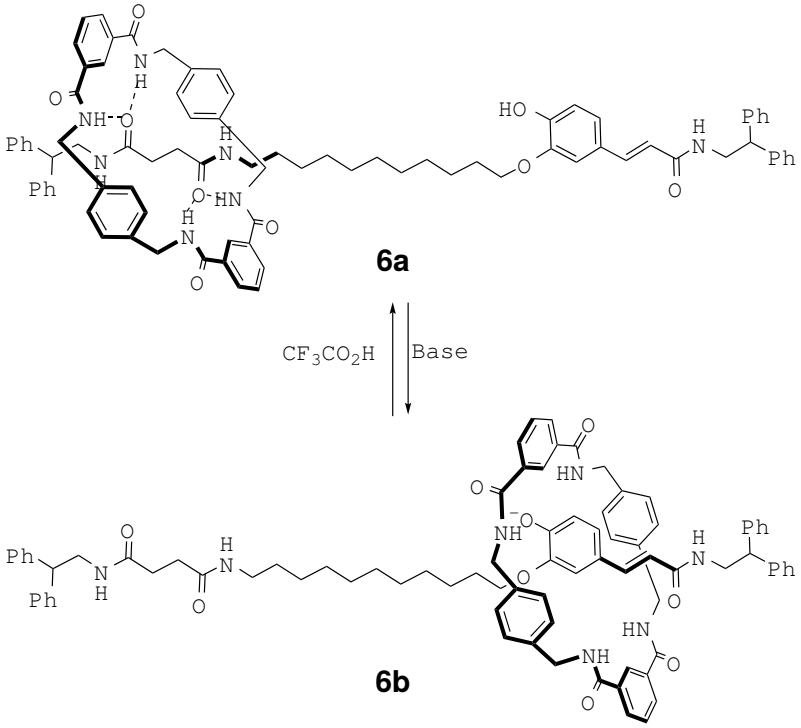


Abbildung 5: Rotaxanbasiertes, molekulares Shuttle, dass mittels einer Änderung des pH-Wertes zwischen den Zuständen **6a** und **6b** geschaltet werden kann.[24]

Durch ihre besonderen Eigenschaften lassen sich Catenane und Rotaxane als molekulare Schalter und Motoren einsetzen. Dies reicht von einer einfachen Schaltung zwischen zwei Positionen im Ring oder an der Hantel bis hin zum Aufbau von Nanocars, die durch das Einbringen eines elektrischen Stroms eine Vorwärtsbewegung zeigen.[25] Das Konzept schaltbarer Verbindungen wurde maßgeblich von L. Feringa mitentwickelt. Er synthetisierte 1999 einen Schalter auf Basis eines Chromophors, das in menschlichen Augen gefunden wurde, und dem gleichen Prinzip folgt. Der Schalter war aufgebaut aus zwei Chromophoren, die über eine C-C-Doppelbindung verknüpft waren. Durch einen Puls im UV-Bereich können die beiden Chromophore in cis- bzw. trans-Stellung zueinander gebracht werden (Abbildung 6).[26]

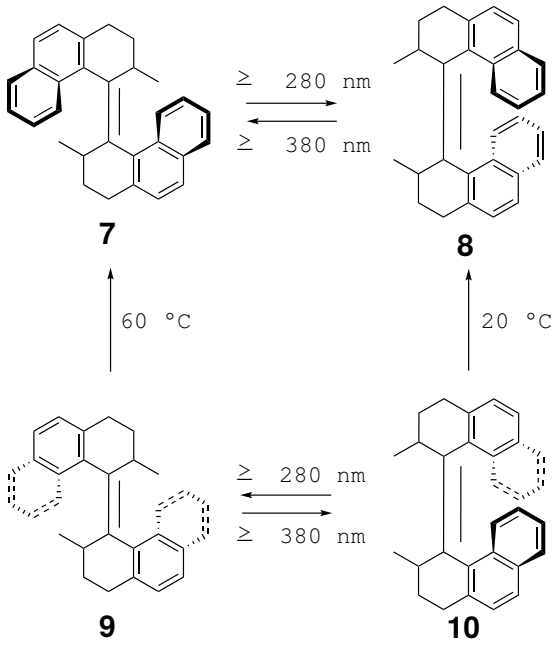


Abbildung 6: Von der Natur inspirierter Chromophorschalter, der mittels Wärmeeinwirkung und diskreten Wellenlängen geschaltet werden kann.[26]

2016 wurden Jean-Pierre Sauvage,[27] James Fraser Stoddart[28] und Bernard Feringa[29] „für den Entwurf und die Synthese Molekularer Maschinen“mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

1.3 Helicate

Aus den Anfängen der Supramolekularen Chemie entwickelten sich ebenfalls helicale Suprastrukturen. Dabei definiert sich ein Helicat als nicht-kovalent verknüpfte Struktur, die sich um zwei oder mehr Metallzentren anordnet.[30] Ein berühmtes Beispiel dafür ist das zweisträngige Bipy-Helicat von Lehn aus dem Jahr 1987, das sich um Cu(I)-Ionen windet. Dabei wird das Kupferion durch die Bipyridineinheiten koordiniert, welche jeweils als zweizähnige Chelatliganden fungieren. Dies führt zu einer pseudotetraedrischen Koordinationsumgebung (Abbildung 7).[31]

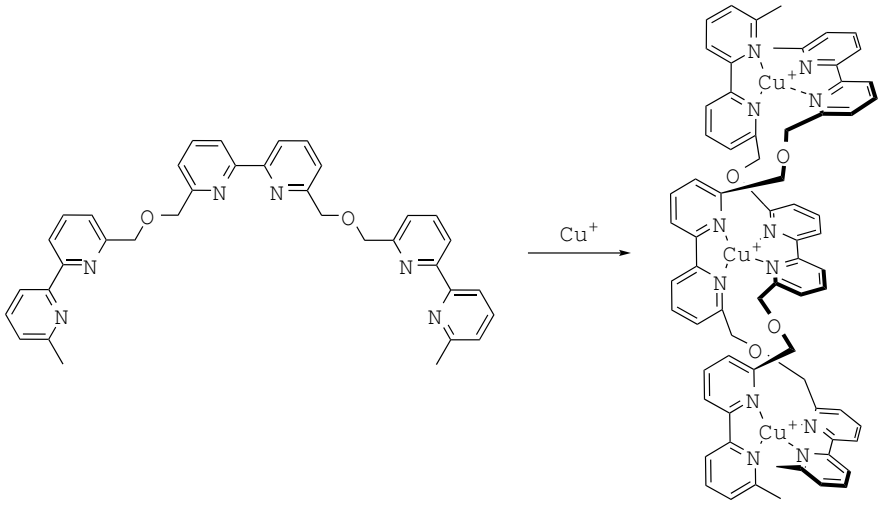
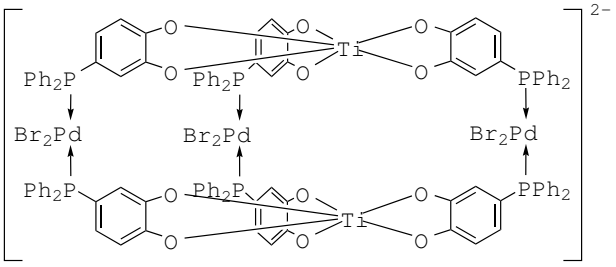


Abbildung 7: Zweisträngiges ΛΛ-2,2'-Bipyridin-Helicat, das über Cu(I)-Ionen koordiniert wird.[31]

Der gezeigte Komplex kann an jedem Metallzentrum eine unterschiedliche Geometrie einnehmen. Diese werden als Λ oder Δ Konfiguration bezeichnet.[32] Die Metallkerne sind nicht komplett unabhängig, sondern untereinander verknüpft. Dementsprechend können sich mit einem achiralen Liganden sowohl chirale ΛΛ- als auch chirale ΔΔ-Komplexe bilden.[33] Darüber hinaus kann eine dritte Konfiguration auftreten: der achirale ΔΛ-Komplex.[34]

Helicate, deren komplexierende Einheiten verbunden bzw. verbrückt sind, benötigen nur einen Erkennungsschritt. Diesen nannte Lehn „Selbstassemblierung".[32] Eine Weiterentwicklung dieser Helicate ist die Klasse der unverbrückten bzw. hierarchischen Helicate. Für ihre Bildung ist

ein zweiter konsekutiver Erkennungsschritt und somit eine zweite, von der ersten verschiedene, Bindungsstelle nötig. Zunächst bildet sich ein einkerniger Metallkomplex („Monomer“), der im zweiten Schritt zum zweikernigen Helicat („Dimer“) wird. Ein Beispiel dafür hat Raymond bereits 1999 gezeigt. Er synthetisierte einen Catecholliganden, der über einen Diphenylphosphinrest (PPh_2) verfügt. Im ersten Erkennungsschritt wird das Catechol mit einem Titanpräkursor komplexiert. Zur Ausbildung des hierarchischen Helicats wird im zweiten Erkennungsschritt eine Palladiumspezies an den PPh_2-Rest koordiniert (Abbildung 8).[35]



12

Abbildung 8: Dreisträngiges, hierarchisches Helicat, das über zwei Erkennungsschritte mittels Ti(IV) und Pd(II) gebildet wird.[35]

2005 zeigte Albrecht ein hierarchisches Ti(IV)-Helicat (siehe Abbildung 9), das weiterhin auf Catecholeinheiten beruht, aber zusätzlich über eine Säurefunktionalität verfügt. Durch diese Weiterentwicklung kann die in Abbildung 9 gezeigte Restgruppe nahezu beliebig variiert werden. Dies ermöglicht eine Funktionalisierung der Seitenketten sowie Untersuchungen zu Gleichgewichten zwischen Monomer- und Dimereinheiten.[36]

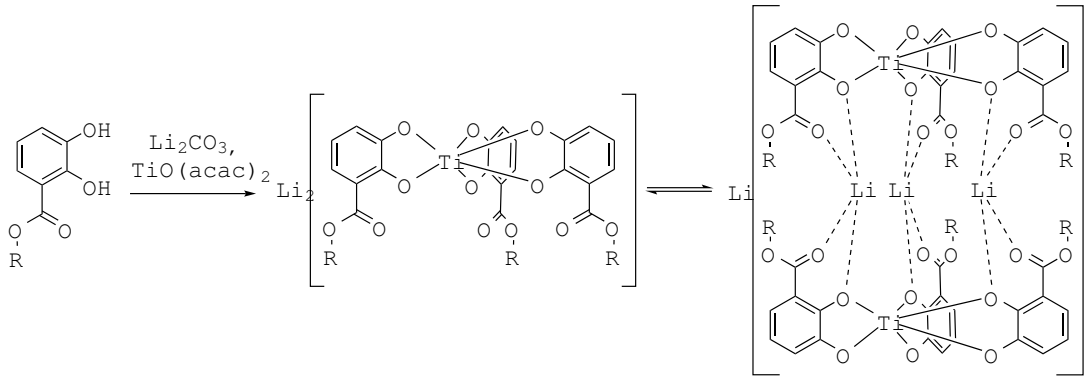


Abbildung 9: Komplexierung eines Catecholliganden zu einem dreisträngigem Ti(IV)-Triscatecholatkomplex, der in einem Gleichgewicht von Monomer- und Dimerstrukturen vorliegt.[36]

An den Helicaten, die nun über freiliegende Seitenketten verfügen, sind verschiedenste Arten von Reaktionen möglich. Ein kürzlich publiziertes Beispiel ist die Nutzung von Helicaten, die eine sekundäre Amingruppe tragen (siehe Abbildung 10).[37]

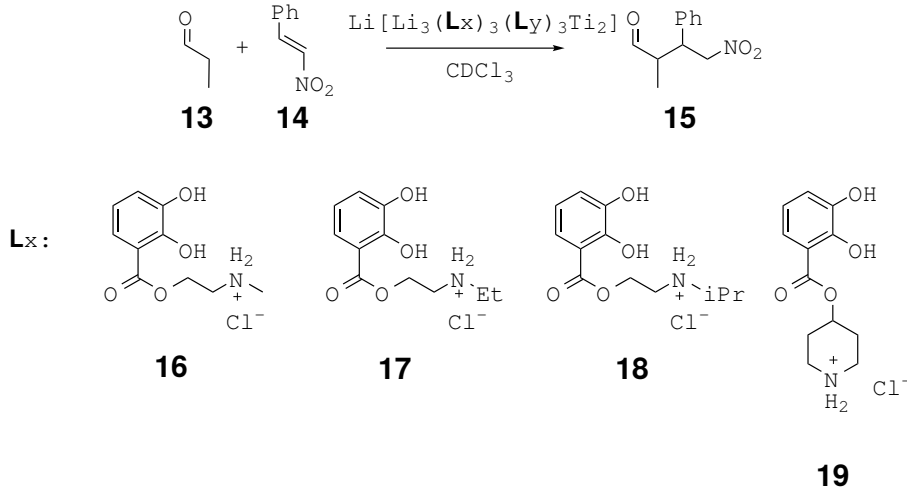


Abbildung 10: Enaminkatalysierte Nitro-Michael Addition mit einem statistischen Mischhelicat aus einem sekundären Aminliganden (**L**x: **16**, **17**, **18** und **19**) und einem chiralen Liganden (**L**y).[37]

In diesem Beispiel wird ein sekundärer Aminligand **L**x mit einem chiralen Liganden **L**y zu einem statistischen Mischkomplex umgesetzt. Dabei erzeugt der katalytisch aktive Ligand keine definierte Helizität. Erst der chirale Ligand gibt eine Drehrichtung vor und kann somit Einfluss auf die Stereochemie der Reaktion haben. Der erhaltene Komplex katalysiert die Reaktion

zwischen Propanal **13** und β-Nitrostyrol **14** über einen Enaminzustand in einer Nitro-Michael Addition. Im Zuge dieser Veröffentlichung wurde kein Enantiomerenübeschuss durch chirale Induktion erhalten. Bei anderen Reaktionsarten, wie beispielsweise Diels-Alder-Reaktionen, ist dies bereits gelungen.[37] Dabei wurde jedoch kein externes Dien mit einem Dienophil verbunden. Stattdessen war das Dienophil ein Teil des Liganden. Somit wurde keine tatsächliche Katalyse, sondern lediglich eine Postfunktionalisierung der Liganden erreicht.

Die Frage nach weiteren Anwendungen der beschriebenen supramolekularen Konzepte führt tiefer in das Feld der Katalyse und der chiralen Induktion - Ist es möglich, supramolekulare Strukturen einzusetzen, um selektiv ein chirales Produkt zu synthetisieren und dabei die supramolekulare Struktur zu erhalten?

1.4 Supramolekulare Katalyse

Die Katalyse ist ein wichtiges Konzept in der Chemie. Sie setzt die für die Reaktion benötigte Energie herab, indem sie neue Reaktionswege eröffnet (Abbildung 11).

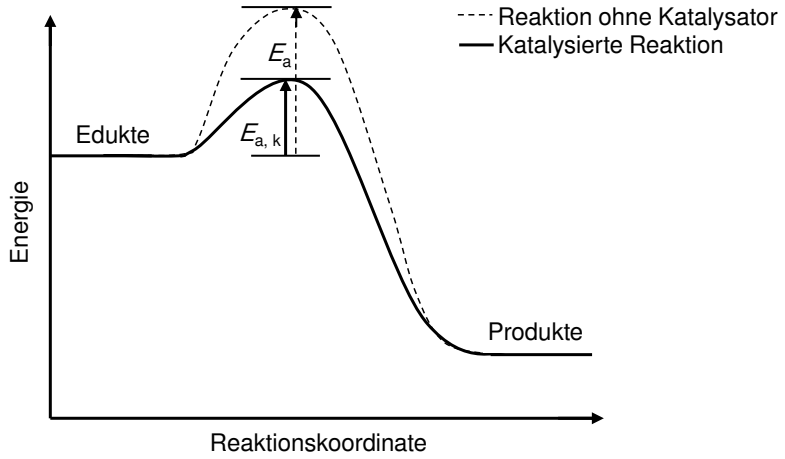


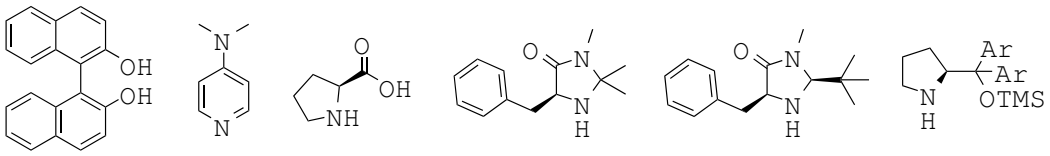
Abbildung 11: Allgemeines Schema einer chemischen Reaktion (E_a steht hierbei für die Aktivierungsenergie der Reaktion).

Bereits 1902 versuchte sich Wilhelm Ostwald an der Definition eines Katalysators, die bis heute bestand hat:

„*Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert*“.[38]

Er postulierte darüber hinaus, „*dass es keine Art chemischer Reaktion[...] zu geben scheint, die nicht katalytisch beeinflusst werden könnte, und keine Art chemischer Stoffe, sei es Elemente oder Verbindungen, die nicht katalytisch wirken könnten*“.[38] Für seine Forschung erhielt er 1909 den Nobelpreis. Seitdem wächst das Interesse an katalytischen Reaktionen stetig.
Die ersten großtechnischen industriellen Verfahren setzten auf Metalle wie beispielsweise Platin und Rhodium als Katalysatoren, welche noch heute zur Herstellung von Salpetersäure im Ostwald-Verfahren eingesetzt werden oder auf Eisen im Haber-Bosch-Prozess.[39] Neben vielen klassischen, metallvermittelten Katalysereaktionen gibt es in der heutigen Forschungslandschaft neue Disziplinen wie die Bio-[40] oder die Organokatalyse.[41]
Während die Biokatalyse Reaktionen beschreibt, bei denen z. B. Enzyme und Bakterien zur

Katalyse eingesetz werden, beschreibt Organokatalyse die Katalyse durch kleine, metallfreie Moleküle. Die Vorteile dieser sind dabei vielfältig: Sie ist als metallfreie Katalyse nachhaltiger als der Einsatz seltener Metalle, ist meist weniger luft- und feuchtigkeitssensitiv und eröffnet die Möglichkeit der asymmetrischen Synthese.[42] So kann beispielsweise selektiv nur ein Enantiomer synthetisiert werden. Der 2021 an Benjamin List und David MacMillan verliehene Nobelpreis „*für die Entwicklung der asymmetrischen Organokatalyse*“ zeigt die große Bedeutung dieser Eigenschaften.[43, 44] Einige bekannte Organkatalysatoren sind Binol **20**, DMAP **21**, Prolin **22** oder Derivate dieser Verbindungen (**23**, **24** und **25**, Abbildung 12)



20 **21** **22** **23** **24** **25**

Abbildung 12: Organokatalysatoren: Binol, DMAP, Prolin, MacMillan-Katalysator (1.Generation)[45], MacMillan-Katalysator (2. Generation)[46] und Jørgensen-Katalysator.[47]

Die Katalyse ist längst nicht mehr auf klassische Konzepte wie Metallnetze, Enzyme oder kleine organische Moleküle wie DMAP beschränkt. Mittlerweile verschiebt sich der Fokus der Forschung auch in Richtung der supramolekularen Katalyse.[48, 49] Diese beschrieb schon Lehn in seiner Rede zum Nobelpreis 1988.[1] Dabei kann es sowohl zur Katalyse durch Kationen- als auch durch Anionenrezeptoren kommen, die zu einer Bindungsspaltung führt. Dies tritt beispielsweise bei der Hydrolyse von ATP zu ADP auf, die über einen supramolekularen Katalysator realisiert werden kann.[48] Zum anderen kann diese Katalyse auch zum Aufbau neuer Bindungen genutzt werden. Dabei imitieren supramolekulare Verbindungen den Wirkmechanismus von Enzymen. Das bedeutet, es gibt eine Bindungsstelle, die wie ein Rezeptor bestimmte Substrate akzeptiert und in einer bestimmten Art umwandelt.[50]

Ein klassisches Beispiel supramolekularer Katalyse ist der Einsatz von cyclodextrinbasierten Komplexen.[50] Cyclodextrine sind aus Glucosen gebildete ringförmige Strukturen. Um sie als supramolekularen Katalysator zu nutzen, werden ihre funktionellen Gruppen in reaktive Gruppen überführt. Anschließend kann ein im Ring komplexiertes Substrat mit hoher Geschwindigkeit in das Zielmolekül überführt werden.[51] Ein großer Vorteil der Cyclodextrine ist ihre Wasserlöslichkeit. Sie ermöglicht es, Reaktionen wasserunlöslicher Substrate in die wässrige Phase zu verlegen und so das Katalysatorrecycling zu vereinfachen.[52]

2 Diskussion

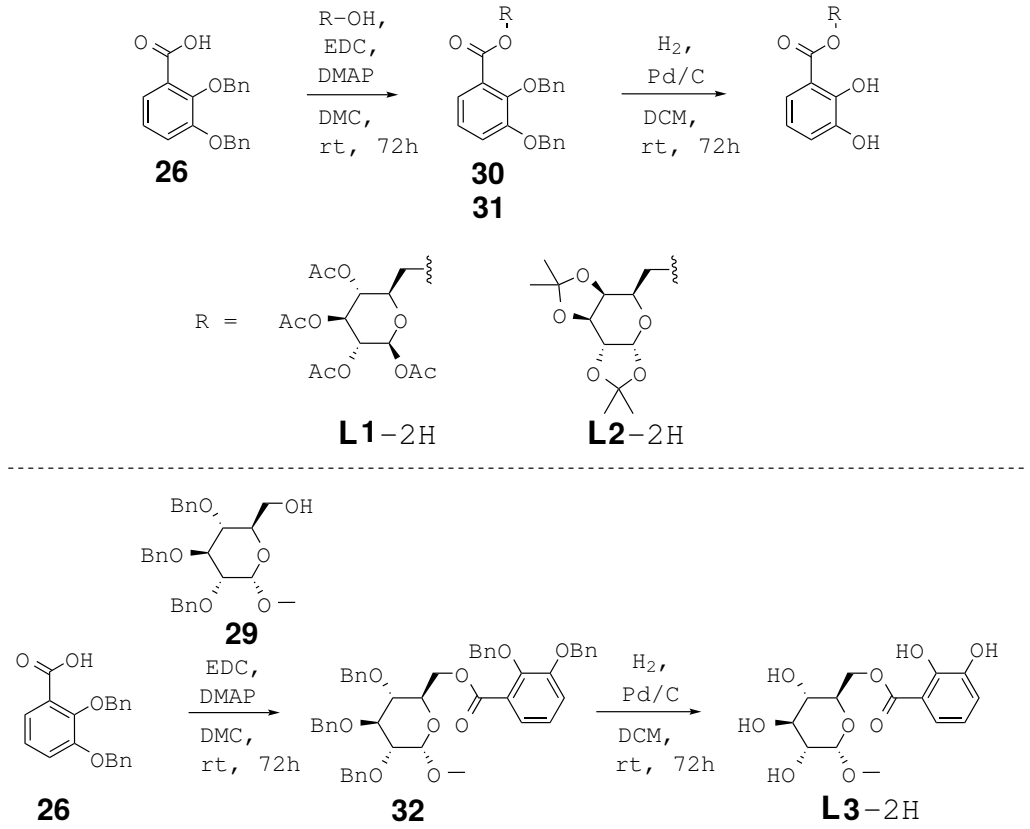
2.1 Synthese von glucopyranosebasierten Liganden

2.1.1 Einleitung

Die Welt ist aus Zuckern aufgebaut - Egal ob Stärke, Glukose oder Chitin. Da sie so vielseitig sind, geht auch die Forschung an Zuckern in diverse Richtungen, wie beispielsweise das Targeting von Krebszellen[53] oder die Neutralisation von Nervengiften.[54] Bisher wurde die Brücke zur Supramolekularen Chemie unter anderem durch den Aufbau von cyclodextrinbasierten Strukturen[55] und durch Detektion von verschiedensten Zuckern, vor allem aber von Glucose, geschlagen.[56, 57] Es liegt der Gedanke nicht fern, auch den Einfluss von Zuckerderivaten auf Triscatecholatkomplexe zu untersuchen. Dementsprechend werden im folgenden Kapitel drei glucopyranosebasierte Liganden entwickelt und deren Eigenschaften untersucht.

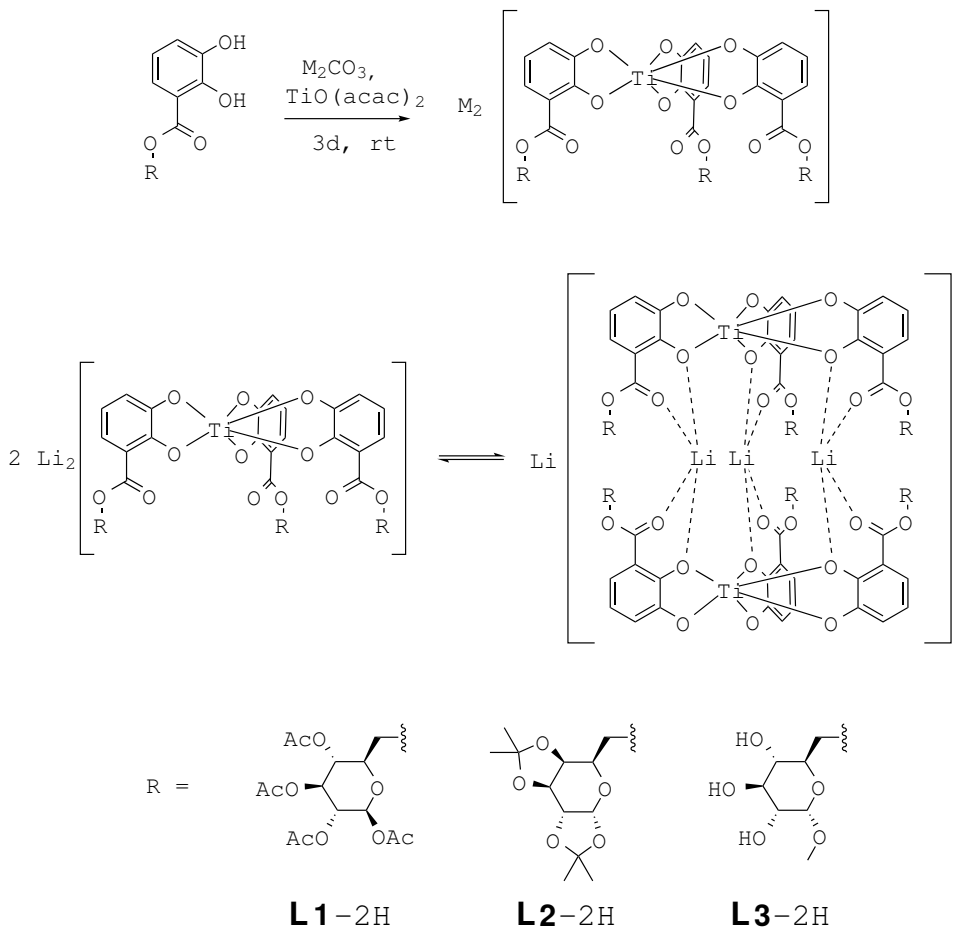
2.1.2 Liganden- und Komplexsynthese

Zur Synthese der glucopyranosebasierten Liganden wird 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **26** mit je einer Glucopyranose **27**, **28** und **29** verestert. Im Anschluss werden die benzylgeschützten Hydroxygruppen mittels Palladium unter Wasserstoffatmosphäre entschützt.
Es ergeben sich dabei die drei Liganden **L1**-2H, **L2**-2H und **L3**-2H in Gesamtausbeuten von 56% bzw. 79% bzw. 71%.



Schema 1: Syntheseschema der glucopyranosebasierten Liganden **L1**-2H, **L2**-2H und **L3**-2H.

Die Liganden werden jeweils mit $TiO(acac)_2$ und einem Alkalimetallsalz (M = Li, Na, K) komplexiert. Es ergeben sich Ti(IV)-Komplexe (Schema 2), welche mittels ESI-MS nachgewiesen werden. Es werden in der Komplexierung mit Lithium jeweils Dimere gefunden, während die Komplexierungen mit Natrium und Kalium in Monomeren resultieren. Aus **L1**-2H ergeben sich die Komplexe $Li[Li_3(\mathbf{L1})_6Ti_2]$ (m/z = 3010.5745 $[M\text{-}Li]^-$), $Na_2[(\mathbf{L1})_3Ti]$ (m/z = 1517.2542 $[M\text{-}Na]^-$) und $K_2[(\mathbf{L1})_3Ti]$ (m/z = 1533.2345 $[M\text{-}K]^-$). Aus **L2**-2H ergeben sich die entsprechenden Komplexe $Li[Li_3(\mathbf{L2})_6Ti_2]$ (m/z = 2482.7098 $[M\text{-}Li]^-$), $Na_2[(\mathbf{L2})_3Ti]$ (m/z = 1253.3156 $[M\text{-}Na]^-$) und $K_2[(\mathbf{L2})_3Ti]$ (m/z = 1269.2954 $[M\text{-}K]^-$), sowie aus **L3**-2H die Komplexe $Li[Li_3(\mathbf{L3})_6Ti_2]$ (m/z = 2085.4105 $[M\text{-}Li]^-$), $Na_2[(\mathbf{L3})_3Ti]$ (m/z = 1055.1734 $[M\text{-}Na]^-$) und $K_2[(\mathbf{L3})_3Ti]$ (m/z = 1071.1417 $[M\text{-}K]^-$).



Schema 2: Komplexe der synthetisierten Glucopyranoseliganden (M = Li, Na, K). Im Lithiumkomplex bildet sich in Lösung neben dem Monomer zusätzlich ein Dimer aus. Es kann zu einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht kommen.

Darüber hinaus kann eine Komplexierung in einem ^{1}H-NMR Spektrum gezeigt werden. Dazu wird der aromatische Bereich des Ligandenspektrums mit dem eines Komplexspektrums verglichen. Der typische Ligandensignalsatz eines Catecholliganden (Dublett, Dublett, Triplett), verschiebt sich in Richtung des Hochfeldes aufgrund der Koordination des Titans. In vielen Fällen kann es vorkommen, dass zwei Signale auf eine ähnliche Verschiebung fallen (Vergrößerung in Abbildung 13). Zudem kann es zu einer unvollständigen Komplexierung kommen. Dies ist exemplarisch im Spektrum des Kaliumkomplexes von **L2**-2H dargestellt, in dem neben den hochfeldverschobenen Aromatensignalen zusätzlich der aromatische Signalsatz des Liganden auftritt (Abbildung 13).

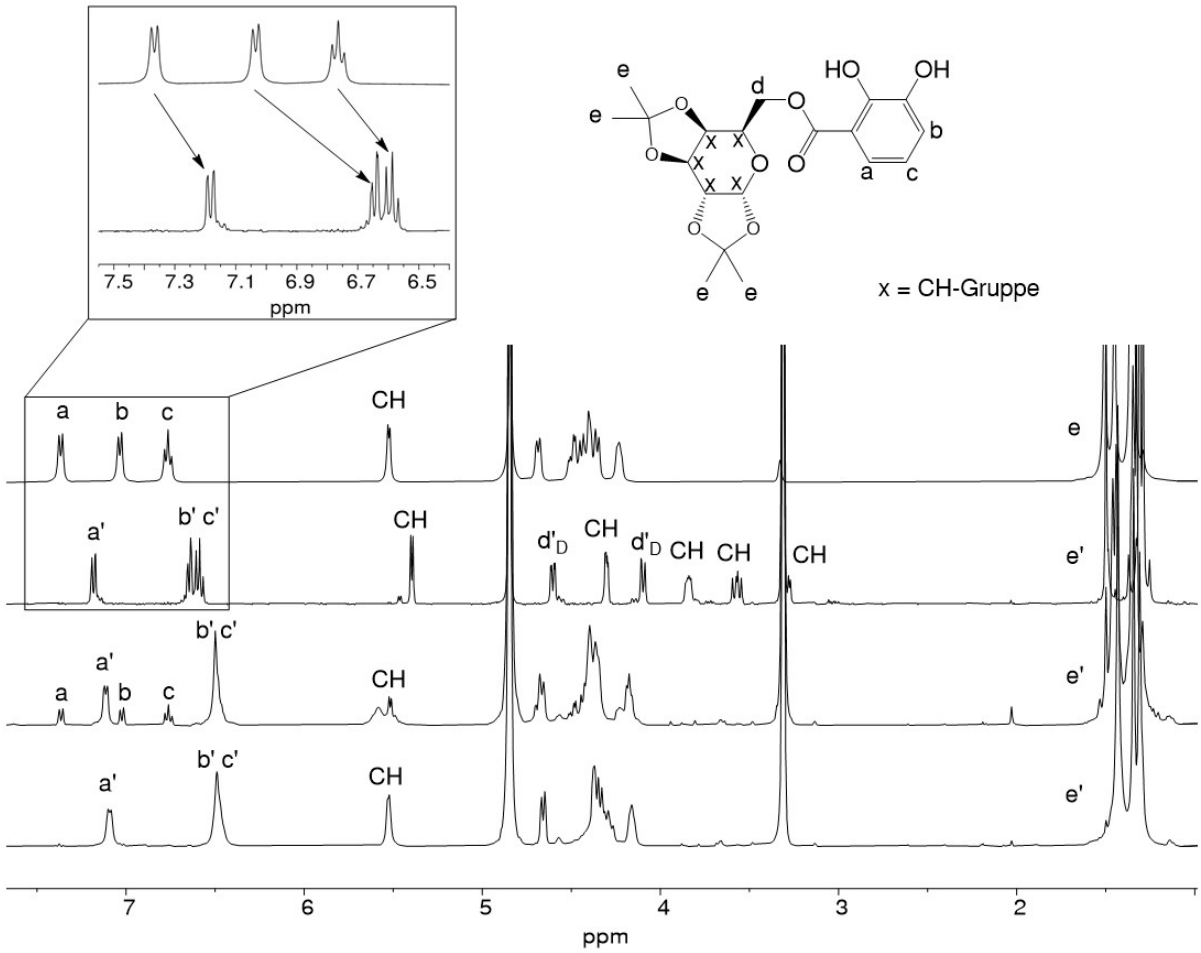


Abbildung 13: Liganden- und Komplexspektren von **L2**-2H im ^{1}H-NMR (von oben nach unten: Ligand **L2**-2H, Li[Li_3(**L2**)$_6Ti_2$], Na_2[(**L2**)$_3$Ti] und K_2[(**L2**)$_3$Ti]) mit Zuordnung der aromatischen Signale (a, b, c) sowie der CH_2-Gruppen der Glucopyranose soweit möglich. Links oben: Vergrößerung des Aromatensignalsatzes des Liganden- und des Lithiumkomplexspektrums.

Wenn es zur Ausbildung eines Monomer-Dimer-Gleichgewichts kommt, wird dies in ^{1}H-Spektren ersichtlich. Im Komplex zeigt die benzylische CH_2-Gruppe des Catechols eine diastereotrope Aufspaltung mit einer massiven Hochfeldverschiebung. Auf diese Weise kann das Verhältnis von Monomer und Dimer ermittelt werden.

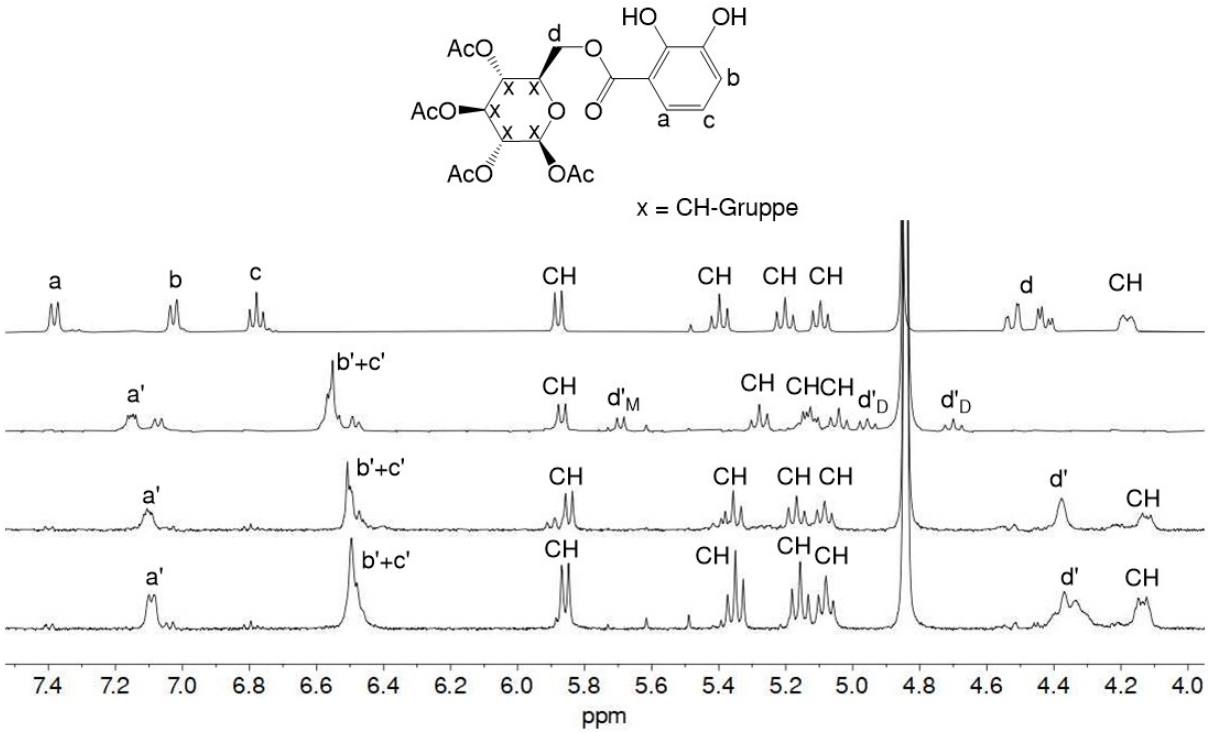


Abbildung 14: Liganden- und Komplexspektren von **L1**-2H im ^{1}H-NMR (von oben nach unten: Ligand **L1**-2H, Li[Li_3(**L1**)$_6Ti_2$], Na_2[(**L1**)$_3$Ti] und K_2[(**L1**)$_3$Ti]) mit Zuordnung der aromatischen Signale (a, b, c) sowie der CH_2-Gruppen der Glucopyranose und der im Lithiumspektrum auftretenden diastereomeren Aufspaltung des CH_2-Signals in ein Monomersignal (d'$_M$) und zwei Dimersignale (d'$_D$).

Die Zuordnung der diastereotrop aufgespaltenen CH_2-Gruppe kann durch weitere funktionelle Gruppen im Liganden beeinträchtigt werden. Dies geschieht beispielsweise bei **L1**-2H, da die Acetylgruppen zu einer ähnlichen Verschiebungen bei ihren jeweiligen CH-Gruppen führen (vgl. Abbildung 15). In diesen Fällen ist eine Betrachtung eines ^{7}Li-Spektrums von Vorteil (siehe Kapitel 2.1.3), da dieses nur verbrückende und nicht-verbrückende Li-Ionen zeigt.

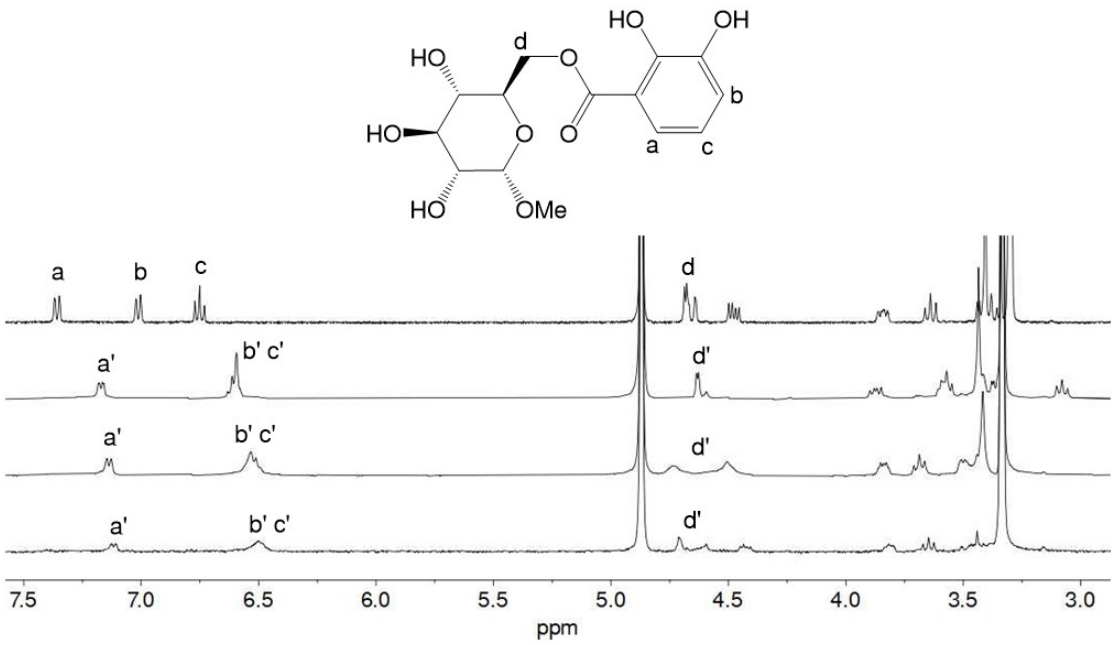


Abbildung 15: Liganden- und Komplexspektren von **L3**-2H im ^{1}H-NMR (von oben nach unten: Ligand **L3**-2H, Li[Li_3(**L3**)$_6Ti_2$], Na_2[(**L3**)$_3$Ti] und K_2[(**L3**)$_3$Ti]) mit Zuordnung der aromatischen Signale (a, b, c) sowie der diastereomeren CH_2-Gruppe (d).

2.1.3 Quantitative Beschreibung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts

Zur quantitativen Beschreibung lithiumverbrückter Ti(IV)-Helicate kann die Dimerisierungskonstante K_{Dim} herangezogen werden. Sie beschreibt das Gleichgewicht des Verhältnisses zwischen Monomeren und Dimeren und basiert auf dem Massenwirkungsgesetz. Sie lässt sich sowohl aus ^{1}H-Spektren als auch aus ^{7}Li-Spektren[58] bestimmen.

Allgemein wird K_{Dim} durch Gleichung 1 als Quotient der Gleichgewichtskonzentration des Dimers und dem Quadrat der Gleichgewichtskonzentration des Monomers ausgedrückt:

$$K_{Dim} = \frac{[\text{Dimer}]}{[\text{Monomer}]^2} \tag{1}$$

Da die von Gleichung 1 geforderten Gleichgewichtskonzentrationen nicht direkt gemessen werden können, werden zur Bestimmung von K_{Dim} aus ^{1}H-Spektren die Integrale der Monomer-

und Dimersignale verwendet.

$$[\text{Dimer}] = x\frac{I_\text{D}}{I_\text{G}} \tag{2}$$

$$[\text{Monomer}] = 2x\frac{I_\text{M}}{I_\text{G}} \tag{3}$$

Dabei beschreibt x die Ausgangskonzentration des Dimers ($x = 2 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}, sofern nicht anders angegeben), welches im Festkörper ausschließlich vorliegt, während I_D für das Integral der Dimersignale, I_M für das Integral der Monomersignale und I_G für das addierte Integral der Monomer- und Dimersignale steht. Eingesetzt in Gleichung 1 ergibt sich zur Bestimmung der Dimerisierungskonstante aus ^{1}H-Spektren Gleichung 4:

$$K_\text{Dim} = \frac{I_\text{D} I_\text{G}}{4x I_\text{M}^2} \tag{4}$$

Zur Bestimmung des Fehlers auf K_Dim wird angenommen, dass der Fehler auf x zu vernachlässigen ist, da der Fehler auf I_M und I_D mit je 10 % angenommen wird. Des Weiteren wird I_G durch die Summe aus I_M und I_D ersetzt. Dementsprechend ergibt sich allgemein für den Fehler auf K_Dim:

$$\Delta K_\text{Dim} = \sqrt{\left(\frac{\partial K_\text{Dim}}{\partial I_\text{D}}\Delta I_\text{D}\right)^2 + \left(\frac{\partial K_\text{Dim}}{\partial I_\text{M}}\Delta I_\text{M}\right)^2} \tag{5}$$

Daraus ergibt sich:

$$\Delta K_\text{Dim} = \sqrt{\left(\frac{2I_\text{D} + I_\text{M}}{4x I_\text{M}^2}\Delta I_\text{D}\right)^2 + \left(-\frac{I_\text{D}\,(I_\text{M} + 2I_\text{D})}{4x I_\text{M}^3}\Delta I_\text{M}\right)^2} \tag{6}$$

Auch bei ^{7}Li-Spektren wird zunächst die Intensität der Monomer- und Dimersignale berück-

sichtigt. Durch Umformulieren von Gleichung 4 ergibt sich Gleichung 7.

$$K_{\mathrm{Dim}} = \frac{I_{\mathrm{M}} I_{\mathrm{D}} + I_{\mathrm{D}}^2}{4 x I_{\mathrm{M}}^2} \tag{7}$$

^{7}Li-Spektren zeigen jedoch keine einzelnen Monomer- und Dimersignale, sondern ein Signal für freie und eins für verbrückende Li^+-Ionen. Bei Monomeren liegen ausschließlich freie Ionen vor, während im Dimer ein Verhältnis von drei verbrückenden zu einem freien Li^+-Ionen vorliegt. Dies resultiert in den Aussagen von Gleichung 8 und 9.

$$I_{\mathrm{M}} = \frac{a - \frac{b}{3}}{2} \tag{8}$$

$$I_{\mathrm{D}} = \frac{2}{3} \tag{9}$$

Werden die Gleichungen 8 und 9 in Gleichung 7 eingesetzt, ergibt sich ein Ausdruck, in den die im ^{7}Li-Spektrum bestimmten Integrale a und b sowie die Ausgangskonzentration x eingesetzt werden können.

$$K_{\mathrm{Dim}} = \frac{3ab + 3b^2}{36x \left(\frac{a - \frac{b}{3}}{2}\right)^2} \tag{10}$$

Zur Bestimmung des Fehlers auf K_{Dim} wird angenommen, dass der Fehler auf x zu vernachlässigen ist, da der Fehler auf a und b mit je 10% angenommen wird. Dementsprechend ergibt sich allgemein für den Fehler auf K_{Dim}:

$$\Delta K_{\mathrm{Dim}} = \sqrt{\left(\frac{\partial K_{\mathrm{Dim}}}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial K_{\mathrm{Dim}}}{\partial b} \Delta b\right)^2} \tag{11}$$

In Verbindung mit Gleichung 11 ergibt sich:

$$\Delta K_{\mathrm{Dim}} = \sqrt{\left(-\frac{3b\,(3a + 7b)}{x\,(3a - b)^3} \Delta a\right)^2 + \left(-\frac{3a\,(7b + 3a)}{x\,(b - 3a)^3} \Delta b\right)^2} \tag{12}$$

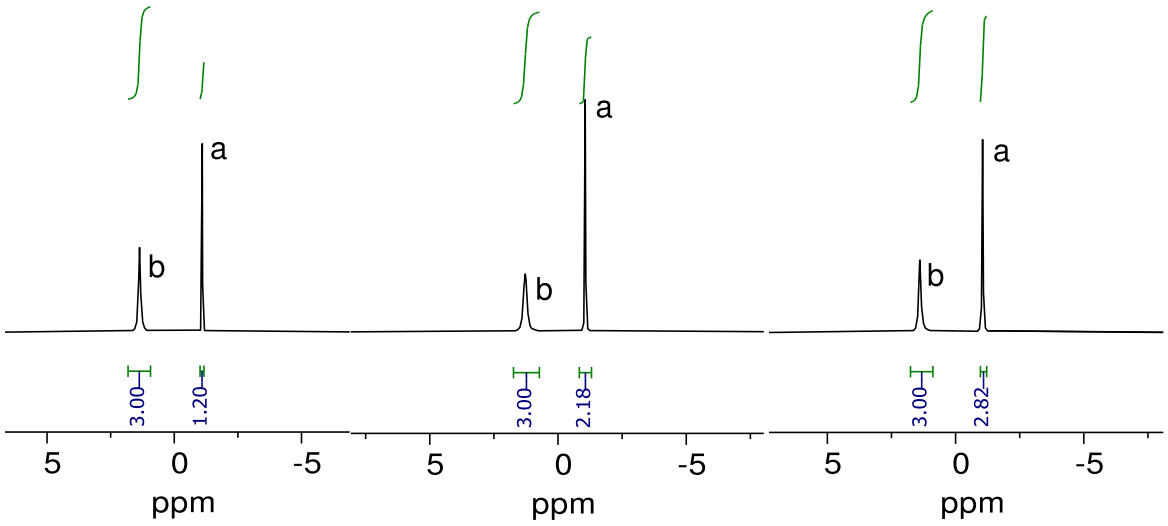


Abbildung 16: Integration und Zuordnung der Signale der freien (a) und gebundenen (b) Li-Ionen in ^{7}Li-Spektren. Dargestellt sind von links nach rechts: Li[Li_3(**L2**)$_6Ti_2$], Li[Li_3(**L1**)$_6Ti_2$], Li[Li_3(**L3**)$_6Ti_2$].

Für den Komplex Li[Li_3(**L1**)$_6Ti_2$] ergibt sich für die Dimerisierungskonstante in deuteriertem Methanol im ^{1}H-Spektrum ein Wert von K_{Dim} = 1035 ± 125 L · mol^{-1} (Zuordnung siehe Abbildung 15) und für das ^{7}Li-Spektrum eine Dimerisierungskonstante von K_{Dim} = 1877 ± 436 L · mol $^{-1}$ (Zuordnung siehe Abbildung 16). Zu Abweichungen in den Dimerisierungskonstanten der ^{1}H Spektren kann es durch Überlappung mit weiteren Signalen kommen. In diesem Fall liegt das Dimersignal an den Rändern des Wassersignals des deuterierten Methanols. In ^{7}Li-Spektren kann es zu Abweichungen kommen, falls ein Überschuss an Lithium vorliegt. Dies ist beispielsweise im Spektrum von Li[Li_3(**L2**)$_6Ti_2$] in Abbildung 16 abgebildet. Bei einer reinen Dimerform sollte das Verhältnis bei 3:1 liegen. Ein leichter Lithiumüberschuss führt in diesem Fall jedoch zu einem Verhältnis von 3:1.2.

Für den Komplex Li[Li_3(**L3**)$_6Ti_2$] lässt sich im ^{1}H-NMR Spektrum keine Dimerisierungskonstante bestimmen. Aus dem ^{7}Li-Spektrum ergibt sich eine Dimerisierungskonstante von K_{Dim} = 879 ± 357 L · mol^{-1}. Der Komplex Li[Li_3(**L2**)$_6Ti_2$] zeigt weder im ^{1}H-Spektrum noch im ^{7}Li-Spektrum Signale, die auf das Vorliegen eines Monomers hindeuten.

Der Trend der Dimerisierungskonstanten kann in diesem Fall über die Affinität der verschiedenen Glucopyranosen zur Solvatation erklärt werden.[59] So werden die freien Hydroxygruppen des Komplexes Li[Li_3(**L3**)$_6Ti_2$] besonders gut durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-

bindungen solvatisiert, was zu einer Stabilisierung der Monomereinheit führt. Der Komplex $Li[Li_3(\mathbf{L1})_6Ti_2]$ zeigt eine geringere Affinität zur Solvatation, da er nicht über freie Hydroxygruppen, sondern über Acetylgruppen verfügt. Diese werden in eingeschränktem Maße stabilisiert, was zu einer höheren Neigung der Dimerbildung führt. Schlussendlich bildet der Komplex $Li[Li_3(\mathbf{L2})_6Ti_2]$ ausschließlich Dimere, da der solvophobe Effekt seiner ketalgeschützten Hydroxygruppen zu einer schlechten Solvatisierung in Methanol führt.

2.1.4 Ergebnisse

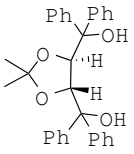
Es wurden drei neue glucopyranosebasierte Catecholliganden mit sehr guten Ausbeuten erzeugt. Die Lithiumkomplexe der drei Liganden weisen unterschiedliche Dimerisierungseigenschaften auf. Während $Li[Li_3(\mathbf{L2})_6Ti_2]$ in Methanol ausschließlich Dimersignale zeigt und dementsprechend keine Dimerisierungskonstante bestimmt werden konnte, wurde für $Li[Li_3(\mathbf{L1})_6Ti_2]$ eine mittlere ($K_{\mathrm{Dim}} = 1877 \pm 436\ \mathrm{L} \cdot\ \mathrm{mol}^{-1}$) und für $Li[Li_3(\mathbf{L3})_6Ti_2]$ eine niedrige ($K_{\mathrm{Dim}} = 879 \pm 357\ \mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$) Dimerisierungskonstante bestimmt. Diese spiegeln das Solvatationsverhalten der verschiedenen Komplexe in Methanol wider.

Es kann in anschließenden Forschungsarbeiten der Einfluss weiterer, breit verfügbarer Glucopyranosen auf das Dimerisierungsverhalten von Triscatecholatkomplexen untersucht werden.

2.2 Synthese eines TADDOL-ähnlichen Liganden

2.2.1 Einleitung

Asymetrische Reaktionen sind eine große Herausforderung der organischen Chemie. An ihnen besteht jedoch ein großes Forschungsinteresse, da sie beispielsweise gebraucht werden, um neue Pharmazeutika oder anderweitig bioaktive Substanzen zu entwickeln.[60, 61] Die Katalysatorklasse der TADDOLe (Abbildung 17) hat in diesem Zusammenhang für Aufsehen gesorgt, da TADDOLe unter anderem in der Lage sind, asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen zu katalysieren.[62, 63]



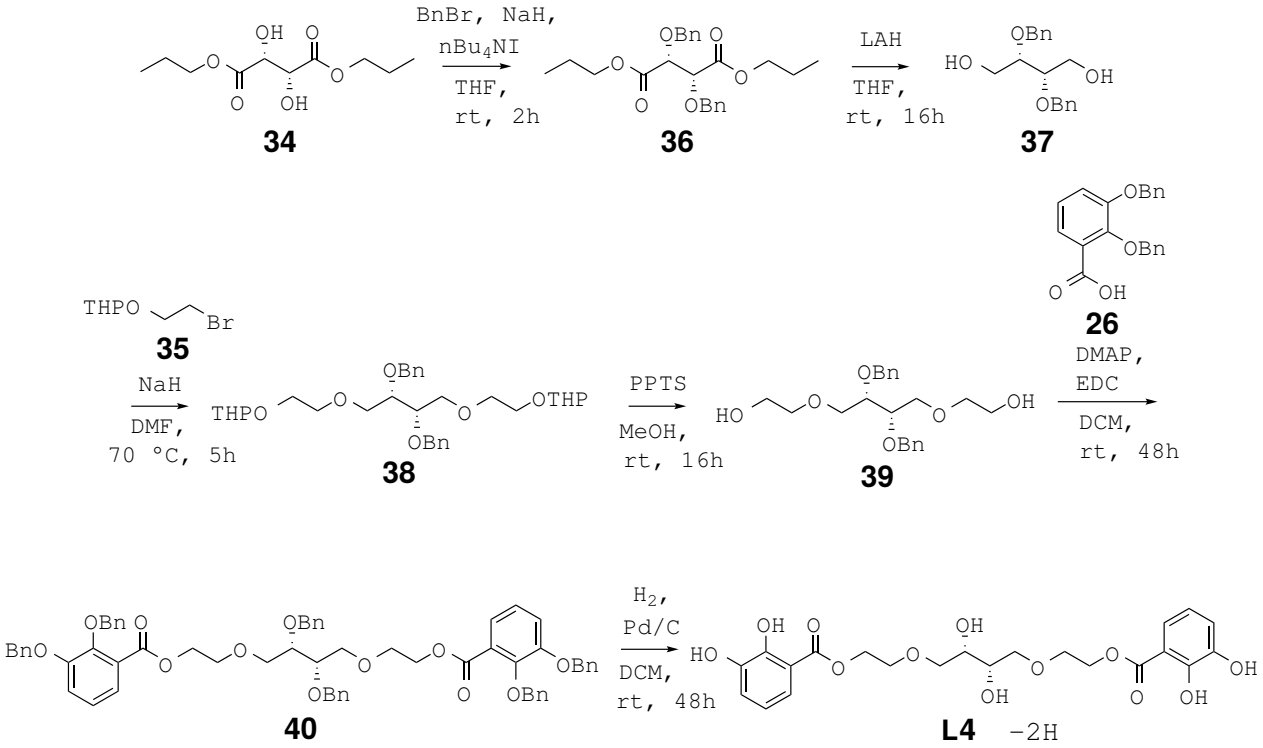
33

Abbildung 17: Das Weinsäurederivat (4R,5R)-TADDOL.[64]

Bereits 1980 stellte Barry Sharpless fest, dass unter Zuhilfenahme von Titankomplexen mit Weinsäurediethylester eine asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen auftritt.[65] Aufgrund dieser Entwicklungen in der asymmetrischen Katalyse soll erprobt werden, ob das Konzept eines TADDOLs in einen Ti(IV)-Triscatecholatkomplex eingebracht werden kann.

2.2.2 Ligandensynthese und Komplexierung

Ligand **L4**-2H wird anhand von Schema 3 synthetisiert. Dazu werden zunächst die Hydroxygruppen des L(+)-Weinsäuretartrats **34** mit Benzylbromid geschützt. Im nächsten Schritt werden mittels Lithiumaluminiumhydrid die Ester- zu Hydroxygruppen reduziert. Anschließend wird mit einem zuvor mit THP geschütztem Bromoalkohol **35** verestert. Nach der erfolgreichen Umsetzung werden die endständigen Hydroxygruppen mittels PPTS entschützt und mit 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **26** verestert. Das erhaltene Produkt wird in einer Hydrierung unter Wasserstoffatmosphäre entschützt, um den Liganden **L4**-2H zu erhalten.



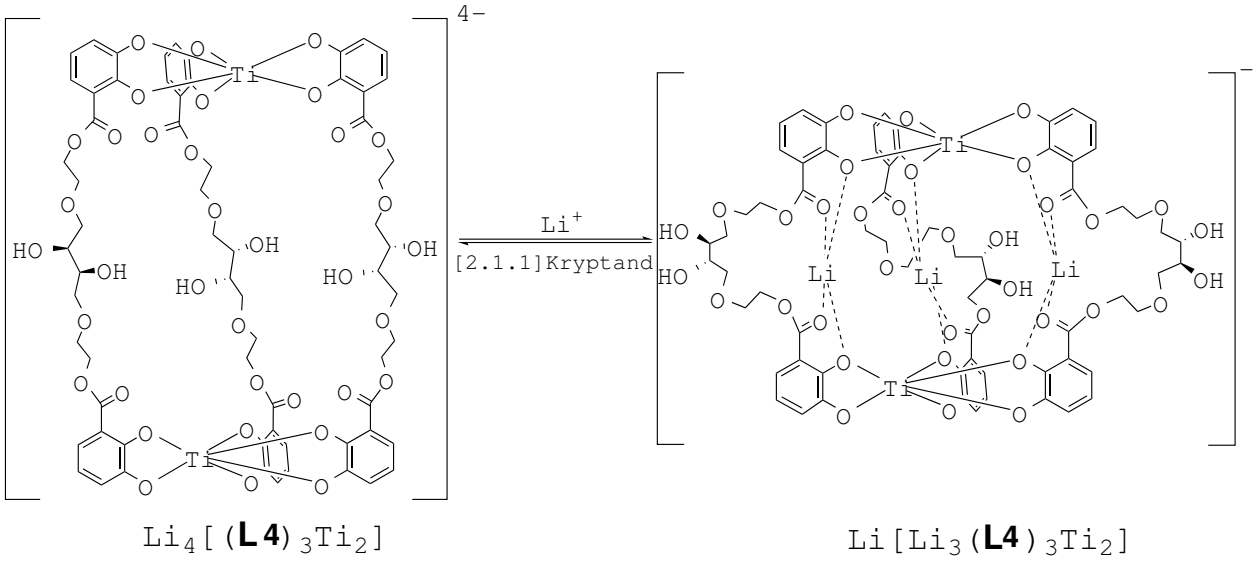
Schema 3: Syntheseschema des Liganden **L4**-2H.

Eine Umsetzung von **L4**-2H zu einem TADDOL-Derivat war nicht erfolgreich. Der enantiomerenreine Ligand **L4**-2H wird mit $TiO(acac)_2$ und einem Alkalimetallsalz (M = Li, Na, K) komplexiert. Mit Lithium ergibt sich ein zweikerniges Ti(IV)-Helicat. Die Komplexe konnten jeweils durch ESI-MS bestätigt werden ($Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ (m/z = 1551.2829 $[M\text{-}Li]^-$), $Na_2[(\mathbf{L4})_3Ti]$ (m/z = 1599.1966 $[M\text{-}Na]^-$) und $K_2[(\mathbf{L4})_3Ti]$ (m/z = 1647.1262 $[M\text{-}K]^-$)). Darüber hinaus kann eine Komplexierung durch den Vergleich der aromatischen Bereiche im NMR Spektrum gezeigt werden. Es kommt zu einer Veränderung des typischen Ligandensignalsatzes, der sich aus der Substitution des Catechols ergibt.

2.2.3 Konformationsänderung des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$

Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass zweikernige, verbrückte Ti(IV) Helicate in der Lage sind, zwischen einer gestauchten und einer gestreckten Struktur zu schalten.[66] Dies ist auch für den vorliegenden Liganden der Fall. In seiner gestauchten Form liegt der Komplex $Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ in einer $\Delta\Delta$-Form vor. Durch die Zugabe eines Kryptanden kann die

gestauchte Struktur des Helicats in eine gestreckte Form überführt werden, da die Affinität des Kryptanden zu den Li^+-Ionen höher ist als die des Triscatecholatkomplexes. Da diese Reaktion nicht spontan abläuft, wurde untersucht, wie lange das Schalten zwischen den Strukturen dauert. Dazu wurde zu einer Lösung des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ mit einer Konzentration von $c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1} [2.1.1]Kryptand in stöchiometrischer Menge gegeben und das Schalten mittels ^{1}H-NMR- und CD-Spektroskopie verfolgt. Letzteres ist möglich, da der Komplex in gestauchter Form eine Drehrichtung hat, die er durch die Streckung verliert.



Schema 4: Strecken und Stauchen des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ bzw. $Li_4[(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ durch die Zugabe von [2.1.1]Kryptand, bzw. Lithiumcarbonat.

Das NMR-Spektrum in Abbildung 18 zeigt eine Komplexierung des Liganden **L4**-2H durch die Verschiebung des aromatischen Signalsatzes. Nach der Zugabe des [2.1.1]Kryptanden wird eine erneute Verschiebung beobachtet, die durch die Zugabe von Li_2CO_3 rückgängig gemacht wird.

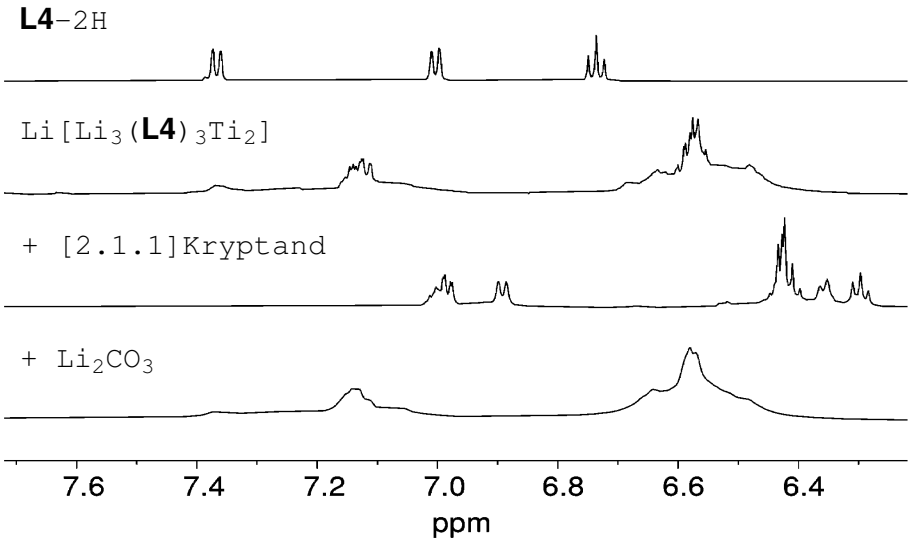


Abbildung 18: ^{1}H-NMR Spektren des Liganden **L4**-2H, des Komplexes Li[Li_3(**L4**)$_3Ti_2$] und des Schaltprozesses mittels [2.1.1]Kryptanden und Li_2CO_3.

Die Daten der CD-Spektroskopie (Abbildung 20) zeigen für Li[Li_3(**L4**)$_3Ti_2$] (schwarz) eine starke Ausprägung des Helizität. Na_4[(**L4**)$_3Ti_2$] (grün) zeigt noch eine mittlere Helizität, während K_4[(**L4**)$_3Ti_2$] nur geringe Helizität aufweist. Der vollständig gestreckte Lithiumkomplex verfügt über keinerlei Helizität. Die Fähigkeit des Lithiumkomplexes zur Stauchung begründet sich unter anderem in der Größe der Li^+ Ionen, die in die Zwischenräume des Komplexes eingelagert werden, indem sie sich an die Esterfunktionen koordinieren. Schon Na^+ Ionen sind zu groß, um vollständig eingelagert zu werden. Dies spiegelt sich in der geringeren Amplitude bei gleicher Konzentration wider. Dieser Trend setzt sich mit den noch größeren K^+ Ionen fort, deren Amplitude der Basislinie sehr nah kommt.

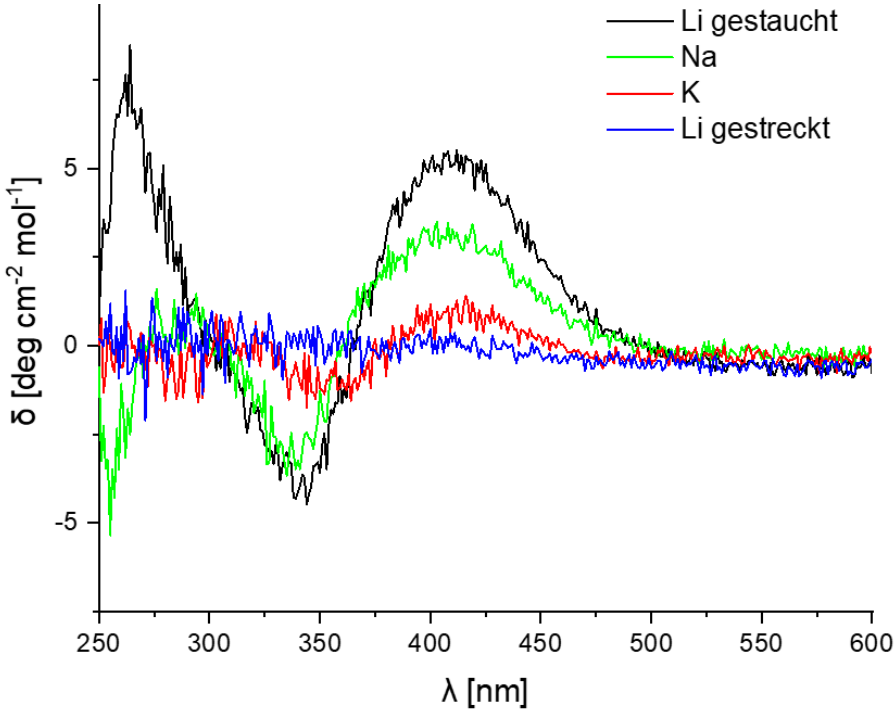


Abbildung 19: Messung des Circulardichronismus der auf dem Liganden **L4**-2H basierten Komplexe bei einer Konzentration von $c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1}. Zur Streckung des Lithiumkomplexes (blau) wurde [2.1.1]Kryptand in stöchiometrischer Menge zugesetzt.

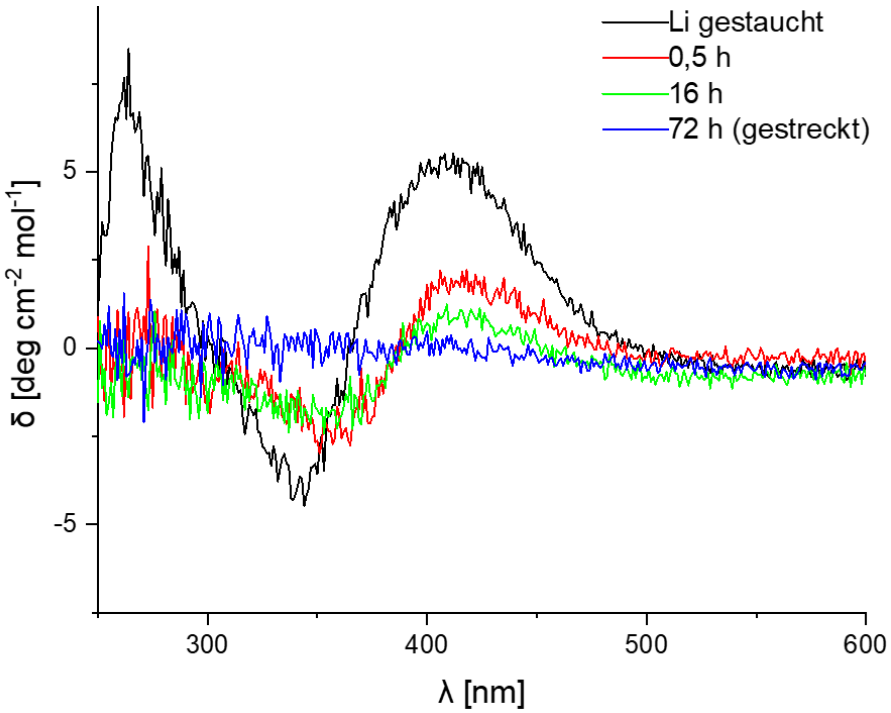


Abbildung 20: CD-Spektroskopische Messung des zeitlichen Verlaufs des Schaltprozesses von $Li[Li_3(\mathbf{L4})_3Ti_2]$ nach Zugabe von[2.1.1]Kryptand in stöchiometrischer Menge zum Zeitpunkt $t = 0$ h (schwarz). Der Versuch wurde bei einer Konzentration von $c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1} durchgeführt.

Aus Abbildung 20 wird ersichtlich, dass es sich beim Schalten des Komplexes nicht um einen spontanen Prozess handelt. Die Einstellung des Gleichgewichts nach Zugabe des [2.1.1]Kryptanden dauert 72 Stunden. Dabei ist zu beobachten, dass die anfängliche Abnahme der Amplitude deutlich stärker ist als in späteren Phasen des Schaltprozesses.

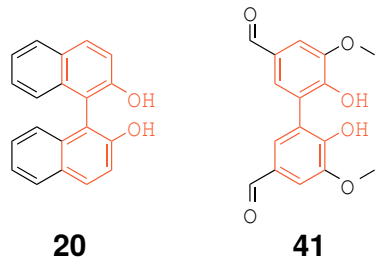
2.2.4 Ergebnisse

Es wurde der enantiomerenreiner Ligand **L4**-2H basierend auf L(+)-Weinsäure synthetisiert und mit $TiO(acac)_2$ und Metallsalzen M_2CO_3 (M = Li, Na, K) komplexiert. Darüber hinaus wurde der Schaltprozess mittels Zugabe des [2.1.1]Kryptanden sowie dessen zeitlicher Verlauf untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Streckung des Komplexes nicht spontan abläuft, sondern erst nach 72 Stunden abgeschlossen ist. Zudem wurde bewiesen, dass es sich um einen reversiblen Schaltprozess handelt. Eine Umsetzung des Liganden **L4**-2H zu einer TADDOL-Struktur erwies sich als erfolglos.

2.3 Synthese eines Binolderivats

2.3.1 Einleitung

Binol (1,1'-Bi-2-naphthol) **20** ist weithin bekannt als Ligand übergangsmetallkatalysierter Reaktionen, wie beispielsweise Diels-Alder-[67]oder Enreaktionen.[68] Je nach gewünschtem Produkt wird dabei entweder (R)-(+)-Binol oder (S)-(-)-Binol (sowie deren Derivate) verwendet. Es wäre jedoch in manchen Anwendungen praktischer, einen achiralen Binolliganden zu verwendet, der durch die Cokomplexierung mit einem chiralen Auxiliar weiterhin in einem chiralen Komplex eingebunden wird. In diesem Fall bestimmt das chirale Auxiliar die Drehrichtung und somit die Stereoselektivität, während das Binol nur die Reaktionsplattform ist. Auf Grundlage dieses Ansatzes wird im Folgenden ein Ligand entwickelt, der auf Vanillin basiert. Vanillin weist ein strukturelles Grundmotiv auf, das dem des Binols sehr ähnlich ist. Dies wird besonders deutlich, wenn das Dehydrodivanillin **41** betrachtet wird (Abbildung 21).



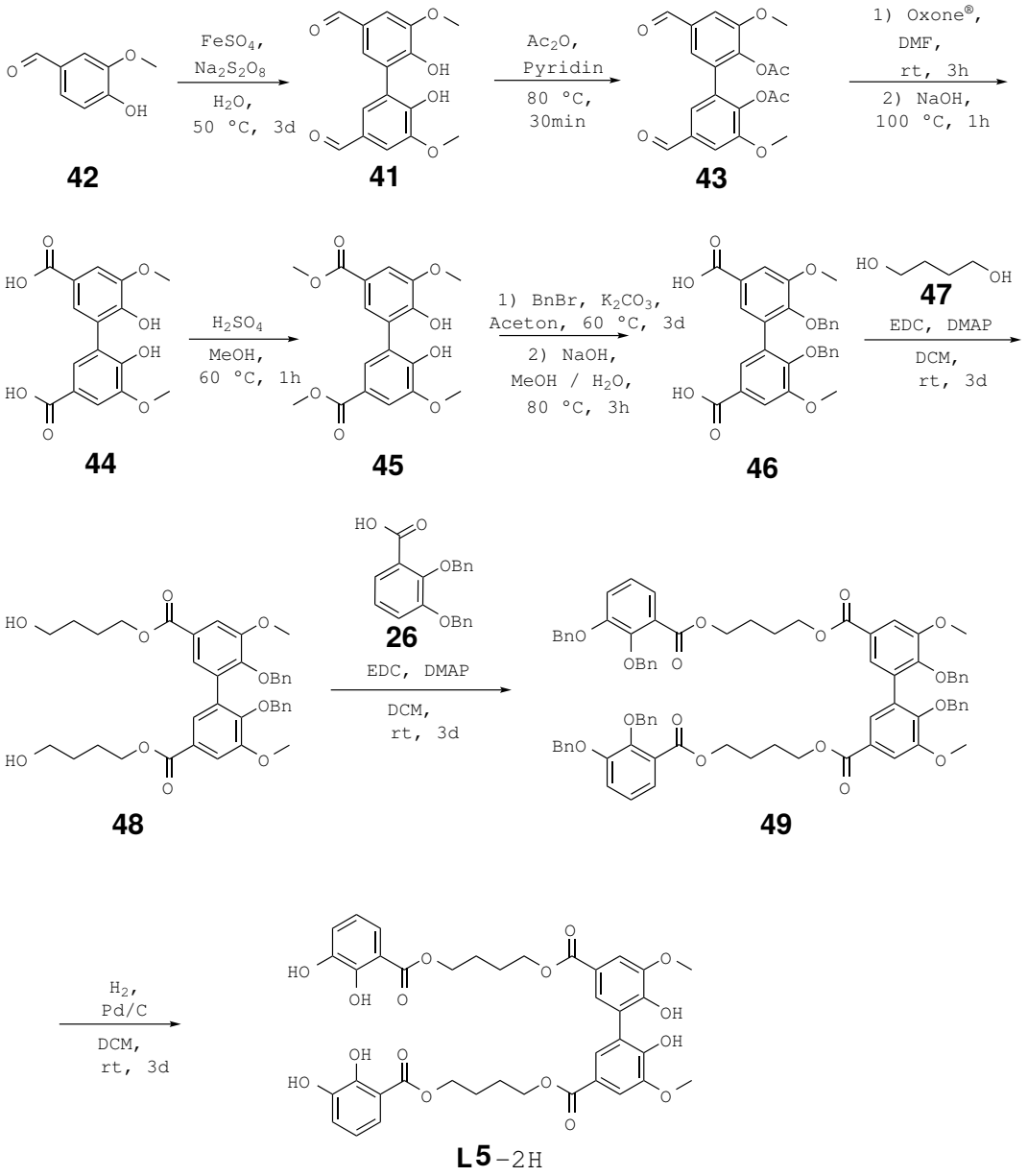
20 **41**

Abbildung 21: Vergleich der Strukturmotive von Binol **20** und Dehydrodivanillin **41**.

Das Binol erhält seine Chiralität durch sein Naphthalinmotiv, bei dem die oberen und unteren Ringsysteme aufgrund von sterischen und elektronischen Effekten daran gehindert werden, sich gegeneinander zu drehen, was zur Aufspaltung der Enantiomere (R)-(+)-Binol und (S)-(-)-Binol führt. Im Gegensatz dazu hat Vanillin kein Naphthalingerüst . Um diesen Liganden in enantioselektiven Reaktionen zu verwenden, kann er mit einem leichter zugänglichen enantiomerenreinen Liganden zu einem statistischen Mischkomplex umgesetzt werden.

2.3.2 Liganden- und Komplexsynthese

Ligand **L5**-2H wird entsprechend Schema 5 hergestellt. Dazu wird Vanillin **42** zu Dehydrodivanillin **41** kondensiert. Anschließend werden die Hydroxygruppen des Dehydrodivanillins **41** mit Acetylgruppen geschützt, um Verbindung **43** zu erhalten. Im nächsten Schritt werden die Aldehyde von Verbindung **43** zu Carbonsäuren umgesetzt. Darüber hinaus werden in diesem Schritt die Acetylschutzgruppen gelöst. Die Carbonsäuren werden zu Methylestern verestert. Im darauffolgenden Schützungsschritt werden die Hydroxygruppen mit Benzylschutzgruppen versehen und die Methylester wieder zur Carbonsäure gespalten. An die nun freie Carbonsäure von Verbindung **46** wird in einem Veresterungsschritt 1,4-Butandiol **47** angelagert. An die endständigen Alkohole von **48** wird wiederum 2,3-(Bisbenzyloxy)-benzoesäure **26** verestert. In einem letzten Entschützungsschritt werden sechs Benzylschutzgruppen abgespalten, um die entsprechenden Hydroxygruppen des Liganden **L5**-2H zu erhalten.



Schema 5: Syntheseschema des vanillinbasierten Binolderivats **L5**-2H.

Die Komplexierung von Ligand **L5**-2H erfolgt mittels $TiO(acac)_2$ und Li_2CO_3. Es ergibt sich der Komplex $Li[Li_3(\mathbf{L5})_3Ti_2]$. Dieser kann mittels ESI-MS bestätigt werden ($Li[Li_3(\mathbf{L5})_3Ti_2]$ (m/z = 2355.5627 $[M\text{-}Li]^-$)).

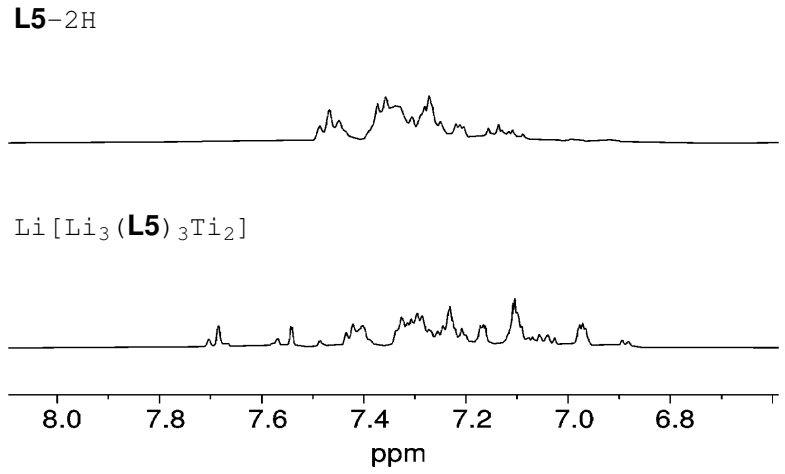


Abbildung 22: Aromatischer Bereich des ^{1}H-Spektrums der Komplexierung des Liganden **L5**-2H zu Li[Li_3(**L5**)$_3Ti_2$].

Auch im ^{1}H-NMR-Spektrum wird eine Veränderung deutlich (Abbildung 22). Aufgrund der Struktur von **L5**-2H ist der aromatische Bereich überlagert. Dementsprechend kann nicht, wie bei anderen Liganden üblich, klar die Hochfeldverschiebung der Signale des Catechols gezeigt werden. Zudem komplexiert der Ligand **L5**-2H nicht vollständig, wodurch auch im Komplexspektrum weiterhin Signale des freien Liganden auftreten. Die Komplexierung wird jedoch durch das Auftreten von zusätzlichen Signalen im aromatischen Bereich (δ = 7.70, 7.54, 6.95 ppm) sichtbar.

2.3.3 Ergebnisse

Es wurde ein neuer, enantiomerenreiner vanillinbasierter Ligand synthetisiert, der in der Lage ist, Ti(IV)-Helicate zu bilden. Aufgrund der Komplexität der Synthese wurde in dieser Arbeit keine Anwendung des Liganden als Katalysator getestet. In einem weiteren Schritt kann dieser Ligand mit einem einfach zugänglichen, chiralen Liganden co-komplexiert werden, um einen chiralen, statistischen Mischkomplex zu bilden, der als Auxiliar in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen eingesetzt werden kann.

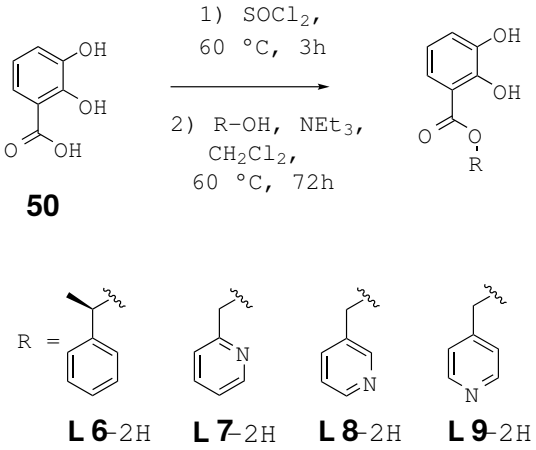
2.4 Pyridinbasierte Ti(IV)-Triscatecholatkomplexe

2.4.1 Einleitung

Pyridine sind schon früh ein fester Baustein der Supramolekularen Chemie geworden. Aus ihnen wurden verschiedene Liganden wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin- und Terpyridinliganden synthetisiert und zu supramolekularen Strukturen komplexiert.[20, 21, 31] Die Forschung zu Liganden, die reine Pyridingruppen tragen und eine supramolekulare Helix bilden, ist dagegen noch nicht sehr weit fortgeschritten. Im Folgenden sollen verschiedene Eigenschaften von helicalen pyridinbasierten Komplexen wie beispielsweise ihr Dimerisierungsverhalten, ihr katalytisches Potential und ihre Fähigkeit zur Protonierung untersucht werden.

2.4.2 Liganden- und Komplexsynthese

Die Liganden **L6**-2H, **L7**-2H, **L8**-2H und **L9**-2H wurden über das Säurechlorid der 2,3-Dihydroxybenzoesäure **50** aus den entsprechenden Alkoholen gemäß Schema 6 synthetisiert.



Schema 6: Syntheseschema der pyridinbasierten Liganden **L7**-2H, **L8**-2H und **L9**-2H und des chiralen Liganden **L6**-2H.

Aus den synthetisierten Liganden wurden mehrere Komplexe gebildet: Zum einen der Rein-

komplex des Liganden **L7**-2H mit Li_2CO_3, zum anderen statistische Mischkomplexe aus je einem der drei pyridinbasierten Liganden **L7**-2H, **L8**-2H und **L9**-2H und dem chiralen Liganden **L6**-2H. Es ergaben sich insgesamt vier durch ESI-MS bestätigten Komplexe: $Li[Li_3(\mathbf{L8})_6Ti_2]$(m/z = 1575.2577 $[M\text{-}Li]^-$), $Li[Li_3(\mathbf{L7})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$(m/z = 1614.3201 $[M\text{-}Li]^-$), $Li[Li_3(\mathbf{L8})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$(m/z = 1614.3221 $[M\text{-}Li]^-$) und $Li[Li_3(\mathbf{L9})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$(m/z = 1614.3207 $[M\text{-}Li]^-$). Die statistischen Mischkomplexe wurden mit gleichen Anteilen beider Liganden synthetisiert. Es ergibt sich eine statistische Verteilung der Ligandenverhältnisse. Diese ist in Abbildung 23 exemplarisch für $Li[Li_3(\mathbf{L7})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$ gezeigt. Dabei treten Komplexe in den Verhältnissen 0:6, 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1 und 6:0 (**L7**-2H : **L6**-2H) auf.

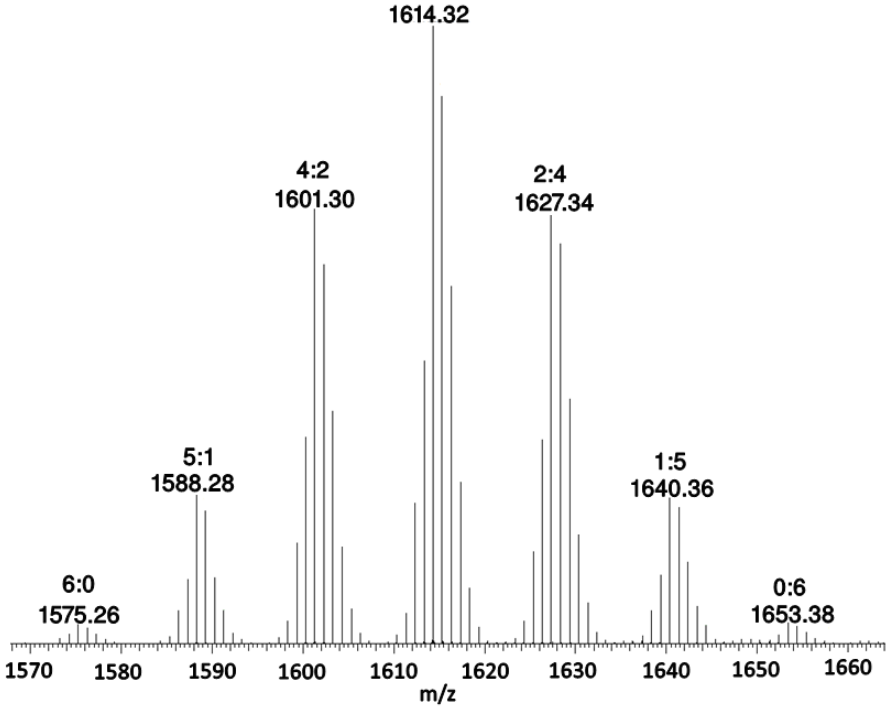


Abbildung 23: Negatives ESI-MS Spektrum des statistischen Mischkomplexes $Li[Li_3(\mathbf{L7})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$. Angegeben sind die Verhältnisse der Liganden im jeweiligen Komplex im Format **L7**-2H : **L6**-2H.

Die Helizität der statistischen Mischkomplexe wird mittels CD-Spektroskopie überprüft (Abbildung 24). Dazu werden die Komplexe in Methanol gelöst. Es zeigt sich ein positiver Cotton-Effekt bei 347 nm und ein negativer Cotton-Effekt bei 415 nm. Aus vorangegangenen Studien zu statistischen Mischkomplexen ist bekannt, dass die obig beschriebene Abfolge der Cotton-Effekte durch einen chiralen rechtsgängigen ΛΛ-Komplex erzeugt werden.[69]

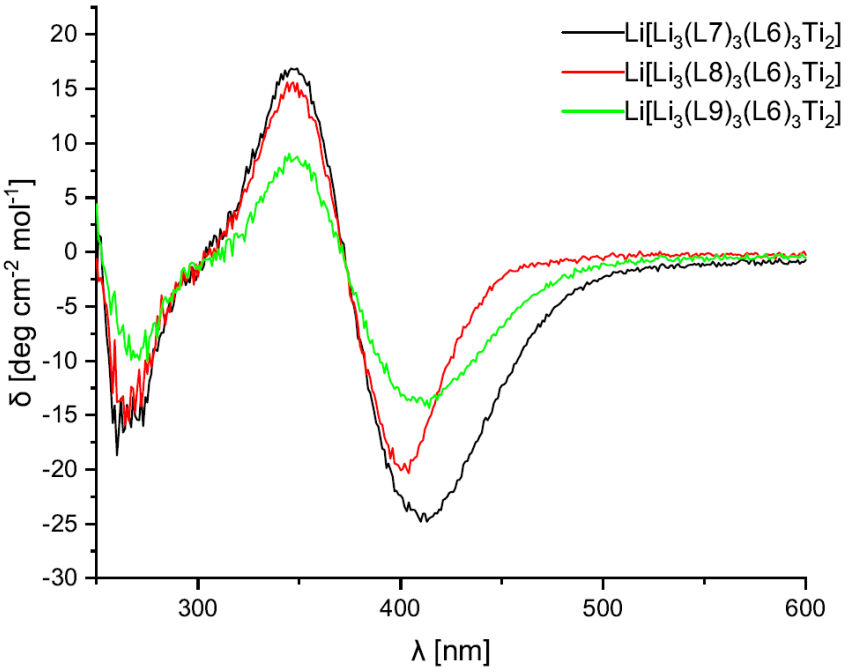
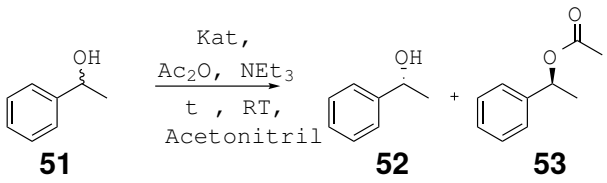


Abbildung 24: CD-Spektren der Komplexe Li[Li_3(**L7**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$], Li[Li_3(**L8**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] und Li[Li_3(**L9**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] in Methanol.

2.4.3 Katalytische Aktivität pyridinbasierter Liganden

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der synthetisierten Liganden und Komplexe wird eine Veresterung herangezogen (Schema 7). Bei dieser Reaktion kann ein chiraler Katalysator zu einer Racematspaltung führen, indem nur einer der beiden chiralen Alkohole **51** verestert wird. Das erhaltene Gemisch aus einem chiralen Alkohol **52** und einem chiralen Ester **53** ist im Anschluss mit geringem präparativem Aufwand zu trennen.



Schema 7: Veresterung eines racemischen Alkohols mit Acetanhydrid zum Zwecke der Racematspaltung.

Die pyridinbasierten Liganden dienen als aktives Zentrum der nachfolgenden Katalyseversuche. Durch die Verwendung der unterschiedlichen Pyridine kann zudem der Einfluss der Stickstoffposition auf die katalytische Aktivität untersucht werden. Der chirale Ligand **L6**-2H

gibt die Drehrichtung der Helix vor und hat somit einen Einfluss auf die Stereoselektivität der katalysierten Reaktion.

Da der Komplex Li[Li_3(**L7**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] zu einer schlechteren Ausbeute und nur einem geringfügig erhöhten Enantiomerenüberschuss führt, wurde auf den Einsatz der Komplexe Li[Li_3(**L8**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] und Li[Li_3(**L9**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] als Katalysatoren verzichtet.

Tabelle 1: Katalyseansätze der Racematspaltung mittels pyridinbasierter Komplexe.

Eintrag	Ac_2O [mmol]	**51** [mmol]	NEt_3 [mmol]	Katalysator [μmol]	t [min]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	0.75	1.00	0.75	3.3	10	37	2
2	0.75	1.00	0.75	6.6	10	33	2
3	0.75	1.00	0.75	0.0	10	86	2
4	0.75	1.00	0.00	3.3	10	0	-

2.4.4 Protonierung eines pyridinbasierten Ti(IV)-Triscatecholatkomplexes

Es gelang eine Kristallisation des Reinkomplexes Li[Li_3(**L8**)$_6Ti_2$]. Die vorläufige Lösung der röntgendiffraktometrischen Analyse der Kristallstruktur ist in Abbildung 25 gezeigt.[i] In der

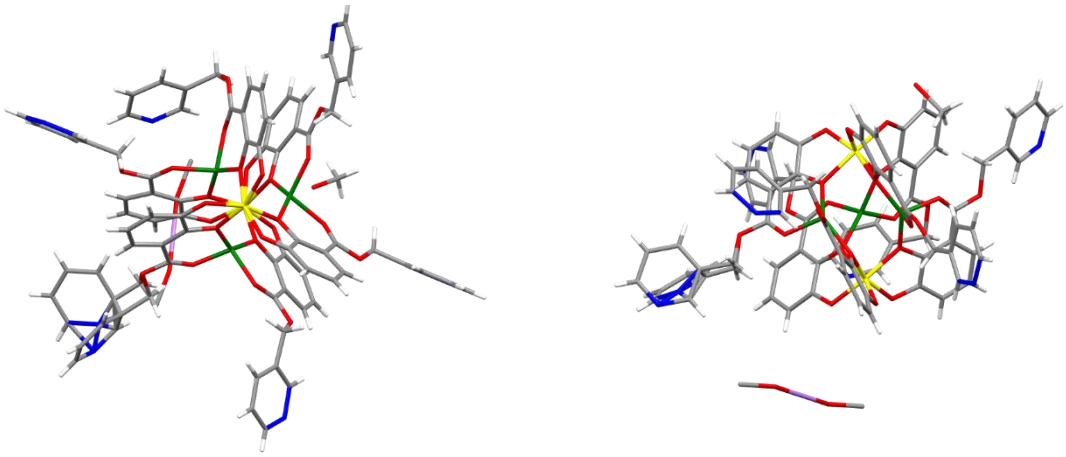


Abbildung 25: Vorläufige Struktur des Li[Li_3(**L8**)$_6Ti_2$]-Kristalls (links: Ansicht entlang der Ti-Ti-Achse; rechts: seitliche Ansicht).

[i] Die Strukturlösung wurde von David Sommer durchgeführt.

Abbildung ist die symmetrische Anordnung der Liganden entlang der zentralen Ti-Ti-Achse gezeigt (links). Zudem ist zu erkennen, dass vier der sechs Pyridineinheiten aus der Struktur herausragen, während nur ein Pyridinring in Richtung der Komplexmitte steht. Der sechste Pyridinring ist in dieser Lösung fehlgeordnet. Er zeigt sowohl eine nach außen gerichtete, als auch einen nach innen gefaltete Seitenkette. Zudem wird in dieser Abbildung deutlich, dass der Kristall Lösungsmittel enthält.

Im Folgenden wird das Verhalten der Dimerisierungskonstante von $Li[Li_3(\mathbf{L8})_6Ti_2]$ in deuteriertem Methanol während der stöchiometrischen Zugabe von *p*-TsOH beschrieben.

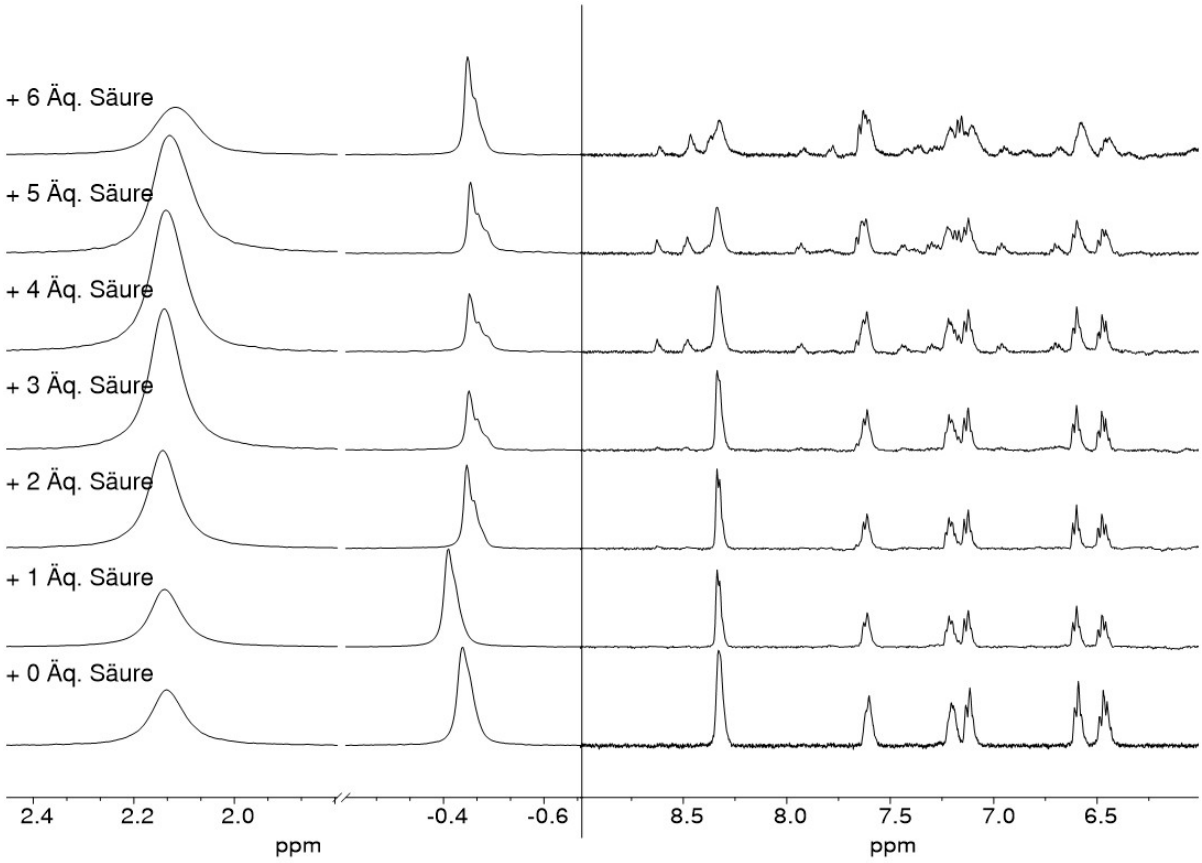


Abbildung 26: Protonierung des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L8})_6Ti_2]$ mit *p*TsOH in stöchiometrischer Menge (links: ^{7}Li-Spektren, rechts: aromatischer Bereich der entsprechenden ^{1}H-Spektren).

Zur verlässlichen Bestimmung von K_{Dim} wurde neben dem ^{1}H-Spektrum jeweils auch ein ^{7}Li-Spektrum gemessen. Es zeigt sich, dass die Bestimmung von K_{Dim} nicht möglich ist, da nach der Zugabe der Säure ein Feststoff ausfällt. Zudem tritt ab zwei Äquivalenten *p*-TsOH (bezogen auf die Ligandeneinheiten) eine Schulter im ^{7}Li-Spektrum auf. Im ^{1}H-Spektrum wird

eine Veränderung erst ab drei Äquivalenten sichtbar. Es entsteht neben den Signalsätzen des Catechols und des Pyridins ein weiterer Satz an Signalen, der auf das Vorliegen des freien Liganden **L8**-2H hinweist. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Triscatecholatkomplexe einen Kontakt mit Säure nur in geringem Maße überstehen und bei einer zu hohen Konzentration zerfallen.[70] Es wird dementsprechend angenommen, dass es sich bei dem ausgefallenen Feststoff um das Lithiumsalz von *p*-TsOH handelt. Für den Entzug des Lithiums aus dem Komplexsystem sprechen ebenfalls die Verhältnisse der Integrale der ^{7}Li-Spektren. In einem regulären Triscatecholatkomplex kann das Verhältnis gebundener zu ungebunden Lithiumionen nicht größer als 3/1 werden. Jedoch werden ab einer Zugabe von zwei Äquivalenten deutlich erhöhte Verhältnisse gemessen (2 Äq.: 3.88/1, 3 Äq.: 7.68/1, 4 Äq.: 8.08/1, 5 Äq.: 6.38/1). Zudem bildet sich eine Schulter im Signal der freien Li^{+}-Ionen aus, die auf das Vorliegen einer dritten Lithiumspezies hindeutet.

2.4.5 Dimerisierungsverhalten von Ti(IV)-Triscatecholatkomplexen

Die Dimerisierungskonstanten der statistischen Mischkomplexe wurden in deuteriertem Methanol mittels ^{7}Li-NMR bestimmt. Dabei wurde für die Komplexe Li[Li_3(**L7**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] und Li[Li_3(**L8**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] eine Konzentration von $c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1} verwendet, während der Komplex Li[Li_3(**L9**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] aufgrund von einer geringeren Löslichkeit bei $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1} vermessen wurde. Es ergaben sich Dimerisierungskonstanten von $K_{Dim} = 105579 \pm 31005$ L $\cdot$ mol^{-1} für Li[Li_3(**L7**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] und $K_{Dim} = 1731 \pm 314$ L $\cdot$ mol^{-1} für Li[Li_3(**L8**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]. Für Li[Li_3(**L9**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] wurde keine Dimerisierungskonstante bestimmt, da dieser Komplex in einer reinen Dimerform vorliegt.

In vorausgegangenen Arbeiten wurden die Dimerisierungskonstanten der drei Reinkomplexe Li[Li_3(**L7**)$_6Ti_2$], Li[Li_3(**L8**)$_6Ti_2$] und Li[Li_3(**L9**)$_6Ti_2$] im unpolaren aprotischen Lösungsmittel DMSO vermessen.[69] Es wurde gezeigt, dass in diesem Fall kaum eine Stabilisierung der Dimerform auftritt. Während Li[Li_3(**L9**)$_6Ti_2$] als reines Monomer auftrat, zeigte Li[Li_3(**L7**)$_6Ti_2$] eine sehr geringe und Li[Li_3(**L8**)$_6Ti_2$] eine etwas höhere Tendenz zur Dimerbildung ($K_{Dim} = 15$ bzw. 30 L $\cdot$ mol^{-1}).
In einem polaren protischen Lösungsmittel wie Methanol kommt es zu einer stärkeren Stabilisierung der Dimerform und zur Umkehrung des Trends der Dimerisierungskonstanten. Der Einfluss des chiralen Liganden **L6**-2H auf das Dimerisierungsverhalten ist hier zu vernachlässigen, da angenommen wird, dass er in allen statistischen Mischkomplexen gleich ist und somit nicht zu

einer Veränderung des Trends führt. Auf den Wert der Dimerisierungskonstanten hat er durchaus einen Einfluss. In Methanol zeigt Li[Li_3(**L8**)$_6Ti_2$] die geringste Tendenz zur Bildung eines Dimers, während Li[Li_3(**L7**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] und Li[Li_3(**L9**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] fast nur bzw. ausschließlich in der Dimerform vorliegen.

2.4.6 Ergebnisse

Es wurden drei pyridinbasierte und ein chiraler Ligand synthetisiert. Aus ihnen wurden statistische Mischkomplexe erzeugt, die zu gleichen Teilen aus chiralen und pyridinbasierten Einheiten bestanden. Mittels CD-Spektroskopie wurde gezeigt, dass es sich um rechtsgängige ΛΛ-Komplexe handelt. Dabei hat die Position des Stickstoffs keinen Einfluss auf die Helizität. Die Dimerisierungskonstanten der statistischen Mischkomplexe wurden in Methanol bestimmt und zeigten eine hohe Tendenz zur Bildung des Dimers. Anschließend wurde die katalytische Aktivität der statistischen Mischkomplexe überprüft. Dazu wurde eine Racematspaltung von Alkoholen mittels einer Veresterung als Beispielsystem verwendet. Der statistische Mischkomplex erwies sich nicht als geeigneter Katalysator für diese Art der Reaktion. Im Folgenden wird ein Ligand erzeugt, der über eine zweite Stickstoffeinheit verfügt und auf 4-(Dimethylamino)pyridin basiert. Darüber hinaus könnten weitere Versuche in einem anderen Beispielsystem durchgeführt werden. Hierbei könnte auch der Einfluss der Position des Stickstoffs im Pyridin oder des Ligandenverhältnisses im statistischen Mischkomplex auf die Katalyseaktivität untersucht werden.

Es konnte ein Kristall des Reinkomplexes Li[Li_3(**L8**)$_6Ti_2$] erzeugt und vorläufig gelöst werden. Zudem wurde die Fähigkeit des Komplexes zur Protonierung mit *p*-TsOH untersucht. Dabei zeigte sich, dass die eingesetzte Säure ein in Methanol unlösliches Salz bildet und ab drei Äquivalenten zur Zersetzung des Komplexes statt zu seiner Protonierung führt.

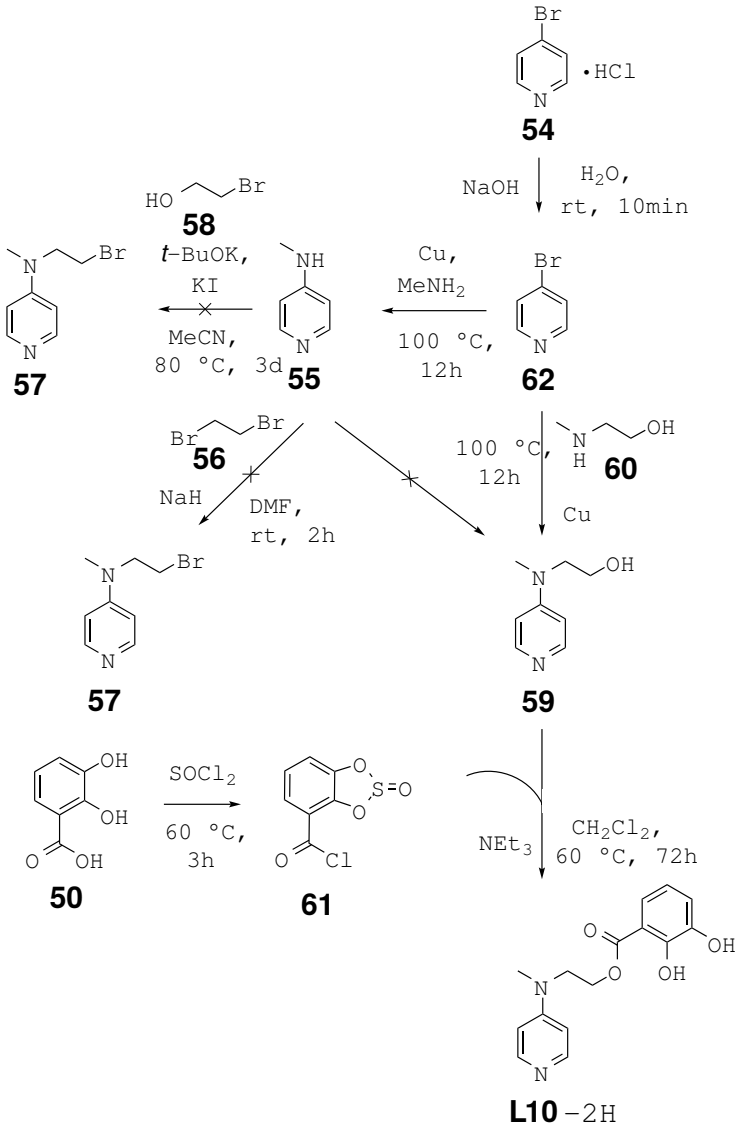
2.5 Synthese eines 4-(Dimethylamino)pyridin-basierten Liganden

2.5.1 Einleitung

4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und seine Derivate werden seit langem als niedermolekulare Katalysatoren für Gruppenübertragungsreaktionen eingesetzt.[71] Dabei bringt DMAP als Katalysator viele Vorteile mit: es ist vielseitig, günstig und leicht verfügbar.[72] Schon 1969 zeigten Steglich und Höfle die katalytische Aktivität von DMAP in Acetylierungsreaktionen. Sie zeigten darüber hinaus, dass diese deutlich größer ist, als die Aktivität zuvor bestehender pyridinbasierter Katalysatoren.[73] Derzeitige Forschungen befassen sich unter anderem mit chiralen, enantiomerenreinen DMAP-Derivaten und setzen diese beispielsweise zur kinetischen Trennung racemischer Alkohole ein.[74] Im Bezug auf die nachfolgende Arbeit ist an diesem Punkt der von Ruble *et. al.* vorgestellte Katalysator zu nennen. Er besteht aus einem Ferrocengrundgerüst, bei dem eine Cyclopentadienyl- durch eine DMAP-Einheit ersetzt wurde. Das koordinierende Eisen führt zu einer Aktivierung der katalytischen Stickstoffeinheit.[75, 76] Im folgenden Kapitel wird ein DMAP-basierter Ligand entworfen, der in einem statistischen Mischkomplex mit einem chiralen Liganden einen helicalen Triscatecholatkomplex bildet. Darüber hinaus wird seine Einsatzmöglichkeit als chiraler Acetylierungskatalysator überprüft.

2.5.2 Liganden- und Komplexsynthesen

Zur Synthese eines DMAP-basierten Liganden wird 4-Bromopyridinhydrochlorid **54** mit NaOH behandelt. Das Produkt dieser Reaktion wird in einer kupferkatalysierten Reaktion mit Methylamin umgesetzt, um Verbindung **55** zu erhalten. Es ist jedoch nicht möglich, Verbindung **55** mit 1,2-Dibromethan **56** zu Verbindung **57** umzusetzen. Darüber hinaus wird ebenfalls kein Produkt erhalten, wenn Verbindung **55** mit 2-Bromethanol **58** umgesetzt wird. Verbindung **59** kann erhalten werden, wenn 2-(Methylamino)-ethanol **60** verwendet wird. Mittels einer Veresterung über das Säurechlorid **61** wird aus **59** der Ligand **L10**-2H synthetisiert.



Schema 8: Syntheseschema des 4-(Dimethylamino)pyridin-basierten Liganden **L10**-2H.

Der Ligand **L10**-2H wird mit $TiO(acac)_2$ und je einem Alkalimetallsalz M_2CO_3 (M = Li, Na, K) komplexiert. Es ergibt sich ein Ti(IV)-Komplex. Im Falle der Verwendung von Li_2CO_3 bildet sich ein zweikerniges Ti(IV)-Helicat. Alle Komplexe können durch ESI-MS bestätigt werden: $Li[Li_3(\mathbf{L10})_6Ti_2]$ (m/z = 1833.5167 $[M\text{-}Li]^-$), $Na_2[(\mathbf{L10})_3Ti]$ (m/z = 929.2271 $[M\text{-}Na]^-$), $K_2[(\mathbf{L10})_3Ti]$ (m/z = 945.1970 $[M\text{-}K]^-$). Darüber hinaus kann eine Komplexierung durch den Vergleich der aromatischen Bereiche im NMR Spektrum gezeigt werden. Es kommt zu einer Veränderung des typischen Ligandensignalsatzes, der sich aus der Substitution des Catechols ergibt (Abbildung 27).

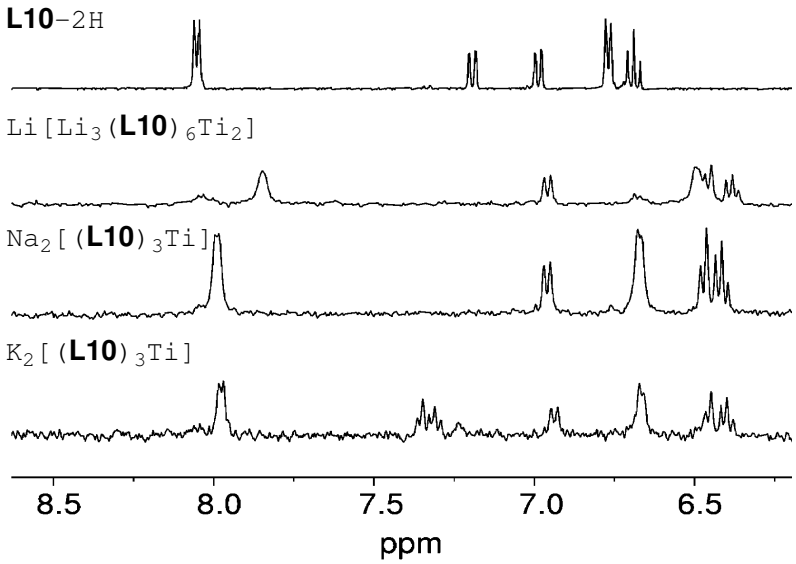


Abbildung 27: Aromatischer Bereich des ^{1}H-Spektrums der Komplexierung des Liganden **L10**-2H in MeOD.

Eine Bestimmung der Dimerisierungskonstante des Reinkomplexes in deuteriertem Methanol ist aufgrund einer zu geringen Löslichkeit nicht möglich. In deuteriertem DMSO liegt der Komplex ausschließlich in seiner Monomerform vor.

Neben den Reinkomplexen wird aus **L10**-2H auch ein statistischer Mischkomplex mit **L6**-2H erzeugt, um eine chirale Information in den Komplex einzubringen. Dazu werden beide Liganden zu gleichen Teilen eingesetzt. Dies führt zu einer statistischen Verteilung der Komplexe, welche mittels ESI-MS gezeigt werden kann. Es ergeben sich dementsprechend die Komplexe $Li[Li_3(\mathbf{L10})_x(\mathbf{L6})_yTi_2]$ mit den Verhältnissen x:y von 0:6, 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1 und 6:0 (Hauptpeak: 3:3; m/z = 1713.4363 $[M\text{-}Li]^-$).

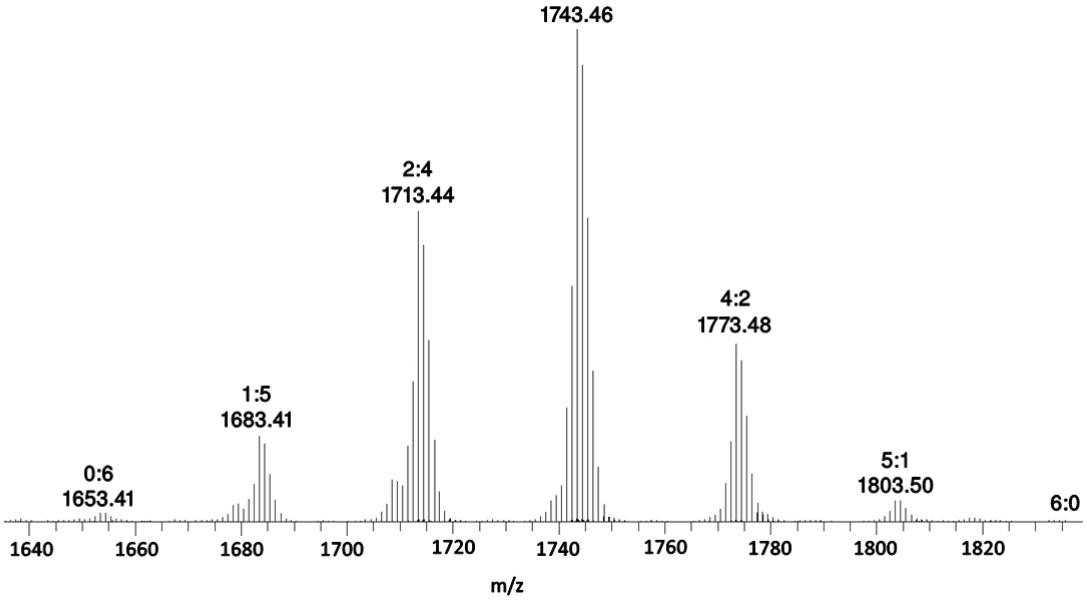


Abbildung 28: Negatives ESI-MS Spektrum des statistischen Mischkomplexes $Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$. Angegeben sind die Verhältnisse der Liganden im jeweiligen Komplex im Format **L6**-2H : **L10**-2H.

Die Bestimmung der Dimerisierungskonstante ergibt, dass der Komplex $Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$ in deuteriertem Methanol als reines Dimer vorliegt.

Zusätzlich wird mittels CD-Spektroskopie die Helizität des Komplexes in deuteriertem Methanol bestimmt.

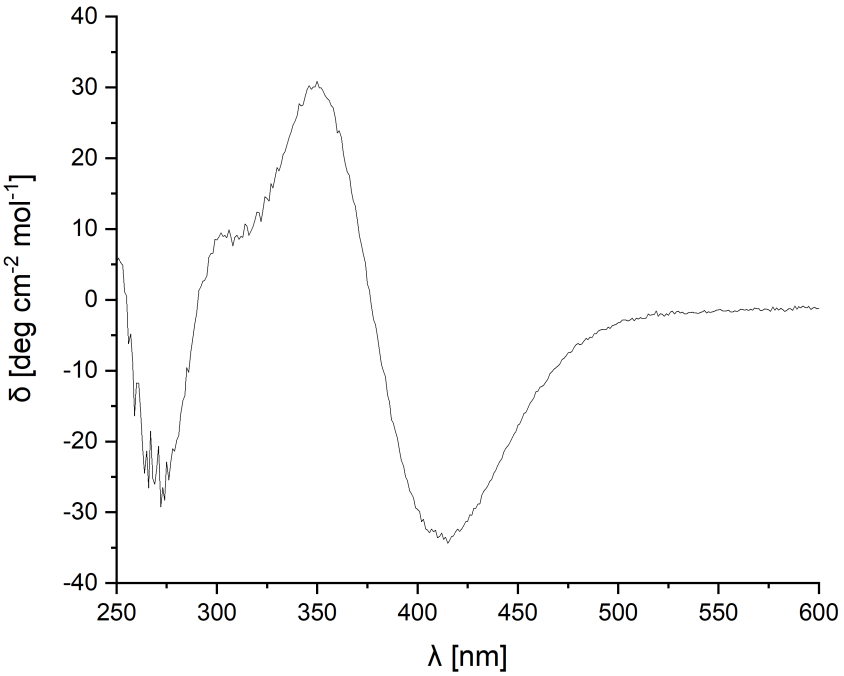
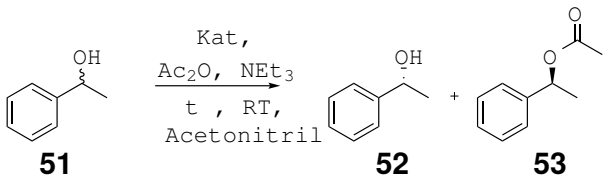


Abbildung 29: CD-Spektrum des Komplexes Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] in deuteriertem Methanol.

Analog zu den vorausgegangenen statistischen Mischkomplexen in dieser Arbeit wie beispielsweise Li[Li_3(**L7**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] (vgl. Abbildung 24), zeigt sich bei 350 nm ein positiver Cotton-Effekt und bei 415 nm ein negativer Cotton-Effekt. Demnach handelt es sich um einen rechtsgängigen ΛΛ-Komplex.

2.5.3 Racematspaltung

Um die katalytische Aktivität des statistischen Mischkomplexes zu überprüfen, wird die in Schema 9 abgebildete Reaktion verwendet. Es handelt sich um eine Racematspaltung von Alkoholen durch eine enantioselektive Veresterung. Durch die Verwendung des Liganden **L6**-2H wird eine chirale Einheit in den statistischen Mischkomplex eingebracht, die die Drehrichtung der Helix vorgibt. Die mittels CD-Spektroskopie festgestellte Chiralität soll eine enantioselektive DMAP-Katalyse ermöglichen.



Schema 9: Racematspaltung von 1-Phenylethanol mittels eines DMAP-basierten Katalysators.

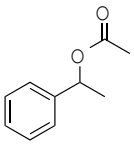
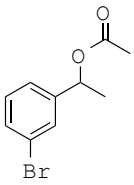
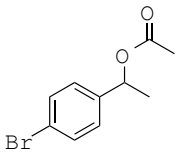
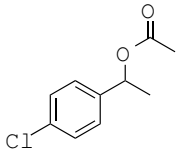
Aufgrund der Vergleichbarkeit mit literaturbekannten Ergebnissen[76] wird eine Reaktionszeit von 25 h gewählt. Zudem wird bei Einsatz des Komplexes als Katalysator im Vergleich zur Literatur der Faktor $\frac{1}{3}$ bezüglich der Stoffmenge verwendet, da jede Komplexeinheit drei katalytisch aktive Einheiten aufweist.

Tabelle 2: Überprüfung der Lösungsmittel für die Racematspaltung mittels DMAP-basierter Komplexe. Die Reaktionen laufen unter Standardbedingungen mit folgenden Stoffmengen ab: n(Acetanhydrid) = 0.38 mmol, n(Alkohol) = 0.49 mmol, n(NEt_3) = 0.38 mmol, n(Katalysator) = 3.3 μmol bezogen auf die katalytisch aktiven Einheiten.

Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute [%]
1	Et_2O	0
2	CD_3Cl	10
3	Dioxan	44

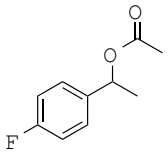
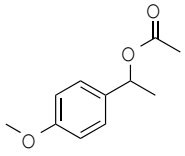
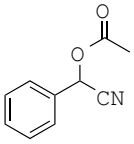
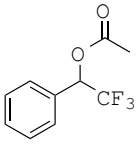
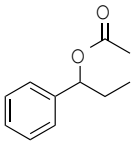
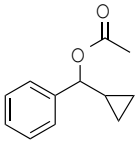
Zur Rückgewinnung des Katalysators wird das Reaktionsgemisch vor der Trennung von **52** und **53** eingeengt. Anschließend wird Diethylether zugegeben. Dieser löst alle Reaktionsbestandteile außer dem Katalysator, welcher im Folgenden abfiltriert und erneut eingesetzt werden kann. Dies führt zu einer in katalytisch ablaufenden Reaktionen wünschenswerten Recyclisierbarkeit des Katalysators.
Die Nutzung von Dioxan erscheint aufgrund der in Ansatz 3 (Tabelle 2) erhaltenen Ausbeute vielversprechend. Um jedoch eine NMR-basierte Ausbeute zu bestimmen, wird sie im Folgenden in deuteriertem Chloroform durchgeführt. Aufgrund einer im Vergleich mit Methanol verringerten Löslichkeit in Chloroform kann keine Dimerisierungskonstante im Reaktionsmedium bestimmt werden. Um eine Referenz zu den erhaltenen Ausbeuten zu bieten, werden alle Reaktionen in Tabelle 3 zusätzlich mit reinem DMAP durchgeführt. Darüber hinaus wird jeweils eine isolierte Ausbeute und eine mittels NMR bestimmte Ausbeute angegeben, da die Versuche mit geringen Substanzmengen durchgeführt wurden und auf diese Art eine von Aufarbeitungsverlusten bereinigte Ausbeute bestimmt werden kann.

Tabelle 3: Überprüfung der Katalyseaktivität des Komplexes $Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$. Die Reaktionen liefen unter Standardbedingungen mit folgenden Stoffmengen ab: n(Acetanhydrid) = 0.38 mmol, $n(NEt_3)$ = 0.38 mmol, n(Alkohol) = 0.49 mmol, n(Katalysator) = 3.3 μmol bezogen auf die katalytisch aktiven Einheiten. Die Reaktionszeit betrug 25 h. Es wurde jeweils eine isolierte Ausbeute und eine Ausbeute mittels NMR bestimmt. Zusätzlich wurde die Reaktion jeweils analog mit DMAP als Katalysator durchgeführt und die Ausbeute mittels NMR ermittelt.

Eintrag	Substanz	isolierte Ausbeute [%]	NMR Ausbeute [%]	DMAP-Ausbeute [%]	ee des Produkts [%]	ee des Racemats [%]
1	 **53**	10	67	14	3	3
2	 **63**	57	71	60	8	3
3	 **64**	53	62	61	1	2.
4	 **65**	50	65	65	2	1

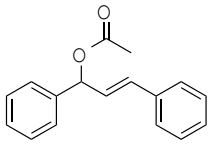
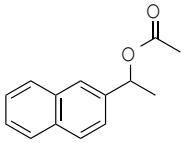
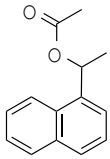
Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 3 – Fortsetzung der vorherigen Seite

Eintrag	Substanz	isolierte Ausbeute [%]	NMR-Ausbeute [%]	DMAP-Ausbeute [%]	ee des Produkts [%]	ee des Racemats [%]
5	 **66**	8	69	8	1	1
6	 **67**	38	62	78	2	3
7	 **68**	13	51	42	1	2
8	 **69**	13	69	43	8	2
9	 **70**	6	63	70	1	4
10	 **71**	44	66	75	5	2

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 3 – Fortsetzung der vorherigen Seite

Eintrag	Substanz	isolierte Ausbeute [%]	NMR-Ausbeute [%]	DMAP-Ausbeute [%]	ee des Produkts [%]	ee des Racemats [%]
11	 **72**	48	n.b.	49	4	2
12	 **73**	48	54	78	7	4
13	 **74**	57	56	78	4	4

Die Analyse der erzeugten Ester mittels HPLC zeigt das Ausbleiben einer stereoselektiven Synthese. Stattdessen wird jeweils das Racemat erhalten. Es kann jedoch gezeigt werden, dass die Ausbeuten der Reaktionen in den meisten Fällen nicht hinter denen der Reaktionen mit reinem DMAP als Katalysator zurückbleiben. In diesen Fällen wirkt sich der Komplex durch etwaige sterische oder elektronische Effekte weder negativ noch positiv auf die Ausbeute der Reaktion aus. Auch bleibt die in der Literatur beschriebene Aktivierung des katalytisch aktiven Stickstoffs durch das komplexierende Metallion entweder aus oder kompensiert negative Effekte des Komplexes. Im Falle von sterisch sehr anspruchsvollen Resten (Tabelle 3; Eintrag 12, 13) kann zudem eine Abnahme der Ausbeute gezeigt werden. Dies ist wahrscheinlich auf die Konkurrenz des Platzbedarfs der Reste mit dem Platzbedarf des Komplexes zurückzuführen.

2.5.4 Ergebnisse

Es wurde ein neuer DMAP-basierter Ligand synthetisiert, der mit $TiO(acac)_2$ und Metallsalzen M_2CO_3 (M = Li, Na, K) Komplexe bildet, die mittels ESI-MS bestätigt wurden.

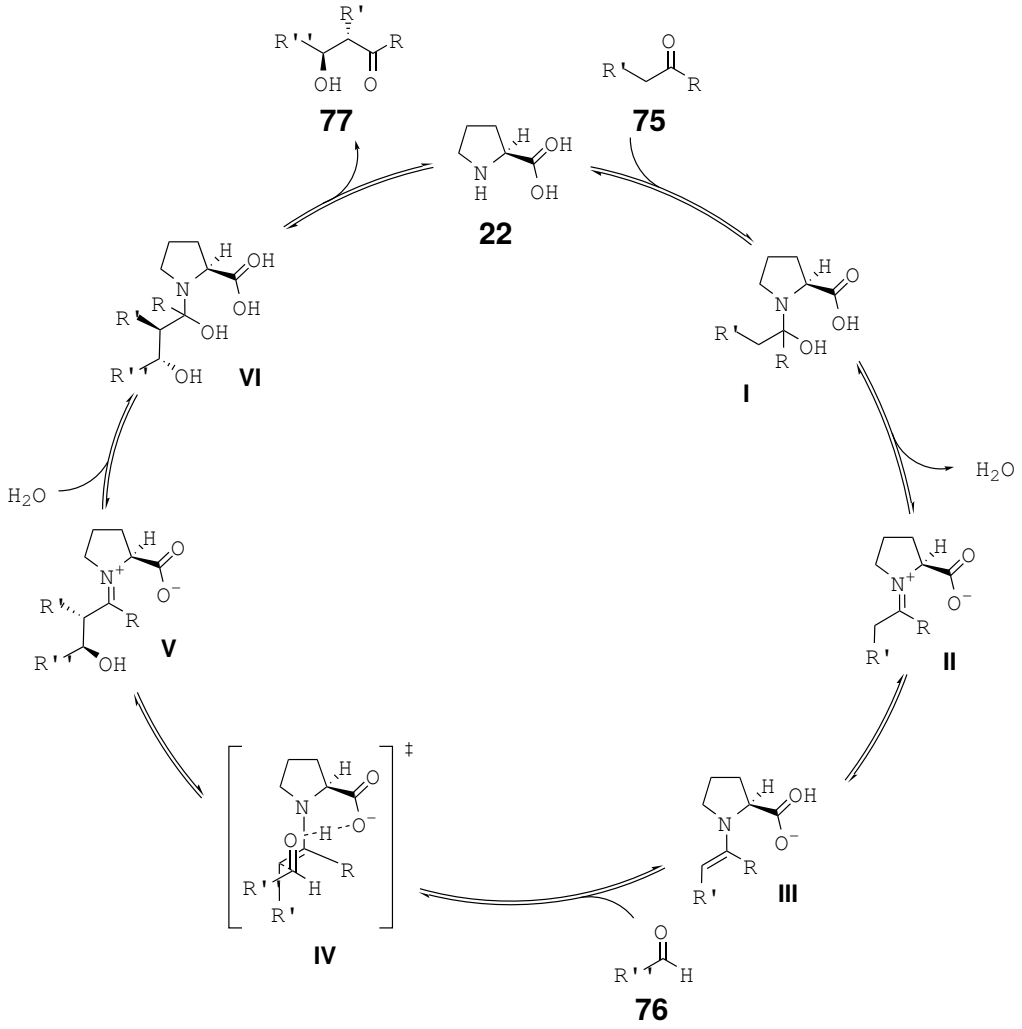
Darüber hinaus wurde ein statistischer Mischkomplex mit dem chiralen Liganden **L6**-2H gebildet und dessen rechtsgängige ΛΛ-Chiralität mittels CD-Spektroskopie nachgewiesen. Mit diesem wurde anhand eines Beispielsystems die katalytische Aktivität überprüft. Es zeigt sich, dass der Komplex bezüglich der Ausbeute eine Aktivität aufweist, die mit DMAP mithalten kann. Jedoch reicht die chirale Induktion durch den chiralen Liganden nicht aus, um eine stereoselektive Reaktion zu erhalten.

Weiterführend könnte der Ligand **L6**-2H gegen einen Liganden ausgetauscht werden, der die Chiralität der Helix stärker ausprägt. Zudem könnte das Verhältnis des statistischen Mischkomplexes verändert werden. So könnte beispielsweise ein Komplex aus einer katalytischen und fünf chiralen Einheiten einen Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion haben. Zudem könnten neue Syntheserouten entwickelt werden, auf denen die chirale Information bereits in den katalytisch aktiven Liganden integriert werden.

2.6 Synthese eines prolinbasierten Liganden

2.6.1 Einleitung

Prolin ist als Aminosäure an vielen enzymatisch katalysierten Reaktionen beteiligt.[77] Doch auch außerhalb von biologischen Systemen wurde seine Bedeutung als asymmetrischer Katalysator erstmals in den 1970er Jahren im Zuge der Eder-Sauer-Wiechert-Hajos-Parrish-Reaktion erkannt[78, 79] und 2000 von List et. al. wiederentdeckt.[80] Die Relevanz von Prolinderivaten in der asymmetrischen Katalyse wuchs stetig und führte zur Verleihung des Nobelpreises 2021.[43, 44]

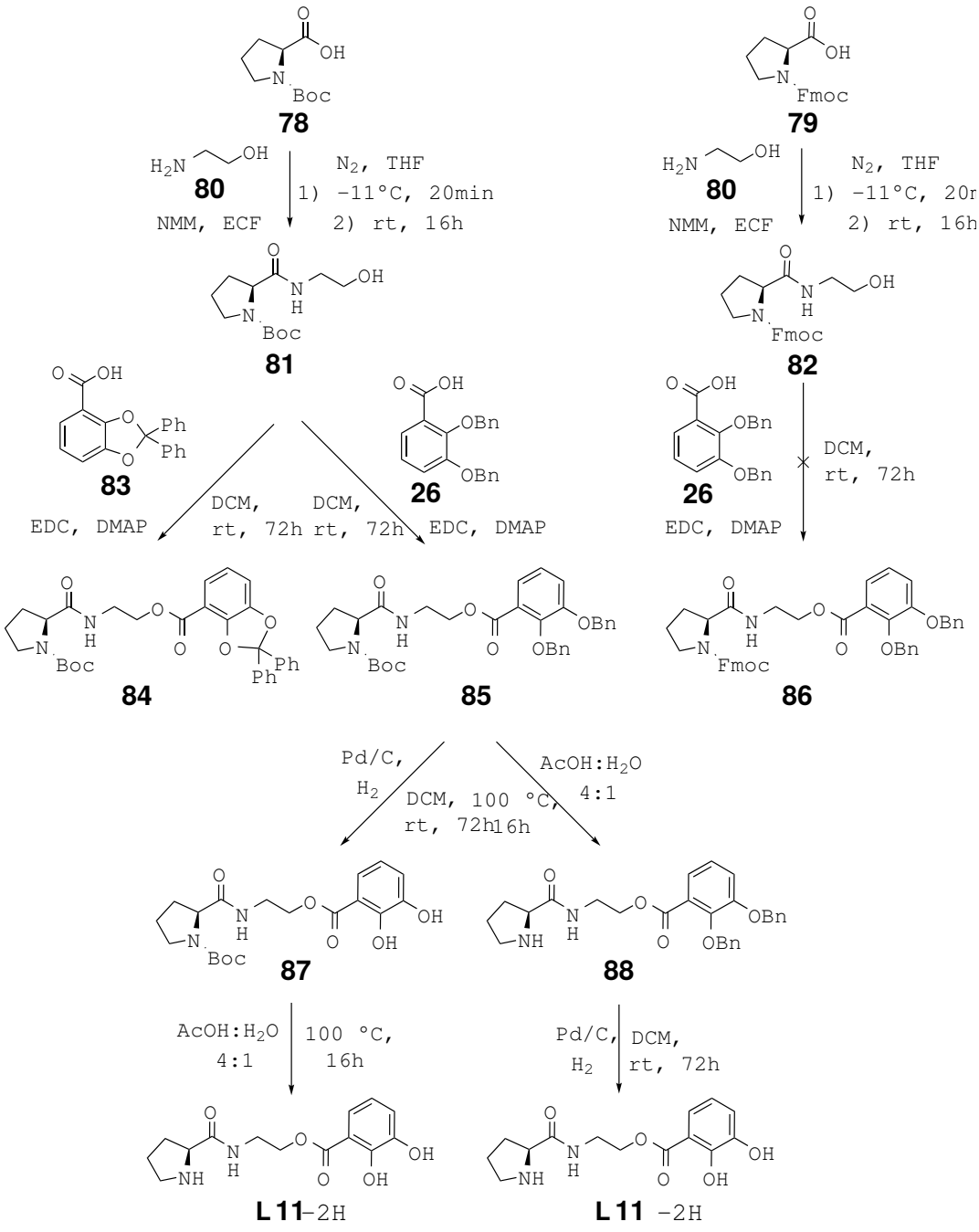


Schema 10: Enaminzyklus einer prolinkatalysierten intermolekularen Aldolreaktion.[81]

In Schema 10 ist der Mechanismus einer intermolekularen Aldolreaktion mit (S)-Prolin als Katalysator gezeigt. Prolinkataylisierte Aldolreaktionen verlaufen über eine Enaminzwischenstufe (**IV**).[81] Diese lässt nur einen einseitigen Angriff zu und verursacht somit die Stereo-selektivität der Reaktion. Durch sterisch dirigierende Reste kann die Selektivität zusätzlich beeinflusst werden.[82] Der Vorteil in der Verwendung von Prolin gegenüber anderen sekundären Aminen liegt in der Verfügbarkeit des Carbonsäureprotons: In seiner Funktion als Brønstedsäure nimmt es als Cokatalysator an der Reaktion teil und dirigiert das Aldehyd mittels Wasserstoffbrückenbindung.[81] Im Folgenden wird ein chiraler, prolinbasierter Ligand entworfen. Dieser soll als Katalysator eingesetzt werden, um zu überprüfen, welchen Einfluss eine hierarchische Helicatstruktur auf eine prolinkatalysierte Reaktion haben kann.

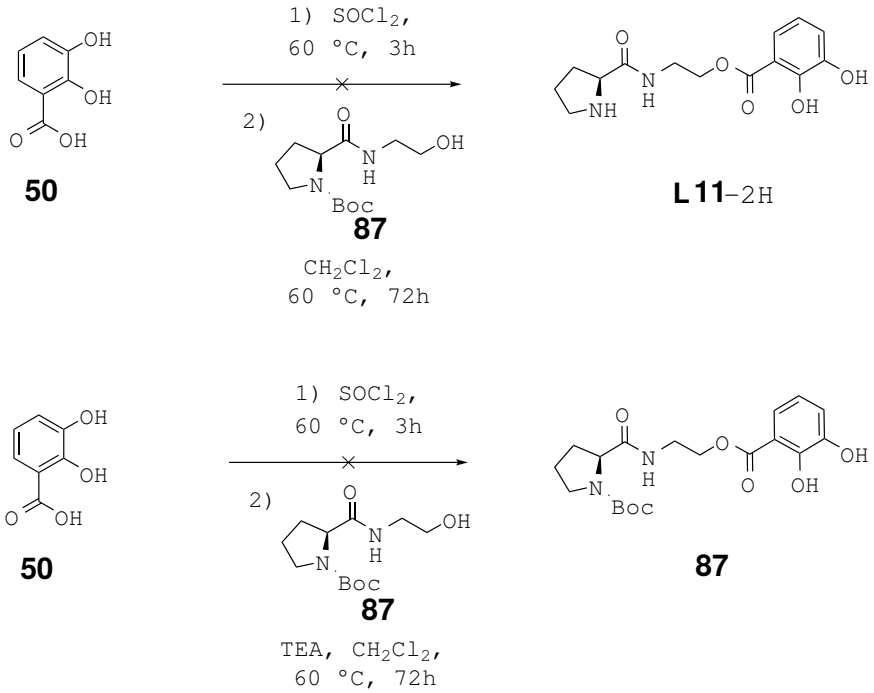
2.6.2 Liganden- und Komplexsynthese

Zur Synthese des Liganden **L11**-2H werden verschiedene Syntheserouten erprobt. Dabei wird von Fmoc-geschütztem Prolin **79** sowie Boc-geschütztem Prolin **78** ausgegangen. Die Verbindungen **81** und **82** werden über eine Synthese mittels N-Methylmorpholin und Ethylchloroformiat unter Schutzgas in guten Ausbeuten erhalten (77 bzw. 53 %). Die Veresterung von **82** mittels EDC und DMAP zu **86** resultiert nicht in der gewünschten Substanz. Daher wurde die Synthese des Liganden mittels einer Fmoc-Schutzgruppe an diesem Punkt eingestellt. Die Veresterung von Verbindung **81** wird mit zwei verschieden geschützten 2,3-Dihydroxybenzoesäuren versucht. Die Verwendung der Ketalschutzgruppe resultiert in einer mittleren Ausbeute von 75 % . Mittels 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **26** wird eine Ausbeute von 99 % erhalten. Dementsprechend wird die Syntheseroute über die Benzylschutzgruppe fortgesetzt. Um den finalen Liganden **L11**-2H zu erhalten, werden im Folgenden die Schutzgruppen abgespalten. Wird die Entschützung über **87** geführt, wird eine Ausbeute von 51 % über beide Entschützungsschritte erhalten. Nachteil dieser Synthese ist, dass Essigsäure nur schwer aus dem Produkt entfernt werden kann. Dementsprechend wird auf dieser Route meist ein Essigsäureaddukt erhalten. Wird dagegen in umgekehrter Reihenfolge über **88** entschützt, beträgt die Ausbeute der Entschützungsschritte 77 % . Zudem ist der Anteil an zurückbleibender Essigsäure deutlich geringer.



Schema 11: Syntheseschema des prolinbasierten Liganden **L11**-2H.

Es wird zudem versucht, **L11**-2H über eine deutlich kürzere Syntheseroute zu erhalten. Dazu wird **50** mit Thionylchlorid zu einem Säurechlorid umgesetzt. In einem zweiten Syntheseschritt wird **81** zugegeben. Bei der Veresterung über ein Säurechlorid wird während der Synthese HCl frei, welches die Boc-Schutzgruppe nach der Veresterung abspalten sollte. Jedoch führt diese Synthese nicht zu Ligand **L11**-2H. Da die frei werdende Salzsäure auch zur Spaltung des entstehenden Esters führen kann, wird in einem weiteren Versuch Triethylamin zugegeben, um die Salzsäure zu neutralisieren. Auch diese Route führt nicht zum Erfolg und Verbindung **87** wird nicht erhalten. Dementsprechend ist die in Schema 11 gezeigte Synthese die gewählte Syntheseroute.



Schema 12: Alternative Syntheserouten über das Säurechlorid der 2,3-Dihydroxybenzoesäure **50**.

Der enantiomerenreine Ligand **L11**-2H wird mit $TiO(acac)_2$ und Lithiumcarbonat komplexiert. Es ergeben sich Ti(IV)-Helicate, die über drei Lithiumkationen verbrückt sind. Der Komplex kann durch ESI-MS bestätigt werden ($Li[Li_3(\mathbf{L11})_6Ti_2]$ m/z: 1869.5857). Darüber hinaus kann eine Komplexierung durch den Vergleich der aromatischen Bereiche im NMR Spektrum gezeigt werden. Es kommt zu einer Veränderung des typischen Ligandensignalsatzes, der sich aus der Substitution des Catechols ergibt.

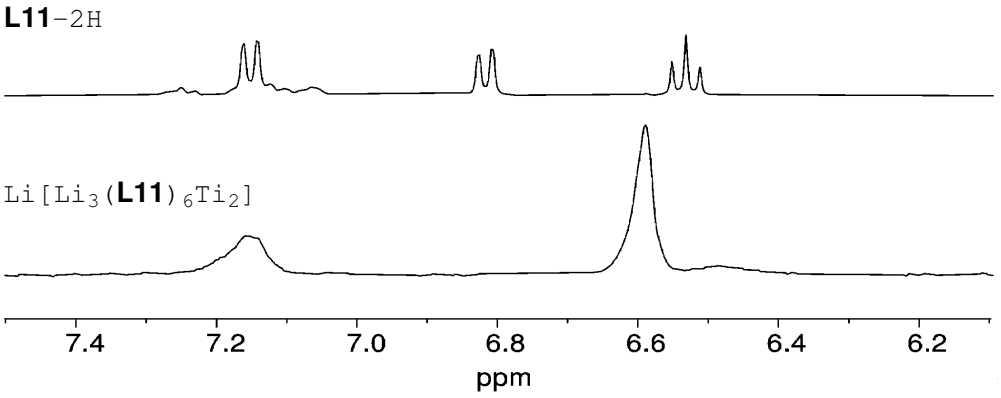
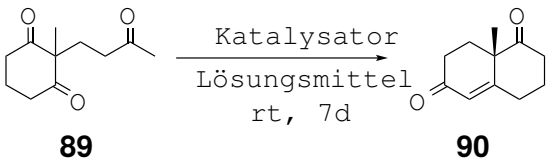


Abbildung 30: Aromatischer Bereich des ^{1}H-Spektrums der Komplexierung des Liganden **L11**-2H.

Im ^{1}H-Spektrum in DMSO$_{d6}$ kann für den Komplex Li[Li$_3$(**L11**)$_6$Ti$_2$] nur eine Spezies identifiziert werden. Das ^{7}Li-NMR bestätigt das ausschließliche Vorliegen der Monomerstruktur.

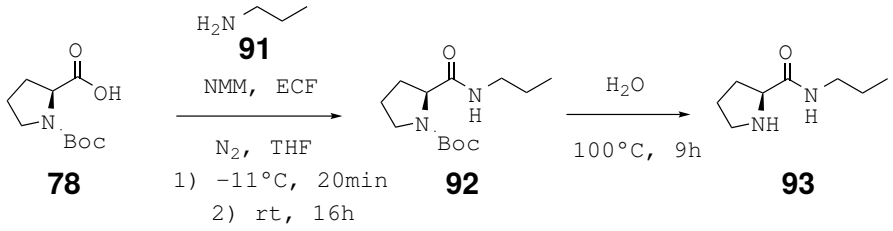
2.6.3 Synthese eines Wieland-Miescher-Ketons mittels eines prolinbasierten Liganden

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität des Komplexes Li[Li$_3$(**L11**)$_6$Ti$_2$] wurde eine klassische enaminkatalysierte Reaktion gewählt: die Hajos–Parrish–Eder–Sauer–Wiechert Reaktion.[78, 79]



Schema 13: Hajos–Parrish–Eder–Sauer–Wiechert Reaktion zur Überprüfung der katalytischen Aktivität des Komplexes Li[Li$_3$(**L11**)$_6$Ti$_2$].

Die Reaktion wird mit oder ohne Lösungsmittel (siehe Tabelle 4) bei Raumtemperatur über 7 Tage durchgeführt. Dabei wird der Katalysator mit 5 mol% eingesetzt. Dies bezieht sich jeweils auf die katalytisch aktiven Einheiten.



Schema 14: Synthese des alternativen Katalysators **93**.

Die Reaktion wird zunächst in THF durchgeführt, weil THF eine geringe Solvatationsfähigkeit der Li-Ionen aufweist und somit nicht mit dem Komplex um selbige konkurriert. Es liegt demnach vorwiegend die Dimerstruktur vor.[36] Es zeigt sich jedoch mit (L)-Prolin nur geringe und mit dem synthetisierten Komplex gar keine Ausbeute (Eintrag 1, 2, Tabelle 4). Die katalytische Aktivität des Komplexes wird eventuell durch das Vorliegen der Dimerstruktur blockiert. Wird stattdessen DMSO verwendet, welches eine hohe Solvatationsfähigkeit der Li-Ionen aufweist und somit mit dem Komplex um Li-Ionen konkurriert, wird angenommen, dass eher eine Monomerstruktur vorliegt, die den katalytisch aktiven Prolineinheiten mehr Raum zur Koordination des Edukts gibt.[83] In diesem Fall steigt die Ausbeute mit (L)-Prolin, während der Komplex weiterhin keinen Umsatz generiert (Eintrag 3, 4, Tabelle 4).

Tabelle 4: Katalyseansätze der Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert Reaktion.

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	Ausbeute [%]	ee [%]
1	(L)-Prolin	THF	9	n.b.
2	$Li[Li_3(\mathbf{L11})_6Ti_2]$	THF	0	n.b.
3	(L)-Prolin	DMSO	57	n.b.
4	$Li[Li_3(\mathbf{L11})_6Ti_2]$	DMSO	0	n.b.
5	(L)-Prolin	-	50	39
6	$Li[Li_3(\mathbf{L11})_6Ti_2]$	-	64	78
7	**L11**-2H	-	73	n.b.
8	**93**	-	91	15
9	Pyrrolidin	-	5	0

Es wird daraufhin ein Ansatz ohne Lösungsmittel gewählt, um den Kontakt zwischen dem Edukt und den katalytisch aktiven Einheiten zu maximieren. In diesem Fall kommt ein Umsatz unter Verwendung des Komplexes zustande. Dies führt jedoch dazu, dass keine Dimerisierungskonstante des Komplexes im ^{1}H-Spektrum während der Katalyse bestimmt

werden kann. Zudem ist die Löslichkeit des Komplexes im Reaktionsmedium zu gering, um ein ^{7}Li-NMR-Spektrum aufnehmen zu können. Auch eine Bestimmung der Helizität mittels CD-Spektroskopie ist aus diesem Grund nicht möglich. In deuteriertem Methanol ist die Löslichkeit des Komplexes ebenfalls nicht ausreichend für die Messung der genannten Kenngrößen. Daher besteht keine Möglichkeit diese Daten mit einem Referenzsystem abzuschätzen.

Zum Vergleich der Reaktivitäten wird auch die Reaktion ohne Lösungsmittel mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Das achirale Pyrrolidin führt erwartungsgemäß zu einem Enantiomerenüberschuss von 0 % und dient damit als Nachweis, das nicht bereits das Edukt in chiraler Form vorlag. Wird (L)-Prolin als Katalysator eingesetzt, steigert sich die Ausbeute auf 50 % und es ergibt sich ein Enantiomerenüberschuss von 39 %. Durch Verwendung des (L)-Prolinderivats **93**, welches über eine sterisch dirigierende Gruppe verfügt, erhöht sich erneut die Ausbeute jedoch senkt sich widererwarten der Enantiomerenüberschuss. Die Reaktion mit dem Komplex Li[Li_3(**L11**)$_6Ti_2$] zeigt eine mittlere Ausbeute von 64 %. Dafür ergibt sich jedoch gegenüber dem Prolin eine deutlich erhöhte Stereoselektivität (78 % Enantiomerenüberschuss).

Der derzeit eingesetzte Reinkomplex weist im CD-Spektrum in Methanol keine Drehrichtung auf. Er ist demnach momentan nur eine sterisch dirigierende Gruppe. Durch die Bildung eines statistischen Mischkomplexes oder den Einsatz einer kürzeren Spacergruppe könnte ein Komplex mit definierter Helizität erzeugt und somit der Einfluss selbiger untersucht werden.

2.6.4 Ergebnisse

Es wurde ein neuer chiraler Ligand synthetisiert und zu einem hierarchisch gebildeteten Ti(IV)-Helicat umgesetzt. Dieser verfügt über Prolinfunktionalitäten, die in der Lage sind, die Reaktion zum Wieland-Miescher-Keton zu katalysieren. Darüber hinaus wurde das Dimerisierungsverhalten des Komplexes in deuteriertem DMSO ermittelt. Es liegt ausschließlich die Monomerform vor. Eine Bestimmung der Dimerisierungkonstante in deuteriertem Methanol oder im Reaktionsgemisch mittels ^{7}Li-NMR war aufgrund von zu geringen Löslichkeiten nicht möglich. CD-spektroskopische Messung zeigen, dass keine der beiden möglichen Drehrichtungen im Überschuss vorliegt. Daher ist es sinnvoll einen statistischen Mischkomplex aus **L11**-2H und **L6**-2H zu bilden, um zu überprüfen, ob die Drehrichtung einen Einfluss auf das Enantiomerenverhältnis des Produkts hat. In einem weiteren synthetischen Ansatz kann zudem die Spacereinheit zwischen der Prolinfunktionalität und der Catecholeinheit verkürzt werden,

um zu untersuchen, ob die Chiralität des Prolins ausreicht, um in diesem Fall einen Komplex mit einer definierten Drehrichtung zu bilden.

2.7 Ergebnisse und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Catecholliganden synthetisiert, die in der Lage sind, durch die Zugabe von Titan- und Alkalimetallsalzen helicale Strukturen in Form von Ti(IV)-Triscatecholatkomplexen zu bilden.
Es wurden zunächst die Dimerisierungseigenschaften von glucopyranosebasierten Liganden untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine unterschiedliche Abschirmung der Hydroxygruppen der Glucopyranosen sowie deren Solvatation einen erheblichen Einfluss auf die Stabilisierung der Dimerstruktur in hierarchischen Helicaten hat.
In einem weiteren Ansatz wurde gezeigt, dass verbrückte Helicate sich am Strukturmotiv des TADDOLs orientieren können und dass der Schaltprozess dieser Struktur zwischen einem gestauchten $\Delta\Delta$-Komplex und einem gestreckten Komplex nicht spontan abläuft. Zudem wurde ersichtlich, dass Helicate, deren Gegenionen Natrium- oder Kaliumionen sind, nicht vollständig gestreckt vorliegen sondern eine geringer ausgeprägte chirale Struktur bilden. Ausgehend von diesem Strukturmotiv wurden weitere bekannte Organokatalysatoren ins Auge gefasst.
Es wurde ein binolbasierter Ligand synthetisiert, der aufwendig in der Herstellung ist und nicht vollständig komplexiert. Er wurde daher nicht als Katalysator verwendet.
Die Synthese von pyridinbasierten Liganden dagegen war in nur einem Schritt zu realisieren. Dementsprechend wurden diese Liganden für weitere Untersuchungen verwendet. Von $Li[Li_3(\mathbf{L8})_6Ti_2]$ wurde ein Kristall und eine vorläufige Lösung mit nur geringer Fehlordnung erhalten. Darüber hinaus wurde die Fähigkeit des Stickstoffs zur Protonierung untersucht. Es zeigte sich, dass das Säureanion mit dem Triscatecholatkomplex in Konkurrenz um die Li^+-Ionen steht. Somit konnte der Einfluss der Protonierung auf das Dimerisierungsverhalten nicht bestimmt werden. Neben einem reinen pyridinbasierten Liganden wurde ein statistischer Mischkomplex mit einem chiralen Liganden gebildet. Dieser liegt in einer $\Lambda\Lambda$-Konfiguration vor. Es wurde ein Testsystem entwickelt, in dem der chirale, statistische Mischkomplex als Katalysator für die Racematspaltung von Alkoholen eingesetzt wurde. Es wurden keine signifikanten Enantiomerenüberschüsse erhalten. Zudem führt der Katalysator zu einer Blockade der Reaktion. Ein Ansatz ohne ihn ergab deutlich gesteigerte Ausbeuten.
Zum Zwecke der Racematspaltung werden in der Literatur neben Pyridinderivaten auch DMAP-Derivate eingesetzt. Dementsprechend wurde ein neuer Ligand entwickelt, der DMAP als Strukturmotiv erhält. Neben seinen Reinkomplexen wurden erneut statistische Mischkomplexe mit dem bereits verwendeten chiralen Liganden gebildet. Auch in diesem Fall wurde eine $\Lambda\Lambda$-Konfiguration erhalten. Der Einsatz des statistischen Mischkomplexes führte nicht

zu einer stereoselektiven Reaktion durch chirale Induktion. Allerdings zeigte der Komplex $Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$ als Katalysator die gleiche Aktivität wie reines DMAP.
Erst die Betrachtung eines Liganden, dem der Organokatalysator Prolin zugrunde liegt führte zu einer stereoselektiven Reaktion. Der Komplex $Li[Li_3(\mathbf{L11})_6Ti_2]$ zeigte im Gegensatz zu (L)-Prolin sowohl eine erhöhte Ausbeute als auch eine deutlich gesteigerte Stereoselektivität. In nachfolgenden Studien ist zu klären, ob diese Effekte allein durch die Sterik des Helicats zustande kommt und ob eine chirale Induktion einen Einfluss haben kann. Dazu müssen die Reaktionen mit einem neuen Katalysator wiederholt werden. Es müsste entweder ein statistischer Mischkomplex mit einem chiralen Liganden gebildet werden oder die chirale Information des bestehenden Liganden verstärkt werden, damit sie die Helizität des Komplexes beeinflusst. Mit diesem neu entwickelten Katalysator könnten zudem weitere Testsysteme entwickelt und der Weg zur supramolekularen, enentioselektiven Katalyse ein Stück weiter beschritten werden.

3 Experimentelles

3.1 Allgemeine Anmerkungen

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die in dieser Promotion verwendeten Chemikalien wurden bei Alfa Aesar, Fisher Scientific oder Sigma Aldrich gekauft. Silika Gel (Fluka Silika Gel (SiO_2), 40-6 μm) wurde bei Silicycle gekauft und zur Säulenchromatographie mit dem jeweilig ausgeschriebenen Lösungsmittelsystem verwendet.

NMR

Alle Proben wurden in deuteriertem Lösungsmittel bei Raumtemperatur gelöst und vermessen ($CDCl_3$). ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian Inova 400 MHz, einem Varian Inova 600 MHz, einem Bruker Avance Neo 400 MHz oder einem Bruker Avance Neo 600 MHz Spektrometer aufgenommen. ^{13}C-NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt gemessen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm, die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Die Protonenanzahl wurde aus der Integration der Peaks erhalten. Zur Beschreibung der Peakmultiplizität wurden folgende Abkürzungen verwendet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett und m für Multiplett.

Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wurde mit einem Thermo Finnigan LCQ Deca XP Plus durchgeführt. Dabei wurde die Elektronensprayionisation (ESI) verwendet. Alle charakteristischen Massen werden mit der Summenformel und der elektrischen Ladung als Verhältnis von Masse und Ladung (m/z) angegeben.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit einem Heraeus CHN-O-Rapid Elementaranalysator durchgeführt. Die Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden in Massenprozent angegeben.

Infrarotspektrometrie

Infrarot-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer Spektrometer aufgenommen. Alle Wellenzahlen sind in reziproken Zentimetern (cm^{-1}) angegeben.

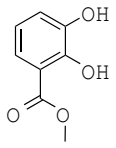
CD-Spektroskopie

CD-Spektren wurden mit einem 62Ds der Firma Lakewood aufgenommen. Es wurde ein Wellenlängenbereich von 250 - 600 nm mit einer Schrittweite von 1 nm vermessen. Dazu wurde eine Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 1 mm verwendet. Die Proben wurden mit einer Konzentration von $c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1} in deuteriertem Lösungsmittel hergestellt, sofern nicht anders angegeben.

3.2 Synthesen

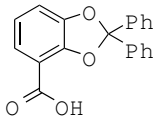
3.2.1 2,3-Dihydroxybenzoesäuren

Synthese von Methyl-2,3-dihydroxybenzoat **94**



Zu einer Lösung von 2,3-Dihydroxybenzoesäure (2.00 g 13.0 mmol, 1.0 Äq.) in Methanol (150 mL) wird Schwefelsäure (1 mL) gegeben. Die Lösung wird für 24 h bei 60 °C gerührt. Es wird mit ges. $NaHCO_3$ gequencht. Das Methanol wird bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit DCM (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: 85 % (1.86 g, 11.06 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, Sh-010Me): δ = 10.90 (s, 1H), 7.36 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 6.79 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 5.80 (s, 1H), 3.95 (s, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz $CDCl_3$): δ = 170.9, 149.0, 145.1, 120.7, 120.0, 119.3, 112.5, 52.5 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_8H_9NaO_4^+$ ($[M+Na]^+$): 169.0495, Gemessen: 169.0967.
IR(KBr): ν= 3869, 3454, 3035, 2954, 2345, 2163, 2018, 1990, 1927, 1871, 1819, 1747, 1666, 1435, 1314, 1259, 1188, 1145, 1067, 1002, 907, 830, 750 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_8H_8O_4$: C 57.14 %, H 4.80 %, Gemessen: C 57.40 %, H 4.75 %.

Synthese von 2,2-Diphenylbenzo[*d*][1,3]dioxol-4-carboxylsäure **83**



Die Reaktion wird unter Schutzgas durchgeführt. Methyl-2,3-dihydroxybenzoat (1.73 g,

10.30 mmol, 1.0 Äq.) und Dichlordiphenylmethan (2.37 mL, 12.34 mmol, 1.2 Äq.) werden bei 160 °C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Die abgekühlte Lösung wird in Ethylacetat aufgenommen und mit ges. $NaHCO_3$ (3x 50 mL) und Brine (2x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in THF (100 mL) gelöst und mit Kaliumtertbutanolat (5.32 g, 47.40 mmol, 4.6 Äq.) für 2 h refluxiert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit ges. Zitronensäure (50 mL) versetzt und mit $CHCl_3$ (3x 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser (2x 50 mL) und Brine (50 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 75 % (2.46 g, 7.73 mmol) hellgelber Feststoff.

^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-01Ke): δ = 10.59 (s, 1H), 7.68 – 7.56 (m, 4H), 7.48 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.43 – 7.35 (m, 6H), 7.08 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 6.90 (t, J = 7.8 Hz, 1H) ppm.

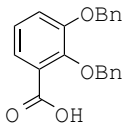
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz, $CDCl_3$, SH-01Ke): δ = 169.4, 148.9, 148.5, 139.7, 130.2, 129.5, 128.5, 126.6, 126.1, 123.4, 121.5, 113.4, 112.1 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{20}H_{14}NaO_4^+$ ([M+Na]$^+$): 341.0784, Gemessen: 341.0778.

IR(KBr): ν= 2827, 2668, 2577, 2167, 2116, 1987, 1809, 1687, 1635, 1597, 1458, 1425, 1306, 1247, 1199, 1053, 1017, 938, 856, 784, 744, 695 cm^{-1}.

EA: Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$: C 75.46 %, H 4.43 %, Gemessen: C 74.08 %, H 4.36 %.

Synthese von 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **26**

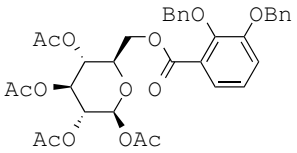


2,3-Dihydroxybenzoesäure (1.70 g, 11.00 mmol, 1.0 Äq.), Benzylbromid (10.00 mL, 14.40 g, 84.20 mmol, 7.6 Äq.) und K_2CO_3 (6.00 g, 43.40 mmol, 3.7 Äq.) werden in Aceton (100 mL) vorgelegt und für 72 h bei 60 °C gerührt. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird in Methanol und Wasser (77 ml, 10:1) aufgenommen und mit NaOH (6.00 g, 150.00 mmol, 13.6 Äq.) versetzt. Das Gemisch wird für 3 h refluxiert und anschließend bei vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser (100 mL) aufgefüllt und mit Hexan (3x 100 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wird

mit konz. HCl (20 mL) angesäuert und abfiltriert.
Ausbeute: 87 % (3.20 g, 9.57 mmol) hellgelber Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-001Bn): δ = 7.74 (dd, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.51 – 7.32 (m, 9H), 7.26 (dd, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.19 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 5.27 (s, 2H), 5.20 (s, 2H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz $CDCl_3$, SH-001Bn): δ = 165.3, 151.5, 147.3, 136.0, 134.8, 129.4, 129.0, 129.0, 128.7, 127.9, 125.2, 124.6, 123.2, 119.2, 77.3, 71.7 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{21}H_{18}NaO_4^+$ ([M+Na]$^+$): 357.1097, Gemessen: 357.1088.
IR(KBr): ν= 3062, 3031, 2940, 2876, 2666, 2574, 2166, 2071, 1989, 1879, 1687, 1576, 1468, 1414, 1377, 1306, 1258, 1214, 1087, 1033, 960, 915, 846, 815, 746, 696 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{21}H_{18}O_4$: C 75.43 %, H 5.43 %, Gemessen: C 74.27 %, H 5.36 %.

3.2.2 Glucopyranosebasierte Liganden

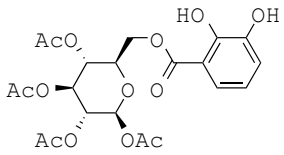
Synthese von (2S,3R,4S,5R,6R)-6-(((2,3-Bis(benzyloxy)benzoyl)oxy)methyl)tetrahydro-2H-pyran-2,3,4,5-tetrayl-tetraacetat **30**



Zu einer Lösung von 1,2,3,4-Tetra-o-acetyl-beta-d-glucopyranose (1000 mg, 2.87 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (50 mL) werden 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **26** (2880 mg, 8.61 mmol, 3.0 Äq.), DMAP (351 mg, 2.87 mmol, 1.0 Äq.) und EDC (2230 mg, 14.36 mmol, 5.0 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (40 mL) aufgefüllt. Die organischen Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat, 2:1)
Ausbeute: 97 % (1846 mg, 2.78 mmol) weißes Pulver.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, sh-fsc-2c): δ = 7.46 – 7.28 (m, 11H), 7.15 (dd, J = 8.2, 1.7 Hz, 1H), 7.12 – 7.09 (m, 1H), 5.70 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 5.24 (t, J = 9.4 Hz, 1H), 5.17 – 5.08 (m, 7H), 4.43 (dd, J = 12.4, 4.9 Hz, 1H), 4.35 (dd, J = 12.4, 2.5 Hz, 1H), 3.88 – 3.84 (m, 1H), 2.03 (d,

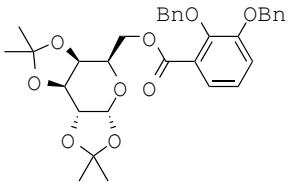
J = 5.7 Hz, 6H), 2.01 (s, 6H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, sh-fsc-2c): δ = 170.2, 169.6, 169.1, 165.6, 152.9, 148.6, 137.7, 136.7, 128.7, 128.4, 128.2, 128.0, 127.7, 126.3, 124.2, 123.2, 118.4, 91.8, 75.6, 73.0, 72.9, 71.4, 70.4, 68.2, 62.3, 20.8, 20.7 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{35}H_{36}NaO_{13}^{+}$ ([M+Na]$^{+}$): 687.2048, Gemessen: 687.2028.
IR(KBr): ν= 3494, 3033, 2944, 2160, 2025, 1853, 1581, 1463, 1371, 1210, 1149, 1035, 908, 809, 749, 698 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{35}H_{36}O_{13}$: C 63.25 %, H 5.46, Gemessen: C 64.57 %, H 5.58 %.

Synthese von (2S,3R,4S,5R,6R)-6-(((2,3-Dihydroxybenzoyl)oxy)methyl)tetrahydro-2H-pyran-2,3,4,5-tetrayl-tetraacetat **L1**-2H



Zu einer Lösung von **95** (800 mg, 1.20 mmol) in DCM (50 mL) wird Palladium (10 wt% Pd auf C, 80 mg) gegeben. Die Mischung wird unter einer H_2-Atmosphäre für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat; 1:1).
Ausbeute: 58 % (219 mg, 0.69 mmol) weißer Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-FSC4neu): δ = 7.39 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 6.78 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 5.88 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 5.40 (t, J = 9.5 Hz, 1H), 5.21 (t, J = 9.5 Hz, 1H), 5.10 (t, J = 8.6 Hz, 1H), 4.53 (dd, J = 12.4, 3.7 Hz, 1H), 4.43 (dd, J = 12.4, 3.7 Hz, 1H), 4.23 – 4.15 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.02 (s, 6H), 1.99 (s, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz MeOD, SH-FSC4neu): δ = 171.5, 171.2, 171.0, 171.0, 170.5, 151.2, 147.1, 122.0, 121.5, 120.2, 113.5, 92.9, 74.1, 73.4, 71.7, 69.5, 63.6, 20.6 (doppelte Intensität), 20.5, 20.5 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{21}H_{24}NaO_{13}$ $^{+}$ ([M+Na]$^{+}$): 507.1109, Gemessen: 507.1103.
IR(KBr): ν= 3407, 2946, 2303, 2162, 2048, 1973, 1749, 1678, 1473, 1369, 1308, 1212, 1151, 1080, 1035, 912, 841, 790, 750, 701 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{21}H_{24}O_{13}$: C 52.07 %, H 4.99 %, Gemessen: C 52.07 %, H 5.24 %.

Synthese von ((3aR,5R,5aS,8aS,8bR)-2,2,7,7-Tetramethyltetrahydro-5H-bis([1,3]dioxolo)[4,5-b:4',5'-d]pyran-5-yl)methyl 2,3-bis(benzyloxy)benzoat **31**



Zu einer Lösung von 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-α-D-galactopyranose (260 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.), in DCM (50 mL) werden 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **26** (1000 mg, 3.00 mmol, 3 Äq.), DMAP (122 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) und EDC (776 mg, 5.00 mmol, 5.0 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (40 mL) aufgefüllt. Die organischen Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat, 5:1)

Ausbeute: 97 % (560 mg, 0.97 mmol) gelbes Öl.

^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-279X2II-13C): δ = 7.49 – 7.27 (m, 9H), 7.13 (dd, J = 8.2, 1.7 Hz, 1H), 7.07 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 5.54 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 5.16 – 5.08 (m, 4H), 4.59 (dd, J = 7.6, 2.5 Hz, 1H), 4.50 (dd, J = 11.4, 5.2 Hz, 1H), 4.40 (dd, J = 11.4, 7.6 Hz, 1H), 4.32 (dd, J = 5.2, 2.5 Hz, 1H), 4.28 (dd, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 4.15 (t, J = 6.5 Hz, 1H), 1.46 (d, J = 2.9 Hz, 6H), 1.31 (d, J = 2.9 Hz, 6H) ppm.

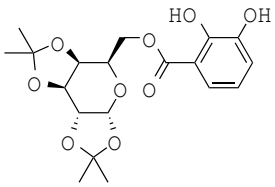
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz $CDCl_3$, SH-279X2II-13C): δ = 166.1, 152.9, 148.5, 137.7, 136.7, 128.7 (doppelte Intensität), 128.7 (doppelte Intensität), 128.4 (doppelte Intensität), 128.2, 128.0, 127.7 (doppelte Intensität), 127.0, 124.1, 123.2, 118.1, 109.7, 108.9, 96.4, 75.8, 71.4, 71.2, 70.8, 70.7, 66.1, 63.9, 26.2, 26.1, 25.1, 24.6 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{33}H_{36}NaO_9^+$ ($[M+Na]^+$): 599.2251, Gemessen: 599.2252.

IR(KBr): ν= 3065, 3032, 2986, 2934, 2327, 2159, 2038, 1727, 1580, 1459, 1376, 1256, 1213, 1167, 1113, 1066, 1002, 894, 859, 805, 748, 697 cm^{-1}.

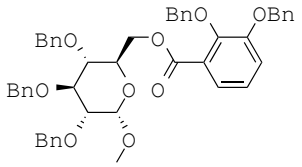
EA: Berechnet für $C_{33}H_{36}O_9$: C 68.74 %, H 6.29 %, Gemessen: C 70.22 %, H 6.22 %.

Synthese von ((3aR,5R,5aS,8aS,8bR)-2,2,7,7-Tetramethyltetrahydro-5H-bis([1,3]dioxolo)[4,5-b:4',5'-d]pyran-5-yl)methyl 2,3-dihydroxybenzoat **L2**-2H



Zu einer Lösung von **31** (440 mg, 0.76 mmol) in DCM (50 mL) wird Palladium (13 wt% Pd auf C, 57 mg) gegeben. Die Mischung wird unter einer H_2-Atmosphäre für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt.
Ausbeute: 81 % (245 mg, 0.62 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, sh=fsc6m): δ = 7.35 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.75 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.51 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 4.67 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 4.54 – 4.31 (m, 4H), 4.25 – 4.17 (m, 1H), 1.49 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.32 (s, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz MeOD, sh=fsc6m): δ = 171.5, 151.2, 147.1, 121.8, 121.4, 120.1, 113.8, 110.8, 110.0, 97.6, 72.3, 72.1, 71.8, 67.4, 65.6, 26.3, 26.3, 25.1, 24.6 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{19}H_{24}NaO_9^+$ ([M+Na]$^+$): 419.1313, Gemessen: 419.1303.
IR(KBr): ν= 3418, 2987, 2932, 2159, 2033, 1673, 1618, 1468, 1376, 1300, 1258, 1212, 1156, 1113, 1064, 1002, 917, 889, 857, 805, 751, 693 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{19}H_{24}O_9$: C 57.57 %, H 6.10 %, Gemessen: C 57.04 %, H 5.43 %.

Synthese von ((2R,3R,4S,5R,6S)-3,4,5-Tris(benzyloxy)-6-methoxytetrahydro-2H-pyran-2-yl)-methyl-2,3-bis(benzyloxy)benzoat **32**



Zu einer Lösung von Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (1000 mg, 2.15 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (50 mL) werden 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **12** (2160 mg, 6.46 mmol, 3.0 Äq.), DMAP (262 mg, 2.15 mmol, 1.0 Äq.) und EDC (1670 mg, 10.76 mmol, 5.0 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend

mit Wasser (40 mL) aufgefüllt. Die organischen Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat, 2:1)

Ausbeute: 88 % (1486 mg, 1.90 mmol) gelbes Öl.

^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH313C): δ = 7.53 – 7.22 (m, 26H), 7.14 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 5.16 – 5.06 (m, 4H), 4.99 (dd, J = 10.7, 2.3 Hz, 1H), 4.88 (dd, J = 10.7, 2.3 Hz, 1H), 4.83 (dd, J = 10.7, 2.3 Hz, 1H), 4.75 (dd, J = 12.1, 2.3 Hz, 1H), 4.63 – 4.47 (m, 5H), 4.02 (td, J = 9.3, 2.3 Hz, 1H), 3.95 – 3.88 (m, 1H), 3.56 (td, J = 9.8, 2.3 Hz, 1H), 3.48 (dt, J = 9.8, 2.8 Hz, 1H), 3.34 (d, J = 2.3 Hz, 3H) ppm.

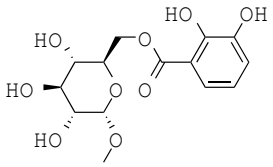
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz $CDCl_3$, SH313C): δ = 165.8, 152.9, 148.7, 138.7, 138.2, 138.0, 137.6, 136.6, 128.7, 128.6, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.7, 124.0, 122.9, 118.2, 98.0, 82.1, 80.1, 77.9, 76.0, 75.7, 75.3, 73.5, 71.4, 68.9, 63.7, 55.4 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{49}H_{48}NaO_9^+$ ($[M+Na]^+$): 803.3191, Gemessen: 803.3186.

IR(KBr): ν= 3063, 3031, 2915, 2342, 2162, 1989, 1951, 1879, 1788, 1727, 1581, 1455, 1372, 1308, 1261, 1152, 1039, 912, 855, 805, 737, 696 cm^{-1}.

EA: Berechnet für $C_{49}H_{48}O_9$: C 75.37 %, H 6.20 %, Gemessen: C 75.17 %, H 5.63 %.

Synthese von ((2R,3S,4S,5R,6S)-3,4,5-Trihydroxy-6-methoxytetrahydro-2H-pyran-2-yl)methyl 2,3-dihydroxybenzoat **L3**-2H



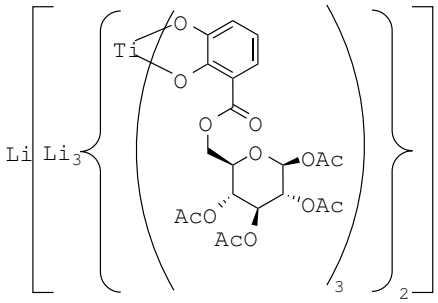
Zu einer Lösung von **32** (500 mg, 0.64 mmol) in DCM (50 mL) wird Palladium (13 wt% Pd auf C, 65 mg) gegeben. Die Mischung wird unter einer H_2-Atmosphäre für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt.

Ausbeute: 70 % (148 mg, 0.45 mmol) farbloser Feststoff.

^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, SH-318): δ = 7.37 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.02 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.76 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 4.70 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 4.67 (dd, J = 11.8, 2.2 Hz, 1H), 4.49 (dd, J = 11.8, 6.0 Hz, 1H), 3.86 (m, 1H), 3.65 (t, J = 9.3 Hz, 1H), 3.44 (m, 1H), 3.42 (s, 3H), 3.41 – 3.38 (m, 2H) ppm.

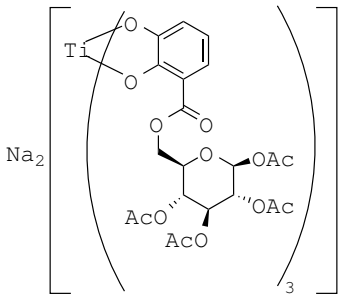
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz $CDCl_3$, SH-318): δ = 171.5, 151.3, 147.2, 121.8, 121.2, 120.1, 113.9, 101.4, 75.1, 73.5, 71.9, 71.0, 65.6, 55.6 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{19}H_{24}NaO_9^+$ ([M+Na]$^+$): 353.0843, Gemessen: 353.0842.
IR(KBr): ν= 3393, 2923, 2852, 2324, 2214, 2168, 2046,1968, 1919, 1671, 1468, 1373, 1304, 1268, 1148, 1049, 900, 846, 795, 749, 701 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{14}H_{18}O_9$: C 50.91 %, H 5.49 %, Gemessen: C 51.84 %, H 4.91 %.

Synthese von $Li[Li_3(\mathbf{L1})_6Ti_2]$



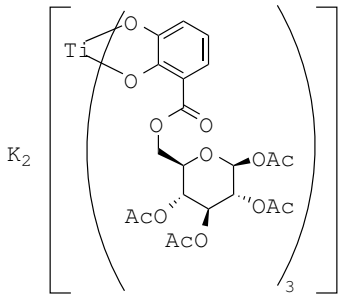
Ligand **L1**-2H (20 mg, 0.04 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (4 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (1 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. roter Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-314-2): Dimer (Hauptbestandteil) δ = 7.09 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.61 – 6.53 (m, 4H), 5.71 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 5.16 (t, J = 9.7 Hz, 2H), 5.01 – 4.94 (m, 2H), 4.72 (t, J = 9.8 Hz, 2H), 3.94 (d, J = 12.4 Hz, 2H), 3.61 (t, J = 8.8 Hz, 2H), 3.13 (m, 2H), 2.06 (s, 6H), 2.05 (s, 6H), 1.99 (s, 6H), 1.91 (s, 6H) ppm; Monomer (Nebenbestandteil) δ = 7.17 (s, 1H), 6.53 – 6.48 (m, 2H), 5.89 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.30 (t, J = 9.3 Hz, 1H), 5.06 (t, J = 9.7 Hz, 1H), 4.59 (s, 1H), 3.80 (s, 1H), 3.73 (d, J = 11.9 Hz, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 1.87 (s, 3H) ppm. Nicht angegebene Signale konnten nicht zugeordnet werden.
^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, sh-fsc18): δ = 1.28, -1.06 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{126}H_{132}Li_3O_{78}Ti_2^+$ ([M-Li]$^-$): 3010.5840, Gemessen: 3010.5745.
EA: Berechnet für $C_{126}H_{132}Li_4O_{78}Ti_2 \cdot 10\ H_2O$: C 47.32 %, H 4.79 %, Gemessen: C 47.29 %, H 4.86 %.

Synthese von $Na_2[(\mathbf{L1})_3Ti]$



Ligand **L1**-2H (20 mg, 0.04 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (4 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) und Natriumcarbonat (1 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. roter Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-315-2): δ = 7.10 (s, 3H), 6.54 – 6.46 (m, 6H), 5.85 (d, J = 8.3 Hz, 3H), 5.36 (t, J = 9.4 Hz, 3H), 5.17 (t, J = 9.6 Hz, 3H), 5.08 (t, J = 8.8 Hz, 3H), 4.38 (s, 6H), 4.13 (m, 3H), 2.05 (s, 9H), 2.03 (d, J = 1.7 Hz, 9H), 1.98 (s, 9H), 1.96 (s, 9H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{63}H_{66}NaO_{39}Ti^+$ ([M-Na]$^-$): 1517.2564, Gemessen: 1517.2542.
EA: Berechnet für $C_{63}H_{66}Na_2O_{39}Ti_2 \cdot 1$ MeOH: C 48.87 %, H 4.49 %, Gemessen: C 48.74 %, H 4.86 %.

Synthese von $K_2[(\mathbf{L1})_3Ti]$



Ligand **L1**-2H (20 mg, 0.04 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (4 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (2 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das

Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

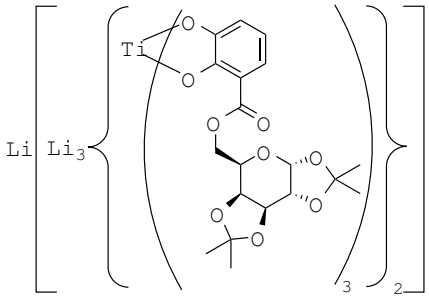
Ausbeute: quant. roter Feststoff.

^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-316-2): δ = 7.11 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 6.51 (m, 6H), 5.88 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 5.37 (t, J = 9.4 Hz, 3H), 5.18 (t, J = 9.4 Hz, 3H), 5.10 (t, J = 8.8 Hz, 3H), 4.45 – 4.30 (m, 6H), 4.19 – 4.11 (m, 3H), 2.08 (s, 9H), 2.05 (s, 9H), 1.99 (s, 9H), 1.95 (s, 9H) ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{63}H_{66}KO_{39}Ti^{+}$ ([M-K]$^{-}$): 1533.2303, Gemessen: 1533.2345.

EA: Berechnet für $C_{63}H_{66}K_2O_{39}Ti_2$: C 48.10 %, H 4.23 %, Gemessen: C 49.29 %, H 4.75 %.

Synthese $Li[Li_3(\mathbf{L2})_6Ti_2]$



Ligand **L2**-2H (20 mg, 0.05 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (4 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (1 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: quant. roter Feststoff.

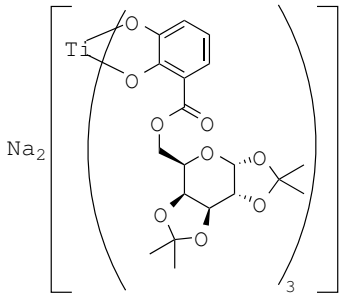
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-FSC3-M): δ = 7.18 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 6H), 6.64 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 6H), 6.58 (t, J = 7.8 Hz, 6H), 5.39 (d, J = 4.9 Hz, 6H), 4.60 (dd, J = 7.8, 2.4 Hz, 6H), 4.30 (dd, J = 4.9, 2.5 Hz, 6H), 4.09 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 6H), 3.87-3.81 (m, 6H), 3.61-3.52 (m, 6H), 3.27 (d, J = 4.3 Hz, 6H), 1.49 (s, 18H), 1.31 (s, 36H), 1.29 (s, 18H) ppm.

^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, FSC3-M): δ = 1.36, -1.10 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{114}H_{132}Li_3O_{54}Ti_2^{+}$ ([M-Li]$^{-}$): 2482.7061, Gemessen: 2482.7098.

EA: Berechnet für $C_{114}H_{132}Li_4O_{54}Ti_2 \cdot 9\ H_2O$: C 51.63 %, H 5.70 %, Gemessen: C 51.78 %, H 5.59 %.

Synthese von $Na_2[(\mathbf{L2})_3Ti]$



Ligand **L2**-2H (20 mg, 0.05 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (4 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) und Natriumcarbonat (2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

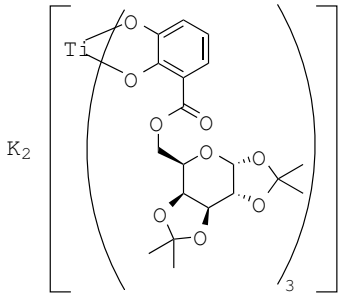
Ausbeute: quant. roter Feststoff.

^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-FSC15II): δ = 7.10 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 6.48 (m, 6H), 5.59 (s, 3H), 4.66 (d, J = 8.2 Hz, 3H), 4.43 – 4.31 (m, 12H), 4.18 (t, J = 4.9 Hz, 3H), 1.45 (s, 9H), 1.43 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 1.32 (s, 9H) ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{57}H_{66}NaO_{27}Ti^+$ ([M-Na]$^-$): 1253.3174, Gemessen: 1253.3156.

EA: Berechnet für $C_{57}H_{66}Na_2O_{27}Ti{\cdot}3\ H_2O$: C 51.44 %, H 5.45 %, Gemessen: C 51.34 %, H 5.37 %.

Synthese von $K_2[(\mathbf{L2})_3Ti]$



Ligand **L2**-2H (20 mg, 0.05 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (4 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das

Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

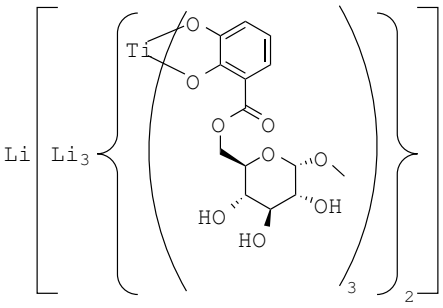
Ausbeute: quant. roter Feststoff.

^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-FSC16): δ = 7.09 (d, J = 7.4 Hz, 3H), 6.49 (s, 6H), 5.53 (d, J = 4.9 Hz, 3H), 4.66 (d, J = 2.4 Hz, 3H), 4.43 – 4.24 (m, 12H), 4.16 (s, 3H), 1.43 (s, 18H), 1.34 (s, 9H), 1.30 (s, 9H) ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{57}H_{66}KO_{27}Ti^{+}$ ([M-K]$^{-}$): 1269.2913, Gemessen: 1269.2954.

EA: Berechnet für $C_{57}H_{66}K_2O_{27}Ti$: C 52.29 %, H 5.08 %, Gemessen: C 53.36 %, H 5.78 %.

Synthese von $Li[Li_3(\mathbf{L3})_6Ti_2]$



Ligand **L3**-2H (20 mg, 0.06 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (5 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (1 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: quant. roter Feststoff.

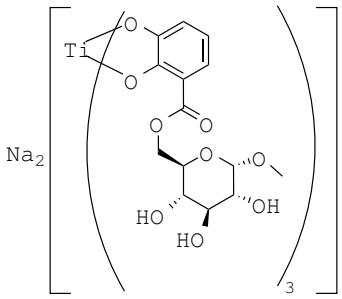
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-330): δ = 7.20 – 7.12 (m, 3H), 6.58 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 4.61 (d, J = 3.7 Hz, 3H), 3.89 – 3.81 (m, 3H), 3.55 (t, J = 9.1 Hz, 6H), 3.41 (s, 9H), 3.40 (s, 3H), 3.36 – 3.34 (m, 3H), 3.06 (t, J = 9.3 Hz, 3H) ppm.

^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, SH-330): δ = 1.39, -1.05 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{84}H_{96}Li_3O_{54}Ti_2^{+}$ ([M -Li]$^{-}$): 2085.4210, Gemessen: 2085.4105.

EA: Berechnet für $C_{84}H_{96}Li_4O_{54}Ti_2 \cdot 16\ H_2O$: C 42.37 %, H 5.42 %, Gemessen: C 42.25 %, H 5.23 %.

Synthese von $Na_2[(\mathbf{L3})_3Ti]$



Ligand **L3**-2H (20 mg, 0.06 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (5 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) und Natriumcarbonat (2 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

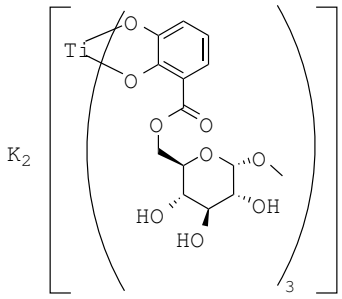
Ausbeute: quant. roter Feststoff.

^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-331): δ = 7.11 (d, J = 7.8 Hz, 3H), 6.60 – 6.43 (m, 6H), 4.71 (s, 3H), 4.48 (s, 3H), 3.86 – 3.77 (m, 3H), 3.66 (t, J = 9.3 Hz, 3H), 3.53 – 3.41 (m, 6H), 3.39 (s, 9H), 3.13 (m, 3H) ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{42}H_{48}NaO_{27}Ti^+$ ([M-Na]$^-$): 1055.1766, Gemessen: 1055.1734.

EA: Berechnet für $C_{42}H_{48}Na_2O_{27}Ti \cdot 7\ H_2O$: C 41.87 %, H 5.19 %, Gemessen: C 41.55 %, H 5.22 %.

Synthese von $K_2[(\mathbf{L3})_3Ti]$

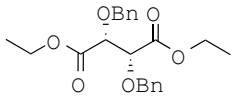


Ligand **L3**-2H (20 mg, 0.06 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (5 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (3 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das

Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. roter Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-332): δ = 7.12 (d, J = 7.6 Hz, 3H), 6.50 (s, 6H), 4.74 – 4.65 (m, 3H), 4.64 – 4.57 (m, 3H), 4.46 – 4.35 (m, 3H), 3.86 – 3.77 (m, 3H), 3.65 (t, J = 9.4 Hz, 3H), 3.53 – 3.37 (m, 9H), 3.16 (s, 3H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{42}H_{48}NaO_{27}Ti^{+}$ ([M-K]$^{-}$): 1071.1505, Gemessen: 1071.1417.
EA: Berechnet für $C_{42}H_{48}K_2O_{27}Ti{\cdot}7\ H_2O$: C 40.78 %, H 5.05 %, Gemessen: C 40.37 %, H 4.76 %.

3.2.3 TADDOL-basierter Ligand

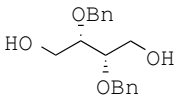
Synthese von Diethyl(2S,3S)-2,3-bis(benzyloxy)succinat **36**



L-Weinsäure **34** (2006 mg, 10.0 mol, 1.00 Äq.) wird in THF (25 mL) aufgenommen und mit NaH (60 wt% Dispersion in Mineralöl, 820 mg, 20.5 mmol, 2.05 Äq.) versetzt. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden n-$BuNH_4I$ (369 mg, 1.0 mmol, 0.10 Äq.) und Benzylbromid (3510 mg, 20.5 mmol, 2.05 Äq.) zugegeben. Es wird 1 h nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt, mit Wasser versetzt (60 mL) und mit Ether extrahiert (2x 60 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktionsmischung wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat; 10:1 - 5:1).
Ausbeute: 53 % (2041 mg, 5.3 mmol) farbloses Öl.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, SH-FF3): δ = 7.33 – 7.26 (m, 10H), 4.87 (d, J = 12.0 Hz, 2H), 4.45 (d, J = 12.0 Hz, 2H), 4.39 (s, 2H), 4.20 (dq, J = 10.7, 7.2 Hz, 2H), 4.07 (dq, J = 10.7, 7.2 Hz, 2H), 1.18 (t, J = 7.2 Hz, 6H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, SH-FF3): δ = 169.3, 137.1, 128.5, 128.4, 128.1, 78.5, 73.3, 61.5, 14.2 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{22}H_{26}NaO_6^{+}$ ([M+Na]$^{+}$): 409.1622, Gemessen: 409.1619.
IR(KBr): ν= 3492, 3063, 3031, 2982, 2936, 2902, 2327, 2170, 2083, 1888, 1751, 1624, 1496,

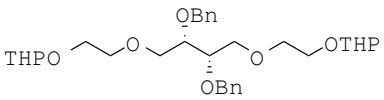
1455, 1394, 1372, 1342, 1268, 1194, 1147, 1104, 1024, 916, 858, 820, 739, 697 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{26}H_{34}O_8$: C 68.38 %, H 6.78 %, Gemessen: C 68.26 %, H 6.60 %.

Synthese von (2S,3S)-2,3-Bis(benzyloxy)butan-1,4-diol **37**



Die Reaktion wird unter Schutzgas durchgeführt. Zu einer Lösung aus $LiAlH_4$ (589 mg, 15.5 mmol, 10.0 Äq.) in trockenem THF (40 mL) wird Verbindung **36** (600 mg, 1.6 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (10 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch das Zutropfen eines Gemisches aus THF und Wasser (10:1, 10 mL) abgebrochen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit THF gewaschen. Das Filtrat wird mit $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt.
Ausbeute: 100 % (469 mg, 15.5 mmol) farbloses Öl.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, SH-107): δ = 7.39 - 7.28 (m, 10H), 4.65 (s, 4H), 3.82 (d, J = 11.9 Hz, 2H), 3.72 (d, J = 11.9 Hz, 2H), 3.69 (m, 2H), 2.48 (s, 2H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, SH-107): δ = 138.1, 128.7, 128.1, 128.1, 79.0, 72.7, 60.9 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{16}H_{22}NaO_4^+$ ($[M+Na]^+$): 325.1411, Gemessen: 325.1405.
IR(KBr): ν= 3782, 3401,3063 3031, 2927, 2877, 2321, 2161, 2022, 1881, 1816, 1718, 1601, 1495, 1454, 1396, 1351, 1270, 1208, 1049, 913, 880, 738, 697 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4$: C 71.50 %, H 7.33 %, Gemessen: C 71.10 %, H 7.42 %.

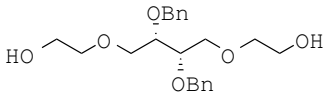
Synthese von 2,2'-(((((2S,3S)-2,3-Bis(benzyloxy)butan-1,4-diyl)bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))-bis(oxy))bis(tetrahydro-2H-pyran) **38**



Zu einer Lösung von **37** (740 mg, 2.45 mmol, 1.0 Äq.) in DMF (15 mL) wird NaH (60 wt% Dispersion in Mineralöl, 489 mg, 12.24 mmol, 5.0 Äq.) gegeben. 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (1540 mg, 1.11 mL, 7.34 mmol, 3.0 Äq.) wird zugetropft. Die Reaktionsmischung

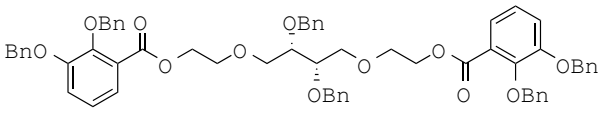
wird für 5 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Wasser (25 mL) aufgefüllt und mit Ethylacetat (2x 40 mL) extrahiert. Das Produkt wird mit $MgSO_4$ getrocknet und säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat; 6:1 - 1:1).
Ausbeute: 44 % (596 mg, 1.07 mmol) farbloses Öl.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, SH193V): δ = 7.34 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.31 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 7.26 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 4.74 – 4.70 (m, 2H), 4.65 – 4.59 (m, 4H), 3.90 – 3.80 (m, 4H), 3.78 – 3.73 (m, 2H), 3.71 – 3.52 (m, 10H), 3.51 – 3.46 (m, 2H), 1.86 – 1.77 (m, 2H), 1.73 – 1.66 (m, 2H), 1.63 – 1.45 (m, 8H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, SH-193V): δ = 138.9, 128.4, 128.2, 127.6, 99.1, 99.0, 78.0, 73.3, 71.3, 70.8, 70.8, 66.8, 66.7, 62.3, 30.7, 25.6, 19.6 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{32}H_{46}NaO_8^+$ ([M+Na]$^+$): 581.3085, Gemessen: 581.3085.
IR(KBr): ν= 3852, 3445, 3065, 2942, 2875, 2652, 2517, 2326, 2162, 2021, 1979, 1915, 1718, 1602, 1452, 1389, 1353, 1316, 1265, 1173, 1116, 1069, 1027, 983, 901, 871, 808, 753, 712 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{32}H_{46}O_8$: C 68.79 %, H 8.30 %, Gemessen: C 68.69 %, H 8.41 %.

Synthese von 2,2'-(((2S,3S)-2,3-Bis(benzyloxy)butan-1,4-diyl)bis(oxy))bis(ethanol) **39**



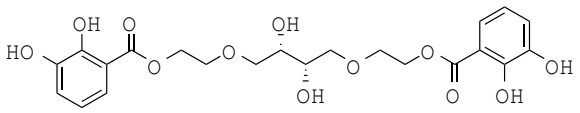
Zu einer Lösung von Verbindung **38** (1580 mg, 2.83 mmol, 1.0 Äq.) in Methanol (20 mL) wird Pyridinium-p-toluolsulfonat (2130 mg, 8.48 mmol, 3.0 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Ethylacetat).
Ausbeute: 60 % (660 mg, 1.69 mmol) farbloses Öl.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH114II): δ = 7.37 – 7.27 (m, 10H), 4.73 – 4.57 (m, 4H), 3.84 – 3.46 (m, 14H), 2.48 (s, 2H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz $CDCl_3$, SH-FF7): δ = 138.4, 131.0, 129.0, 128.5, 128.2, 127.9, 78.2, 73.3, 72.8, 70.7, 61.9 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{22}H_{30}NaO_6^+$ ([M+Na]$^+$): 413.1935, Gemessen: 413.1927.
IR(KBr): ν= 3418, 3062, 3031, 2870, 2325, 2160, 2115, 1812, 1734, 1605, 1494, 1454, 1353, 1254, 1211, 1062, 888, 740, 698 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6$: C 67.67 %, H 7.74 %, Gemessen: C 66.16 %, H 7.81 %.

Synthese von (((2S,3S)-2,3-Bis(benzyloxy)butan-1,4-diyl)bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)bis(2,3-bis(benzyloxy)benzoat) **40**



Zu einer Lösung von Verbindung **39** (625 mg, 1.64 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (50 mL) werden 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure (1619 mg, 4.85 mmol, 3.0 Äq.), DMAP (195 mg, 1.64 mmol, 1.0 Äq.) und EDC (1253 mg, 8.06 mmol, 5.0 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser (40 mL) aufgefüllt. Die organischen Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat; 8:1 - 5:1).
Ausbeute: 91 % (1528 mg, 1.49 mmol) farbloses Öl.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, SH-EE2N): δ = 7.45 – 7.20 (m, 32H), 7.10 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 2H), 7.00 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 5.10 (s, 4H), 5.09 (s, 4H), 4.62 (d, J = 11.9 Hz, 2H), 4.52 (d, J = 11.9 Hz, 2H), 4.34 (t, J = 1.7 Hz, 4H), 3.69 – 3.65 (m, 2H), 3.62 – 3.53 (m, 8H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, SH-EE2N): δ = 152.9, 148.5, 138.7, 137.7, 136.7, 128.7, 128.6, 128.4, 128.4, 128.2, 128.2, 128.0, 127.7, 124.1, 123.0, 118.1, 77.8, 75.7, 73.3, 71.4, 71.1, 69.2, 64.2 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{64}H_{62}NaO_{12}^+$ ([M+Na]$^+$): 1045.4134, Gemessen: 1045.4173.
IR(KBr): ν= 3446, 3063, 3032, 2873, 2322, 2162, 2056, 2018, 1881, 1723, 1580, 1457, 1373, 1260, 1123, 1084, 1047, 913, 852, 810, 739, 697 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{64}H_{62}O_{12}$: C 75.13 %, H 6.11 %, Gemessen: C 75.66 %, H 6.21 %.

Synthese von (((2S,3S)-2,3-Dihydroxybutan-1,4-diyl)bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)- bis(2,3-dihydroxybenzoat) **L4**-2H



Zu einer Lösung von Verbindung **40** (305 mg, 0.30 mmol) in DCM (50 mL) wird Palladium (10 wt% Pd auf C, 31 mg) gegeben. Die Mischung wird unter einer H_2-Atmosphäre für 48 h

bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat; 1:1).

Ausbeute: 61 % (85 mg, 0.18 mmol) gelbliches Öl.

^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, sh119): δ = 10.77 (s, 2H), 7.37 (d, J = 1.3 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 1.3 Hz, 2H), 6.79 (t, J = 1.3 Hz, 2H), 4.50 (t, J = 4.8 Hz, 4H), 3.88 – 3.78 (m, 6H), 3.71 – 3.61 (m, 4H) ppm.

^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, sh199): δ = 7.37 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.73 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 4.49 – 4.45 (m, 4H), 3.84 – 3.73 (m, 6H), 3.65 (dd, J = 10.0, 4.4 Hz, 2H), 3.58 (dd, J = 10.0, 5.7 Hz, 2H) ppm.

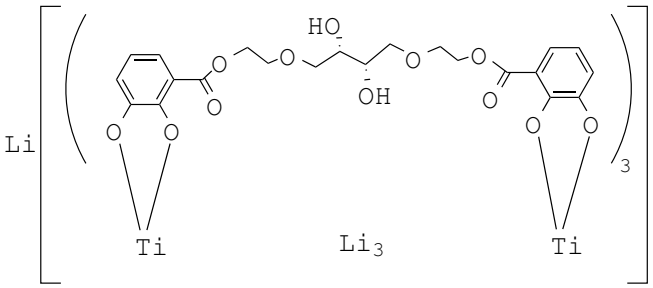
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, sh119): δ = 170.3, 149.0, 145.2, 120.8, 120.2, 119.5, 112.4, 73.2, 70.5, 69.4, 64.4 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{22}H_{26}NaO_{12}{}^+$ ([M+Na]$^+$): 505.1317, Gemessen: 505.1301.

IR(KBr): ν= 3415, 2917, 2336, 2159, 2025, 1916, 1670, 1618, 1467, 1378, 1301, 1265, 1124, 1068, 1033, 900, 840, 747 cm^{-1}.

EA: Berechnet für $C_{22}H_{26}O_{12}$: C 54.77 %, H 5.43 %, Gemessen: C 53.69 %, H 5.12 %.

Synthese von **Li[Li$_3$(L4)$_3$Ti$_2$]**



Ligand **L4**-2H (28.2 mg, 0.06 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (30 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (10.2 mg, 0.04 mmol, 2.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (2.9 mg, 0.04 mmol, 2.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

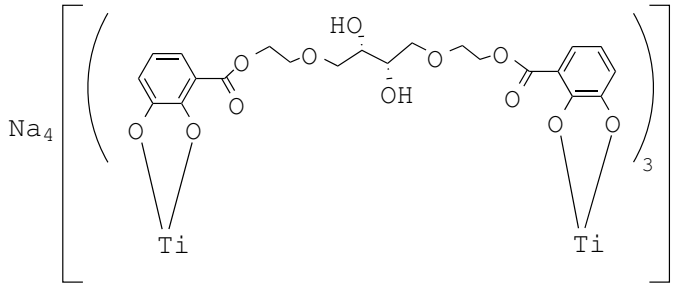
Ausbeute: quant. roter Feststoff.

^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, sh204) δ = 7.48 – 7.00 (m, 6H), 6.80 – 6.39 (m, 12H), 4.69 – 3.31 (m, 42H) ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{66}H_{66}Li_3O_{36}Ti_2^-$ ([M-Li]$^-$): 1551.2778, Gemessen: 1551.2829.

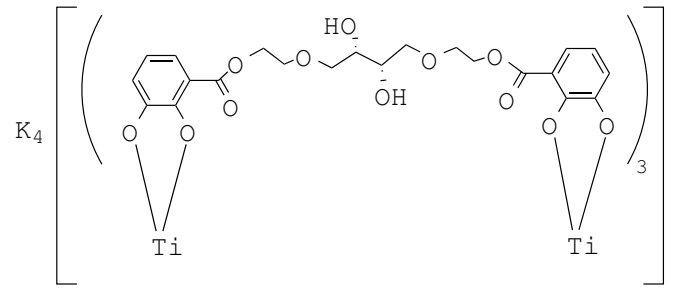
EA: Berechnet für $C_{66}H_{66}Li_4O_{66}Ti_2 \cdot 9\ H_2O$: C 46.07 %, H 4.92 %, Gemessen: C 46.01 %, H 4.73 %.

Synthese von **Na[Na$_3$(L4)$_3$Ti$_2$]**



Ligand **L4**-2H (59 mg, 0.12 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (21 mg, 0.08 mmol, 2.0 Äq.) und Natriumcarbonat (7 mg, 0.08 mmol, 2.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. roter Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, sh202): δ = 7.17 – 7.00 (m, 6H), 6.56 – 6.36 (m, 12H), 4.73 – 4.16 (m, 14H), 4.00 – 3.48 (m, 28H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{66}H_{66}Na_3O_{36}Ti_2^-$ ([M-Na]$^-$): 1599.1991, Gemessen: 1599.1966.
EA: Berechnet für $C_{66}H_{66}Na_4O_{36}Ti_2 \cdot 9\ H_2O$: C 42.86 %, H 4.58 %, Gemessen: C 42.62 %, H 4.36 %.

Synthese von **K[K$_3$(L4)$_3$Ti$_2$]**



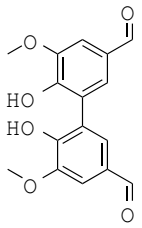
Ligand **L4**-2H (60 mg, 0.12 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe

von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (22 mg, 0.08 mmol, 2.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (11 mg, 0.08 mmol, 2.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. roter Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz,MeOD, sh203): δ = 7.16 – 7.00 (m, 6H), 6.57 – 6.34 (m, 12H), 4.67 – 3.40 (m, 42H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{66}H_{66}K_3O_{36}Ti_2^-$ ([M-K]$^-$): 1647.1209, Gemessen: 1647.1262.
EA: Berechnet für $C_{66}H_{66}K_4O_{36}Ti_2 \cdot 7\ H_2O$: C 45.32 %, H 4.61 %, Gemessen: C 45.40 %, H 4.66 %.

3.2.4 Binolbasierter Ligand

Anm.: Aufgrund von Löslichkeitsproblematiken kann in mehreren Fällen kein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

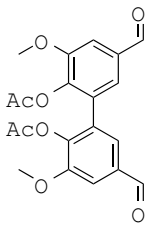
Synthese von Dehydrodivanillin **41**



Vanillin **42** (4.26 g, 28.00 mmol, 1.0 Äq) wird mit $FeSO_4$ (0.13 g, 0.84 mmol, 0.03 Äq.) und $Na_2S_2O_8$ (3.33 g, 14.00 mmol, 0.5 Äq.) in Wasser (100 mL) gelöst, 72 h bei 50 °C gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wird in 1 M NaOH (100 mL) aufgenommen und mit 1 M HCl (100 mL) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert.
Ausbeute: 60 % (5,11 g, 16.89 mmol) hellbrauner Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD), SHFSC7): δ = 7.04 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 5.36 (s, 2H), 3.94 (s, 6H), 3.88 (s, 2H) ppm.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCL_3$, SH220): δ = 9.83 (s, 2H), 7.43 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 7.04 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.20 (s, 2H), 3.97 (s, 6H) ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{16}H_1O_6^-$ ([M-H]$^-$): 301.0718, Gemessen: 301.0718.
IR(KBr): ν= 3235, 2969, 2301, 2158, 1895, 1671, 1586, 1508, 1456, 1421, 1357, 1309, 1256, 1144, 1079, 1040, 918, 849, 741, 664 cm^{-1}.

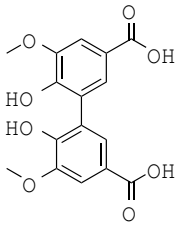
Synthese von 6,6'Bis(acetyloxy)-5,5'dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarboxaldehyd **43**



Zu einer Lösung aus Dehydrodivanilllin **41** (2.00 g, 6.62 mmol, 1.0 Äq.) in Acetanhydrid (3.75 mL, 4.05 g, 39.70 mmol, 6.0 Äq.) wird Pyridin (0.53 mL, 0.52 g, 6.62 mmol, 1.0 Äq.) gegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit Wasser (30 mL) versetzt und mit Ethylacetat (3x 40 mL) extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und unter Vakuum eingeengt.
Ausbeute: 64 % (1.65 g, 4.27 mmol) schwarzer Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-FSC8): δ = 9.95 (s, 2H), 7.56 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 3.95 (s, 6H), 2.13 (s, 6H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz $CDCl_3$, SH-FSC8): δ = 190.8, 167.9, 152.5, 143.0, 134.8, 131.4, 126.6, 110.5, 56.5, 20.5 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{20}H_{18}NaO_8^+$ ([M+Na]$^+$): 409.0894, Gemessen: 409.0891.
IR(KBr): ν= 3526, 3380, 3189, 3081, 2945, 2846, 2728, 2632, 2164, 2042, 2003, 1765, 1693, 1589, 1460, 1423, 1370, 1317, 1274, 1240, 1179, 1129, 1041, 1008, 937, 895, 860, 738, 694 cm^{-1}.

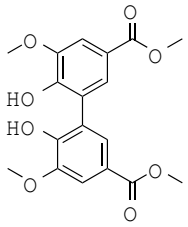
Synthese von 6,6'Dihydroxy-5,5'dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarboxylsäure **44**

Eine Lösung aus Verbindung **43** (2.50 g, 6.47 mmol, 1.0 Äq.) und Oxone® (8.30 g, 27.00 mmol, 4.0 Äq.) in DMF (40 mL) wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 1 M HCl gequencht und mit Ethylacetat (4x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 M HCl (2x 20 mL) und mit Brine (2x 20 mL) gewaschen. Die organische Phase



wird mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in NaOH (10 wt%, 50 mL) aufgenommen und eine Stunde refluxiert. Anschließend wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt und mit 1 M HCl ein pH-Wert von 6 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: 91 % (1.94 g, 5.80 mmol) brauner Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, sh259): δ = 7.65 – 7.37 (m, 4H), 3.95 (s, 6H) ppm.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6, SH238DMSO): δ = 7.45 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.41 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 3.79 (m, 4H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz MeOD, sh259): δ = 170.0, 150.0, 148.8, 127.3, 125.6, 122.1, 112.4, 56.7 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{16}H_{14}NaO_8^+$ ([M+Na]$^+$): 357.0581, Gemessen: 357.0539.
IR(KBr): ν= 3341, 2835, 2645, 2321, 2167, 2079, 1991, 1673, 1610, 1492, 1457, 1417, 1368, 1297, 1253, 1133, 1047, 922, 884 cm^{-1}.

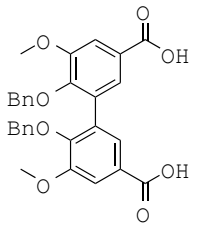
Synthese von 6,6'Dihydroxy-5,5'dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarboxylat **45**



Zu einer Lösung von Verbindung **44** (3.99 g, 11.93 mmol, 1.0 Äq.) in Methanol (40 mL) wird konz. H_2SO_4 (2.56 mL, 4.68 g, 47.43 mmol, 4.0 Äq.) gegeben. Die Lösung wird eine Stunde unter Rückfluss gekocht und anschließend mit 1 M NaOH gequencht. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen.
Ausbeute: 90 % (3.88 g, 10.72 mmol) brauner Feststoff.

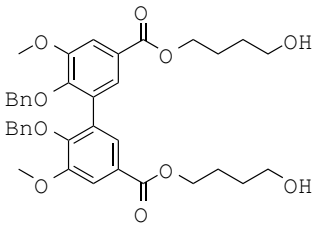
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, sh-fsc10): δ = 7.72 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 4.00 (s, 6H), 3.89 (s, 6H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{18}H_{18}NaO_8^+$ ([M+Na]$^+$): 385.0894, Gemessen: 385.0877.
IR(KBr): ν= 3405, 3075, 3011, 2955, 2844, 2157, 2027, 1706, 1590, 1489, 1423, 1367, 1332, 1218, 1107, 1073, 1044, 993, 892, 760, 676 cm^{-1}.

Synthese von 6,6'Bis(Benzyloxy)-5,5'dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarboxylsäure **46**



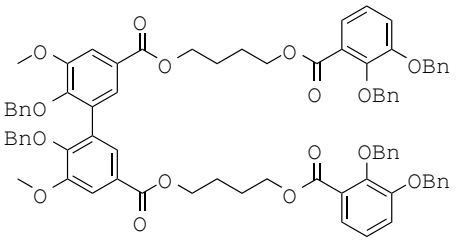
Verbindung **45** (1.00 g, 2.76 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.53 g, 11.04 mmol, 4.0 Äq.) werden in Aceton (50 mL) aufgenommen. Nach der Zugabe von Benzylbromid (2.46 ml, 3.54 g, 20.70 mmol, 7.5 Äq.) wird 72 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Gemisch filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird in Methanol und Wasser (55 mL, 10:1) aufgenommen und mit NaOH (5 g) versetzt und für 3 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser (20 mL) aufgefüllt und mit DCM (3x 50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit 1 M HCl (100 mL) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert.
Ausbeute: 46 % (0.66 g, 1.27 mmol) brauner Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-FSC14M): δ = 7.69 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.14 (m, 6H), 7.00 6.96 (m, 4H), 4.85 (s, 4H), 3.96 (s, 6H) ppm.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH249): δ = 7.68 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.20 – 7.12 (m, 5H), 7.07 – 6.98 (m, 4H), 4.94 (s, 4H), 3.97 (s, 6H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{30}H_{26}NaO_8^+$ ([M+Na]$^+$): 537.1512, Gemessen: 537.1512.
IR(KBr): ν= 3408, 2941, 2634, 2226, 2172, 2098, 2030, 1880, 1682, 1583, 1452, 1409, 1359, 1289, 1223, 1178, 1113, 1040, 973, 868, 764, 735, 696 cm^{-1}.

Synthese von Bis(4-hydroxybutyl)-6,6'-bis(benzyloxy)-5,5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarboxylat **48**



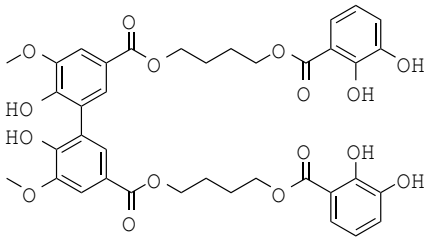
Zu einer Lösung von **46** (650.0 mg, 1.26 mmol, 1.0 Äq.) in Aceton wird eine Lösung aus 1,4-Butandiol (0.6 mL, 569.3 mg, 6.32 mmol, 5.0 Äq.), EDC (980.6 mg, 6.32 mmol, 5.0 Äq.) und DMAP (154.3 mg, 1.26 mmol, 1.0 Äq.) in DCM gegeben. Das Gemisch wird 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat, 1:5)
Ausbeute: 20 % (166.4 mg, 0.25 mmol) braunes Öl.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, FSC22BC): δ = 7.64 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.21 – 7.12 (m, 6H), 7.06 – 7.01 (m, 4H), 4.87 (s, 4H), 4.33 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 3.95 (s, 6H), 3.68 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 1.87 – 1.79 (m, 4H), 1.72 – 1.64 (m, 4H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, SH-FSC22BC): δ = 166.4, 152.8, 149.9, 137.4, 132.5, 128.2, 127.8, 125.6, 125.2, 113.2, 74.7, 65.0, 62.5, 56.3, 29.4, 25.4 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{38}H_{42}NaO_{10}^+$ ($[M+Na]^+$): 681.2670, Gemessen: 681.2675.
IR(KBr): ν= 3411, 3066, 3032, 2938, 2873, 2328, 2091, 2002, 1710, 1582, 1527, 1456, 1403, 1357, 1284, 1224, 1172, 1110, 1039, 976, 894, 851, 766, 739, 697 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{38}H_{42}O_{10}$: C 69.29 %, H 6.43 %, Gemessen: C 68.49 %, H 8.88 %.

Synthese von Bis(4-((2,3-bis(benzyloxy)benzoyl)oxy)butyl) 6,6'-bis(benzyloxy)-5,5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarboxylate **49**



Zu einer Lösung von Verbindung **48** (263.5 mg, 0.40 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (50 mL) werden 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure **12** (668.7 mg, 2.00 mmol, 5.0 Äq.), DMAP (48.9 mg, 0.40 mmol, 1.0 Äq.) und EDC (310.5 mg, 2.00 mmol, 5.0 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (40 mL) aufgefüllt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat, 2:1)
Ausbeute: 20 % (103.2 mg, 0.08 mmol) brauner Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, sh-fsc23c): δ = 7.62 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.45 – 7.40 (m, 8H), 7.39 – 7.30 (m, 8H), 7.30 – 7.23 (m, 6H), 7.17 – 7.11 (m, 8H), 7.08 – 7.01 (m, 6H), 5.13 (s, 4H), 5.11 (s, 4H), 4.86 (s, 4H), 4.28 (dt, J = 22.5, 6.2 Hz, 8H), 3.93 (s, 6H), 1.86 – 1.72 (m, 8H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, sh-fsc23c): δ = 166.4, 166.3, 152.9, 152.8, 149.9, 148.4, 137.6, 137.4, 136.7, 132.5, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 128.1, 128.1, 128.0, 127.8, 127.7, 127.2, 125.5, 125.3, 124.1, 122.9, 118.0, 113.2, 75.7, 74.6, 71.4, 64.7, 64.7, 56.3, 25.6, 25.5 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{80}H_{74}NaO_{16}^+$ ([M+Na]$^+$): 1313.4869, Gemessen: 1313.4833.
IR(KBr): ν= 3550, 3063, 3030, 2949, 2159, 2021, 1776, 1718, 1584, 1458, 1417, 1362, 1262, 1147, 1025, 982, 928, 743, 695 cm^{-1}.

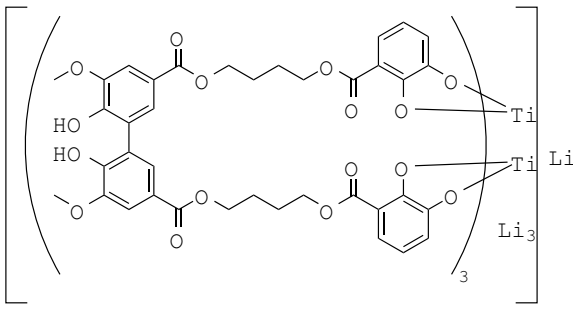
Synthese von **L5**-2H



Zu einer Lösung von Verbindung **49** (200 mg, 0.16 mmol) in DCM (50 mL) wird Palladium (15 wt% Pd auf C, 30 mg) gegeben. Die Mischung wird unter einer H_2-Atmosphäre für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt.
Ausbeute: 71 % (82 mg, 0.11 mmol) weißer Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6, SH-FSC26): δ = 10.45 (s, 2H), 9.38 (s, 2H), 7.45 (d, J = 3.5 Hz, 4H), 7.22 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.70 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 4.35 (s,

4H), 4.29 (s, 4H), 3.88 (s, 6H), 1.84 (s, 8H) ppm.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-FSC-21M): δ = 7.47 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 7.40 – 7.08 (m, 10 H), 5.22 – 5.13 (m, 2H), 5.07 (s, 1H), 5.03 (s, 1H), 4.30 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 3.57 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.32 (s, 3H) ppm. Nicht angegebene Signale konnten nicht zugeordnet werden.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{38}H_{38}NaO_{16}^{+}$ ([M+Na]$^+$): 773.2052, Gemessen: 773.2050.
IR(KBr): ν= 3853, 3647, 3417, 3127, 2928, 2857, 2689, 2483, 2325, 2218, 2166, 2091, 1991, 1966, 1911, 1670, 1595, 1466, 1411, 1372, 1326, 1283, 1152, 1108, 1065, 1040, 1003, 980, 924, 896, 866, 844, 793, 746, 681 cm^{-1}.

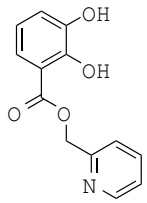
Synthese von Li[Li_3(**L5**)$_3$Ti])



Ligand **L5**-2H (20 mg, 0.03 mmol, 3.0 Äq) wird in DCM (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (4.7 mg, 0.02 mmol, 2.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (1.3 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. roter Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, sh335; aufgrund von unvollständiger Komplexierung sind nur signifikante, neu auftretende Signale aufgeführt): δ = 7.73 (m, 1H), 7.59 (m, 1H), 7.14 (m, 5H), 7.01 (m, 3H), 5.73 (s, 1H), 4.84 – 4.74 (m, 4H), 3.93 (s, 6H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{114}H_{102}Li_3O_{48}Ti_2^{+}$ ([M -Li]$^-$): 2355.4985, Gemessen: 2355.5627.

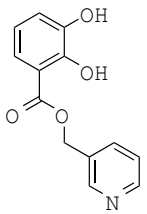
3.2.5 Pyridinbasierte Liganden

Synthese von Pyridin-2-ylmethyl-2,3-dihydroxybenzoat **L7**-2H



2,3-Dihydroxybenzoesäure (564.9 mg, 3.67 mmol, 1.0 Äq.) wird in Thionylchlorid (6.65 mL, 91.64 mmol, 25.0 Äq.) für 3 h bei 60 °C gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene Säurechlorid wird in Chloroform (50 mL) aufgenommen. Es werden 2-Pyridinmethanol (2.00 g, 18.33 mmol, 5.0 Äq.) und Triethylamin (0.5 mL, 3.67 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wird mit ges. $NaHCO_3$-Lösung (3x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2, Ethylacetat).
Ausbeute: 46 % (0.41 g, 1.67 mmol) grüner Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, sh-fa11c): δ = 8.56 (ddd, J = 4.9, 1.7, 1.1 Hz, 1H), 7.90 (td, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.58 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.40 (ddd, J = 7.8, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 7.04 (dd, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 6.78 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 5.48 (s, 2H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz MeOD, sh-fa11c): δ = 171.2, 156.6, 151.4, 150.1, 147.3, 139.1, 124.8, 123.7, 122.0, 121.4, 120.2, 113.7, 67.9 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{13}H_{11}NNaO_4^+$ ([M+Na]$^+$): 268.0580, Gemessen: 268.0576.
IR(KBr): ν= 3029, 2160, 2099, 1891, 1673, 1596, 1575, 1468, 1437, 1371, 1303, 1230, 1145, 1071, 1022, 1004, 954, 865, 831, 761, 731, 677 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_4$: C 63.67 %, H 4.52 %, N 5.71 %, Gemessen: C 63.82 %, H 4.66 %, N 5.53 %.

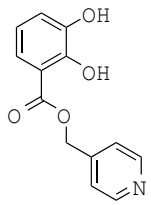
Synthese von Pyridin-3-ylmethyl-2,3-dihydroxybenzoat **L8**-2H



2,3-Dihydroxybenzoesäure (564.9 mg, 3.67 mmol, 1.0 Äq.) wird in Thionylchlorid (6.65 mL, 91.64 mmol, 25.0 Äq.) für 3 h bei 60 °C gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene Säurechlorid wird in Chloroform (50 mL) aufgenommen. Es werden 3-Pyridinmethanol (1.77 mL, 18.33 mmol, 5.0 Äq.) und Triethylamin (0.5 mL, 3.67 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wird mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung (3x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2, Ethylacetat).

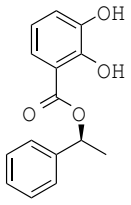
Ausbeute: 35 % (0.32 g, 1.30 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, sh-fa14-c): δ = 8.68 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 8.54 (dd, J = 4.9, 1.9 Hz, 1H), 7.98 (dt, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.49 (dd, J = 7.9, 4.9 Hz, 1H), 7.36 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.02 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 6.76 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.47 (s, 2H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz, MeOD, sh-fa14c): δ = 171.4, 151.4, 150.1 (doppelte Intensität), 147.2, 138.4, 133.8, 125.4, 122.0, 121.2, 120.2, 113.6, 65.4 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{13}H_{12}NO_4^+$ ([M+H]$^+$): 246.0722, Gemessen: 246.0755.
IR(KBr): ν= 3037, 2958, 2714, 2192, 2101, 2036, 1993, 1902, 1675, 1586, 1461, 1387, 1216, 1127, 1070, 976, 837, 793, 745, 703 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_4$: C 63.67 %, H 4.52 %, N 5.71 %, Gemessen: C 63.15 %, H 5.45 %, N 4.63 %.

Synthese von Pyridin-4-ylmethyl-2,3-dihydroxybenzoat **L9**-2H



2,3-Dihydroxybenzoesäure (564.9 mg, 3.67 mmol, 1.0 Äq.) wird in Thionylchlorid (6.65 mL, 91.64 mmol, 25.0 Äq.) für 3 h bei 60 °C gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene Säurechlorid wird in Chloroform (50 mL) aufgenommen. Es werden 4-Pyridinmethanol (2.00 g, 18.33 mmol, 5.0 Äq.) und Triethylamin (0.5 mL, 3.67 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wird mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung (3x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2, Ethylacetat).
Ausbeute: 40 % (0.35 g, 1.47 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-FA16): δ = 8.38 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 7.19 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.45 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 4.54 (d, J = 14.4 Hz, 1H), 4.14 (d, J = 14.4 Hz, 1H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{13}H_{11}NNaO_4^+$ ([M+Na]$^+$): 268.0580, Gemessen: 268.0574.
IR(KBr): ν= 3900, 3046, 2716, 2110, 2025, 1983, 1899, 1668, 1612, 1568, 1461, 1392, 1299, 1231, 1143, 1068, 989, 813, 744, 673 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_4$: C 63.67 %, H 4.52 %, N 5.71 %, Gemessen: C 64.62 %, H 5.37 %, N 5.64 %.

Synthese von (S)-1-Phenylethyl-2,3-dihydroxybenzoat **L6**-2H



2,3-Dihydroxybenzoesäure (252.31 mg, 1.64 mmol, 1.0 Äq.) wird in Thionylchlorid (3.00 mL, 40.93 mmol, 25.0 Äq.) für drei Stunden bei 60 °C gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene Säurechlorid wird in Chloroform (50 mL) aufgenommen. Es werden (S)-1-Phenylethanol (1.00 mL, 8.19 mmol, 5.0 Äq.) und Triethylamin (0.25 mL, 1.64 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wird mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung (3x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2, Pentan:Ethylacetat, 10:1).

Ausbeute: 43 % (0.18 g, 0.70 mmol) farbloses Öl.

^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, SH-FA2C13): δ = 10.89 (s, 1H), 7.45 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.42 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 2H), 7.37 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.31 (tt, J = 7.4, 1.5 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.79 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.12 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 1.68 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm.

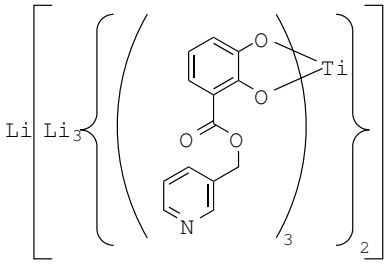
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, SH-FA2C13): δ = 169.8, 149.1, 145.2, 141.2, 128.8 (doppelte Intensität), 128.4, 126.1 (doppelte Intensität), 120.7, 119.9, 119.3, 112.8, 74.0, 22.5 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{15}H_{15}NaO_4^+$ ($[M+Na]^+$): 281.0784, Gemessen: 281.0786.

IR(KBr): ν= 3440, 3036, 2982, 2933, 2329, 2119, 1994, 1808, 1668, 1610, 1466, 1338, 1297, 1265, 1151, 1060, 1028, 997, 966, 902, 846, 811, 751, 696 cm^{-1}.

EA: Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$: C 69.76 %, H 5.46 %, Gemessen: C 69.72 %, H 5.36 %.

Synthese von $Li[Li_3(\mathbf{L8})_6Ti_2]$



Ligand **L8**-2H (50 mg, 0.20 mmol, 3.0 Äq) wird in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (17.8 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (5.0 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: quant. roter Feststoff.

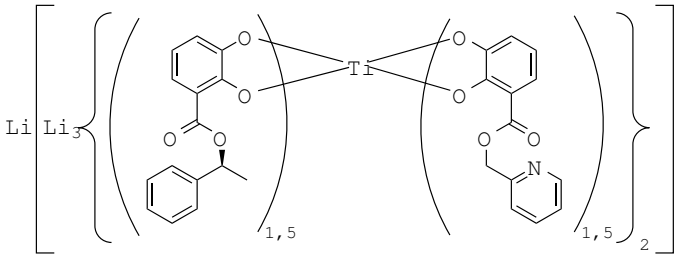
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-FA200): δ = 8.39 (d, J = 4.7 Hz, 12H), 7.67 (d, J = 8.1 Hz, 6H), 7.27 (dd, J = 8.1, 4.7 Hz, 6H), 7.19 (d, J = 8.1 Hz, 6H), 6.66 (d, J = 7.6 Hz, 6H), 6.53 (t, J = 7.6 Hz, 6H), 4.59 (d, J = 13.2 Hz, 6H), 4.16 (d, J = 13.2 Hz, 6H) ppm.

^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, sh-fa10li3): δ = 1.30, -1.10 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{78}H_{54}Li_3N_6O_{24}Ti_2^+$ ([M-Li]$^-$): 1575.2634, Gemessen: 1575.2577.

EA: Berechnet für$C_{78}H_{54}Li_3N_6O_{24}Ti_2 \cdot 6\ H_2O$: C 55.41 %, H 3.93 %, N 4.97 %, Gemessen: C 55.27 %, H 3.74 %, N 4.36 %.

Synthese von $Li[Li_3(\mathbf{L7})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$



Die Liganden **L7**-2H (21.0 mg, 0.09 mmol, 1.5 Äq) und **L6**-2H (22.1 mg, 0.09 mmol, 1.5 Äq) werden in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (15.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (4.2 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) wird

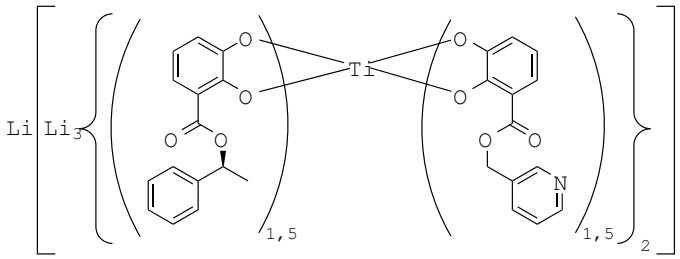
das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: quant. roter Feststoff.

^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, sh-fa12li3): δ = 1.32, -1.08 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{84}H_{63}Li_3N_3O_{24}Ti_2^+$ ([M-Li]$^-$): 1614.3246, Gemessen: 1614.3207.

Synthese von Li[Li_3(**L8**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]



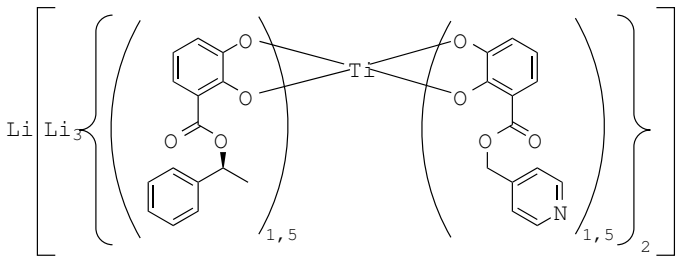
Die Liganden **L8**-2H (21.0 mg, 0.09 mmol, 1.5 Äq) und **L6**-2H (22.1 mg, 0.09 mmol, 1.5 Äq) werden in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (15.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (4.2 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: quant. roter Feststoff.

^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, SH-FA3Li2): δ = 1.31, -1.07 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{84}H_{63}Li_3N_3O_{24}Ti_2^+$ ([M-Li]$^-$): 1614.3246, Gemessen: 1614.3221.

Synthese von Li[Li_3(**L9**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]

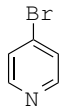


Die Liganden **L9**-2H (21.0 mg, 0.09 mmol, 1.5 Äq) und **L6**-2H (22.1 mg, 0.09 mmol, 1.5 Äq)

werden in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (15.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (4.2 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. roter Feststoff.
^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, sh-fa10li3): δ = 1.30, -1.10 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{84}H_{63}Li_3N_3O_{24}Ti_2^+$ ([M-Li]$^-$): 1614.3246, Gemessen: 1614.3201.

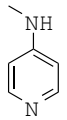
3.2.6 4-(Dimethylamino)-pyridin-basierter Ligand

Synthese von 4-Brompyridin **62**



4-Brompyridin-hydrochlorid (2.00 g, 10.28 mmol, 1.0 Äq.) wird in Wasser (10 mL) gelöst. Es wird langsam Natronlauge (5 mol/L, 2.06 mL, 10.28 mmol, 1.0 Äq.) zugetropft. Es wird 10 Minuten gerührt, anschließend wird mit Ethylacetat (3x 15 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Verbindung wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.
Ausbeute: quant. farbloses Öl.

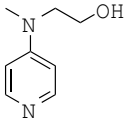
Synthese von 4-Methylaminopyridin **55**



In einem verschlossenen Reaktionsgefäß werden 4-Brompyridin (1.58 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.), Methylamin (12 molar in Wasser, 4.17 mL, 50.00 mmol, 5.0 Äq.) und Kupferstaub (31.8 mg, 0.50 mmol, 0.05 Äq.) bei 100 °C für 16 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf

Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat (20 mL) aufgefüllt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird mit Ethylacetat (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Wasser (50 mL) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: 67 % (721.0 mg, 66.67 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, sh-ls-2n2): δ = 8.19 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 6.43 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 4.28 (s, 1H), 2.86 (d, J = 5.1 Hz, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz, $CDCl_3$, sh-ls-2n2): δ = 154.4, 150.0 (doppelte Intensität), 107.4 (doppelte Intensität), 29.5 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_6H_9N_2^+$ ($[M+H]^+$): 109.0760, Gemessen: 109.0762.
IR(KBr): ν= 3841, 3211, 3134, 3096, 2932, 2824, 2506, 2340, 2112, 1993, 1922, 1811, 1664, 1594, 1528, 1440, 1342, 1255, 1208, 1148, 1117, 1065, 982, 854, 815, 713 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_6H_8N_2$: C 66.64 %, H 7.46 %, N 25.90 %, Gemessen: C 66.06 %, H 6.83 %, N 25.94 %.

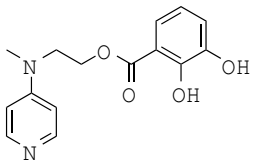
Synthese von 4-(Methylamino)pyridin **59**



In einem verschlossenen Reaktionsgefäß werden 4-Brompyridin (1.58 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.), 2-(Methylamino)-ethanol (4.17 mL, 50.00 mmol, 5.0 Äq.) und Kupferstaub (31.8 mg, 0.50 mmol, 0.05 Äq.) bei 100 °C für 16 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat (20 mL) aufgefüllt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird mit Ethylacetat (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Wasser (50 mL) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: 22 % (338.2 mg, 2.22 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, Huda_ dhls-6c4): δ = 8.16 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 6.52 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 3.83 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 3.54 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 3.04 (s, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz, $CDCl_3$, Huda_ dhls-6c4): δ = 154.0, 149.8, 106.8, 59.9, 53.7, 38.4 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_8H_{13}ON_2^+$ ($[M+H]^+$): 153.1022, Gemessen: 153.1020.

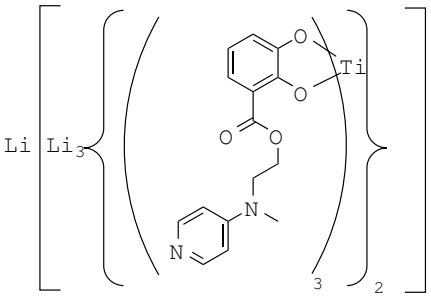
IR(KBr): ν= 3146, 2858, 2348, 2129, 1925, 1736, 1599, 1523, 1452, 1389, 1350, 1291, 1269, 1221, 1113, 1063, 991, 909, 853, 799 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_8H_{12}N_2O$: C 63.13 %, H 7.95 %, N 78.41 %, Gemessen: C 61.93 %, H 7.92 %, N 18.10 %.

Synthese von 2-(Methyl(4-pyridin)amino)ethyl-2,3-dihydroxybenzoat **L10**-2H



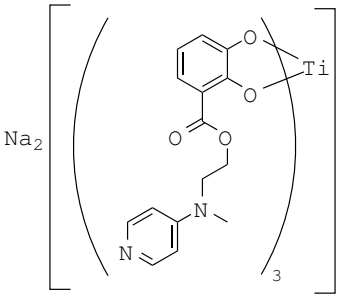
2,3-Dihydroxybenzoesäure (405.1 mg, 2.63 mmol, 1.0 Äq.) wird in Thionylchlorid (4.77 mL, 65.73 mmol, 25.0 Äq.) für 3 h bei 60 °C gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene Säurechlorid wird in Chloroform (50 mL) aufgenommen. Es werden 4-(Methylamino)pyridin (2.00 g, 13.13 mmol, 5.0 Äq.) und Triethylamin (0.4 mL, 2.63 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wird mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung (3x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2, DCM:MeOH, 2:1).
Ausbeute: 40 % (304.6 mg, 1.06 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, DMSO-d_6, SH-LS7-2D): δ = 8.10 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.11 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.71 – 6.68 (m, 3H), 4.46 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 3.82 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 3.01 (s, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz, DMSOd_6, SH-LS7-2D): δ = 169.3, 153.2, 149.6, 149.1, 146.1, 120.8, 119.6, 118.9, 112.9, 106.8, 62.5, 48.8, 37.5 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{15}H_{17}O_4N_2^+$ ($[M+H]^+$): 289.1183, Gemessen: 289.1182.
IR(KBr): ν= 3549, 2941, 2711, 2627, 2019, 1915, 1665, 1604, 1527, 1458, 1394, 1320, 1229, 1156, 1072, 1003, 903, 838, 804, 744, 707, 568, 526 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_4$: C 62.49 %, H 5.59 %, N 9.72 %, Gemessen: C 61.16 %, H 5.56 %, N 9.26 %.

Synthese von $Li[Li_3(\mathbf{L10})_6Ti_2]$



Der Ligand **L10**-2H (50.0 mg, 0.02 mmol, 3.0 Äq) wird in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (15.2 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (4.3 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. oranger Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-LS9MK): δ = 7.85 (s, 2H), 6.96 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.53 – 6.42 (m, 3H), 6.39 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 3.81 – 3.64 (m, 2H), 3.58 – 3.38 (m, 1H), 3.15 – 3.03 (m, 1H), 2.89 (s, 3H) ppm.
^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, SH-LS9MK): δ = 1.37, -1.11 ppm.
^{7}**Li-NMR** (156 MHz, DMSO, SH-LS29DK): δ = -1.73 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{90}H_{84}Li_3N_{12}O_{24}Ti_2^+$ ([M-Li]$^-$): 1833.5166, Gemessen: 1833.5167.
EA: Berechnet für $C_{90}H_{84}Li_4N_{12}O_{24}Ti_2 \cdot 9\ H_2O$: C 53.96 %, H 5.13 %, N 8.39 %, Gemessen: C 54.88 %, H 4.98 %, N 7.30 %.

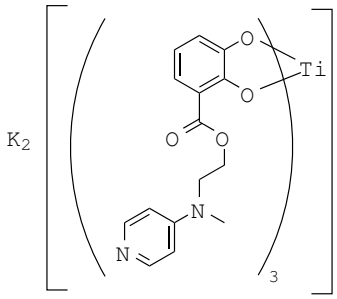
Synthese von $Na_2[(\mathbf{L10})_3Ti]$



Der Ligand **L10**-2H (50.0 mg, 0.02 mmol, 3.0 Äq) wird in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Nach

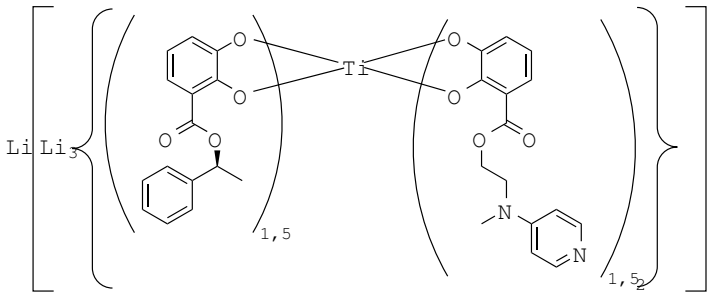
der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (15.2 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) und Natriumcarbonat (6.1 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. oranger Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-LS10): δ = 7.99 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.67 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 6.47 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.42 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 4.39 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 3.76 (s, 2H), 3.01 (s, 3H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{45}H_{42}NaN_6O_{12}Ti^+$ ([M-Na]$^-$): 929.2243, Gemessen: 929.2271.
EA: Berechnet für $C_{45}H_{42}Na_2N_6O_{12}Ti{\cdot}4\ H_2O\ {\cdot}2$ MeOH: C 51.85 %, H 5.37 %, N 7.72 %, Gemessen: C 51.91 %, H 5.05 %, N 7.00 %.

Synthese von K_2[(**L10**)$_3$Ti]



Der Ligand **L10**-2H (50.0 mg, 0.02 mmol, 3.0 Äq) wird in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (15.2 mg, 0.01 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (8.0 mg, mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. oranger Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, SH-LS11): δ = 7.97 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.71 – 6.64 (m, 1H), 6.46 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.40 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 4.44 – 4.34 (m, 2H), 3.79 – 3.69 (m, 2H), 3.01 (s, 3H) ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{45}H_{42}KN_6O_{12}Ti^+$ ([M-K]$^-$): 945.1983, Gemessen: 945.1970.
EA: Berechnet für $C_{45}H_{42}K_2N_6O_{12}Ti{\cdot}4\ H_2O$: C 51.14 %, H 4.77 %, N 7.95 %, Gemessen: C 51.82 %, H 4.73 %, N 7.55 %.

Synthese von Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]



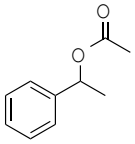
Die Liganden **L10**-2H (24.7 mg, 0.09 mmol, 1.5 Äq) und **L6**-2H (22.1 mg, 0.09 mmol, 1.5 Äq) werden in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (15.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (4.2 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: quant. oranger Feststoff.
^{7}**Li-NMR** (156 MHz, MeOD, SH-LS12): δ = 1.21 (m), -1.10 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{90}H_{78}Li_3N_6O_{24}Ti_2^+$ ([M-Li]$^-$): 1743.4512, Gemessen: 1743.4559.

3.2.7 Katalyse mittels DMAP-basierter Komplexe

AVV1 – Veresterung racemischer Alkohole

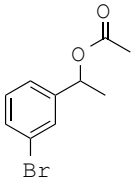
Ein racemischer Alkohol (0.50 mmol, 1.00 Äq.), Acetanhydrid (0.04 mL, 0.38 mmol, 0.75 Äq.), Triethylamin (0.05 mL, 0.38 mmol, 0.75 Äq.) und ein Katalysator werden 25 h bei Raumtemperatur gerührt. Als Katalysatoren Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$] (5.3 mg, 0.003 mmol, 0.02 Äq. bzgl. der aktiven Einheit) bzw. DMAP (1.2 mg, 0.01 mmol, 0.02 Äq.) eingesetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend unter vermindertem Druck eingeengt und zur Bestimmung der isolierten Ausbeute säulenchromatographisch in den jeweils angegebenen Verhältnissen aufgereinigt. Wird DMAP als Katalysator eingesetzt, wird jeweils ein racemisches Produkt erhalten.

Synthese von 1-Phenylethylacetat **53**



Die Synthese von Verbindung **53** erfolgt mit Phenylethanol (61.1 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 2:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 67 % .
isolierte Ausbeute ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 10 % (8.2 mg, 0.05 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 14 % (11.5 mg, 0.07 mmol).
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-LS17H): δ = 7.36 (d, J = 4.9 Hz, 4H), 7.34 – 7.27 (m, 1H), 5.90 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.55 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{10}H_{12}NaO_2^+$ ($[M+Na]^+$): 187.0730, Gemessen: 187.0730.
IR(KBr): ν= 3451, 3033, 2982, 2934, 2324, 2174, 2094, 1999, 1878, 1734, 1494, 1450, 1369, 1236, 1061, 1024, 943, 851, 759, 698 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[84]

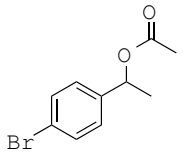
Synthese von 1-(3-Bromphenyl)ethylacetat **63**



Die Synthese von Verbindung **63** erfolgt mit 1-(3-Bromphenyl)ethanol (100.5 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 71 %.
isolierte Ausbeute ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 57 % (68.8 mg, 0.28 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 60 % (73.5 mg, 0.30 mmol).
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS21B): δ = 7.52 – 7.48 (m, 1H), 7.44 – 7.38 (m, 1H), 7.29 – 7.17 (m, 2H), 5.82 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.51 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{10}H_{11}NaO_2Br^+$ ($[M+Na]^+$): 264.9835, Gemessen: 264.9839.

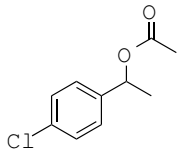
IR(KBr): ν= 3456, 3065, 2982, 2934, 2665, 2326, 2093, 1992, 1877, 1734, 1570, 1475, 1428, 1370, 1311, 1235, 1063, 1022, 945, 883, 858, 784, 694 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[84]

Synthese von 1-(4-Bromphenyl)ethylacetat **64**



Die Synthese von Verbindung **64** erfolgt mit 1-(4-Bromphenyl)ethanol (100.5 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 62 %.
isolierte Ausbeute (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 53 % (64.1 mg, 26.4 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 61 % (73.6 mg, 0.30 mmol).
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-LS31A): δ = 7.49 – 7.43 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 5.82 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 2.07 (s, 3H), 1.51 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{10}H_{11}BrO_2$ ([M]): 241.9937, Gemessen: 241.9938.
IR(KBr): ν= 3454, 2982, 2934, 2322, 2086, 1894, 1733, 1594, 1489, 1447, 1407, 1369, 1235, 1065, 1011, 943, 822, 783, 715, 660 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[85]

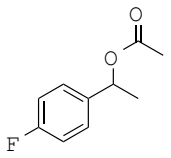
Synthese von 1-(4-Chlorphenyl)ethylacetat **65**



Die Synthese von Verbindung **65** erfolgt mit 1-(4-Chlorphenyl)ethanol (78.3 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 65 %.
isolierte Ausbeute (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 50 % (49.8 mg, 0.25 mmol) farbloses Öl.

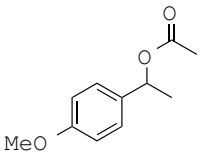
isolierte Ausbeute (DMAP): 65 % (64.5 mg, 0.32 mmol).
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS23AA): δ = 7.34 – 7.24 (m, 4H), 5.84 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.51 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{10}H_{11}ClO_2$ ([M]): 198.0442, Gemessen: 198.0442.
IR(KBr): ν= 2458, 2983, 2933, 2319, 2049, 2008, 1899, 1734, 1597, 1492, 1448, 1412, 1370, 1235, 1062, 1015, 943, 825, 788, 719, 676 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[84]

Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)ethylacetat **66**



Die Synthese von Verbindung **66** erfolgt mit 1-(4-Fluorphenyl)ethanol (70.1 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 69 %.
isolierte Ausbeute (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 8 % (7.0 mg, 0.04 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 8 % (7.3 mg, 0.04 mmol).
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS29N) δ = 7.36 – 7.29 (m, 2H), 7.03 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 5.86 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.52 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{10}H_{11}NaO_2^+$ ([M+Na]$^+$): 205.0635 , Gemessen: 205.0637.
IR(KBr): ν= 2984, 2933, 2323, 2088, 1890, 1737, 1606, 1511, 1452, 1371, 1226, 1159, 1061, 1019, 943, 832, 738 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[84]

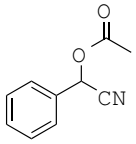
Synthese von 1-(4-Methoxyphenyl)ethylacetat **67**



Die Synthese von Verbindung **67** erfolgt mit 1-(4-Methoxyphenyl)ethanol (76.1 mg, 0.50 mmol)

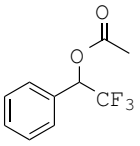
nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 62 %.
isolierte Ausbeute (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 38 % (36.6 mg, 0.19 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 78 % (75.3 mg, 0.39 mmol).
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS28P): δ = 7.33 – 7.27 (m, 2H), 6.91 – 6.85 (m, 2H), 5.86 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.53 (d, J = 6.6 Hz, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$ ([M]): 194.0938, Gemessen: 194.0938.
IR(KBr): ν= 3867, 3453, 2979, 2935, 2838, 2322, 2201, 2089, 1999, 1887, 1732, 1612, 1513, 1454, 1369, 1297, 1238, 1177, 1059, 1030, 942, 829, 735 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[84]

Synthese von Cyano(phenyl)methylacetat **68**



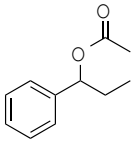
Die Synthese von Verbindung **68** erfolgt mit Mandelonitril (66.6 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 1:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 51 %.
isolierte Ausbeute (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 13 % (10.5 mg, 0.06 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 42 % (37.1 mg, 0.21 mmol).
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-LS48II): δ = 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.48 – 7.39 (m, 3H), 6.40 (s, 1H), 2.16 (s, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$ ([M]): 175.0633, Gemessen: 175.0628.
IR(KBr): ν= 34943, 3038, 2944, 2324, 2107, 1752, 1495, 1454, 1371, 1274, 1210, 1022, 960, 899, 833, 754, 696 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[86]

Synthese von 2,2,2-Trifluor-1-phenylethylacetat **69**



Die Synthese von Verbindung **69** erfolgt mit (S)-2,2,2-Trifluor-1-phenylethanol (88.1 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 10:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 69 %.
isolierte Ausbeute (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 13 % (14.2 mg, 0.06 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 43 % (47.3 mg, 0.22 mmol).
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS22V): δ = 7.51 – 7.38 (m, 5H), 6.15 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 2.23 – 2.18 (m, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{10}H_9F_3O_2$ ([M]): 218.0555, Gemessen: 218.0552.
IR(KBr): ν= 3511, 3041, 2960, 2166, 1760, 1497, 1457, 1371, 1270, 1213, 1178, 1131, 1082, 1049, 926, 875, 844, 759, 701 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[87]

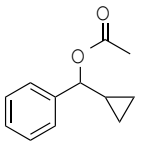
Synthese von 1-Phenylpropylacetat **70**



Die Synthese von Verbindung **70** erfolgt mit 1-Phenylpropanol (68.1 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 63 %.
isolierte Ausbeute (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 6 % (5.2 mg, 0.03 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 70 % (62 mg, 0.35 mmol).
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS25S): δ = 7.38 – 7.26 (m, 5H), 5.66 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 2.08 (s, 3H), 2.00 – 1.74 (m, 2H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 4H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{11}H_{14}NaO_2^+$ ([M+Na]$^+$): 201.0886, Gemessen: 201.0887.
IR(KBr): ν= 457, 3033, 2969, 2934, 2878, 2323, 2116, 1998, 1735, 1605, 1494, 1454, 1370,

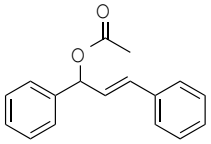
1234, 1081, 1019, 963, 896, 837, 755, 698 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[84]

Synthese von Cyclopropyl(phenyl)methylacetat **71**



Die Synthese von Verbindung **71** erfolgt mit Cyclopropyl(phenyl)methanol (74.1 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 66 %.
isolierte Ausbeute ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 44 % (42.0 g, 0.22 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 75 % (71.4 g, 0.38 mmol).
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS26A): δ = 7.43 – 7.26 (m, 5H), 5.24 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H), 1.39 – 1.26 (m, 1H), 0.69 – 0.50 (m, 4H), 0.44 – 0.36 (m, 1H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{12}H_{14}NaO_2^+$ ($[M+Na]^+$): 213.0886, Gemessen: 213.0888.
IR(KBr): ν= 3875, 3711, 3445, 3187, 3066, 3009, 2930, 2658, 2458, 2318, 2201, 2180, 2103, 2041, 2001, 1733, 1494, 1451, 1369, 1236, 1075, 1021, 966, 894, 844, 749, 699 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[88]

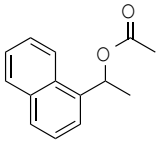
Synthese von (E)-1,3-Diphenylallylacetat **72**



Die Synthese von Verbindung **72** erfolgt mit (105.1 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 10:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): konnte aufgrund von Überlagerungen nicht bestimmt werden.
isolierte Ausbeute ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 48 % (60.2 mg, 0.24 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 49 % (62.2 mg, 0.25 mmol).

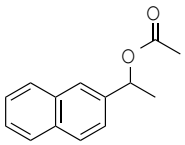
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS27CC): δ = 7.45 – 7.18 (m, 10H), 6.64 (d, J = 15.1 Hz, 1H), 6.45 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 6.39 – 6.30 (m, 1H), 2.12 (s, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$ ([M]): 252.1145, Gemessen: 252.1144.
IR(KBr): ν= 3457, 3030, 2928, 2324, 2068, 2000, 1887, 1735, 1662, 160, 1494, 1450, 1369, 1300, 1228, 1111, 1061, 1017, 961, 837, 803, 745, 695 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[89]

Synthese von 1-(Naphthalenyl)ethylacetat **73**



Die Synthese von Verbindung **73** erfolgt mit 1-(Naphthalenyl)ethanol (86.1 mg, 0.50 mmol) nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 54 %.
isolierte Ausbeute (Li[Li_3(**L10**)$_3$(**L6**)$_3Ti_2$]): 48 % (51.4 mg, 0.24 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 78 % (83.9 mg, 0.39 mmol).
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, SH-LS24M): δ = 8.13 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 7.60 – 7.46 (m, 2H), 6.70 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.74 (d, J = 6.7 Hz, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$ ([M]): 214.0988, Gemessen: 214.0989.
IR(KBr): ν= 3452, 3051, 2983, 2935, 2323, 2090, 1733, 1597, 1511, 1445, 1369, 1233, 1171, 1066, 1044, 1019, 941, 860, 798, 776, 735 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[84]

Synthese von 1-(Naphthalen-2-yl)ethylacetat **74**

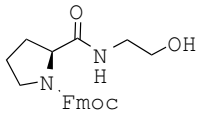


Die Synthese von Verbindung **74** erfolgt mit 1-(Naphthalen-2-yl)ethanol (86.1 mg, 0.50 mmol)

nach **AVV1**. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt im Verhältnis 5:1 (Pentan : Ethylacetat).
Ausbeute nach NMR ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 56 %.
isolierte Ausbeute ($Li[Li_3(\mathbf{L10})_3(\mathbf{L6})_3Ti_2]$): 57 % (61.3 mg, 28.6 mmol) farbloses Öl.
isolierte Ausbeute (DMAP): 78 % (71.0 mg, 0.33 mmol).
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-LS30A): δ = 7.90 – 7.78 (m, 4H), 7.54 – 7.46 (m, 3H), 6.09 (s, 1H), 2.15 – 2.11 (m, 3H), 1.65 (d, J = 6.7 Hz, 3H) ppm.
HRMS; m/z: Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$ ([M]): 214.0988, Gemessen: 214.0990.
IR(KBr): ν= 3902, 3857, 3718, 345, 3208, 3053, 2981, 2933, 2649, 2514, 2437, 2319, 2241, 2200, 2170, 2112, 2041, 2005, 1981, 1957, 1874, 1736, 1509, 1445, 1369, 1311, 1238, 1178, 1129, 1061, 1021, 941, 894, 856, 818, 748 cm^{-1}.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[85]

3.2.8 Prolinbasierter Ligand

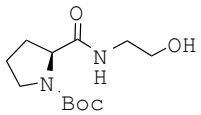
Synthese von (9H-Fluoren-9-yl)methyl 2-((2-hydroxyethyl)carbamoyl)pyrrolidincarboxylat **82**



Die Reaktion wird unter Schutzgas durchgeführt. Verbindung **79** (1.69 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Methylmorpholin (0.55 mL, 0.51 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) werden in trockenem THF (60 mL) vorgelegt. Bei -11 °C wird eine Lösung aus Ethylchlorformiat (0.48 mL, 0.54 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (10 mL) zugetropft. Die Lösung wird 20 Minuten gerührt. Anschließend wird Ethanolamin (0.30 mL, 0.31 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq) zugegeben und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird über Nacht nachgerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in ges. $NaHCO_3$ (25 mL) aufgenommen und mit $CHCL_3$ (10x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 M HCl (2 mL) versetzt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.
Ausbeute: 77 % (1.46 g, 3.85 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, sh-jo41): δ = 7.75 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.39 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 6.93 (s, 1H), 4.54 – 3.98 (m, 3H), 3.69 – 3.26

(m, 4H), 2.40 – 1.80 (m, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz $CDCl_3$, sh-jo41): δ = 172.9, 156.1, 143.9, 141.4, 127.9, 127.2, 125.1, 125.1, 120.1, 67.8, 60.9, 47.9, 42.6, 29.1, 24.7 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2NaO^+$ ([M+Na]$^+$): 403.1628, Gemessen: 403.1623.
IR(KBr): ν= 3320, 3066, 2951, 2881, 2160, 1976, 1919, 1665, 1537, 1417, 1347, 1245, 1182, 1117, 986, 920, 875, 738, 668 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O$: C 69.49 %, H 6.36 %, N 7.36 %, Gemessen: C 68.11 %, H 6.17 %, N 7.18 %.

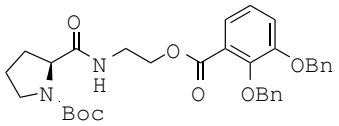
Synthese von *tert*-Butyl 2-((2-hydroxyethyl)carbamoyl)pyrrolidincarboxylat **81**



Die Reaktion wird unter Schutzgas durchgeführt. Verbindung **78** (2.15 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Methylmorpholin (1.10 mL, 1.02 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) werden in trockenem THF (120 mL) vorgelegt. Bei -11 °C wird eine Lösung aus Ethylchloroformiat (0.96 mL, 1.08 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (20 mL) zugetropft. Die Lösung wird 20 Minuten gerührt. Anschließend wird Ethanolamin (0.60 mL, 0.62 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq) zugegeben und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in ges. $NaHCO_3$ (50 mL) aufgenommen und mit $CHCL_3$ (10x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 M HCl (4 mL) versetzt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.
Ausbeute: 53 % (1.37 g, 5.30 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, SH-JO7): δ = 4.18 (m, 1H), 3.64 (t, J = 5.2 Hz, 2H), 3.45 – 3.30 (m, 4H), 2.24 – 1.78 (m, 4H), 1.41 (s, 9H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, SH-VS1C): δ = 80.9, 63.9, 62.1 53.7, 47.3, 42.6, 28.5, 24.8 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2NaO^+$ ([M+Na]$^+$): 281.1472, Gemessen: 281.1466.
IR(KBr): ν= 3373, 3309, 3101, 2977, 2943, 2878, 2612, 2476, 2162, 1981, 1897, 1657, 1563, 1476, 1409, 1366, 1311, 1283, 1247, 1163, 1119, 1077, 986, 915, 861, 768, 682 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2O$: C 51.24 %, H 7.88 %, N 9.96 %, Gemessen: C 52.62 %,

H 8.05 %, N 10.38 %.

Synthese von *tert*-Butyl 2-((2-((2,3-bis(benzyloxy)benzoyl)oxy)ethyl)carbamoyl)pyrrolidin-carboxylat **85**



Zu einer Lösung von Verbindung **81** (300.0 mg, 1.16 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (50 mL) werden 2,3-Bis(benzyloxy)benzoesäure (582.5 mg, 1.74 mmol, 1.5 Äq.), DMAP (141.9 mg, 1.16 mmol, 1.0 Äq.) und EDC (450.7 mg, 2.90 mmol, 2.5 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (40 mL) aufgefüllt. Die organischen Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Ethylacetat)

Ausbeute: 99 % (851.3 mg, 1.15 mmol) farbloser Feststoff.

^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, SH-JO47): δ = 7.47 – 7.27 (m, 11H), 7.16 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.08 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.35 – 6.24 (m, 1H), 5.14 (s, 2H), 5.11 (s, 2H), 4.40 – 4.02 (m, 3H), 3.52 (s, 2H), 3.46 – 3.20 (m, 2H), 2.29 (s, 1H), 2.16 – 1.94 (m, 1H), 1.91 – 1.69 (m, 3H), 1.37 (s, 9H) ppm.

^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz, $CDCl_3$, SH-JO47): δ = 172.4, 166.1, 152.9, 148.5, 137.5, 136.6, 128.7, 128.6, 128.4, 128.2, 128.1, 127.6, 124.1, 123.0, 118.2, 80.5, 75.7, 71.4, 63.9, 60.1, 47.2, 38.6, 31.2, 28.4, 24.6, 23.8 ppm.

^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, SH-VS12C): δ = 8.17 – 7.97 (m, 1H), 7.49 – 7.46 (m, 2H), 7.41 – 7.31 (m, 7H), 7.30 – 7.26 (m, 3H), 7.14 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 5.17 (s, 2H), 5.07 (s, 2H), 4.35 – 4.31 (m, 2H), 4.16 – 4.04 (m, 1H), 3.60 – 3.33 (m, 4H), 2.19 – 2.02 (m, 1H), 1.88 – 1.80 (m, 2H), 1.80 – 1.72 (m, 1H), 1.41 (s, 3H), 1.35 (s, 6H) ppm.

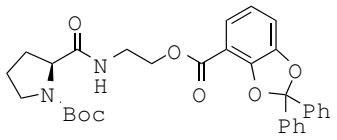
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz, MeOD, SH-VS12C): δ = 176.2, 167.6, 154.2, 149.1, 138.8, 138.2, 129.8, 129.6, 129.3, 129.2, 129.1, 129.0, 127.9, 125.4, 123.6, 119.1, 81.5, 76.7, 72.2, 64.6, 62.0, 47.9, 39.7, 32.5, 28.6, 24.6 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{33}H_{28}N_2NaO^+$ ($[M+Na]^+$): 597.2571, Gemessen: 597.2555.

IR(KBr): ν= 3323, 3066, 3032, 2974, 2880, 2160, 2019, 1954, 1881, 1688, 1578, 1534, 1458, 1390, 1257, 1158, 1123, 1085, 1044, 979, 918, 855, 749, 679 cm^{-1}.

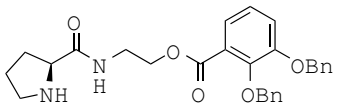
EA: Berechnet für $C_{33}H_{28}N_2O$: C 68.97 %, H 6.67 %, N 4.78 %, Gemessen: C 67.93 %, H 6.42 %, N 5.67 %.

Synthese von *tert*-Butyl (S)-2-((2-((2,2-diphenylbenzo[d][1,3]dioxol-4-carbonyl)oxy)ethyl)carbamoyl)pyrrolidin
84



Zu einer Lösung von Verbindung **81** (300.0 mg, 1.16 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (50 mL) werden **83** (554.5 mg, 1.74 mmol, 1.5 Äq.), DMAP (141.9 mg, 1.16 mmol, 1.0 Äq.) und EDC (450.7 mg, 2.90 mmol, 2.5 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (40 mL) aufgefüllt. Die organischen Phase wird abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2, Pentan: Ethylacetat, 1:2)
Ausbeute: 76 % (0.49 g, 0.88 mmol) farbloser Feststoff.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, SH-JO18): δ = 7.60 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 7.46 – 7.32 (m, 7H), 7.03 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.85 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 4.41 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 4.23 – 3.96 (m, 1H), 3.68 (m, 2H), 3.45 – 3.18 (m, 2H), 2.34 – 2.16 (m, 1H), 2.11 – 1.66 (m, 4H), 1.36 (s, 9H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz $CDCl_3$, SH-JO18): δ = 172.4, 164.4, 155.9, 148.4, 139.8, 129.4, 128.4, 126.5, 122.8, 121.3, 118.1, 112.7, 80.4, 63.7, 60.0, 47.2, 38.8, 31.2, 28.4, 24.6 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{32}H_{34}N_2NaO_7^+$ ([M+Na]$^+$): 581.2258, Gemessen: 581.2257.
IR(KBr): ν= 3304, 3082, 2973, 2927, 2870, 2301, 2176, 2035, 1920, 1715, 1667, 1553, 1452, 1416, 1365, 1318, 1250, 1211, 1160, 1048, 1021, 917, 854, 783, 746, 697 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{32}H_{34}N_2O_7$: C 68.80 %, H 6.13 %, N 5.01 %, Gemessen: C 69.37 %, H 6.11 %, N 4.92 %.

Synthese von 2-(Pyrrolidin-2-carboxamido)ethyl-2,3-bis(benzyloxy)benzoat **88**



Verbindung **85** (610.0 mg, 1.06 mmol) wird in einem Gemisch aus Essigsäure und Wasser (60 mL, 4:1) aufgenommen und bei 100 °C für 24 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 92 % (463.2 mg, 0.98 mmol) gelbes Öl.

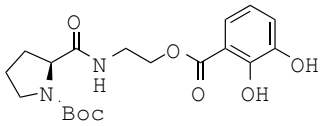
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, sh-vs13b): δ = 7.47 – 7.27 (m, 11H), 7.16 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.09 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 5.14 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 4.35 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 3.65 (dd, J = 9.5, 5.4 Hz, 1H), 3.61 – 3.44 (m, 1H), 2.90 (dt, J = 10.2, 6.6 Hz, 1H), 2.81 (dt, J = 10.2, 6.6 Hz, 1H), 2.52 (s, 1H), 2.13 – 2.04 (m, 1H), 1.84 (h, J = 6.6 Hz, 1H), 1.64 (p, J = 6.6 Hz, 2H) ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{28}H_{32}N_2O^+$ ($[M+H]^+$): 475.2228, Gemessen: 475.2232.

IR(KBr): ν= 3231, 3064, 3033, 2951, 2335, 2159, 2084, 1885, 1722, 1675, 1575, 1457, 1377, 1256, 1151, 1084, 1044, 917, 858, 810, 749, 697, 660 cm^{-1}.

EA: Berechnet für $C_{28}H_{31}N_2O$: C 70.87 %, H 6.37 %, N 5.90 %, Gemessen: C 65.48 %, H 6.09 %, N 5.77 %.

Synthese von *tert*-Butyl 2-((2-((2,3-dihydroxybenzoyl)oxy)ethyl)carbamoyl)pyrrolidincarboxylat **87**



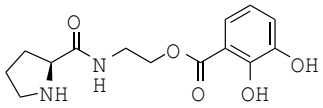
Zu einer Lösung von Verbindung **85** (400.0 mg, 0.70 mmol) in DCM (50 mL) wird Palladium (13 wt% Pd auf C, 52.0 mg) gegeben. Die Mischung wird unter einer H_2-Atmosphäre für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt.

Ausbeute: 99 % (272.2 mg, 0.69 mmol) gelber Feststoff.

^{1}**H-NMR** (600 MHz, MeOD, SH-VS27B): δ = 8.25 (m, 1H), 7.39 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.75 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 4.49 – 4.36 (m, 2H), 4.23 – 4.10 (m, 1H), 3.70 – 3.62 (m, 1H), 3.61 – 3.54 (m, 1H), 3.52 – 3.45 (m, 1H), 3.42 – 3.34 (m, 1H), 2.25 – 2.05 (m, 1H),

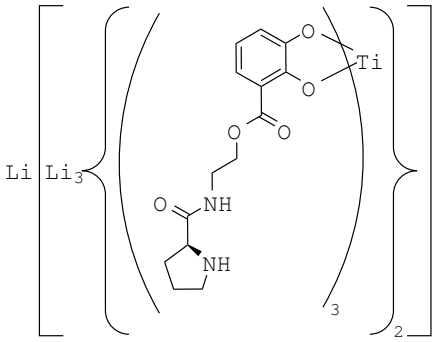
1.94 – 1.76 (m, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.37 (s, 6H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz , MeOD, SH-VS27B): δ = 176.3, 171.7, 156.0, 151.3, 147.2, 129.2, 121.9, 120.0, 81.4, 65.2, 62.0, 47.9, 39.5, 32.5, 28.6, 24.6 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{19}H_{26}NaN_2O_7^+$ ([M+Na]$^+$): 417.1632, Gemessen: 417.1627.
IR(KBr): ν= 3204, 2977, 2879, 2320, 2242, 2207, 2171, 2076, 2013, 1989, 1951, 1900, 1657, 1561, 1480, 1459, 1405, 1312, 1282, 1230, 1159, 1128, 1085, 1043, 977, 922, 874, 844, 752, 700 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2O_7$: C 57.86 %, H 6.64 %, N 7.10 %, Gemessen: C 58.26 %, H 6.59 %, N 6.78 %.

Synthese von 2-(Pyrrolidin-2-carboxamido)ethyl-2,3-dihydroxybenzoat **L11**-2H



Zu einer Lösung von Verbindung **88** (462.0 mg, 0.97 mmol) in DCM (50 mL) wird Palladium (13 wt% Pd auf C, 60 mg) gegeben. Die Mischung wird unter einer H_2-Atmosphäre für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt.
Ausbeute: 84 % (240 mg, 0.81 mmol) braunes Öl.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, sh-jo53): δ = 7.32 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 6.99 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 6.70 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 4.48 – 4.34 (m, 2H), 4.20 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 3.69 (dt, J = 14.6, 5.4 Hz, 1H), 3.55 (dt, J = 14.6, 5.4 Hz, 1H), 3.34 – 3.20 (m, 2H), 2.32 (q, J = 8.3 Hz, 1H), 2.05 – 1.90 (m, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz, MeOD, sh-jo53): δ = 171.5, 170.9, 151.3, 147.1, 121.9, 121.4, 120.1, 113.7, 64.8, 60.9, 47.3, 39.7, 31.2, 25.2 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{14}H_{17}N_2O_5^-$ ([M-H]$^-$): 317.1108, Gemessen: 317.1094.
IR(KBr): ν= 3075, 2957, 2164, 2118, 1910, 1673, 1556, 1461, 1397, 1303, 1228, 1153, 1072, 1026, 840, 751, 658 cm^{-1}.
EA: Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2O_7$: C 53.84 %, H 6.45 %, N 8.97 %, Gemessen: C 52.65 %, H 6.36 %, N 7.19 %.

Synthese von $Li[Li_3(\mathbf{L11})_6Ti_2]$



Ligand **L11**-2H (286 mg, 0.97 mmol, 3.0 Äq) wird in Methanol (60 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Titan(IV)oxybisacetylacetonat (84.9 mg, 0.33 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumcarbonat (23.9 mg, 0.33 mmol, 1.0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: quant. roter Feststoff.

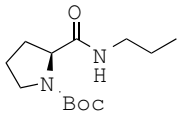
^{1}**H-NMR** (400 MHz, MeOD, sh-vs10c): δ = 7.16 (s, 3H), 6.75 – 6.37 (m, 5H), 4.63 – 3.93 (m, 2H), 3.82 – 3.36 (m, 7H), 3.27 – 2.89 (m, 3H), 2.62 – 2.00 (m, 9H), 1.31 (s, 1H) ppm. Nicht angegebene Signale konnten nicht zugeordnet werden.

^{7}**Li-NMR** (156 MHz, $DMSO_{d6}$, sh-jo45-li): δ = 1.19, -1.42 ppm.

ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{84}H_{97}Li_2N_{12}O_{30}Ti_2^+$ ($[M+H-2Li]^-$): 1863.5718, Gemessen: 1863.5572.

EA: Berechnet für $C_{84}H_{96}Li_4N_{12}O_{30}Ti_2 \cdot 12\ H_2O$: C 48.20 %, H 5.78 %, N 8.03 %, Gemessen: C 48.61 %, H 5.43 %, N 6.10 %.

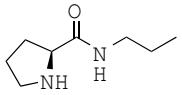
Synthese von *tert*-Butyl-(S)-2-(propylcarbamoyl)pyrrolidincarboxylat **92**



Die Reaktion wird unter Schutzgas durchgeführt. Verbindung **78** (2.15 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Methylmorpholin (1.10 mL, 1.02 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) werden in trockenem THF (120 mL) vorgelegt. Bei -11 °C wird eine Lösung aus Ethylchloroformiat (0.96 mL, 1.08 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (20 mL) zugetropft. Die Lösung wird 20 Minuten

gerührt. Anschließend wird Propylamin (0.82 mL, 0.59 g, 10.00 mmol, 1.0 Äq) zugegeben und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in ges. $NaHCO_3$ (50 mL) aufgenommen und mit $CHCL_3$ (10x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1 M HCl (4 mL) versetzt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.
Ausbeute: 6 % (160.5 mg, 0.62 mmol) weißer Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-310-2): δ = 6.91 (s, 0.5H), 6.10 (s, 0.5H), 4.24 (s, 1H), 3.42 (s, 2H), 3.18 (s, 2H), 2.42 – 1.99 (m, 2H), 1.86 (s, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.45 (s, 9H), 0.91 (t, J = 7.4 Hz, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (101 MHz , CDCl3, SH-310-2): δ = 172.0, 80.7, 60.2, 47.2, 41.2, 28.5, 23.0, 11.5 ppm
Die Daten stimmen mit der Literatur überein [90]

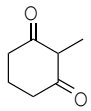
Synthese von (S)-N-Propylpyrrolidin-2-carboxamid **93**



Verbindung **93** (270.4 mg, 1.26 mmol) wird in Wasser (20 mL) aufgenommen und bei 100 °C für 9 h unter Rückfluss gerührt. Das Gemisch wird in Ethylacetat aufgenommen und extrahiert (3x 40 mL). Anschließend wird mit Brine gewaschen (3x 40 mL), mit $MgSO_4$ getrocknet und Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.
Ausbeute: 30 % (59.6 mg, 0.38 mmol) gelbes Öl.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-311R): δ = 7.68 (s, 1H), 3.80 (dd, J = 8.9, 5.7 Hz, 1H), 3.19 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 3.05 (dt, J = 10.2, 6.5 Hz, 1H), 2.93 (dt, J = 10.2, 6.5 Hz, 1H), 2.51 (s, 1H), 2.17 (dq, J = 12.7, 7.6 Hz, 1H), 1.92 (dq, J = 12.7, 6.5 Hz, 1H), 1.72 (p, J = 7.6 Hz, 2H), 1.52 (h, J = 7.2 Hz, 2H), 0.91 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein [91]

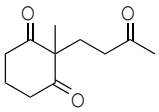
3.2.9 Katalyse mittels prolinbasierter Komplexe

Aufreinigung von 2-Methylcyclohexan-1,3-dion **96**



2-Methylcyclohexan-1,3-dion wird aufgereinigt, indem mit Ethylacetat gewaschen und der Feststoff abgetrennt wird.
Ausbeute: quant, weißer Feststoff.
^{1}**H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, SH-VS14A): δ = 8.81 (s, 1H), 6.35 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 5.88 (p, J = 6.5 Hz, 2H), 5.59 (s, 3H) ppm.
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.[92]

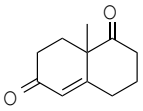
Synthese von 2-Methyl-2-(3-oxobutyl)cyclohexan-1,3-dion **89**



Zu 2-Methylcyclohexan-1,3-dion **96** (3.15 g, 25.00 mmol, 1.0 Äq.) werden Methylvinylketon (2.03 mL, 27.50 mmol, 1.1 Äq.) und Triethylamin (35μL, 2.50 mmol, 0.1 Äq.) gegeben. Die Suspension wird über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2, Pentan: Ethylacetat, 1:4).
Ausbeute: 84 % (4.11 g, 20.95 mmol) gelbes Öl.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, sh-vs15c3): δ = 2.68 (ddd, J = 16.2, 8.3, 5.5 Hz, 2H), 2.60 (ddd, J = 16.2, 8.3, 5.5 Hz, 2H), 2.31 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.03 – 1.96 (m, 5H), 1.87 (m, 1H), 1.22 (s, 1H), 1.20 (s, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz, $CDCl_3$, sh-vs15c3): δ = 210.1, 207.6, 64.4, 38.4, 37.8, 30.0, 29.6, 20.2, 17.7 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{11}H_{16}NaO_3^+$ ($[M+Na]^+$): 219.0992, Gemessen: 219.0986.
IR(KBr): ν= 3402, 2945, 2327, 2081, 1692, 1423, 1364, 1320, 1290, 1222, 1168, 1132, 1104, 1021, 969, 906, 827, 730 cm^{-1}.

EA: Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$: C 67.32 %, H 8.22 %, Gemessen: C 66.11 %, H 8.14 %.

Synthese des Wieland-Miescher-Ketons **90**



In einem Reaktionsgefäß werden Verbindung **89** (196.3 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und ein Katalysator (1.00 mmol, 1.00 Äq.) bei Raumtemperatur gerührt. Dazu werden, je nach Ansatz, ein Additiv (0.01 mmol, 0.01 Äq.) und ein Lösungsmittel (3 mL) gegeben. Zum Abbruch der Reaktion wird das Gemisch in Ethylacetat aufgenommen und säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2, Ethylacetat). Es wird ein dunkelbraunes Öl erhalten.
^{1}**H-NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, sh-vs18b): δ = 5.75 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 2.68 – 2.59 (m, 2H), 2.45 – 2.32 (m, 4H), 2.09 – 1.97 (m, 3H), 1.61 (qt, J = 13.4, 4.4 Hz, 1H), 1.36 (s, 3H) ppm.
^{13}**C {^{1}H}-NMR** (151 MHz, $CDCl_3$, sh-vs18b): δ = 211.0, 198.2, 165.9, 125.7, 50.5, 37.6, 33.5, 31.6, 29.6, 23.2, 22.8 ppm.
ESI-MS; m/z: Berechnet für $C_{11}H_{14}NaO_2^+$ ($[M+Na]^+$): 201.0886, Gemessen: 201.0884.
IR(KBr): ν= 3411, 3323, 2951, 2874, 2661, 2326, 2092, 1988, 1709, 1666, 1619, 1448, 1424, 1346, 1323, 1268, 1234, 1180, 1154, 1075, 1018, 939, 879, 855, 829, 772, 719, 673 cm^{-1}.

Literatur

[1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112.

[2] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892.

[3] E. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1894**, *27*, 2985–2993.

[4] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304–1319.

[5] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.

[6] C. J. Pedersen, *JACS* **1967**, *89*, 7017–7036.

[7] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *JACS* **1977**, *99*, 2564–2571.

[8] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021–1027.

[9] J. M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849–856.

[10] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1647–1658.

[11] D. J. Cram, T. Kaneda, G. M. Lein, R. C. Helgeson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 948b.

[12] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *JACS* **1979**, *101*, 6752–6754.

[13] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, *183*, 803–809.

[14] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009–1020.

[15] J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1802–1820.

[16] G. Gil-Ramírez, D. A. Leigh, A. J. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6110–6150.

[17] E. Wasserman, *JACS* **1960**, *82*, 4433–4434.

[18] G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 546–547.

[19] I. T. Harrison, S. Harrison, *JACS* **1967**, *89*, 5723–5724.

[20] C. Dietrich-Buchecker, J. Sauvage, J. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095–5098.

[21] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *JACS* **1994**, *116*, 9399–9400.

[22] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1396–1399.

[23] G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53–74.

[24] C. M. Keaveney, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1222–1224.

[25] T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, *479*, 208–211.

[26] N. Koumura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.

[27] J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11080–11093.

[28] J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11094–11125.

[29] B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060–11078.

[30] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497.

[31] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *PNAS* **1987**, *84*, 2565–2569.

[32] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062.

[33] B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *JACS* **1996**, *118*, 7221–7222.

[34] J. Xu, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2878–2882.

[35] X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1303–1307.

[36] M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, *JACS* **2005**, *127*, 10371–10387.

[37] D. van Craen, J. Begall, J. Großkurth, L. Himmel, O. Linnenberg, E. Isaak, M. Albrecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 2338–2345.

[38] W. Ostwald, *Phys. Z.* **1902**, *3*, 313–322.

[39] M. A. Benvenuto, H. Plaumann, Industrial Catalysis, De Gruyter, **2021**.

[40] S. Wu, R. Snajdrova, J. C. Moore, K. Baldenius, U. T. Bornscheuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 88–119.

[41] B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413–5415.

[42] D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304–308.

[43] B. List, Nobel Prize Lecture, **2023**.

[44] D. W. C. MacMillan, Nobel Prize Lecture, **2023**.

[45] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *JACS* **2000**, *122*, 4243–4244.

[46] N. A. Paras, D. W. C. MacMillan, *JACS* **2002**, *124*, 7894–7895.

[47] M. Marigo, D. Fielenbach, A. Braunton, A. Kjærsgaard, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3769–3772.

[48] J. M. Lehn, *Appl. Catal. A-Gen* **1994**, *113*, 105–114.

[49] F. Diederich, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 813.

[50] A. J. Kirby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 706–724.

[51] E. Del Valle, *Process Biochem.* **2004**, *39*, 1033–1046.

[52] F. Hapiot, H. Bricout, S. Menuel, S. Tilloy, E. Monflier, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1899.

[53] M. Pliszka, L. Szablewski, *Cancers* **2021**, *13*, 4184.

[54] A. Bierwisch, M. Koller, F. Worek, S. Kubik, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 5831–5838.

[55] Y. Chen, Y. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 495–505.

[56] X. Sun, T. D. James, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8001–8037.

[57] Z. Sun, B. Fan, M. J. Webber, *ChemSystemsChem* **2023**.

[58] T. Krückel, S. Schauerte, persönliche Mitteilung.

[59] D. van Craen, W. H. Rath, M. Huth, L. Kemp, C. Räuber, J. M. Wollschläger, C. A. Schalley, A. Valkonen, K. Rissanen, M. Albrecht, *JACS* **2017**, *139*, 16959–16966.

[60] C. Grondal, M. Jeanty, D. Enders, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 167–178.

[61] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, Molecules that changed the World, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[62] D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 92–138.

[63] K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *JACS* **1989**, *111*, 5340–5345.

[64] Y. N. Ito, X. Ariza, A. K. Beck, A. Boháč, C. Ganter, R. E. Gawley, F. N. M. Kühnle, J. Tuleja, Y. M. Wang, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2071–2110.

[65] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *JACS* **1980**, *102*, 5974–5976.

[66] C. Mevissen, A. C. N. Kwamen, L. Himmel, X. Chen, M. Brückner, S. Huda, C. Göb, J. Jenniches, I. Oppel, J. S. Ward, K. Rissanen, M. Albrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **2020**, *2020*, 5161–5172.

[67] S. Matsukawa, K. Mikami, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 815–816.

[68] K. Mikami, M. Shimizu, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1021–1050.

[69] M. Schlottmann, Diss., RWTH Aachen University, Aachen.

[70] D. van Craen, Diss., RWTH Aachen University, Aachen.

[71] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 569–583.

[72] E. F. V. Scriven, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 129.

[73] W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 981.

[74] J. M. Keith, J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 5–26.

[75] J. C. Ruble, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7230–7231.

[76] J. C. Ruble, H. A. Latham, G. C. Fu, *JACS* **1997**, *119*, 1492–1493.

[77] W. Saibi, K. Feki, I. Yacoubi, F. Brini, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2015**, *176*, 2107–2119.

[78] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 496–497.

[79] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615–1621.

[80] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *JACS* **2000**, *122*, 2395–2396.

[81] S. Mukherjee, J. W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471–5569.

[82] S. Bertelsen, K. A. Jørgensen, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 2178–2189.

[83] A. C. N. Kwamen, J. Jenniches, I. M. Oppel, M. Albrecht, *Chemistry* **2020**, *26*, 10550–10554.

[84] M. Päiviö, D. Mavrynsky, R. Leino, L. T. Kanerva, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 1452–1457.

[85] I. Yun, J. Y. Park, J. Park, M.-J. Kim, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 16293–16298.

[86] Di Zhang, H. Song, N. Cheng, W.-W. Liao, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2745–2749.

[87] K. Yoshida, M. Ono, T. Yamamoto, T. Utsumi, S. Koikeda, T. Ema, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8713–8719.

[88] H. N. Hoang, T. Matsuda, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 7229–7234.

[89] W. Wang, Q. Xiong, L. Gong, Y. Wang, J. Liu, Y. Lan, X. Zhang, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5479–5485.

[90] K.-C. Ching, T. N. Q. Tran, S. N. Amrun, Y.-W. Kam, L. F. P. Ng, C. L. L. Chai, *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 3165–3186.

[91] F. An, B. Maji, E. Min, A. R. Ofial, H. Mayr, *JACS* **2020**, *142*, 1526–1547.

[92] A. M. Armaly, S. Bar, C. S. Schindler, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3958–3961.



Saskia Grüninger

Ausbildung

2020–2023 **Promotion**, *Organische Chemie*, RWTH Aachen

2017–2020 **Master of Science**, *Katalyse, Werkstoffe und mesoskopische Systeme*, RWTH Aachen

Masterarbeit bei Prof. Albrecht, RWTH Aachen

Intramolekulare dearomatisierende Aminierung von Indolen

2014–2017 **Bachelor of Science**, *Chemie*, RWTH Aachen

Bachelorarbeit am DWI - Leibniz-Institut für interaktive Materialien

Mikrofluidische Herstellung anisotropischer Mikrogele

Publikationen

Saskia Grüninger, Christian Mevissen, Jas S. Ward, Kari Rissanen, and Markus Albrecht. Expansion and compression of a helicate with central diol-units as stereo-controlling moieties. *Organic materials*, 2022.

Jingyu Zhang, Wei Xia, Saskia Huda, Jas S. Ward, Kari Rissanen, and Markus Albrecht. Synthesis of n-fused indolines via copper (II)-catalyzed dearomatizing cyclization of indoles. *Advanced synthesis catalysis*, 363(12):3121–3126, 2021.

Xiaofei Chen, Christian Mevissen, Saskia Huda, Christian Göb, Iris M. Oppel, and Markus Albrecht. Kationengesteuerte Bildung und Umwandlung der *fac/fac* und *mer/mer* Stereoisomere eines dreisträngigen Helicats. *Angewandte Chemie*, 131(37):13011–13014, 2019.

Xiaofei Chen, Christian Mevissen, Saskia Huda, Christian Göb, Iris M. Oppel, and Markus Albrecht. Cation-controlled formation and interconversion of the fac/fac and mer/mer stereoisomers of a triple-stranded helicate. *Angewandte Chemie (International ed.)*, 58(37):12879–12882, 2019.

Bleiberger Straße 52 – 52074 Aachen
saskia.grueninger@rwth-aachen.de