

# **Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen durch chirale Amidiniumsalze**

**Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften**

**vorgelegt beim Fachbereich  
Biochemie, Chemie und Pharmazie  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Frankfurt am Main**

**von  
André Spielmann  
aus Göttingen**

**Frankfurt am Main  
2005  
(DF1)**

Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main angenommen.

Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe

Erster Gutachter: Prof. Dr. M. W. Göbel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. M. Rueping

Dritter Gutachter: Prof. Dr. G. Quinkert

Datum der Disputation: 18. Mai 2006

Für meine Familie

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. W. Göbel in der Zeit von September 2002 bis Juni 2005 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. M. W. Göbel danke ich für die Überlassung des Themas und die Bereitstellung des Laborarbeitsplatzes.

Herrn Dr. G. Zimmermann und seinem Team danke ich für das Messen der NMR-Spektren.

Herrn Dr. G. Dürner und seinen Mitarbeiterinnen Frau G. Stracke und Frau M. Funke danke ich für die HPLC-Trennungen.

Frau I. Prieß und Frau H. Brill danke ich für das Messen der Massenspektren.

Frau M. Christof danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Frau G. Stracke danke ich für die Bereitstellung von destillierten Lösungsmitteln.

Herrn Dipl.-Chem. O. Boden, Herrn Dipl.-Chem. S. Breitung, Herrn Dipl.-Chem. C. Gnaccarini, Herrn Dr. M. Hey, Frau E. Kalden, Herrn Dr. A. Krebs, Frau Dr. V. Ludwig, Herrn Dr. Z. Nazir, Herrn Dipl.-Chem. S. Peter, Herrn Dr. C. Roussev, Frau T. Ruppenthal, Frau Dr. U. Scheffer, Herrn Dipl.-Chem. M. Suhartono, Frau Dipl.-Chem. N. Tatarovic, Herrn Dipl.-Chem. C. Timm, Herrn Dipl.-Chem. S. Ullrich und Herrn Dipl.-Chem. M. Weimar danke ich für die Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>KATALYSE DURCH WASSERSTOFFBRÜCKEN</b> .....	<b>4</b>
2.1	Aktivierung durch Koordination von Elektrophilen.....	4
2.2	Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen .....	5
2.3	Diels-Alder-Testreaktion .....	12
2.4	Amidine als Katalysatoren .....	14
2.4.1	Wasserstoffbrücken .....	14
2.4.2	axialchirale Amidine .....	16
2.4.3	C <sub>2</sub> -symmetrische Amidine.....	17
2.5	Synthese von chiralen 1,2-Diaminen .....	21
<b>3</b>	<b>SYNTHESE</b> .....	<b>26</b>
3.1	Herstellung des Imidathydrochloridbausteins .....	26
3.2	Herstellung der chiralen aromatischen Diamine .....	28
3.2.1	Herstellung des ( <i>R,R</i> )- <i>p</i> -Biphenylethandiamins .....	28
3.2.2	Herstellung der ( <i>R,R</i> )- und ( <i>S,S</i> )-2-Naphthylethandiamine.....	30
3.2.3	Herstellung des ( <i>R,R</i> )-1-Naphthylethandiamins.....	35
3.3	Herstellung der chiralen Diamine ausgehend von Weinsäure .....	38
3.3.1	Herstellung des ( <i>R,R</i> )-Benzyloxybutandiamins.....	38
3.3.2	Herstellung des ( <i>R,R</i> )-Dihydroxybutandiamins .....	40
3.3.3	Alternative Syntheseroute zur Synthese von chiralen 1,2-Diaminen ausgehend von L-(+)-Weinsäure .....	41
3.4	Bestimmung der Enantiomerenreinheiten der chiralen Diamine .....	44
3.5	Herstellung der C <sub>2</sub> -symmetrischen chiralen Amidine .....	45
3.5.1	Herstellung der ( <i>R,R</i> )- und ( <i>S,S</i> )-Phenylamidinium-TFPB-Salze .....	46
3.5.2	Herstellung der ( <i>R,R</i> )- und ( <i>S,S</i> )-2-Naphthylamidinium-TFPB-Salze .....	47
3.5.3	Herstellung des ( <i>R,R</i> )-1-Naphthylamidinium-TFPB-Salzes .....	48
3.5.4	Herstellung des ( <i>R,R</i> )-Benzyloxymethylamidinium-TFPB-Salzes .....	48
3.5.5	Herstellung des ( <i>R,R</i> )-Hydroxymethylamidinium-TFPB-Salzes .....	49
3.5.6	Anmerkungen zu einigen chiralen Amidiniumsalzen.....	50
3.6	Herstellung des TFPB-Gegenions .....	51

---

3.7	Herstellung der Liganden für die Sharpless-Dihydroxylierung .....	52
3.8	Herstellung des (S,S)-p-Biphenylethandiols .....	53
3.9	Herstellung der Edukte für die Diels-Alder-Testreaktion .....	55
3.9.1	Herstellung des Diens.....	55
3.9.2	Herstellung des Diketons .....	56
<b>4</b>	<b>KATALYSE DURCH AMIDIUMVERBINDUNGEN .....</b>	<b>57</b>
4.1	Diels-Alder-Reaktion von Dien 47 mit Diketon 48 .....	57
4.2	Katalyse durch C <sub>2</sub> -symmetrische chirale Amidiniumsalze .....	59
4.2.1	Katalyse durch (R,R)- und (S,S)-Phenylamidinium-TFPB-Salze .....	59
4.2.2	Katalyse durch (R,R)- und (S,S)-2-Naphthylamidinium-TFPB-Salze .....	60
4.2.3	Katalyse durch (R,R)-1-Naphthylamidinium-TFPB-Salz .....	62
4.2.4	Katalyse durch (R,R)-Benzyloxymethylamidinium-TFPB-Salz.....	64
4.2.5	Katalyse durch (R,R)-Hydroxymethylamidinium-TFPB-Salz .....	65
4.3	Nachweis der Intermediate .....	66
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>68</b>
5.1	Zur Herstellung der chiralen 1,2-Diamine .....	68
5.2	Zur Herstellung der C <sub>2</sub> -symmetrischen chiralen Amidiniumsalze .....	69
5.3	Zur katalytischen Aktivität der chiralen Amidiniumsalze.....	70
5.4	Ausblick .....	72
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>74</b>
6.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	74
6.1.1	NMR-Spektroskopie.....	74
6.1.2	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) .....	74
6.1.3	Elementaranalyse .....	74
6.1.4	Massenspektroskopie .....	74
6.1.5	Schmelzpunkte .....	74
6.1.6	Drehwerte .....	75
6.1.7	Dünnschichtchromatographie .....	75
6.1.8	Präparative Säulenchromatographie .....	75
6.1.9	Analytische Hochdruckflüssigkeitschromatographie .....	75
6.1.10	Semipräparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie .....	76
6.1.11	Präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie .....	76

---

6.1.12	Thermostat.....	76
6.1.13	Wasserfreie Lösungsmittel.....	76
6.2	Herstellung des Imidathydrochloridbausteins .....	77
6.2.1	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-isophthalamid .....	77
6.2.2	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-isophthalonitril .....	78
6.2.3	5- <i>tert</i> -Butyl-isophthalodiiimidsäurediethylesterhydrochlorid .....	79
6.3	Herstellung der chiralen aromatischen-Diamine .....	81
6.3.1	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(E)-ethen.....	81
6.3.2	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-diol .....	82
6.3.3	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-diol.....	83
6.3.4	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-dimesylat.....	85
6.3.5	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-dimesylat .....	86
6.3.6	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-diazid.....	88
6.3.7	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-diazid .....	89
6.3.8	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-diamin.....	90
6.3.9	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-diamin .....	91
6.3.10	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-(E)-ethen.....	92
6.3.11	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-diol.....	93
6.3.12	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-diazid .....	94
6.3.13	Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-diamin .....	96
6.4	Herstellung der chiralen Diamine ausgehend von Weinsäure .....	98
6.4.1	Herstellung von (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-4,5-Bis-benzyloxymethyl-2,2'-dimethyl-1,3- dioxolan .....	98
6.4.2	Herstellung von (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diol .....	100
6.4.3	Herstellung von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid .....	101
6.4.4	Herstellung von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diamin .....	103
6.4.5	Herstellung von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-Diazido-butan-1,4-diol .....	104
6.4.6	Herstellung von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-Diamino-butan-1,4-diol .....	105
6.4.7	Herstellung von L-(+)-Weinsäurediethylester.....	106
6.4.8	Herstellung von L-(+)-Weinsäure-N,N'-dipiperidylamid.....	107
6.4.9	Herstellung von L-(+)-Weinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid .....	108
6.4.10	Herstellung von L-(+)-2,3-Dimethansulfonylbernsteinsäure-N,N,N',N'- tetramethylamid .....	109
6.5	Herstellung der C <sub>2</sub> -symmetrischen chiralen Amidine .....	111

---

6.5.1	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-diphenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat .....	111
6.5.2	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-diphenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat .....	118
6.5.3	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-diphenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid.....	119
6.5.4	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-diphenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid.....	121
6.5.5	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-diphenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)borat.....	122
6.5.6	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-diphenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)borat.....	123
6.5.7	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat.....	125
6.5.8	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat.....	127
6.5.9	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid .....	128
6.5.10	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid .....	130
6.5.11	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat .....	131
6.5.12	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat .....	132
6.5.13	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat.....	134
6.5.14	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-dibenzoyloxy-methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat.....	137



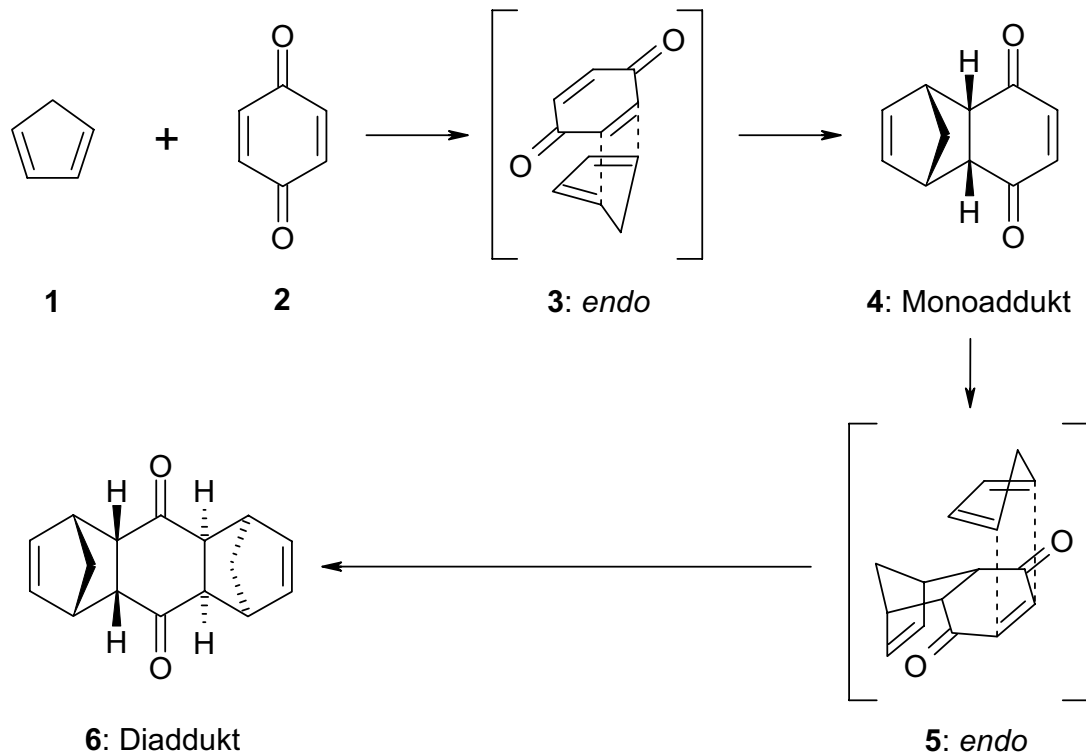
---

6.5.15	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-dibenzyloxy-methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid .....	139
6.5.16	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-dibenzyloxy-methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat .....	140
6.5.17	Herstellung von 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-dihydroxy-methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat .....	141
6.6	Herstellung des TFPB-Gegenions .....	144
6.6.1	Herstellung von NaTFPB .....	144
6.7	Herstellung der Liganden für die Sharpless-Dihydroxylierung .....	146
6.7.1	Herstellung von Hydrochinidin .....	146
6.7.2	Herstellung von Hydrochinin .....	148
6.7.3	Herstellung von Hydrochinidin-9-O-acetat .....	150
6.7.4	Herstellung von Hydrochinin-9-O-acetat .....	152
6.8	Herstellung von (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1,2-diol .....	154
6.8.1	Herstellung von 4,4'-Dibrom-( <i>E</i> )-stilben .....	154
6.8.2	Herstellung von (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-1,2-Bis-(4-bromo-phenyl)-ethan-1,2-diol .....	155
6.8.3	Herstellung von (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1,2-diol .....	156
6.9	Herstellung der Edukte für die Diels-Alder-Testreaktion .....	158
6.9.1	Herstellung von (1 <i>RS</i> )-1-Hydroxy-6-methoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin .....	158
6.9.2	Herstellung von 6-Methoxy-1-vinyl-3,4-dihydronaphthalin .....	159
6.9.3	Herstellung von 3-Methylcyclopent-3-en-1,2-dion .....	160
6.10	Diels-Alder-Reaktionen in Gegenwart von Bisamidinen .....	162
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>166</b>
7.1	NMR-Spektren .....	166
7.2	Abkürzungsverzeichnis .....	169
7.3	Literaturverzeichnis .....	171
7.4	Lebenslauf .....	174
7.5	Eidesstattliche Erklärung .....	175

## 1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Synthesemethoden sowie deren Anwendung, z.B. in der Naturstoffsynthese, stellt ein wichtiges Ziel in der Chemie dar. Auf diesem Gebiet wurde in den letzten Jahren sehr intensiv gearbeitet, so daß bemerkenswerte Ergebnisse erzielt werden konnten. Um viele dieser Reaktionen überhaupt erst zu ermöglichen bzw. sie zu beschleunigen ist es notwendig, geeignete Katalysatoren zu finden. Hierbei spielen Lewis-Säuren eine entscheidende Rolle, da diese durch Aktivierung des bzw. der Edukte als Katalysatoren wirken. Die Verwendung chiraler Lewis Säuren ermöglicht zudem die Entwicklung und Katalyse enantioselektiver Reaktionen, die gerade in der Naturstoffsynthese eine bedeutende Rolle spielen. Darüber hinaus ist es möglich, durch geschicktes Design einen Katalysator so an eine Reaktion anzupassen, daß deren stereochemischer Verlauf mit oft sehr guten Resultaten gesteuert werden kann. Bei allen Vorteilen, die Lewis-Säuren oder auch viele andere Katalysatoren bieten, ist ihnen ein nicht zu unterschätzender Nachteil gemein. Sie enthalten Metalle, die nicht selten schwer von den Reaktionsprodukten abzutrennen sind. Problematisch ist dies vor allem bei der Wirkstoffsynthese für Pharmazeutika, da Metalle im Organismus toxisch wirken können. Auch aus diesem Grund wurde in den vergangenen Jahren in zunehmendem Maße an metallfreien Katalysatoren geforscht.

Eine der wohl bedeutendsten Reaktionen der organischen Chemie ist die von Otto Diels und Kurt Alder entdeckte und 1928 erstmals in einem Artikel erwähnte Diels-Alder-Reaktion, für die die beiden Chemiker 1950 den Nobelpreis bekamen. Die entscheidenden Erkenntnisse erhielten sie bei der Analyse der Produkte **4** und **6** der Reaktion von Cyclopentadien **1** mit Chinon **2** (Abbildung 1-1)<sup>[1]</sup>.



**Abbildung 1-1: Von Otto Diels und Kurt Alder entdeckte und untersuchte [4+2]-Cycloaddition**

Nicht zuletzt durch die Entdeckung der Diels-Alder-Reaktion ist ein Zugang zu komplexen Naturstoffen geschaffen worden, in deren Synthese diese Reaktion oft eine entscheidende Rolle spielt. Auch in der Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen werden Lewis-Säuren eingesetzt, da diese die Reaktion beschleunigen oder erst ermöglichen. Indem sie an die elektronenziehende Gruppe des Dienophils binden, senken sie das LUMO des Dienophils ab. Durch diese Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes wird der Übergangszustand erheblich stabilisiert, wodurch es zu einer schnellen Cycloaddition kommt. Die Diels-Alder-Reaktion ist in doppelter Hinsicht stereospezifisch. Zum einen findet sich aufgrund des konzertierten Mechanismus die ursprüngliche Konfiguration des Dienophils im Produkt wieder, zum anderen wird durch die Anziehung zwischen dem  $\pi$ -Systems des Diens und dem  $\pi$ -System des ungestättigten Substituenten am Dienophil nur das *endo*-Produkt gebildet (*endo*-Präferenz). Darüberhinaus ist es möglich, durch geschickte Wahl der Struktur der Lewis-Säuren, den stereochemischen Verlauf der Reaktion über die oben gezeigten Stereospezifitäten hinaus zu steuern. In letzter Zeit wurde vermehrt an der Entwicklung von Organokatalysatoren für diesen Reaktionstyp gearbeitet.

---

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese verschiedener  $C_2$ -symmetrischer chiraler Amidiniumsalze. Diese Verbindungen sollten in einer Diels-Alder-Reaktion auf ihre katalytische Aktivität hin überprüft werden. Als Testsystem diene der Schlüsselschritt der Quinkert-Dane-Estronsynthese<sup>[2], [3]</sup>. G. Quinkert und seinen Mitarbeitern gelang es durch Lewis-Säure-Katalyse, die Synthese entantioselektiv zu steuern und so zum gewünschten Produkt zu gelangen<sup>[4]</sup>.

## 2 Katalyse durch Wasserstoffbrücken

### 2.1 Aktivierung durch Koordination von Elektrophilen

Abbildung 2-1 zeigt drei verschiedene Modelle zur Aktivierung von Carbonylverbindungen durch Koordination: a) Aktivierung durch Bildung einer Wasserstoffbrücke z.B. durch eine Säure, b) Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken, c) Aktivierung durch eine Lewissäure<sup>[5]</sup>.

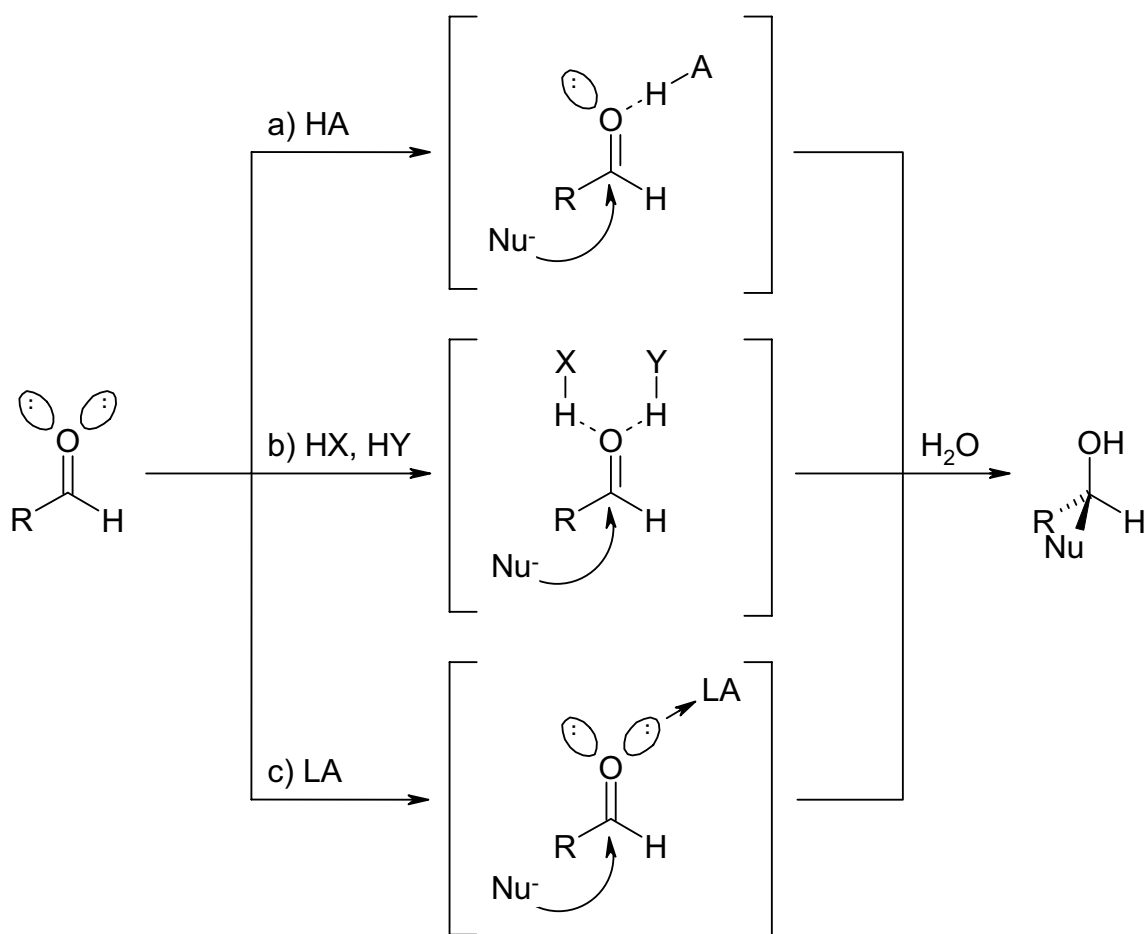


Abbildung 2-1: Aktivierung von Carbonylverbindungen durch Koordination

Eine besonders wichtige Art der Aktivierung ist hierbei die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken zu einem Carbonylsauerstoff, da nach diesem Prinzip zahlreiche asymmetrische Carbonylreaktionen katalysiert werden können. Viele der im folgenden Abschnitt gezeigten Katalysatoren nutzen dieses Prinzip.

## 2.2 Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen

Als einer der ersten auf dem Gebiet der durch Wasserstoffbrücken katalysierten [4+2]-Cycloadditionen zeigten T. R. Kelly und seine Mitarbeiter, daß Biphenylendiole  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone für Diels-Alder-Reaktionen aktivieren. Wie in Abbildung 2-2 gezeigt, werden zwischen den beiden  $sp^2$ -Elektronenpaaren des Carbonylsauerstoffs und den zwei OH-Gruppen des Katalysators Wasserstoffbrücken gebildet<sup>[6]</sup>.

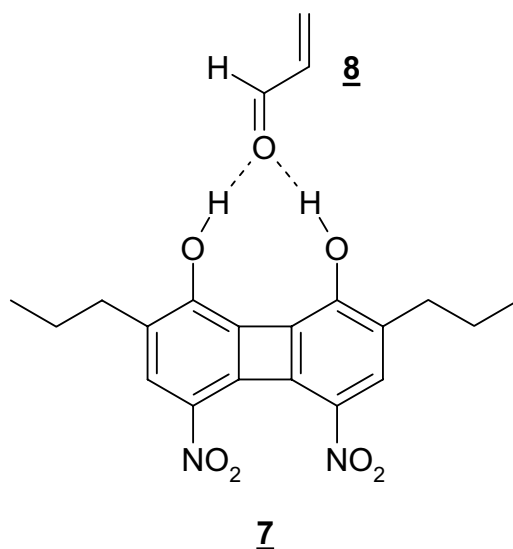


Abbildung 2-2: Kellys Biphenylendiol-Katalysator

Während Kelly nur achirale Katalysatoren verwendete, entwickelte die Gruppe um D. C. Braddock mehr als 10 Jahre später chirale Katalysatoren, die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen durch Doppel-Wasserstoffbrücken-Bindung aktivieren. Bei diesem Katalysortyp handelt es sich um verschieden substituierte 4,12-Dihydroxy[2.2]paracyclophane (PHANOL) (Abbildung 2-3)<sup>[7], [8]</sup>.

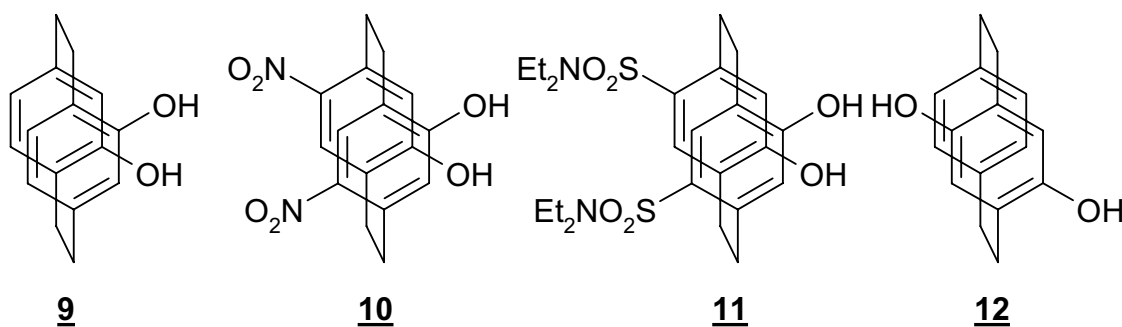


Abbildung 2-3: Braddocks PHANOL-Katalysatoren

Diese Katalysatoren wurden in der Reaktion zwischen Cyclopentadien **1** und Crotonaldehyd **13** eingesetzt, deren Hintergrundreaktion (nichtkatalysierte Reaktion) bei Raumtemperatur vernachlässigbar langsam ist (<1 %, 15 h, 1.9 : 1) (Abbildung 2-4).

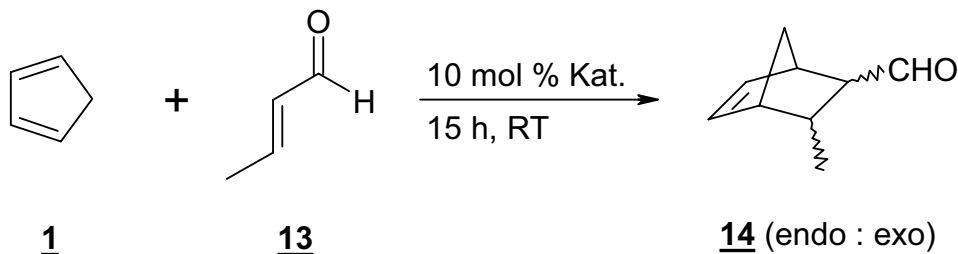


Abbildung 2-4: PHANOL-katalysierte Diels-Alder-Reaktion

Während die eingesetzten PHANOLE **9**, **10** und **12** in der „lösungsmittelfreien“ Reaktionsmischung löslich waren, erwies sich PHANOL **11** als unlöslich. 10 % PHANOL **9** ergab nach 15 h 17 % Ausbeute (3.8 : 1) an Cycloaddukt **14**, PHANOL **10** sogar 37 % (1.9 : 1). Bei Verwendung von PHANOL **11** konnte aufgrund der Unlöslichkeit nur die Hintergrundreaktion beobachtet werden. In Übereinstimmung mit dem Konzept der Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken zwischen dem PHANOL und der Carbonylverbindung, lieferte PHANOL **12** im Vergleich zur Hintergrundreaktion mit 3 % (1.9 : 1) keine signifikant höhere Ausbeute, da hier eine doppelte Wasserstoffbrücke nicht gebildet werden kann.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgen V. H. Rawal und seine Mitarbeiter, die chirale Dirole als Katalysatoren in Diels-Alder- und Hetero-Diels-Alder-Reaktionen einsetzen. Bei den Verbindungen handelt es sich um  $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole (TADDOL) (Abbildung 2-5)<sup>[9], [10]</sup>.

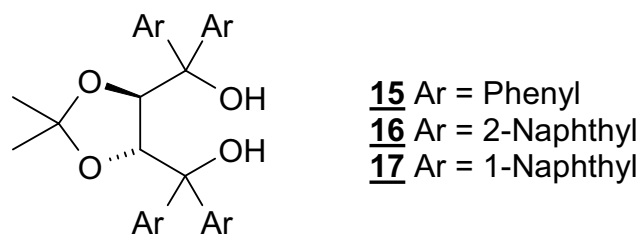


Abbildung 2-5: Rawals TADDOL-Katalysatoren

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der TADDOLE diente die Reaktion von 1-Amino-3-siloxybutadien **18** mit Methacrolein **8** in Toluol bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Abbildung 2-6). Das Zwischenprodukt **19** wurde zunächst mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Anschließend wurde durch Zugabe von HF in Acetonitril desilyliert und deaminiert.

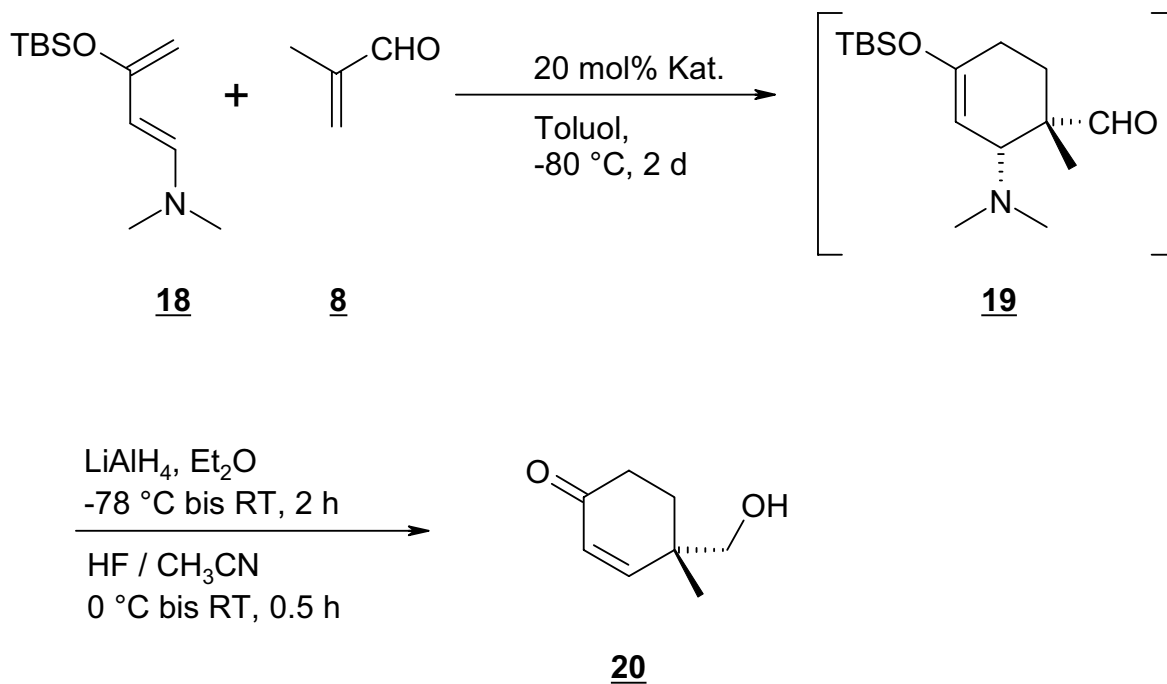


Abbildung 2-6: TADDOL-katalysierte Diels-Alder-Reaktion

Die Zugabe von 20 % TADDOL **15** lieferte das Cyclohexenon **20** mit einem Enantiomerenüberschuß von 31 % und einer Ausbeute von 30 %. Durch Substitution von Phenyl durch 2-Naphthyl (TADDOL **16**) konnte der Enantiomerenüberschuß auf 45 % bei einer Ausbeute von 33 % gesteigert werden. Wesentlich größeren Einfluß auf die Enantioselektivität ergab die Verwendung von TADDOL **17** mit einem Enantiomerenüberschuß von 91 % bei 83 % Ausbeute. Eine Erklärung hierfür lieferte die Untersuchung der Strukturen der drei TADDOLE **15**, **16** und **17**. Die Kristallstrukturen des Phenyl- und 2-Naphthyl-TADDOLS **15** bzw. **16** zeigte, daß beide ähnliche Orientierungen der pseudoaxialen und equatorialen Aryl-Gruppe aufwiesen. Das 1-Naphthyl-TADDOL **17** zeigte eine analoge Orientierung der Aryl-Gruppen, deren Rotation um die Kohlenstoff-Naphthyl-Bindung jedoch wesentlich stärker eingeschränkt ist.

TADDOL **17** wurde darüber hinaus auch in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt (Abbildung 2-7).



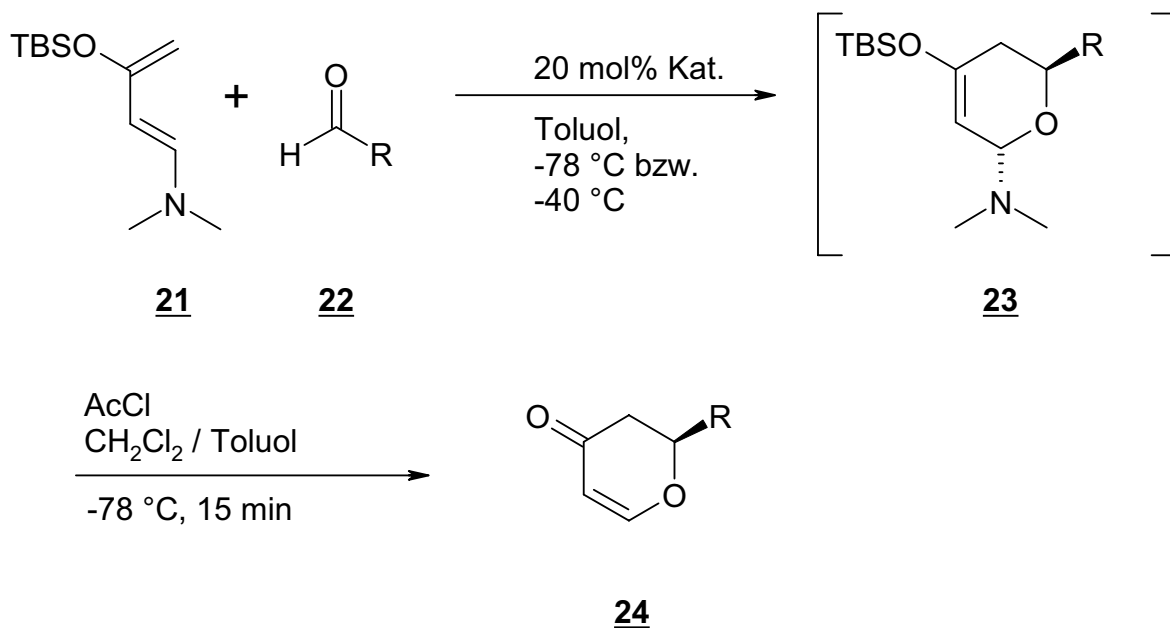


Abbildung 2-7: TADDOL-katalysierte Hetero-Diels-Alder-Reaktion

Dabei wurden die Cycloaddukte **24** in guten bis sehr guten Enantioselektivitäten erhalten. Aliphatische Aldehyde lieferten einen ee von  $\geq 83 \%$  und aromatische Aldehyde einen ee von  $\geq 95 \%$ .

Eine photochemische Alternative zur klassischen Diels-Alder-Reaktion zeigten T. Bach und seine Mitarbeiter, indem sie hochreaktive *o*-Chinodimethane als Dienkomponente mit verschiedenen Alkenen bei tiefer Temperatur umsetzten. Die *o*-Chinodimethane **26** bzw. **27** wurden durch intramolekulare H-Abstraktion eines *o*-Alkyl-substituierten Benzaldehyds **25** erzeugt (Abbildung 2-8)<sup>[11], [12]</sup>.

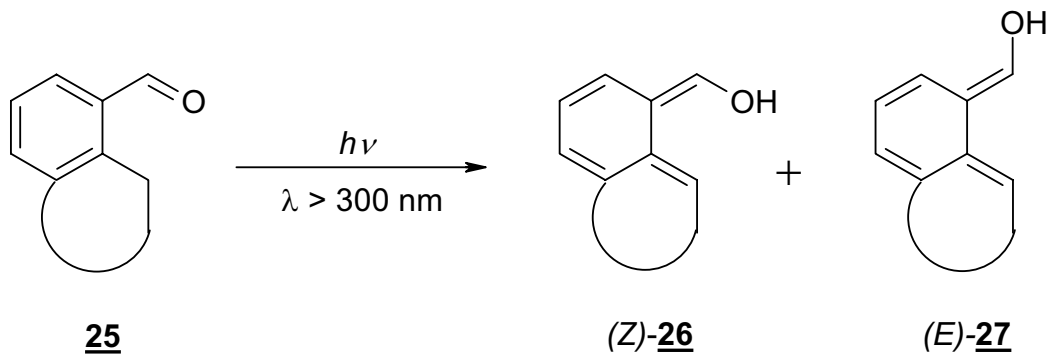


Abbildung 2-8: Photochemische Bildung von *o*-Chinodimethanen aus *o*-substituierten Benzaldehyden

Bei dieser Umsetzung werden zwei Diastereomere **26** und **27** gebildet, von denen nur das (*E*)-Diastereomer **27** an der Diels-Alder-Reaktion teilnimmt. Während dieses länger als 1 s stabil ist, tautomerisiert das (*Z*)-Distereomer **26** sehr schnell (30 ns-1  $\mu$ s) und steht daher für die Diels-Alder-Reaktion praktisch nicht zur Verfügung. Aus dieser Selektivität und aus der durch die Wahl des Dienophils gegebene *exo*- oder *endo*-Selektivität ergibt sich eine hohe Diastereoselektivität der Produktbildung.

Die ausgehend von *m*-Aminobenzoesäure hergestellte Verbindung **28** ist über den Lactamring in der Lage Wasserstoffbrücken auszubilden (Abbildung 2-9). Durch Zugabe eines chiralen Komplexierungsreagenzes **32** sind die beiden enantiotopen Seiten des *o*-Chinodimethans unterscheidbar, was eine enantioselektive Reaktionsführung ermöglicht.

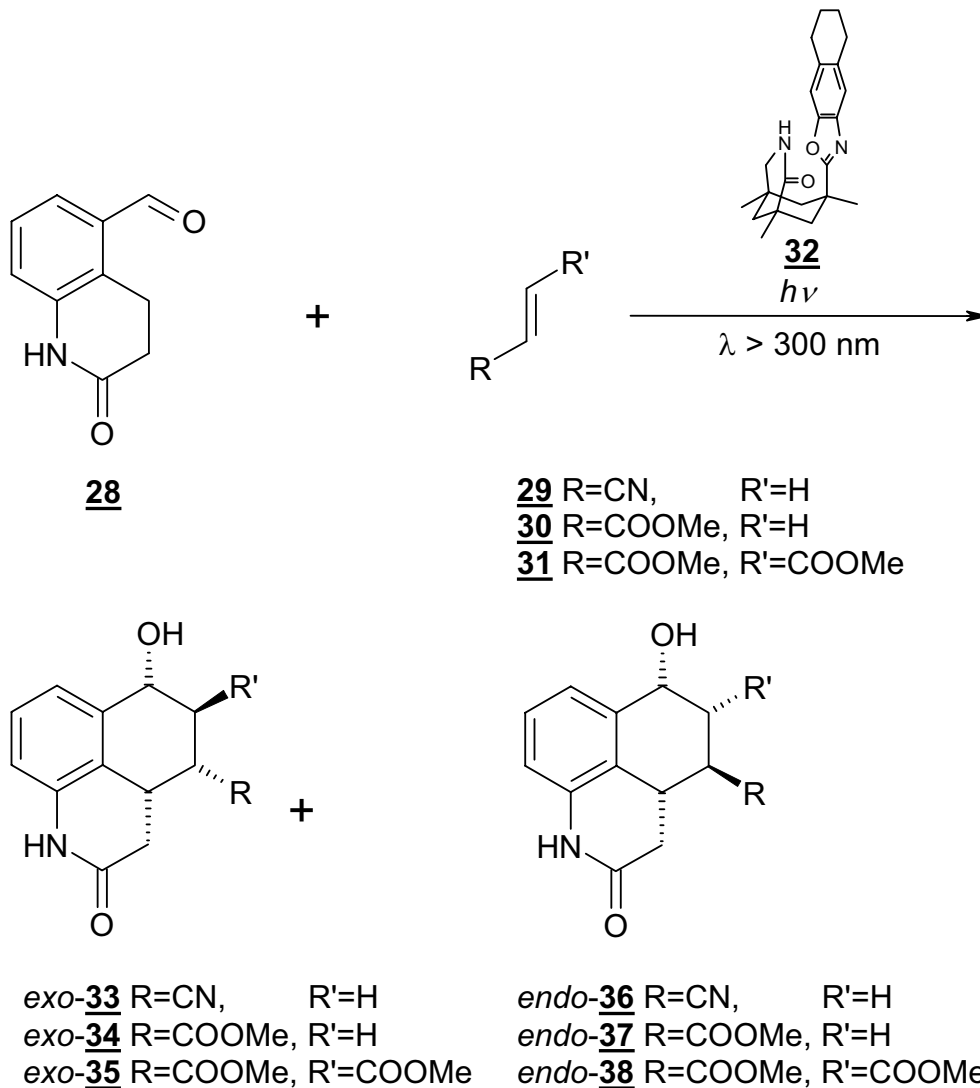


Abbildung 2-9: Enantioselektive Diels-Alder-Reaktion von *o*-Chinodimethanen mit Dienophilen

Bei Verwendung von 1.2 eq des chiralen Kompleierungsreagenzes **32** und einer Reaktionstemperatur von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten Enantioselektivitäten von über 90 % erreicht werden. So lieferte Acrylnitril **29** bevorzugt das *exo*-Diastereomer **33** mit 91 % ee und einer Ausbeute von 69 %, während die Verwendung von Acrylsäuredimethylester **30** überwiegend das *endo*-Diastereomer **37** mit 94 % ee und einer Ausbeute von 73 % liefert. Eine klare *endo*-Selektivität zeigt auch Fumarsäuredimethylester **31**. Das *endo*-Diastereomer **38** wird hier in einer Ausbeute von 77 % und mit einem ee von 94 % gebildet. Bei allen Umsetzungen konnte das chirale Kompleierungsreagenz **32** nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

Auch Thioharnstoffe sind in der Lage, zwei Wasserstoffbrücken zu Carbonylgruppen auszubilden. Ausgehend davon entwickelten P. R. Schreiner und seine Mitarbeiter in den letzten Jahren zahlreiche symmetrisch substituierte Thioharnstoffe (Abbildung 2-10) und setzten sie als Katalysatoren in Diels-Alder-Reaktionen ein<sup>[13], [14]</sup>.

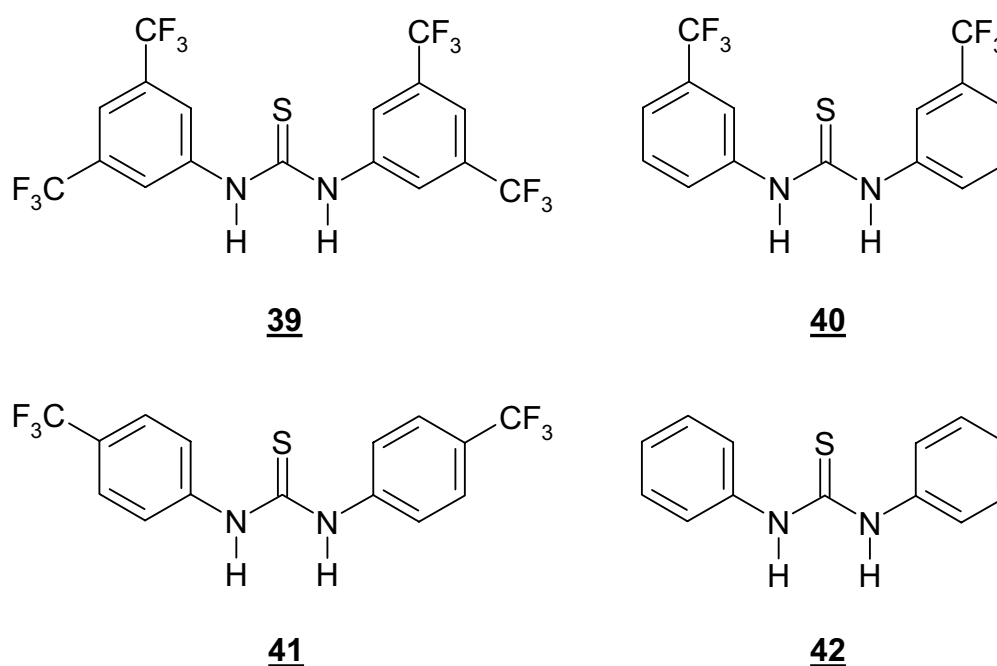


Abbildung 2-10: Einige der von P. R. Schreiner hergestellten Thioharnstoffe

In systematischen Untersuchungen stellte sich heraus, daß Verbindung **39** am aktivsten ist (Abbildung 2-11)<sup>[15]</sup>.

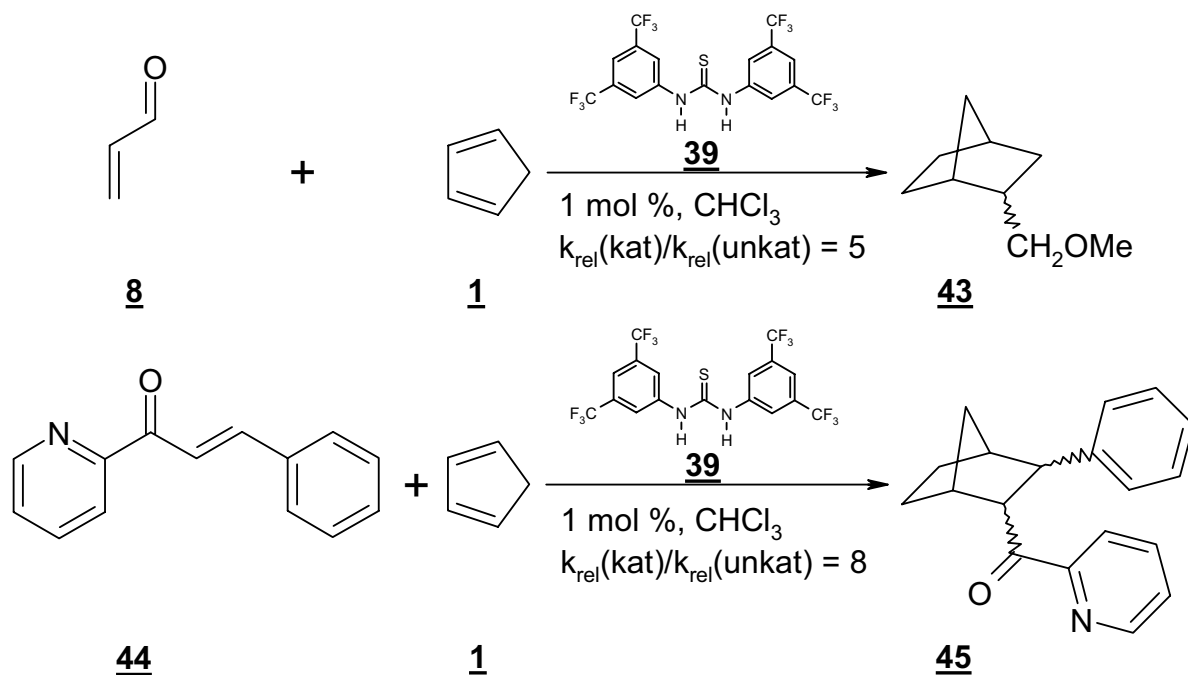
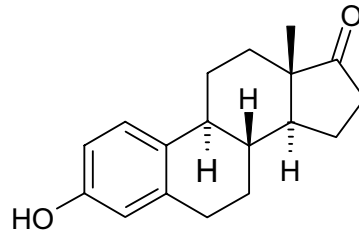


Abbildung 2-11: Durch Thioharnstoff katalysierte Diels-Alder-Reaktion

So konnte bei der Reaktion von Acrolein **8** mit Cyclopentadien **1** nach Zugabe von 1 mol % Thioharnstoff **39** eine 5-fache Beschleunigung gemessen werden. Die Reaktion von Dienophil **44** mit Cyclopentadien **1** lief sogar 8-fach beschleunigt ab. Durch Verwendung von enantiomerenreinen chiralen Thioharnstoffen ist es möglich Diels-Alder-Reaktionen enantioselektiv durchzuführen. Die bis jetzt beobachteten Enantiomerenüberschüsse liegen bei 30 %.

### 2.3 Diels-Alder-Testreaktion

Bereits 1930 wurde von E. Dane und J. Schmitt der Versuch einer Synthese von Estron **46** (Abbildung 2-12), einem  $\alpha$ -Follikelhormon, veröffentlicht.



**46**

Abbildung 2-12: Estron

Der entscheidende Schritt zum Aufbau des Grundgerüsts erfolgt hierbei durch eine Diels-Alder-Reaktion (Abbildung 2-13). Nach weiterer Umsetzung des Reaktionsproduktes konnte jedoch nur eines der theoretisch acht möglichen Isomeren isoliert werden, das sich in Schmelzpunkt und optischer Aktivität vom natürlich vorkommenden Estron unterschied<sup>[16], [17]</sup>. Die Konstitutionsselektivität dieser Diels-Alder-Reaktion lieferte Isomer **52** zu Lasten des eigentlich benötigten **51**. Durch Lewis-Säure-Katalyse gelang es G. Quinkert und seinen Mitarbeitern schließlich die Synthese enantioselektiv zu steuern und so das gewünschte Produkt **51** zu erhalten<sup>[18]</sup>.

Dabei wurden verschiedene Lewis-Säurekatalysatoren eingesetzt, wobei mit Ti-TADDOL-Komplexen, die durch Reaktion von verschiedenen substituierten TADDOLEN mit  $(i-Pr)_2TiCl_2$  erhalten wurden, teilweise sehr gute Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse von 93 % (**51** + *ent*-**51**) erhalten werden konnten.

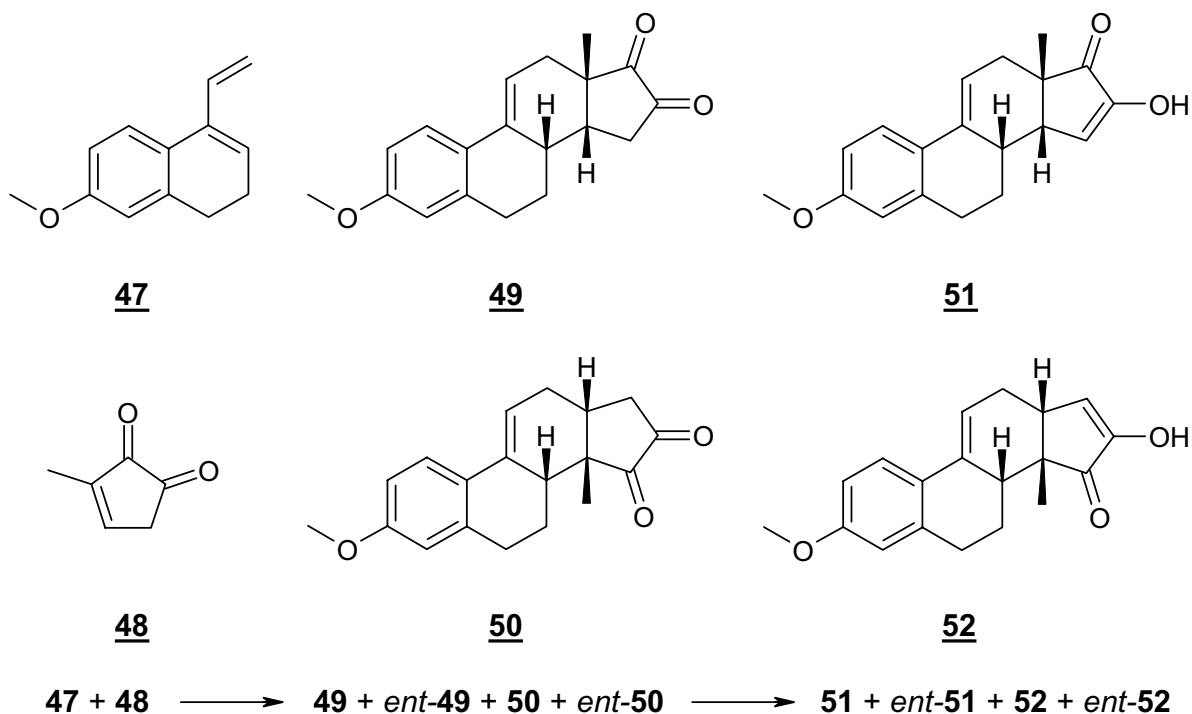


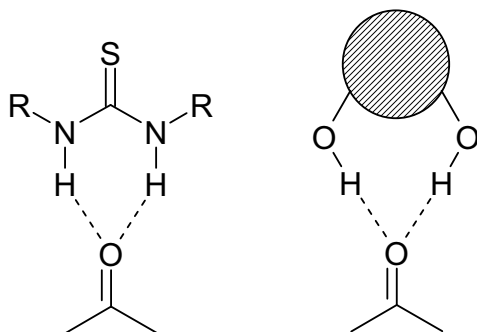
Abbildung 2-13: Schlüsselschritt der Quinkert-Dane-Estronsynthese

Diese in unserer Arbeitsgruppe bereits eingehend untersuchte Reaktion, der Schlüsselschritt der Quinkert-Dane-Estronsynthese (Abbildung 2-13), sollte als Testsystem für die zu synthetisierenden Organokatalysatoren, in diesem Fall  $C_2$ -symmetrische chirale Amidiniumsalze, dienen.

## 2.4 Amidine als Katalysatoren

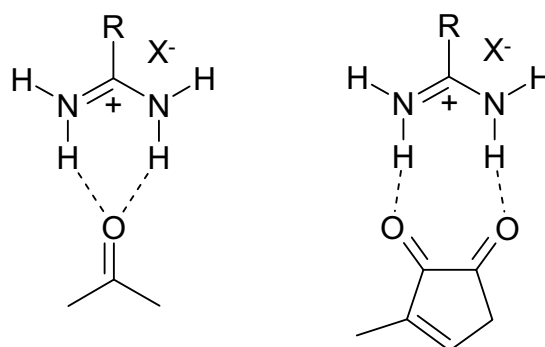
### 2.4.1 Wasserstoffbrücken

Thioharnstoffe und Alkohole fungieren in vielen durch Wasserstoffbrücken katalysierten Reaktionen als Donoren (Abbildung 2-14).



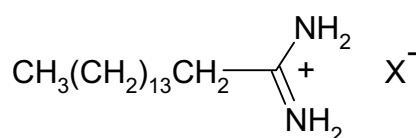
**Abbildung 2-14: Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Carbonylverbindungen und Thioharnstoffen oder Dialkoholen**

Im Prinzip existieren zwei Möglichkeiten, diese Donoren in der jeweiligen Reaktion einzusetzen, entweder in neutraler oder in positiv geladener Form. Die Vorteile neutraler ungeladener Donoren sind die einfachere Herstellung, die Tatsache, daß keine Gegenionen benötigt werden, und die nicht so hohe Azidität in unpolaren Lösungsmitteln. Auf der anderen Seite werden oxoanionische Übergangszustände, für Carbonylreaktionen charakteristische Intermediate, durch positiv geladene Wasserstoffbrücken-Donoren weitaus besser stabilisiert. Dabei muß es immer vermieden werden, daß Protonen an das Lösungsmittel oder sogar an das Substrat abgegeben werden, da dies zu nicht stereoselektiven Nebenreaktionen bzw. zur Produktinhibierung führen würde. Neben den zuvor genannten Thioharnstoffen und Alkoholen sind auch Amidine in der Lage, Wasserstoffbrücken zu Carbonylfunktionen auszubilden (Abbildung 2-15).



**Abbildung 2-15: Modell für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Carbonylverbindungen und Amidiniumionen**

Für die Bindung der Amidinium-Gruppen an das Dienophil sind neben der zuvor genannten Verwendung wenig polarer Lösungsmittel auch das Vorhandensein nichtkoordinierender Gegenionen entscheidend. Pikrationen z.B. bilden stabile Ionenpaare mit den Amidiniumverbindungen und scheiden daher als Gegenionen aus. Tetraarylborate hingegen koordinieren weitaus schwächer. In unserer Arbeitsgruppe wurden eine Reihe von Tetraarylboraten auf ihre Eignung als Gegenion hin untersucht<sup>[19]</sup>. Als Amidiniumverbindung wurde Palmitamidin verwendet, dessen Tetraarylboratsalze **53**, **54** und **55** eine ausreichende Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufwiesen (Abbildung 2-16).



**53** :  $\text{X}^-$  = Tetraphenylborat

**54** :  $\text{X}^-$  = Tetrakis(4-chlorphenyl)borat

**55** :  $\text{X}^-$  = Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat

**Abbildung 2-16: Tetraarylborate als Gegenionen**

Eine starke Tendenz zur Ausbildung von Ionenpaaren besaß das Tetraphenylborat **53**. Das  $^1\text{H-NMR}$  zeigte eine deutliche Verschiebung des Signals der  $\alpha$ -Methylengruppe von  $\delta=2.33$  ppm in  $\text{DMSO-d}_6$  nach  $\delta=0.95$  ppm in  $\text{CDCl}_3$ . Diese Verschiebung wird durch den Ringstromeffekt des fest gebundenen Tetraphenylborats hervorgerufen. Während dieser Effekt beim Tetrakis(4-chlorphenyl)borat **54** reduziert ist und einen geringeren Shift ( $\delta=1.43$  ppm)



hervorrufen, fehlt er beim Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat **55** vollständig ( $\delta=2.33$  ppm). Aus diesem Grund wurde für alle folgenden Experimente das Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)boration als Gegenion verwendet.

## 2.4.2 axialchirale Amidine

Erste Arbeiten in unserer Gruppe beschäftigten sich mit der Synthese axialchiraler Amidine wie Verbindung **57** durch diastereoselektive Zyklisierung von Aminonitrilen (Abbildung 2-17)<sup>[16], [17], [20]</sup>.

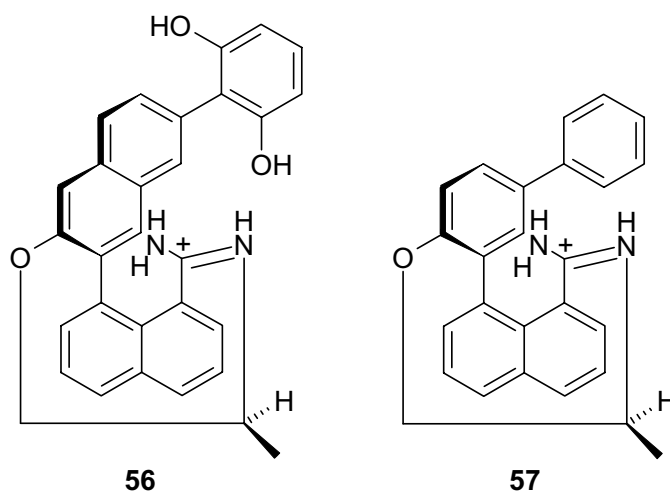
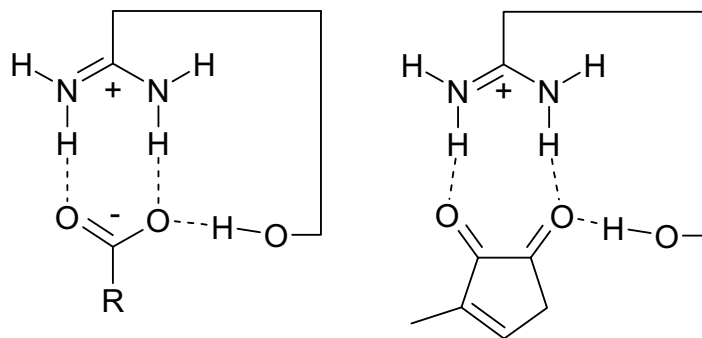


Abbildung 2-17: axialchirale Amidiniumionen

Ausgehend von der Überlegung, daß zusätzliche Wasserstoffbrücken zwischen Donor und Akzeptor die Komplexstabilität und die stereoselektive Akzeptorerkennung erhöhen würden, wurde nach Analyse von Molekülmodellen ein weiterer Donorrest eingeführt (siehe Verbindung **56**). Aufgrund der symmetrischen Resorcinoluntereinheit in Verbindung **56** ist die freie Drehbarkeit der OH-Gruppe derart eingeschränkt, daß sie in einer für die Bildung von Wasserstoffbrücken optimalen Position stehen müßte und so die angestrebte „Dreipunktserkennung“ möglich sein sollte (Abbildung 2-18).



**Abbildung 2-18: Dreipunktserkennung zwischen Amidiniumionen und anionischen bzw. neutralen Akzeptoren**

Ein Äquivalent von Verbindung **57** wurde in der oben gezeigten Diels-Alder-Reaktion (Abbildung 2-13) eingesetzt. Obwohl nur ein ee von 11 % zugunsten von *ent*-**51** gemessen werden konnte, wurde die Reaktion um das 150-fache beschleunigt. Verbindung **53** hingegen sollte durch Ausbildung einer zusätzlichen Wasserstoffbrücke durch eine hierfür theoretisch günstig stehende OH-Gruppe des Resorcinolrestes die Stereoselektivität verbessern und die Beschleunigungsrate erhöhen. Auch wenn der ee auf 26 % gesteigert wurde, so war entgegen der Erwartungen die Beschleunigung schlechter als bei Verbindung **57**, was darauf schließen läßt, daß die zusätzliche Wasserstoffbrücke nicht ausgebildet wurde. Eine Röntgenstruktur zeigte später, daß der Torsionswinkel zwischen Resorcinoluntereinheit und Katalysatorgrundgerüst in Verbindung **56** etwas vom angenommenen Wert abwich und eine für die Dreipunktserkennung ungünstige Geometrie vorlag.

### 2.4.3 C<sub>2</sub>-symmetrische Amidine

A. Kraft untersuchte die Bindung von Amidinen an Carboxylate über Wasserstoffbrücken und die daraus resultierenden Komplexe (Abbildung 2-19)<sup>[18]</sup>.

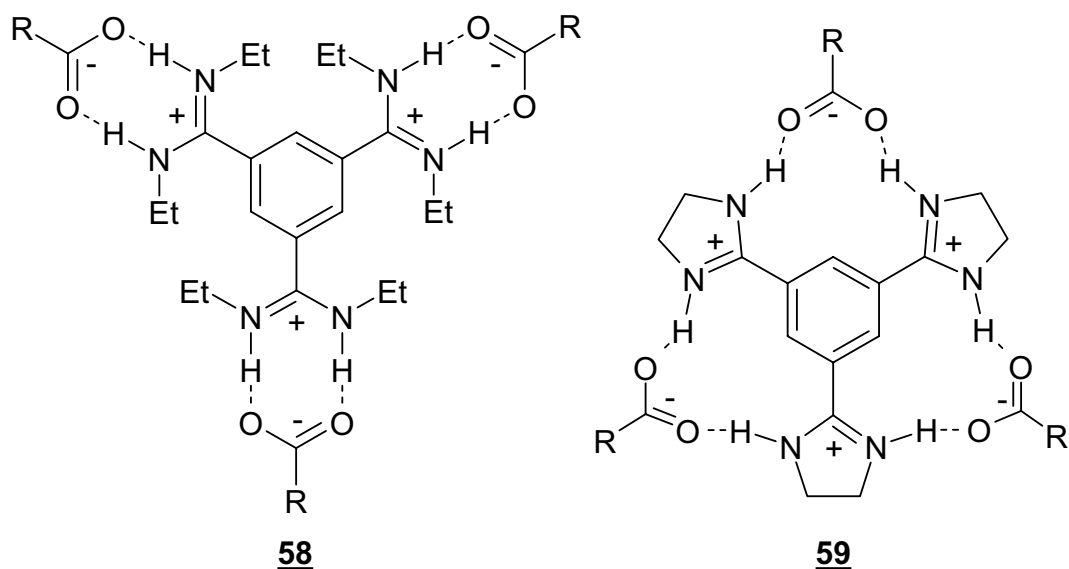


Abbildung 2-19: Wasserstoffbrücken zwischen Amidinen und Carboxylaten (A. Kraft)

Da der O···O-Abstand bei Carboxylaten und in dem in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzten Diketon **48** (Abbildung 2-13) ähnlich groß ist, wurden ausgehend von chiralen 1,2-Diaminen verschiedene Amidiniumsalze hergestellt und als Katalysator in der Diels-Alder-Reaktion zwischen **47** und **48** eingesetzt (Abbildung 2-20).

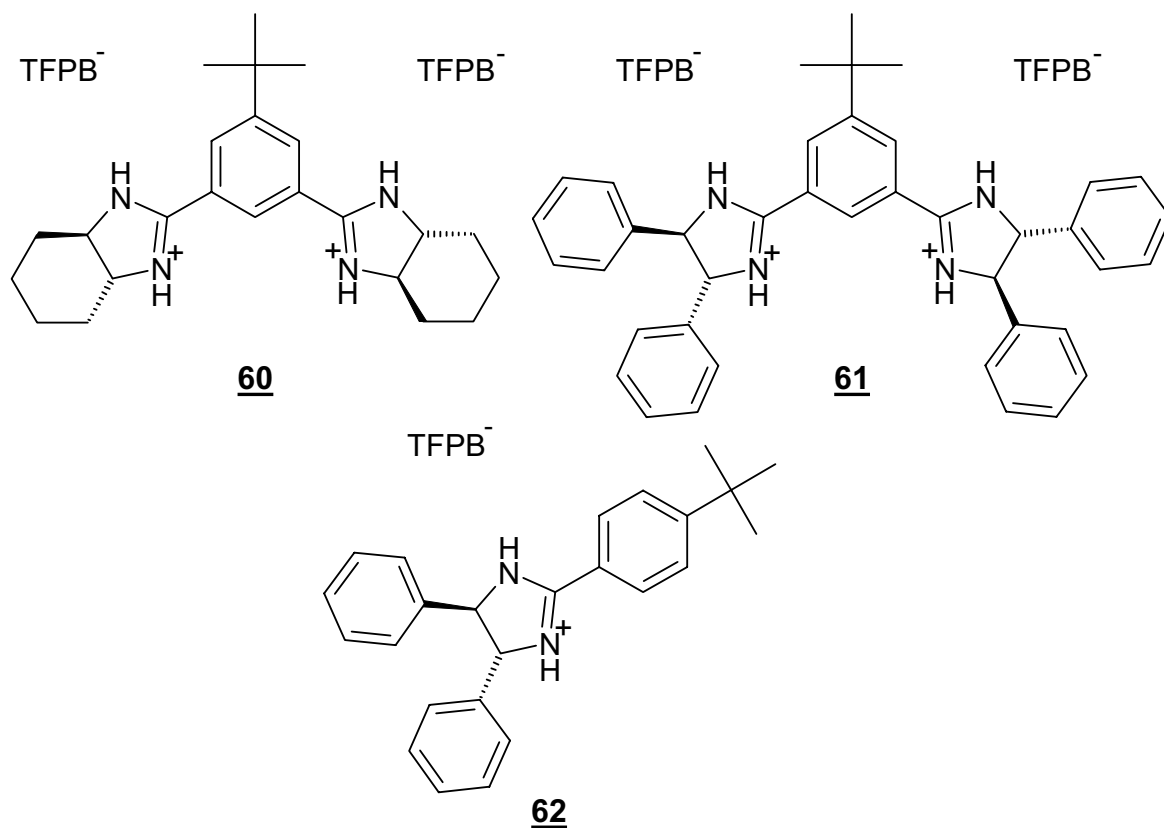


Abbildung 2-20: Synthetisierte C<sub>2</sub>-symmetrische chirale Amidiniumsalze

Ein Äquivalent von Verbindung **61** beschleunigte die Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $5\text{ }^\circ\text{C}$  um das 3000-fache. Der gemessene ee betrug  $14\%$  und konnte durch Verringerung der Reaktionstemperatur gesteigert werden. Er betrug  $25\%$  bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $47\%$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Während mit Verbindung **62** nur geringe Enantiomerenüberschüsse erzielt werden konnten, verlief die Reaktion bei Verwendung von Katalysator **60** unselektiv und lieferte lediglich bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  einen ee von  $4\%$ . Die Reaktion ohne Zugabe des Katalysators lieferte erwartungsgemäß nur racemische Produkte. Darüber hinaus wurde überwiegend Produkt *rac*-**52** gebildet (*rac*-**52**/*rac*-**51**  $1/ < 0.1$ ). Bei der analogen Reaktion des ethylsubstituierten Diketons **60a** mit Dien **47** konnte mit Verbindung **61** bei  $-22\text{ }^\circ\text{C}$  lediglich ein Enantiomerenüberschuß von  $-7\%$  erzielt werden (Abbildung 2-21). Bemerkenswert ist jedoch, daß das falsche Isomer **62a** mit einem Enantiomerenüberschuß von  $-48\%$  gebildet wurde<sup>[21]</sup>.

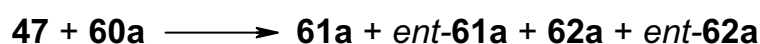
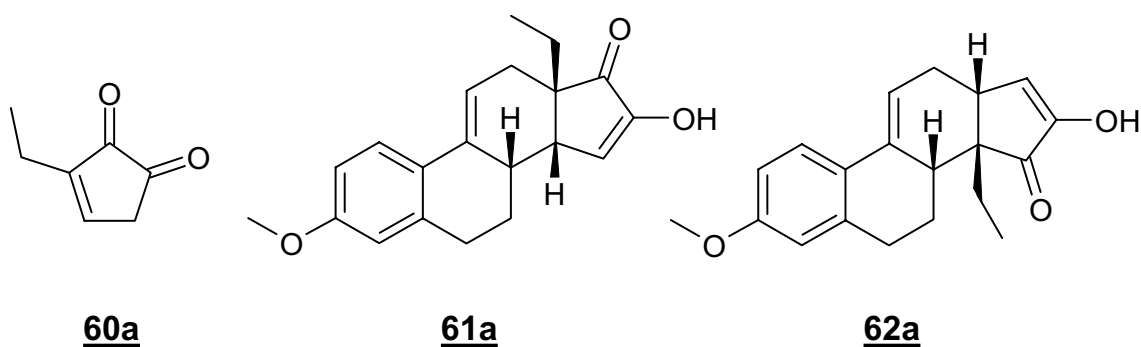
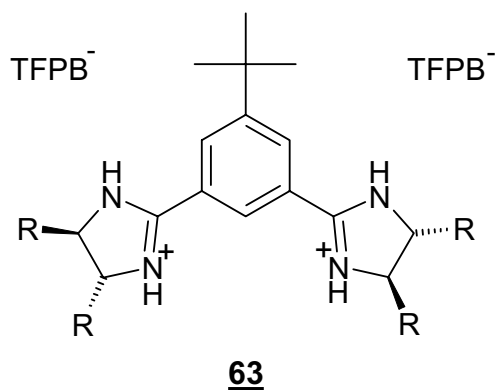


Abbildung 2-21: Diels-Alder-Reaktion mit Ethyldiketon **60a**

Aufgrund dieser Ergebnisse lag die Vermutung nahe, daß durch Variation bzw. Vergrößerung der Reste am Amidin (Abbildung 2-22) eine Verbesserung der Enantioselektivität möglich sein sollte.



**Abbildung 2-22: Allgemeine Struktur der  $C_2$ -symmetrischen chiralen Amidiniumsalze**

Ziel dieser Arbeit war, Amidiniumsalze mit verschiedenen Resten R herzustellen und diese auf ihre katalytischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Hierfür war es zunächst notwendig, einen synthetischen Zugang zu chiralen 1,2-Diaminen zu finden.

## 2.5 Synthese von chiralen 1,2-Diaminen

Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten chirale 1,2-Diamine herzustellen<sup>[22]</sup>. Im folgenden werden einige Beispiele gezeigt.

Durch reduktive Kupplung von Iminen konnten S. E. Denmark und seine Mitarbeiter chirale 1,2-Diamine herstellen<sup>[23]</sup>. Diese Methode besitzt aufgrund der guten Zugänglichkeit der Imine, die relativ einfach aus den entsprechenden Aldehyden synthetisiert werden können, große Bedeutung.

2-Naphtaldehyd **64** wurde mit einer Ausbeute von 62 % in das entsprechende Silylimin **65** überführt. Nach reduktiver Kupplung zweier dieser Imine konnte das 1,2-Diamin **66** als Produktgemisch aus Diastereomer und Racemat isoliert werden (*dl/meso* >10/1). Die Ausbeute betrug 48 % (Abbildung 2-23).

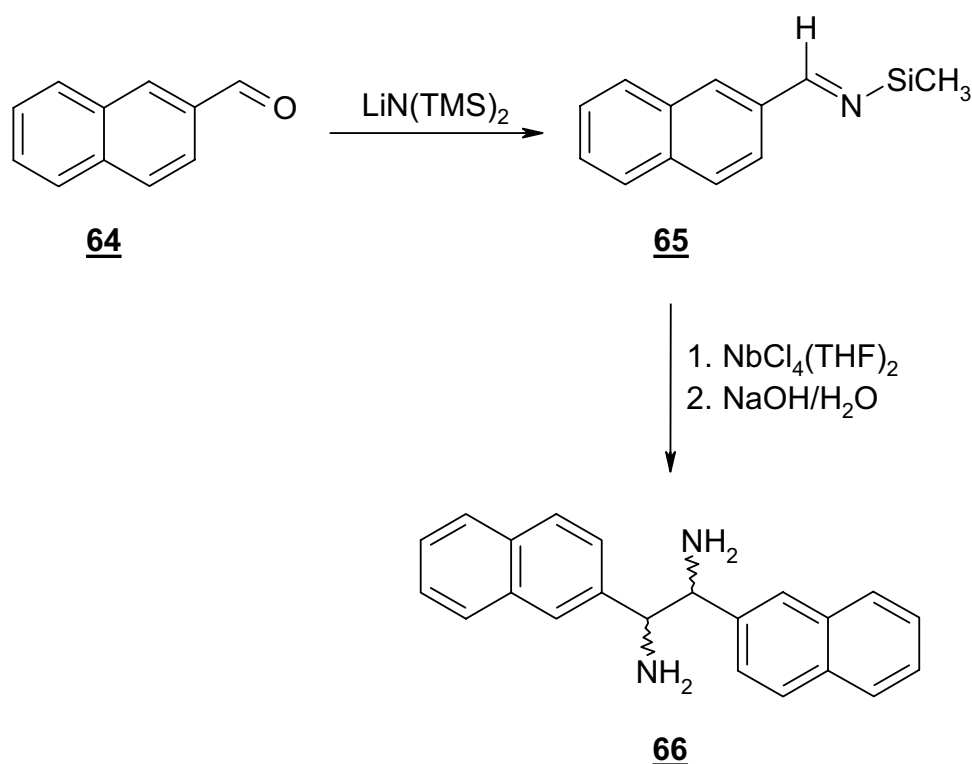


Abbildung 2-23: Synthese und reduktive Kupplung des N-Silylimins

Die Racemattrennung erfolgte nach Umsetzung des Diaminproduktgemisches **66** mit (-)-Menthylchloroformat **67** (Ausbeute 75 %) durch Chromatographie der entsprechenden Menthylcarbamate **68** und lieferte das (1*R*,2*R*)-Menthylcarbamate mit einer Ausbeute von 15 %. Durch nachfolgende Reduktion dieses enantiomerenreinen

(1*R*,2*R*)-Menthylcarbamats konnte das sekundäre (1*R*,2*R*)-Diamin **69** mit einer Ausbeute von 69 % isoliert werden (Abbildung 2-24).

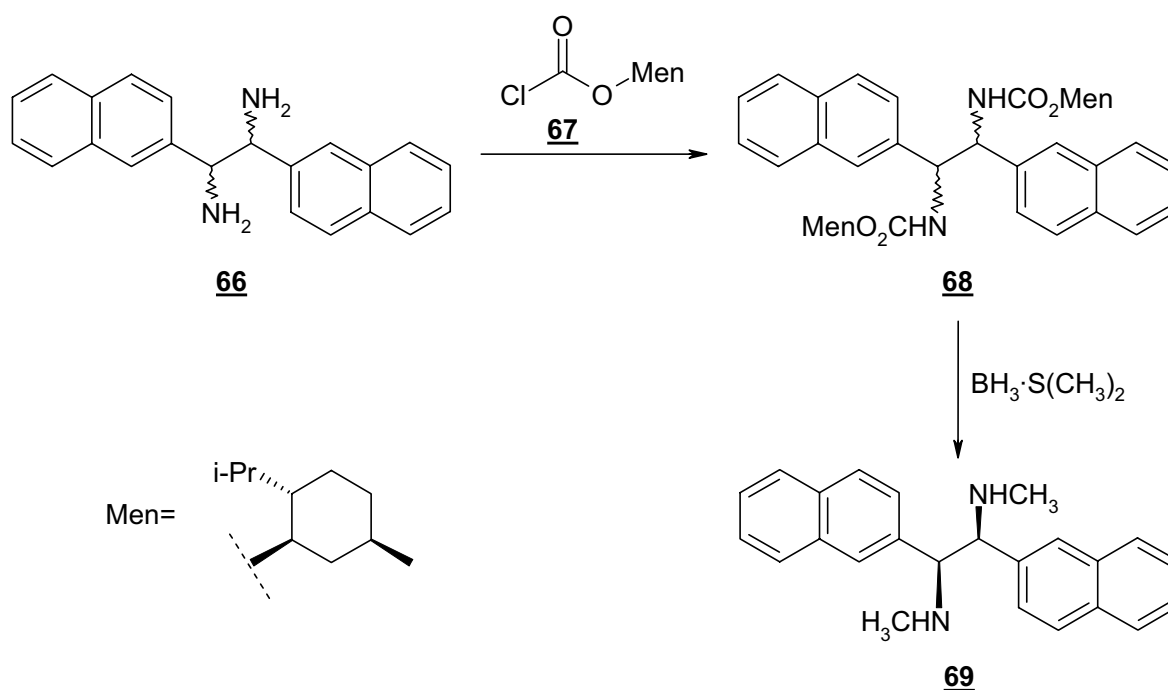


Abbildung 2-24: Racemattrennung und Reduktion

E. J. Corey und seinen Mitarbeitern gelang die Synthese chiraler 1,2-Diamine ausgehend von substituierten Benzilen<sup>[24]</sup>.

4-Methoxybenzil **70** wurde zum 2,2-Spirocyclohexan-4,5-diaryl-2*H*-imidazol **71** umgesetzt. Durch Birch-Reduktion und anschließender saurer Hydrolyse konnte das 1,2-Diamin **73** als Produktgemisch aus Diastereomer und Racemat isoliert werden. Die Ausbeute war bezogen auf die Ausgangsverbindung **70** nahezu quantitativ (Abbildung 2-25).

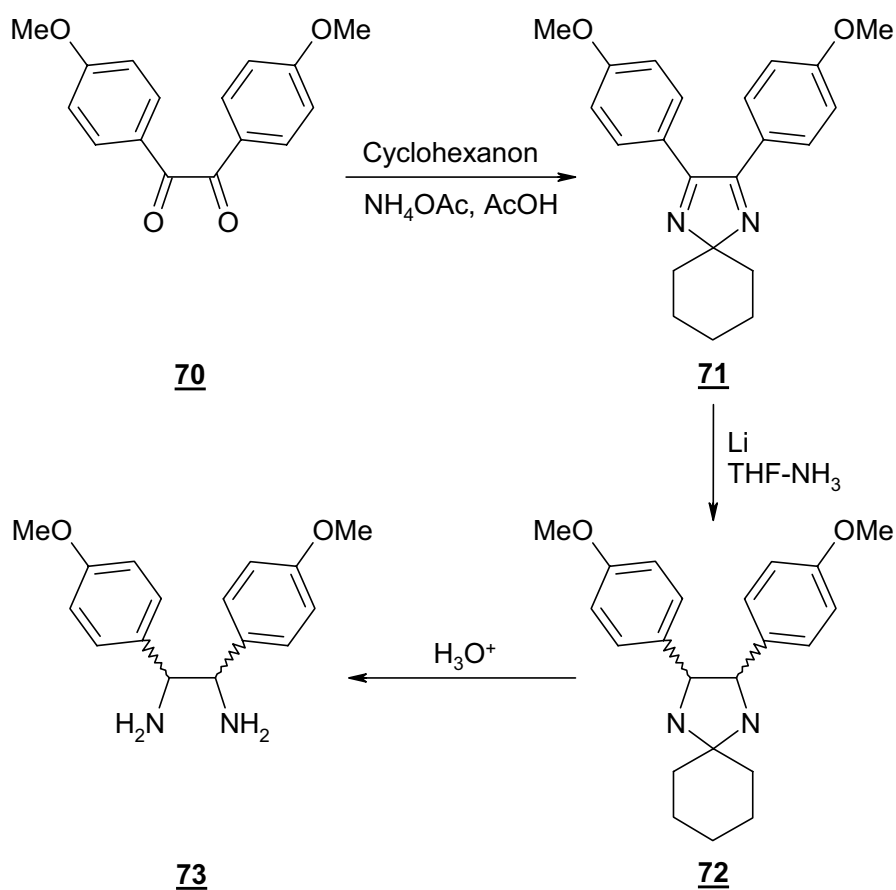


Abbildung 2-25: Diaminsynthese aus 4,4'-Dimethoxybenzil

Die Racemattrennung erfolgte durch Umsetzung mit L-(+)-Weinsäure zu den entsprechenden Tartraten und anschließender Isolierung der Diastereomere durch fraktionierte Kristallisation. So konnte das (1S,2S)-Diamin **74** mit einer Ausbeute von 36 % isolieren werden (Abbildung 2-26).

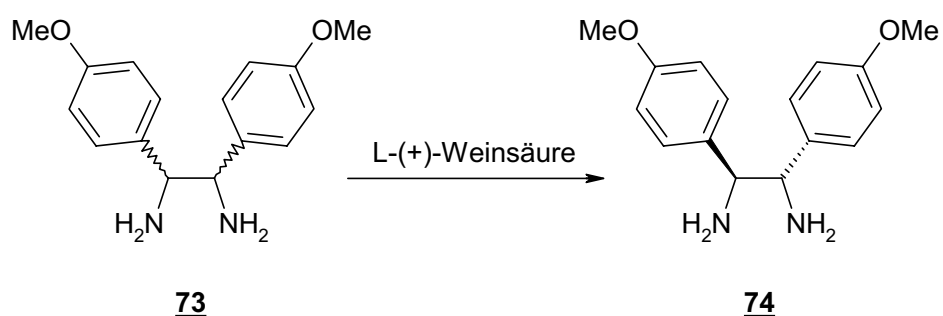


Abbildung 2-26: Racemattrennung

Das 4,4'-Dimethoxybenzil **70** wurde durch eine Benzoinkondensation aus 4-Methoxybenzaldehyd **75** hergestellt (Abbildung 2-27).



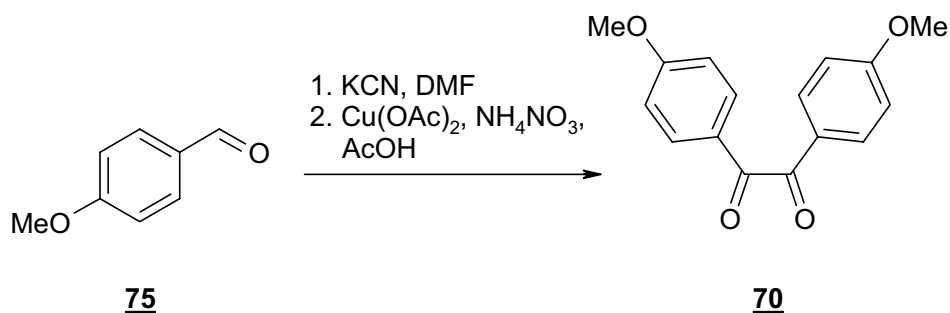


Abbildung 2-27: Benzoinkondensation

Eine weitere Möglichkeit chirale 1,2-Diamine herzustellen verwendete E. A. Mistryukov (Abbildung 2-28)<sup>[25]</sup>. Dazu wurde Benzaldehyd **76** mit Ammoniak bei 7 bar nahezu quantitativ zum Hydrobenzamid **77** umgesetzt. Durch anschließende Hydrolyse bei 130 °C mit katalytischen Mengen NaOH konnte das Isoamarin **78** mit einer Ausbeute von 90 % isoliert werden. Nach Reduktion von Isoamarin **78** mit Al/Hg konnte das 1,2-Diphenylethan-1,2-Diamin **rac-79** als racemisches Gemisch mit einer Ausbeute 78 % isoliert werden.

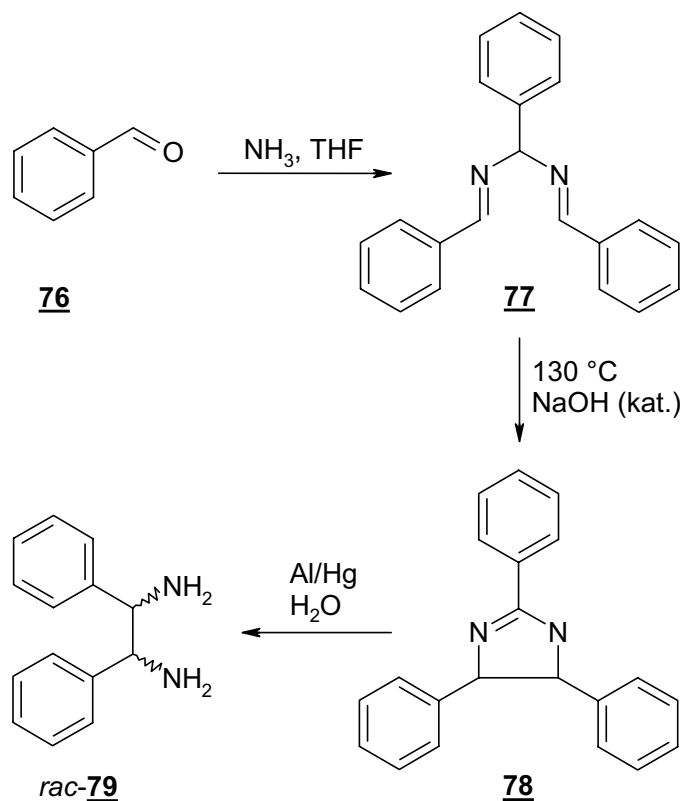


Abbildung 2-28: Diaminsynthese

---

Auch hier erfolgte die Racemattrennung mit Hilfe von Weinsäure über die entsprechenden Tartrate.

Bei den oben beschriebenen Synthesemethoden von chiralen 1,2-Diaminen werden zunächst Racemate oder Produktgemische bestehend aus Diastereomer und Racemat gebildet. Für die anschließend notwendige Racemattrennung werden optisch aktive Hilfssubstanzen verwendet. Bei dieser Synthesestrategie kann nur eine Ausbeute von theoretisch maximal 50 % in Bezug auf das gesuchte enantiomere Diamin erreicht werden. Die Methode der gezielten enantioselektiven Synthese bietet demgegenüber die prinzipielle Möglichkeit höhere Ausbeuten zu erzielen und wurde in der vorliegenden Arbeit angewendet.

### 3 Synthese

#### 3.1 Herstellung des Imidathydrochloridbausteins

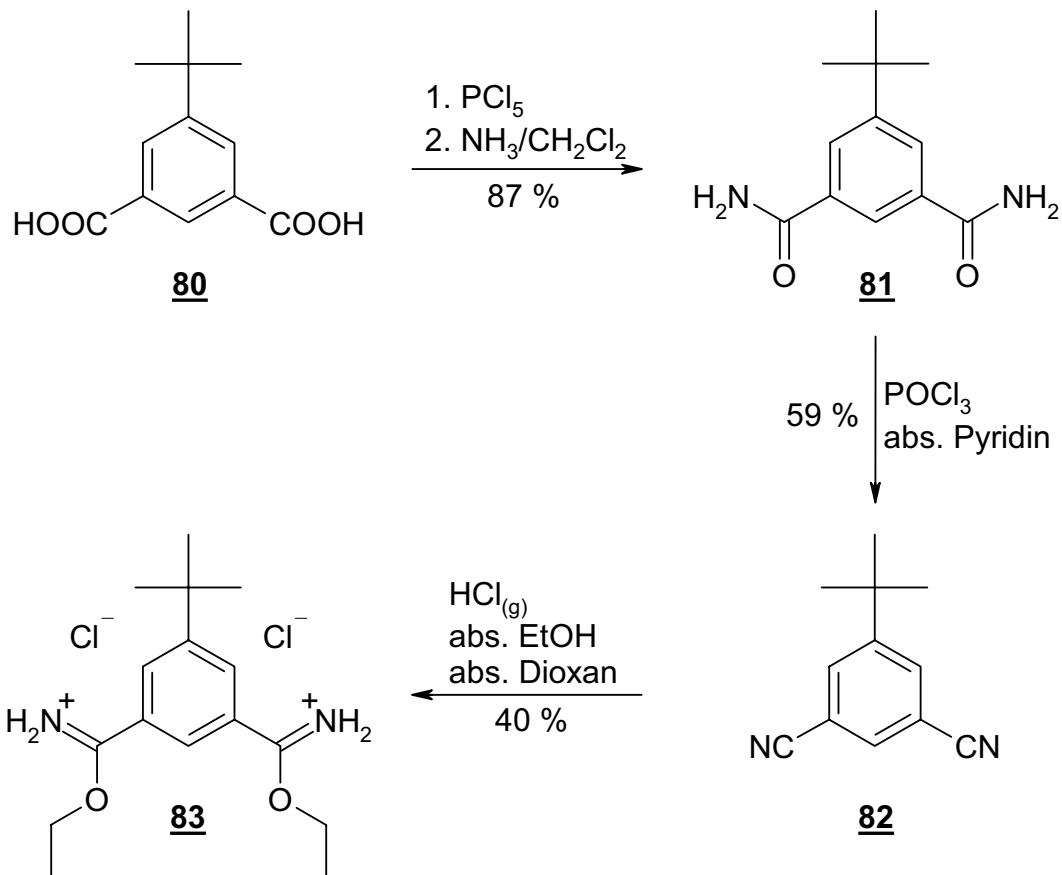


Abbildung 3-1: Synthese von 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid

5-*tert*-Butyl-isophthalsäure **80** wurde mit  $\text{PCl}_5$  in das entsprechende Säurechlorid überführt (Abbildung 3-1). Durch sofortige Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhielt man 5-*tert*-Butyl-isophthalamid **81** in 87 %iger Ausbeute. Die Umsetzung zum 5-*tert*-Butyl-isophthalonitril **82** erfolgte durch Reaktion des Amids **81** mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin mit 59 % Ausbeute. Den letzten Schritt dieser Synthesesequenz bildete eine Pinner-Reaktion. Dazu wurde das Nitril **82** mit Ethanol und  $\text{HCl}$ -Gas in Dioxan zum gewünschten 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid **83** umgesetzt. Diese Reaktion verlief mit 40 % Ausbeute<sup>[26], [27]</sup>.

Anfänglich wurde versucht, durch Meerwein-Alkylierung zum gewünschten Imidathydrochlorid **83** zu gelangen (Abbildung 3-2). Hiefür sollte 5-*tert*-Butyl-isophthalamid **81** mit „Meerweinsalz“ (Triethyloxonium-tetrafluoroborat) zum 5-*tert*-

Butyl-isophthalodiimidsäure-diethylester **84** umgesetzt und anschließend durch Behandlung mit konz. HCl ins 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid **83** überführt werden<sup>[21], [26]</sup>. Diese Strategie wurde jedoch aufgrund der nicht eindeutigen Produktbildung und schlechten Reproduzierbarkeit nicht weiter verfolgt.

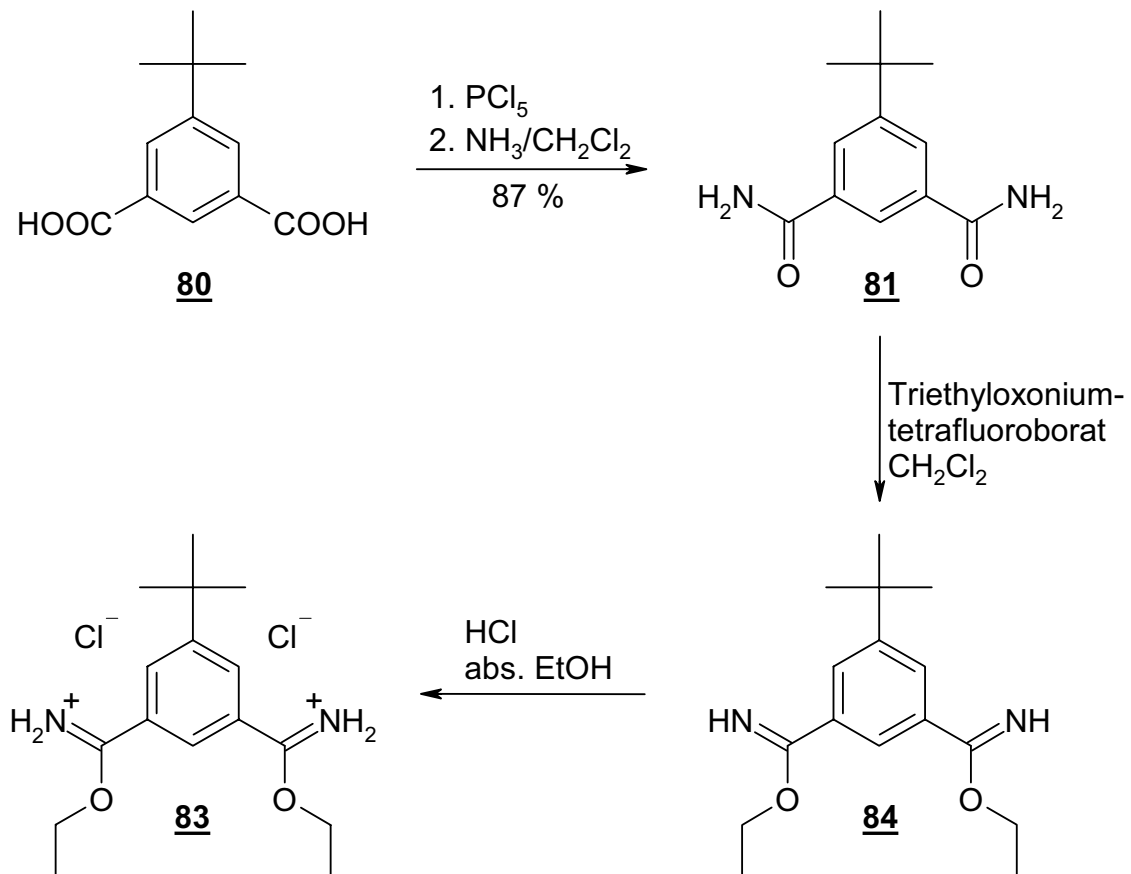


Abbildung 3-2: Synthese des Imidathydrochloridbausteins über Meerweinalkylierung

## 3.2 Herstellung der chiralen aromatischen Diamine

### 3.2.1 Herstellung des (*R,R*)-p-Biphenylethandiamins

Aufgrund der in Abschnitt 2.4.3 gezeigten Ergebnisse der Katalyseexperimente war es notwendig, chirale Diamine mit raumerfüllenden Resten herzustellen, da diese kommerziell nicht erhältlich sind. Es sollte daher mit der Synthese von 1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1*R*,2*R*-diamin **85** begonnen werden (Abbildung 3-3).

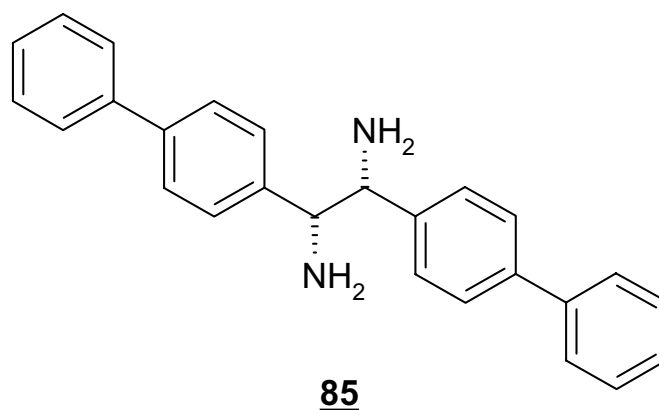


Abbildung 3-3: 1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1*R*,2*R*-diamin

Dazu wurde 4,4'-Biphenyl-(*E*)-stilben **91** durch eine Wittig-Reaktion aus Biphenyl-4-carboxaldehyd **86** hergestellt, der zunächst mit NaBH<sub>4</sub> zum Alkohol **87** reduziert und mit PBr<sub>3</sub> zum entsprechenden Bromid **88** umgesetzt wurde. Die Reaktion mit PPh<sub>3</sub> führte zum Biphenyl-4-yl-methylphosphoniumbromid **89**, welches durch Reaktion mit *n*-BuLi und Biphenyl-4-carboxaldehyd **86** 4,4'-Biphenylstilben **90** + **91** als *E*-*Z*-Isomerengemisch lieferte (Abbildung 3-4)<sup>[28]</sup>.

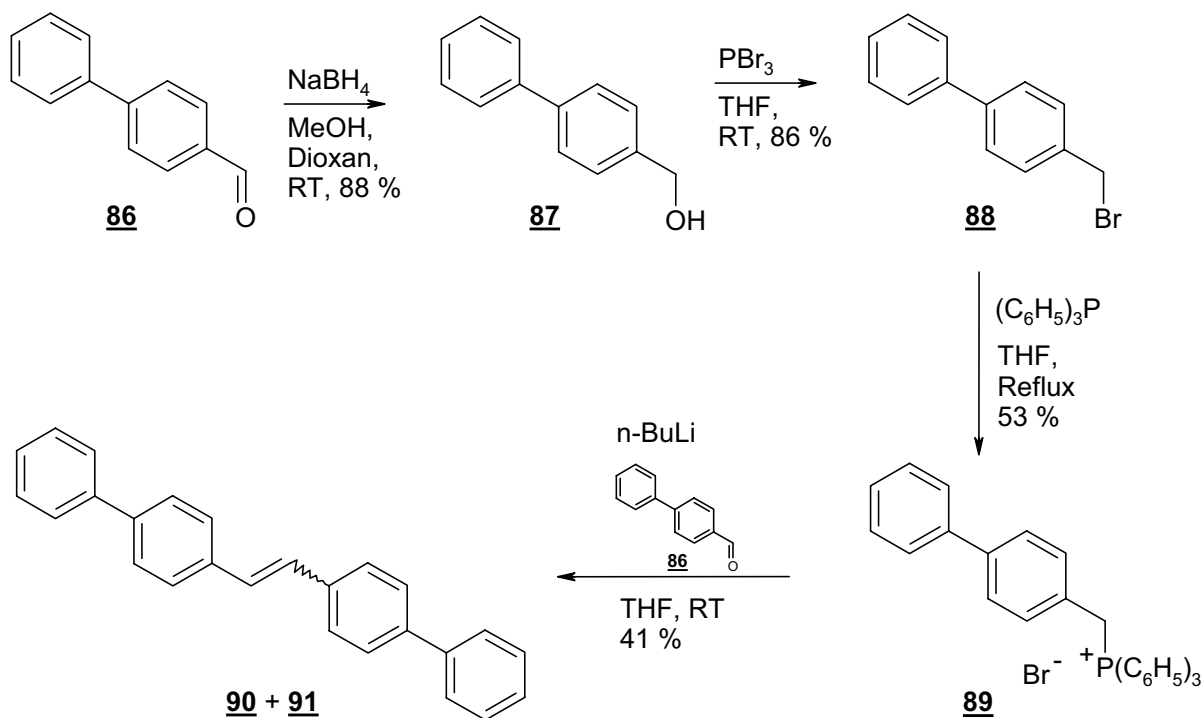


Abbildung 3-4: Olefinsynthese

Das Z-Isomer **90** wurde mit katalytischen Mengen Iod in o-Xylol zu 4,4'-Biphenyl-(E)-stilben **91** isomerisiert (Abbildung 3-5)<sup>[28]</sup>.

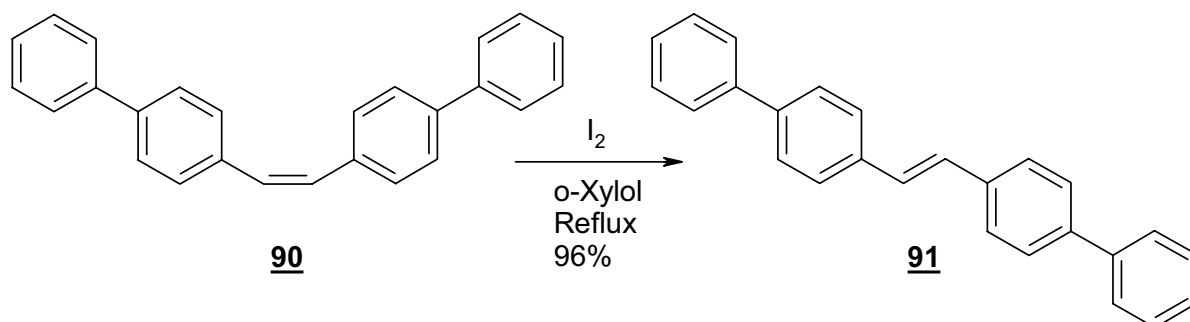


Abbildung 3-5: Z-E-Isomerisierung von 4,4'-Biphenyl-(Z)-stilben mit Iod

Die weitere Synthesestrategie sah vor, durch eine Sharpless-Dihydroxylierung das S,S-Diol in für diesen Reaktionstyp bekannten sehr guten Enantioselektivitäten zu erhalten, welches dann weiter zum Amin hätte umgesetzt werden können. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des 4,4'-Biphenyl-(E)-stilben **91** war es jedoch nicht möglich, diese Dihydroxylierung durchzuführen. Abhilfe sollten besser lösliche naphthylsubstituierte Diamine schaffen.

### 3.2.2 Herstellung der (*R,R*)- und (*S,S*)-2-Naphthylethandiamine

Analog der in Abschnitt 3.2.1 gezeigten Synthesestrategie wurde zunächst in einer Wittig-Reaktion 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(*E*)-ethen **96** synthetisiert. Dazu wurde 2-Naphthaldehyd **64** mit  $\text{NaBH}_4$  zum Alkohol **92** reduziert und mit  $\text{PBr}_3$  zum entsprechenden Bromid **93** umgesetzt. Die Reaktion mit  $\text{PPh}_3$  führte zum Naphthalin-2-yl-methylphosphoniumbromid **94**, welches durch Reaktion mit *n*-BuLi und 2-Naphthaldehyd **64** das gesuchte 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethen **95** + **96** als *E-Z*-Isomerengemisch lieferte (Abbildung 3-6)<sup>[28]</sup>.

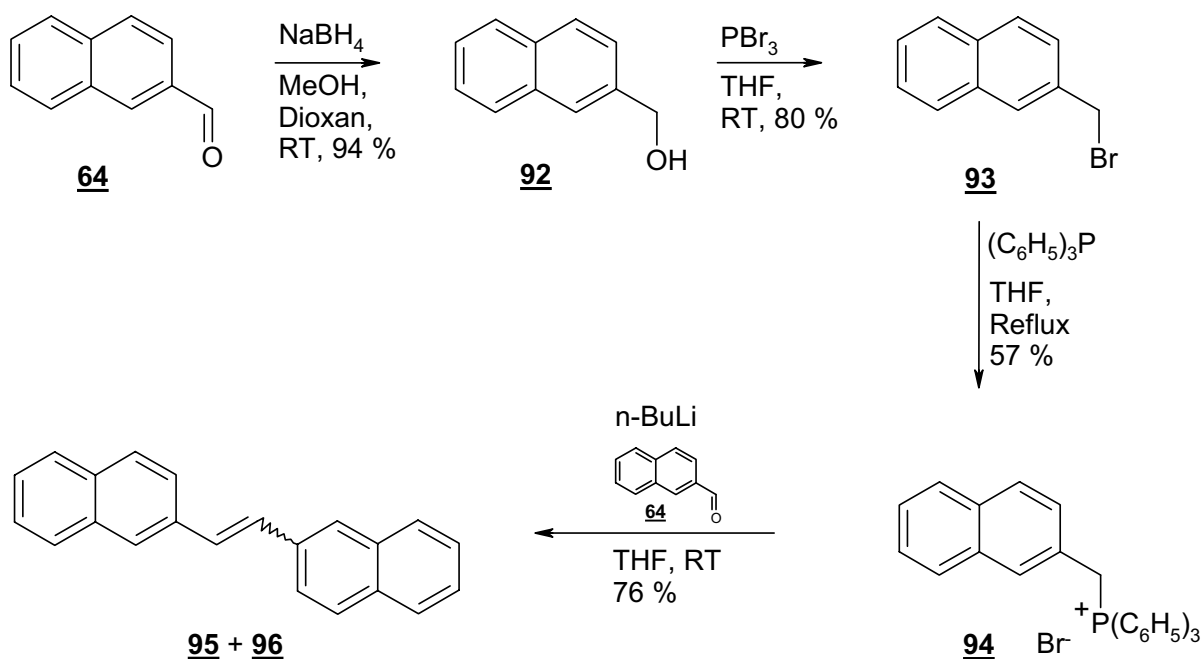


Abbildung 3-6: Olefinsynthese

Das *Z*-Isomer **95** wurde mit katalytischen Mengen Iod in *o*-Xylol zu 4,4'-Biphenyl-yl-(*E*)-stilben **96** isomerisiert (Abbildung 3-7)<sup>[28]</sup>.

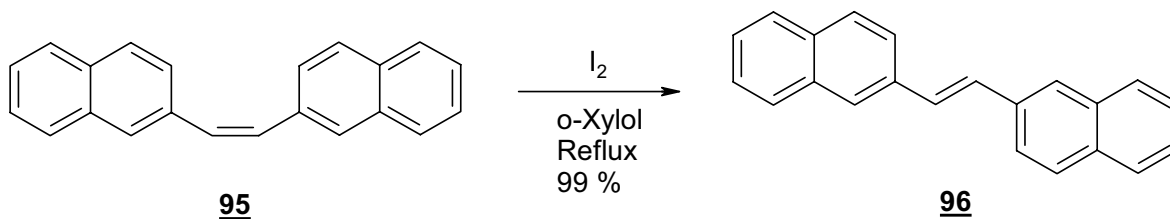


Abbildung 3-7: Z-E-Isomerisierung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(*Z*)-ethen mit Iod

Durch diese Reaktionsfolge war es möglich, das benötigte E-Olefin **96** über fünf Synthesestufen hinweg herzustellen. Durch Anwendung der McMurry-Reaktion anstelle der Wittig-Reaktion gelang es, dieses E-Olefin **96** in nur einem Schritt zu synthetisieren. Dabei konnte die Ausbeute an **96** von zuvor 32 % (über 5 Stufen) auf 84 % mehr als verdoppelt werden. Dazu wurden 2-Naphthaldehyd **64** mit  $\text{TiCl}_4$  und Zn zu 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(E)-ethen **96** umgesetzt (Abbildung 3-8)<sup>[29]</sup>.

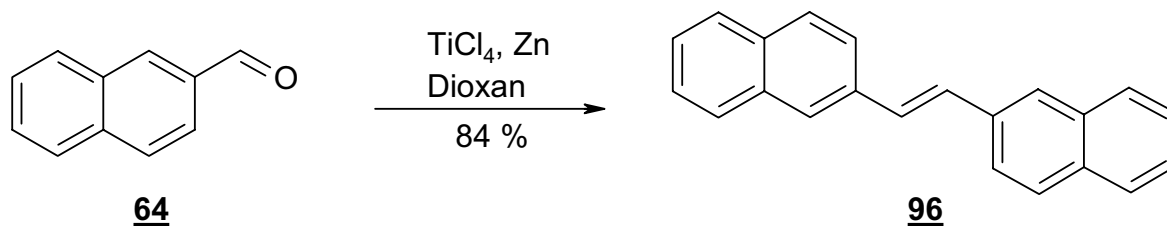


Abbildung 3-8: Synthese von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(E)-ethen

Die Ausbeute lag bei 84 %. Durch asymmetrische Dihydroxylierung nach Sharpless konnten die chiralen 1,2-Diole 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diol **97** und 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-diol **98** in Ausbeuten von 52 % (*R,R*) bzw. 66 % (*S,S*) isoliert werden (Abbildung 3-9)<sup>[30], [31]</sup>.

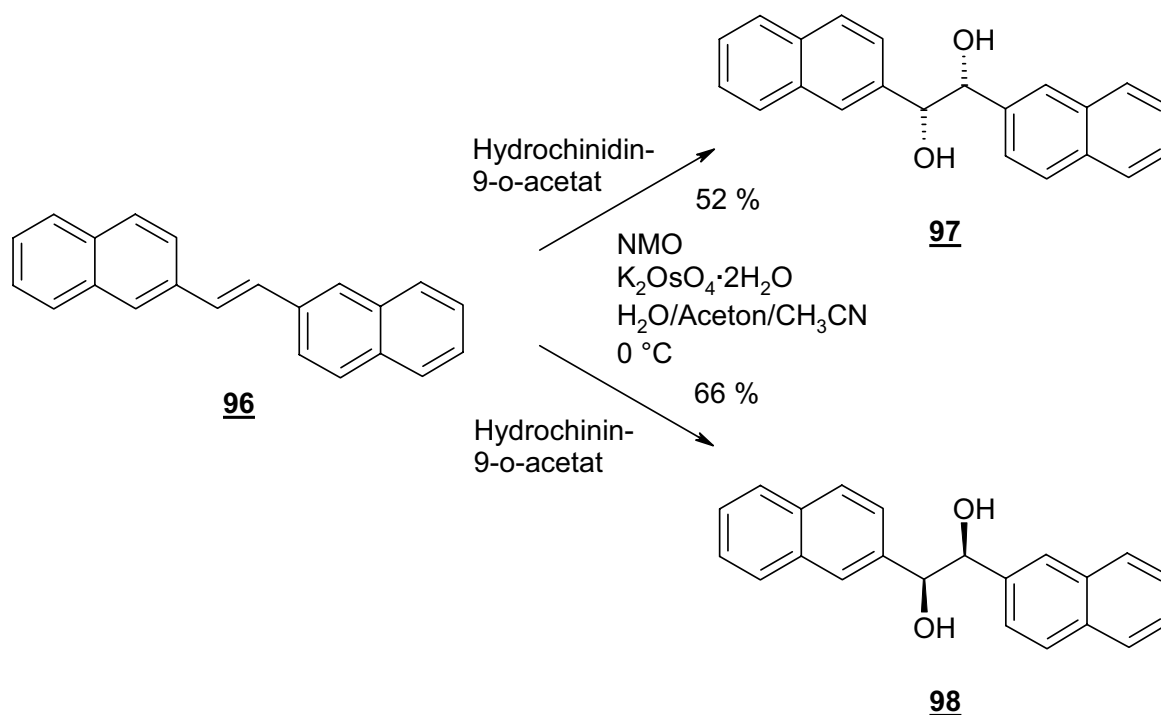


Abbildung 3-9: Asymmetrische Sharpless Dihydroxylierung



Die Sharpless Dihydroxylierung erfolgte durch Umsetzung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(E)-ethen **96** mit  $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$  in Wasser/Aceton/Acetonitril bei 0 °C. Durch Zugabe des jeweiligen chiralen Liganden Hydrochinidin-9-O-acetat für das (*R,R*)-Diol bzw. Hydrochinin-9-O-acetat für das (*S,S*)-Diol konnte die Enantioselektivität gesteuert werden. Die alternative Variante der Sharpless-Dihydroxylierung mittels AD-mix wurde aufgrund der Schwerlöslichkeit von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(E)-ethen **96** in dem hierfür notwendigen Standard-Lösungsmittelgemisch (Wasser/*tert*-BuOH) nicht durchgeführt.

Die weitere Vorgehensweise sah vor, die Hydroxylgruppen in gute Abgangsgruppen zu überführen, um eine Substitution durch Azid zu ermöglichen. Dazu wurde zunächst 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diol **97** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und wässriger NaOH in THF zum 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-ditosylat **99** umgesetzt (Abbildung 3-10).

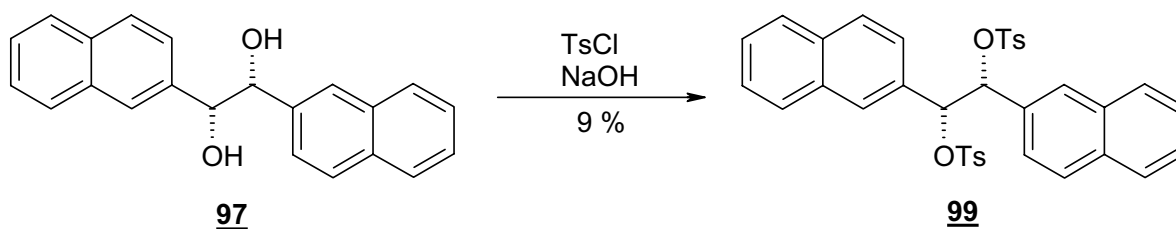


Abbildung 3-10: Ditosylierung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-1*R*,2*R*-diol

Die Ausbeute lag mit 9 % jedoch derart niedrig, daß eine weitere Synthese nicht sinnvoll war. Ein Ausweg war hier die Umsetzung der Dirole zu den entsprechenden Mesylaten. Hierzu wurden die 1,2-Diole 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diol **97** und 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-diol **98** mit Methansulfonylchlorid in THF quantitativ zu 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-dimesylat **100** und 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-dimesylat **101** umgesetzt (Abbildung 3-11)<sup>[32]</sup>. Als Base wurde  $Et_3N$  zugesetzt.

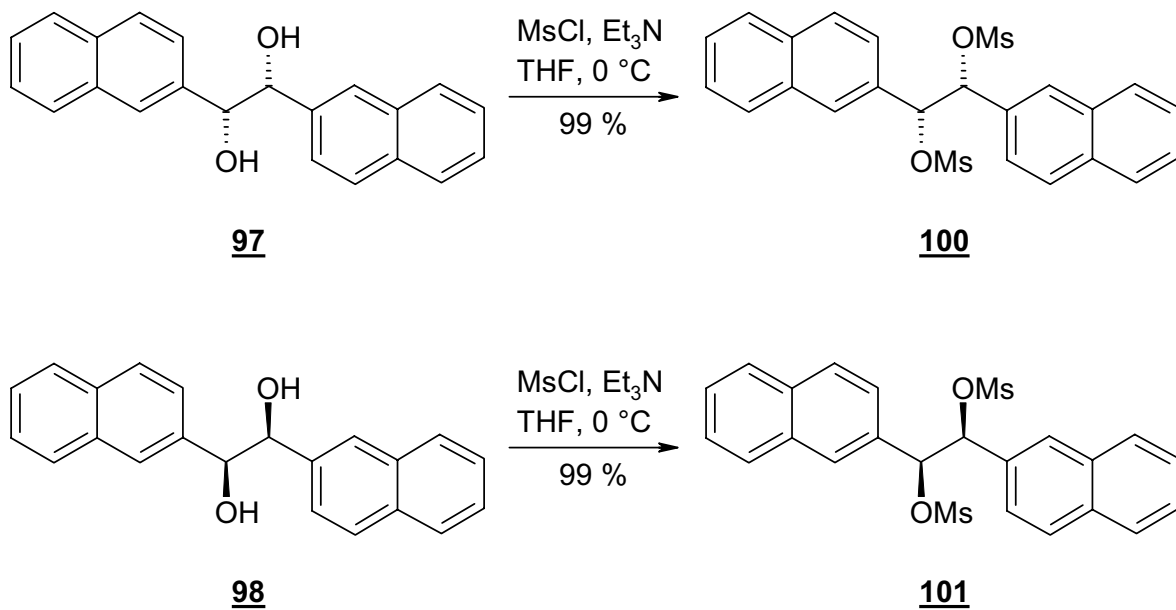


Abbildung 3-11: Mesylierung der 1,2-Diole

Eine Erklärung für die stark unterschiedlichen Ausbeuten zwischen Tosylierung und Mesylierung ist nicht alleine in der sterischen Hinderung der Tosylreste zu suchen. Vielmehr liegen hier grundlegend verschiedene Reaktionsmechanismen vor<sup>[33]</sup>. Bei der Tosylierungsreaktion handelt es sich um den klassischen nucleophilen Angriff von Alkoholen an die Sulfonylgruppen (Abbildung 3-12).

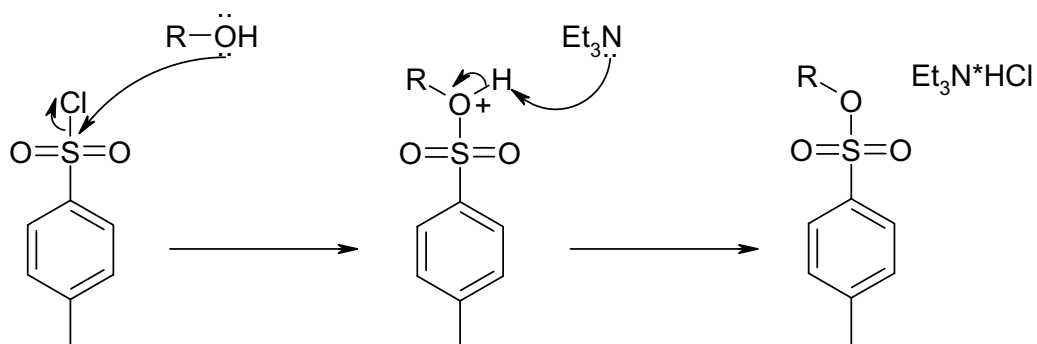


Abbildung 3-12: Mechanismus einer Tosylierungsreaktion

Bei der Mesylierungsreaktion hingegen wird zunächst durch  $\text{Et}_3\text{N}$  aus den Sulfonylgruppen  $\text{HCl}$  eliminiert (E2-Eliminierung), wodurch sehr reaktive Sulfene gebildet werden. An diese können dann die Hydroxylgruppen addieren (Abbildung 3-13).

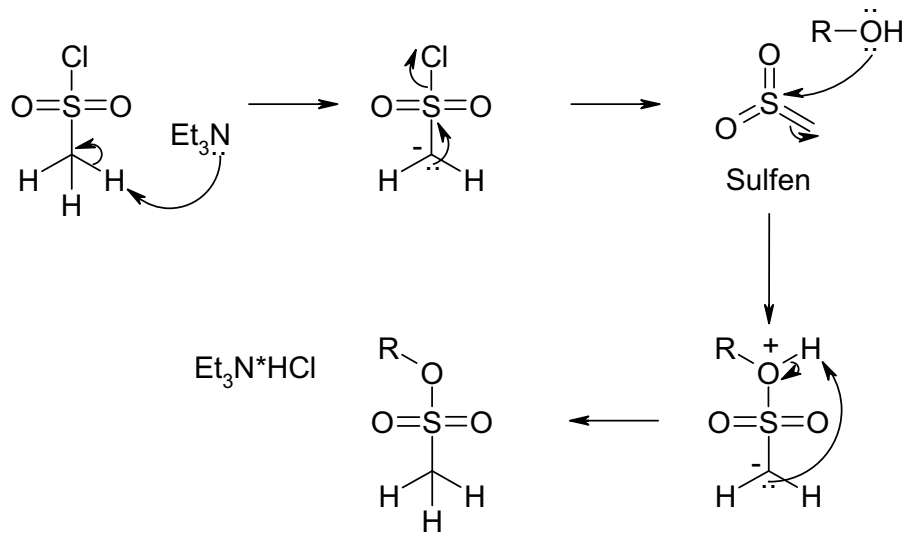


Abbildung 3-13: Mechanismus einer Mesylierungsreaktion

Der Vorteil hierbei ist, daß das Sulfen im Vergleich zum Sulfonat am Schwefel stärker elektrophil und somit reaktiver ist. So kann es sogar mit tertiären Alkoholen reagieren, die nur schwer zu tosylieren sind.

Die anschließende Reaktion mit NaN<sub>3</sub> in DMF bei 80 °C lieferte die gewünschten 1,2-Diazide 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diazid **103** und 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-diazid **102** in Aubeuten von 35 % (*R,R*) bzw. 41 % (*S,S*) (Abbildung 3-14)<sup>[32], [34], [35]</sup>.

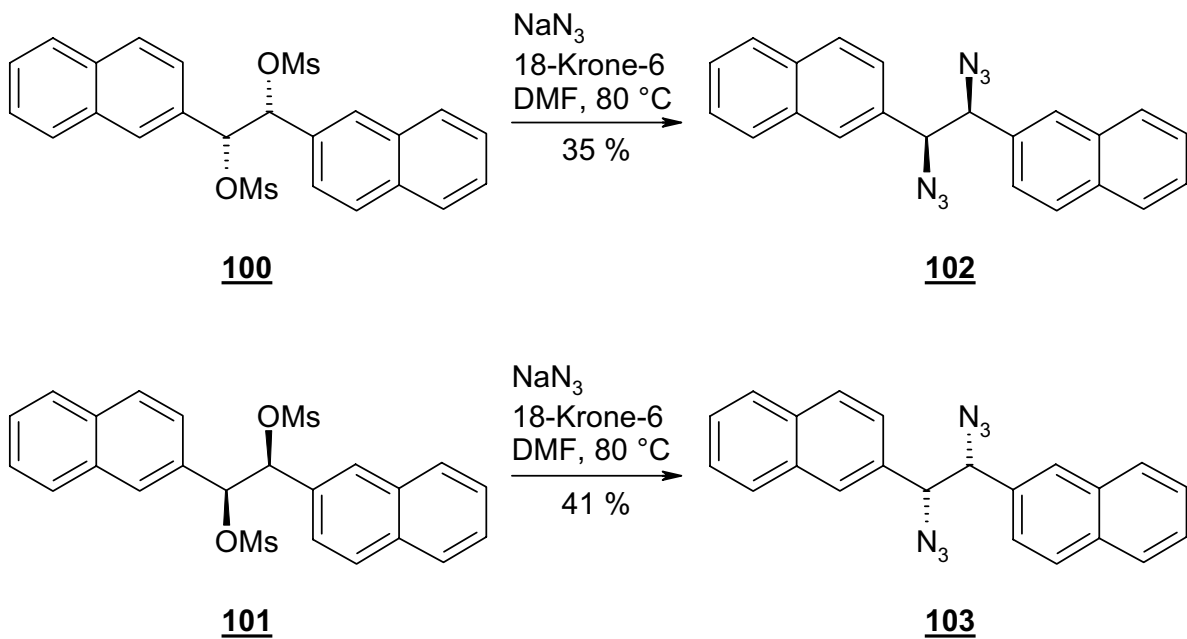


Abbildung 3-14: Synthese der 1,2-Diazide

Durch Zusatz von 10 mol % 18-Krone-6 konnte die Reaktion in Bezug auf die Produktbildung optimiert werden. Ohne diesen Zusatz konnten oft nur durch Nebenprodukte verunreinigte Produktgemische isoliert werden. Wichtig ist bei dieser Reaktion die Einhaltung der Reaktionstemperatur, da eine  $S_N1$  Reaktion vermieden werden muß. Im Gegensatz zur gewollten  $S_N2$ -Reaktion mit Inversion der Konfiguration hätte eine möglicherweise ablaufende  $S_N1$ -Reaktion eine Racemisierung der Produkte zur Folge.

Die anschließende Hydrierung der 1,2-Diazide im Autoklav in EtOH mit Pd/C lieferte die beiden Diamine 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diamin **105** und 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-diamin **104** in quantitativen Ausbeuten (Abbildung 3-15) (Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheiten siehe Abschnitt 3.4).

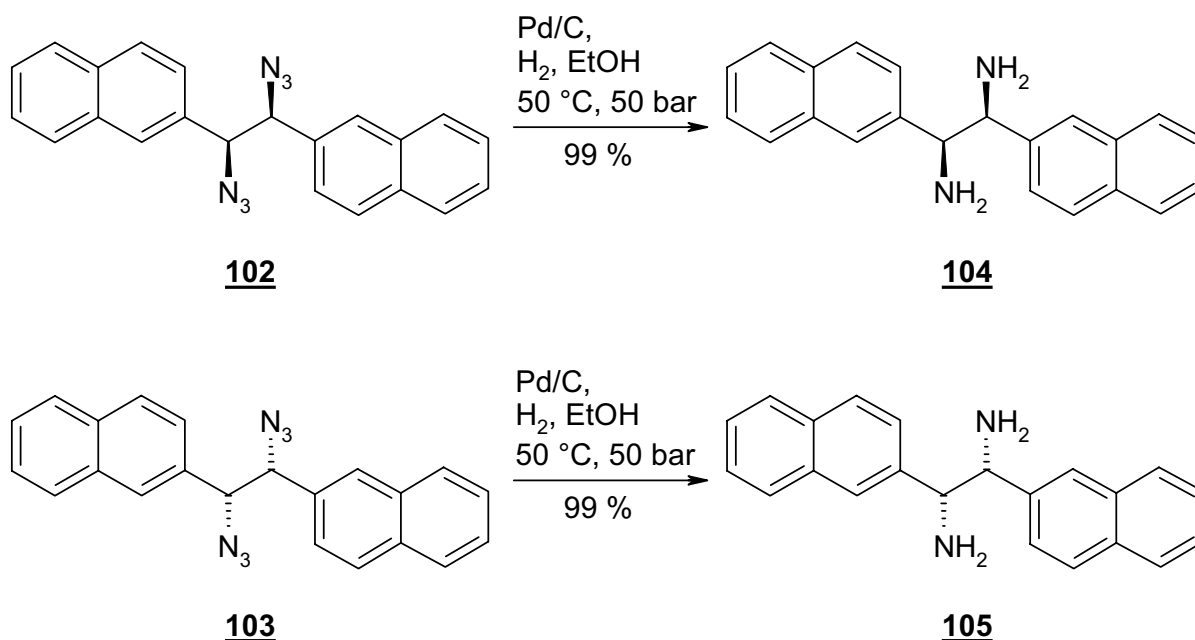


Abbildung 3-15: Hydrierung der 1,2-Diazide zu den 1,2-Diaminen

### 3.2.3 Herstellung des (*R,R*)-1-Naphthylethandiamins

Die Synthese von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diamin **111** erfolgte analog zur Synthese von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diamin **105**.

1-Naphthaldehyd **106** wurde in einer McMurry-Reaktion mit  $TiCl_4$  und Zn zu 1,2-Di-naphthalin-1-yl-(*E*)-ethan **107** umgesetzt (Abbildung 3-16)<sup>[29]</sup>.

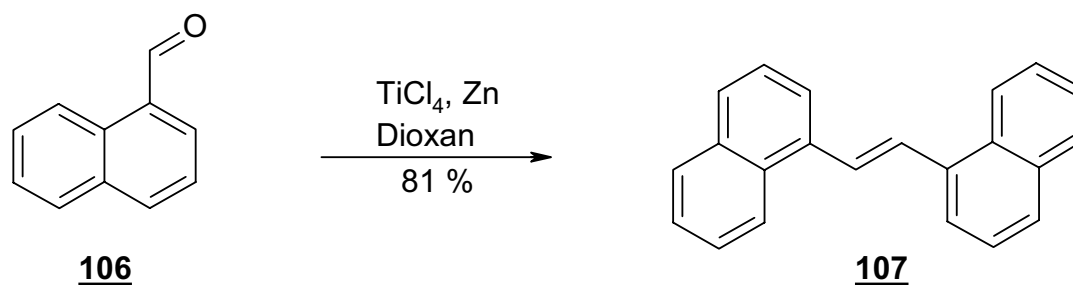


Abbildung 3-16: Synthese von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-(E)-ethan

Die Ausbeute lag bei 81 %. Eine asymmetrische Sharpless-Dihydroxylierung lieferte das chirale 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-diol **108** mit einer Ausbeute von 83 % (Abbildung 3-17)<sup>[36]</sup>.

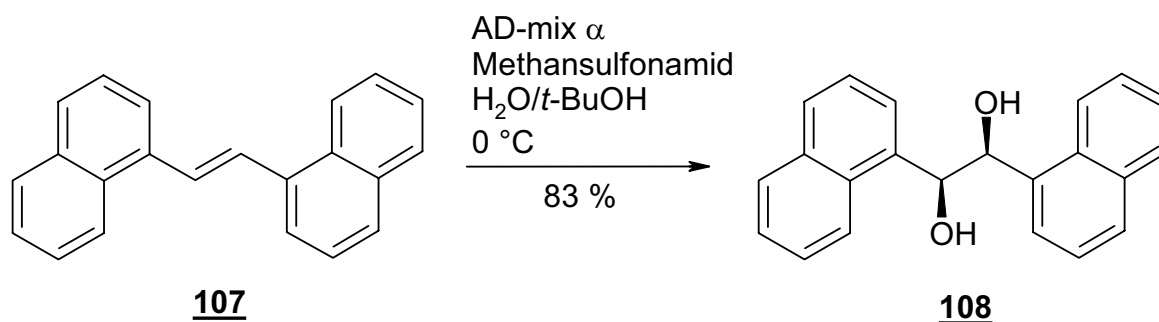


Abbildung 3-17: Asymmetrische Sharpless Dihydroxylierung

Die Sharpless Dihydroxylierung erfolgte durch Umsetzung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-(E)-ethen **107** mit AD-mix  $\alpha$  und Methansulfonamid in Wasser/*tert*-BuOH bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Das 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-diol **108** wurde durch Umsetzung mit Methansulfonylchlorid in THF mesyliert und anschließend mit  $\text{NaN}_3$  in DMF bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in das gewünschte 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diazid **110** mit einer Ausbeute von 20 % überführt (Abbildung 3-18)<sup>[32], [34]</sup>.

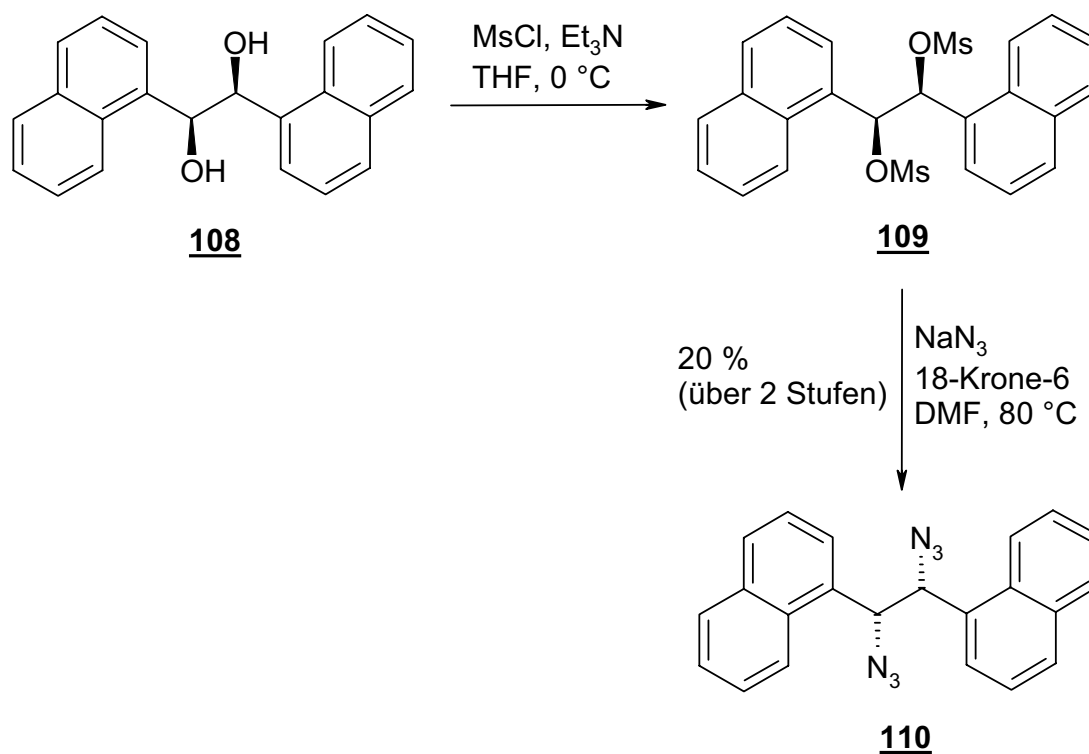


Abbildung 3-18: Synthese von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-1R,2R-diazid

Auch in diesem Fall konnte analog zur in Abschnitt 3.2.2 gezeigten Synthese die Reaktion durch Zusatz von 10 mol % 18-Krone-6 in Bezug auf die Produktbildung optimiert werden. Auch hier mußte durch Einhaltung der Reaktionstemperatur eine  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion und die damit verbundene Racemisierung vermieden werden. Die anschließende Hydrierung des 1,2-Diazids **110** im Autoklav in  $\text{EtOH}$  mit  $\text{Pd/C}$  lieferte das 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1R,2R)-diamin **111** in nahezu quantitativer Ausbeute (Abbildung 3-19).

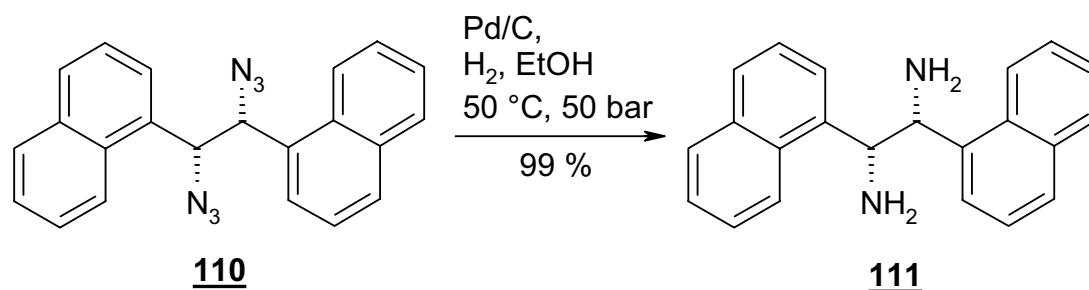


Abbildung 3-19: Hydrierung zum 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1R,2R)-diamin

### 3.3 Herstellung der chiralen Diamine ausgehend von Weinsäure

#### 3.3.1 Herstellung des (*R,R*)-Benzyloxybutandiamins

Eine weitere Strategie zur Synthese von chiralen 1,2-Diaminen geht von L-(+)-Weinsäure **100** aus (Abbildung 3-20). Hierbei besteht der Vorteil darin, daß die chirale Information in der sehr preiswerten kommerziell erhältlichen Weinsäure bereits enthalten ist und nicht eingeführt werden muß.

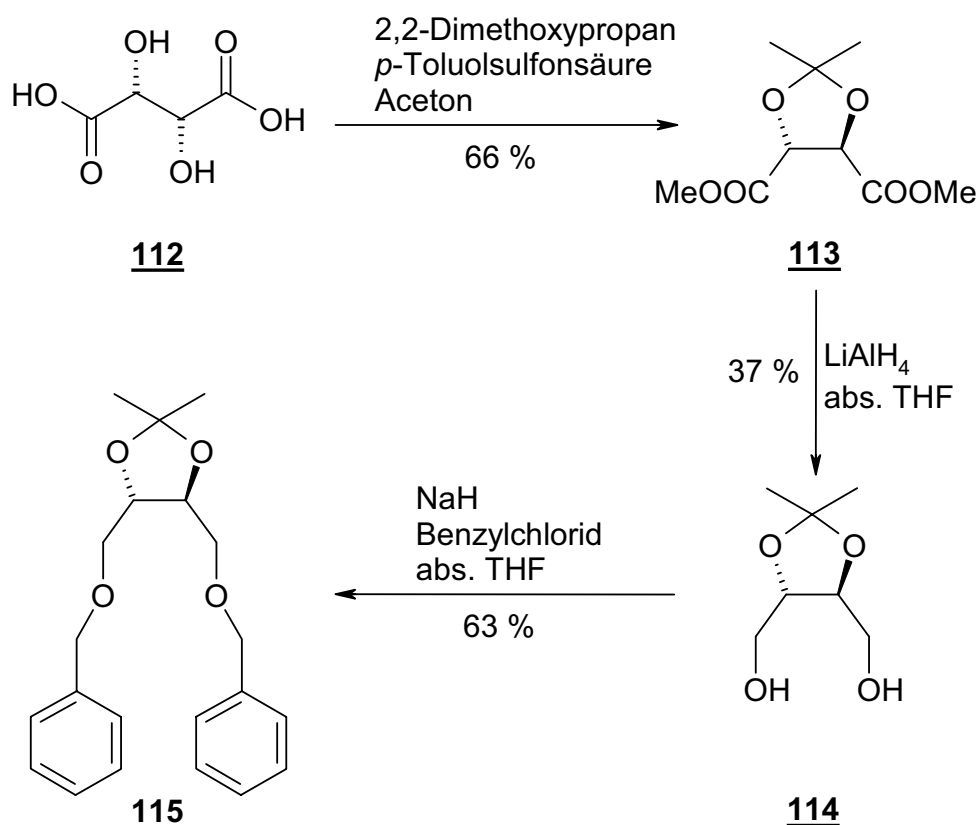


Abbildung 3-20: Synthese chiraler 1,2-Diamine ausgehend von Weinsäure

L-(+)-Weinsäure **112** wurde mit 2,2-Dimethoxypropanon und *p*-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Der entstandene 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-(4*S*,5*S*)-dicarbonsäure-dimethylester **113** wurde mit LiAlH<sub>4</sub> zum (4*S*,5*S*)-4,5-Bis-hydroxymethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan **114** reduziert. Durch Umsetzung mit NaH und Benzylchlorid konnte (4*S*,5*S*)-4,5-Bis-benzyloxymethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan **115** mit 15 % Ausbeute über 3 Stufen isoliert werden<sup>[37]</sup>.

Zur Öffnung des Acetonids zum (2*S*,3*S*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diol **116** wurde (4*S*,5*S*)-4,5-Bis-benzyloxymethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan **115** mit 1.5 N HCl in MeOH umgesetzt (Abbildung 3-21). Die Ausbeute betrug 68 %<sup>[38]</sup>.

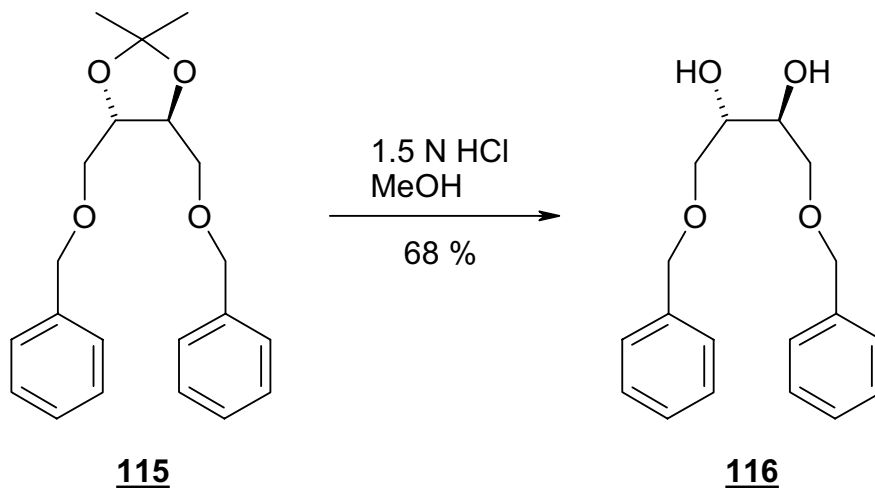


Abbildung 3-21: Öffnung des Acetonids zum 1,2-Diol

Nach Mesylierung von (2*S*,3*S*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diol **116** mit Methansulfonylchlorid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde das entstandene (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-dimesylat **117** mit NaN<sub>3</sub> in DMSO umgesetzt (Abbildung 3-22). Das entstandene (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid **118** konnte in einer Ausbeute von 68 % über beide Stufen isoliert werden<sup>[32]</sup>.

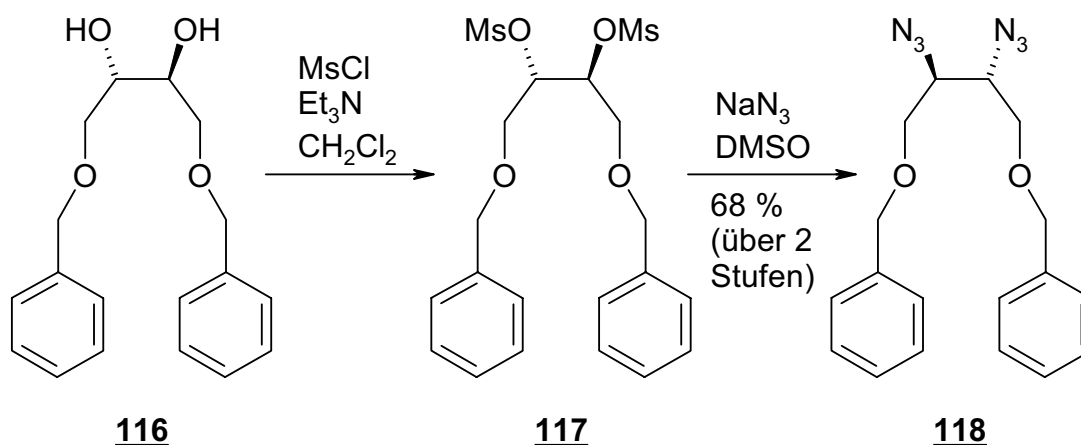


Abbildung 3-22: Synthese von (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid



Analog zur den in Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3 gezeigten Diaminsynthesen ist auch hier die Einhaltung der Reaktionstemperatur von 80 °C entscheidend, da eine S<sub>N</sub>1-Reaktion und die damit verbundene Racemisierung vermieden werden muß.

Um das benötigte (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diamin **119** in 95 %iger Ausbeute zu erhalten, wurde das (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid **118** nach Zugabe von Pd/C hydriert (Abbildung 3-23)<sup>[32]</sup>.

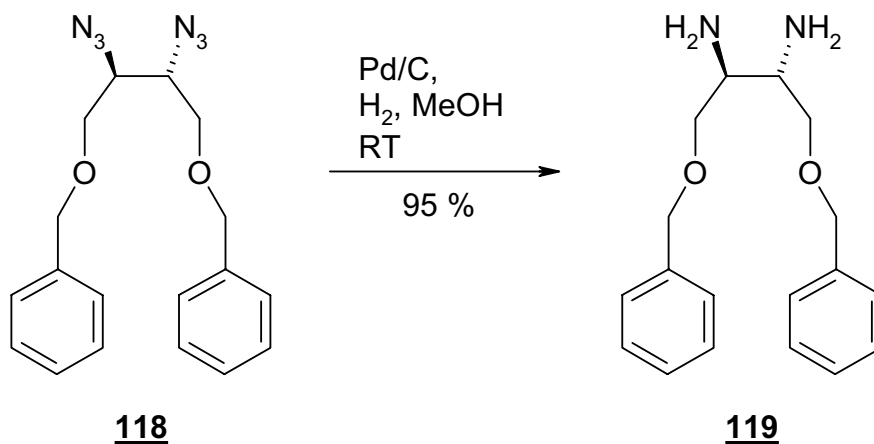


Abbildung 3-23: Hydrierung zum (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diamin

### 3.3.2 Herstellung des (*R,R*)-Dihydroxybutandiamins

Ebenfalls ausgehend von (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid **118** wurde (2*R*,3*R*)-Diamino-butan-1,4-diol **121** hergestellt. Zunächst wurden die Benzylethergruppen von (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid **118** durch Reaktion mit BCl<sub>3</sub>·S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abgespalten (Abbildung 3-24). Das in 61 % Ausbeute isolierte (2*R*,3*R*)-Diazido-butan-1,4-diol **120** wurde anschließend durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in MeOH/H<sub>2</sub>O quantitativ ins gewünschte (2*R*,3*R*)-Diamino-butan-1,4-diol **121** überführt.

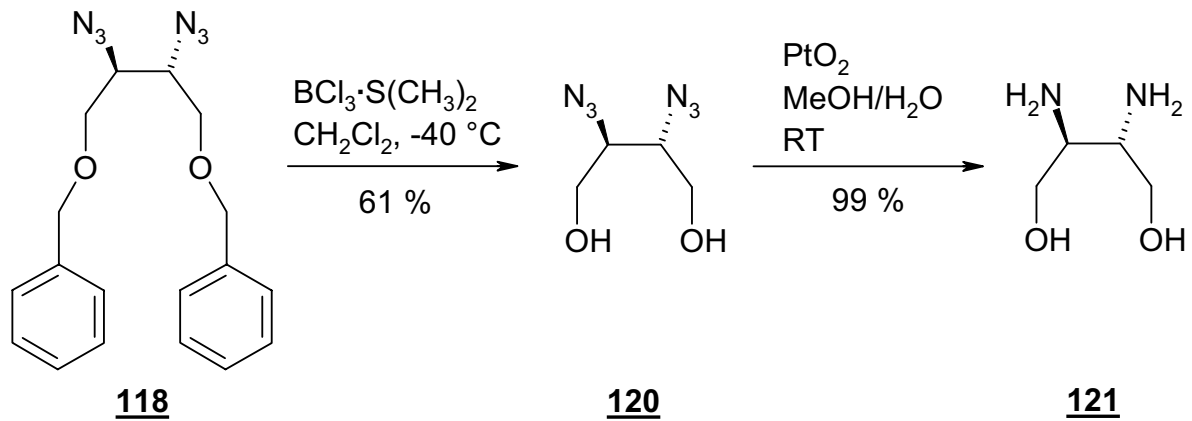


Abbildung 3-24: Synthese von (2R,3R)-Diamino-butan-1,4-diol

### 3.3.3 Alternative Syntheseroute zur Synthese von chiralen 1,2-Diaminen ausgehend von L-(+)-Weinsäure

Eine alternative Syntheseroute sah vor, L-(+)-Weinsäure **112** zunächst in den entsprechenden Diethylester zu überführen (Abbildung 3-25). Dazu wurde L-(+)-Weinsäure **112** mit EtOH und Dowex<sup>®</sup> 50WX8-100 ( $\text{H}^+$ -Form) in Toluol zum L-(+)-Weinsäurediethylester **122** verestert<sup>[39]</sup>. Der in 84 %iger Ausbeute isolierte Ester wurde mit Piperidin umgesetzt, um so das L-(+)-Weinsäure-N,N'-dipiperidylamid **123** zu erhalten<sup>[40]</sup>. Da die Ausbeute mit 6 % viel zu gering war, wurde der Ester mit Dimethylamin in EtOH/MeOH zum L-(+)-Weinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid **124** umgesetzt<sup>[41]</sup>. Die Ausbeute lag hier bei 64 %.

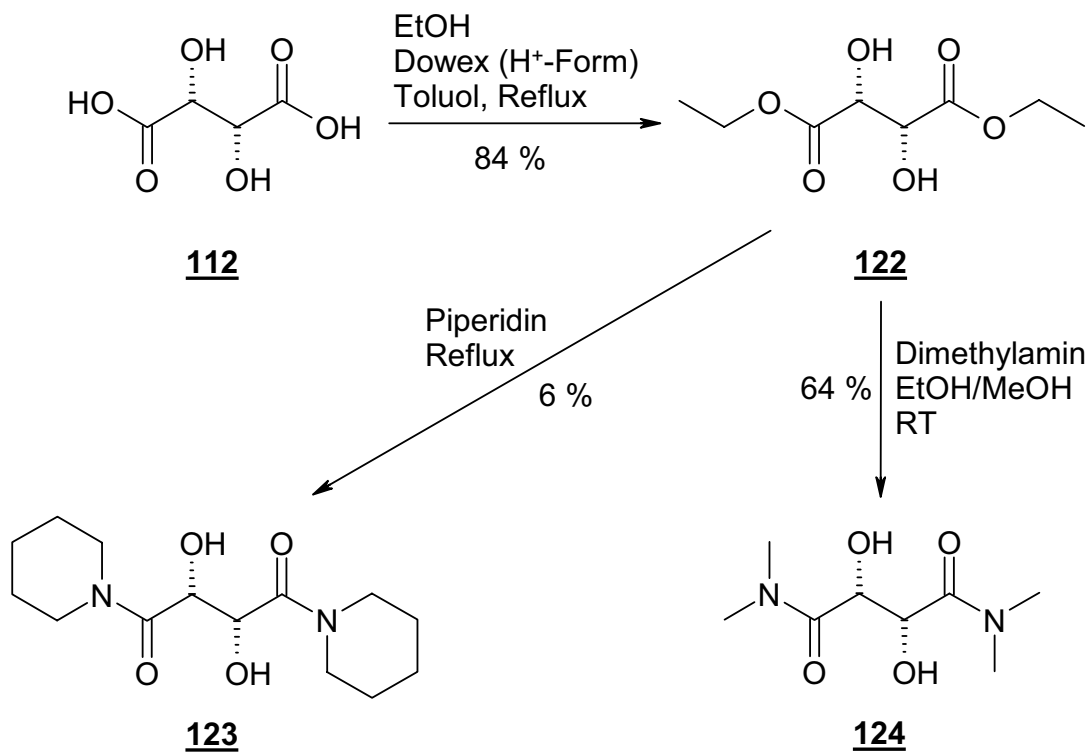


Abbildung 3-25: Synthese von Weinsäureamiden

Während die folgende Mesylierung von L-(+)-Weinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid **124** mit Mesylchlorid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das L-(+)-2,3-Dimethansulfonylbernsteinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid **125** in 84 %iger Ausbeute lieferte, gelang es durch Umsetzung mit NaN<sub>3</sub> nicht, das D-(-)-2,3-Diazidobernsteinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid **126** herzustellen (Abbildung 3-26)<sup>[32]</sup>.

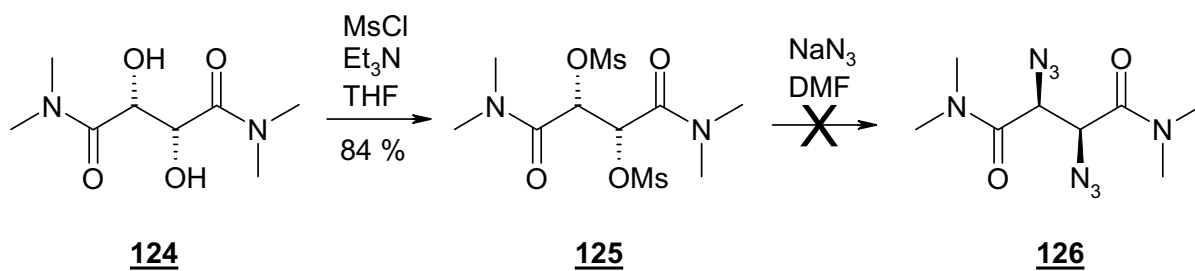


Abbildung 3-26: Syntheseversuch von D-(-)-2,3-Diazidobernsteinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid

Nach Auswertung der analytischen Daten (NMR, IR, Massenspektrum) liegt die Vermutung nahe, daß bei dieser Reaktion eine Eliminierung zum enaminanalogen Azid stattfindet.

Die weitere Synthesestrategie, der aufgrund der nicht stattfindenden Umsetzung zum D-(-)-2,3-Diazidobbernsteinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid **126** nicht weiter nachgegangen werden konnte, sah vor, Amid **126** zum Diamin **127** zu hydrieren. Durch die Carbonylfunktion wäre es dann möglich gewesen, verschiedene Reste durch z.B. Grignard-Reaktionen einzuführen (Abbildung 3-27).

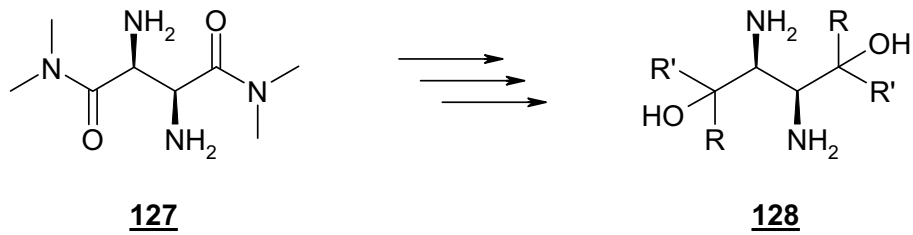


Abbildung 3-27: Synthese verschieden substituierter Diamine

### 3.4 Bestimmung der Enantiomerenreinheiten der chiralen Diamine

Ein generelles Problem stellte die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse der chiralen Diamine dar. Für gesicherte Aussagen zur katalytischen Wirksamkeit der aus den chiralen Diaminen hergestellten Amidiniumsalze ist eine genaue Kenntnis der Enantiomerenreinheiten der chiralen Diamine notwendig. Gerade hierbei traten jedoch erhebliche Probleme auf, da es mit den vorhandenen chiralen HPLC-Säulen (*DAICEL OJ-R 150x4* bzw. *DAICEL OD-R 250x4*) nicht möglich war, diese zu vermessen. Da diese Methode nun nicht zur Verfügung stand, war es notwendig alternative Möglichkeiten zu finden, um zumindest Rückschlüsse auf die Enantiomerenreinheiten ziehen zu können. Dazu wurden die durch Sharpless-Dihydroxylierung hergestellten chiralen Diole zunächst durch Kieselgelsäulenchromatografie gereinigt und anschließend bis zur Konstanz von Drehwert und Schmelzpunkt umkristallisiert. Auf diese Weise war es möglich eventuelle Verunreinigungen durch das nicht gewollte Enantiomer zu beseitigen. Diese Werte wurden mit Literaturwerten, wenn vorhanden, verglichen. Der aber weitaus wichtigste Punkt ist die Wahl der Reaktion zur chiralen Einführung der Hydroxylgruppen. Hier stellt die Sharpless-Dihydroxylierung ein sehr nützliches Instrument dar, da sie generell sehr hohe Enantiomerenüberschüsse liefert (Dihydroxylierung von Stilben ee >99.5 %) [42]. Zudem wurden auf der Stufe der Amidiniumsalze nochmals alle Drehwerte gemessen und, sofern vorhanden, mit denen der enantiomeren Amidiniumsalze verglichen.

### 3.5 Herstellung der C<sub>2</sub>-symmetrischen chiralen Amidine

Die Herstellung der C<sub>2</sub>-symmetrischen chiralen Amidine erfolgte durch Kupplung von 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidssäurediethylesterhydrochlorid **83** mit chiralen 1,2-Diaminen **129** bzw. **130** in EtOH (Abbildung 3-28)<sup>[26], [27]</sup>.

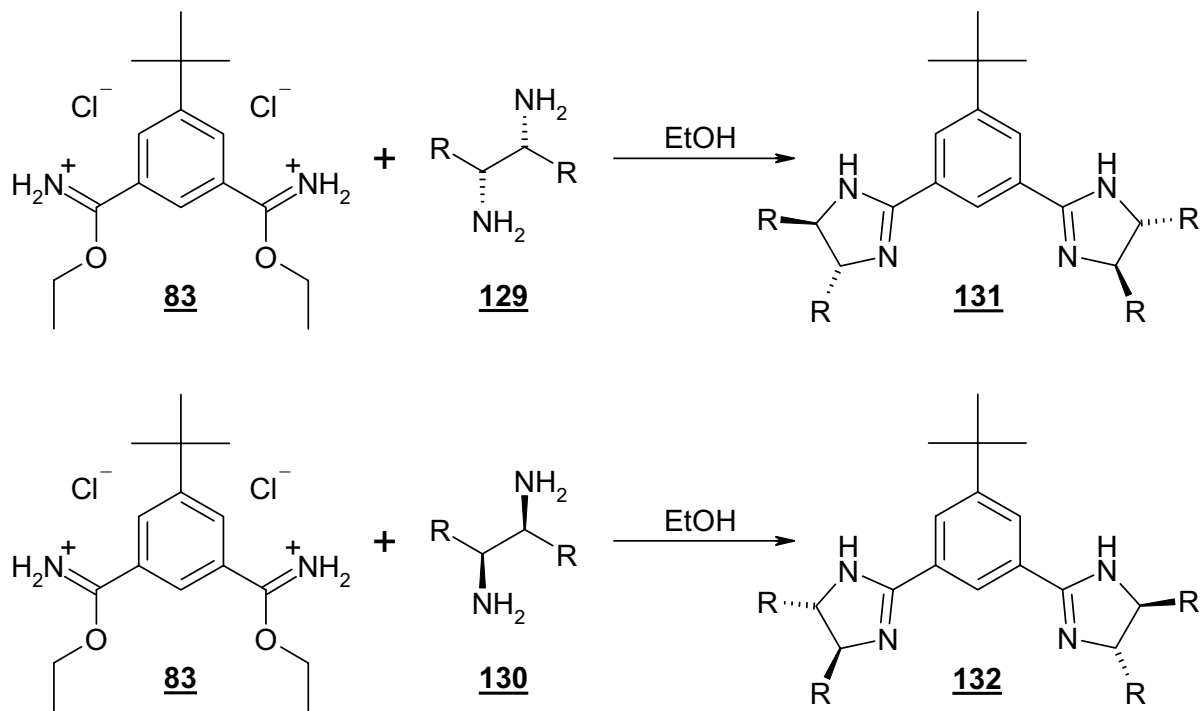


Abbildung 3-28: Herstellung der C<sub>2</sub>-symmetrischen chiralen Amidine

Die freien Amidine wurden anschließend in ihre Pikrate überführt. Nach Ionentausch in die entsprechenden Chloride konnten die Amidiniumhydrochloride mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat umgesetzt und so die Amidinium-TFPB-Salze isoliert werden (Abbildung 3-29).

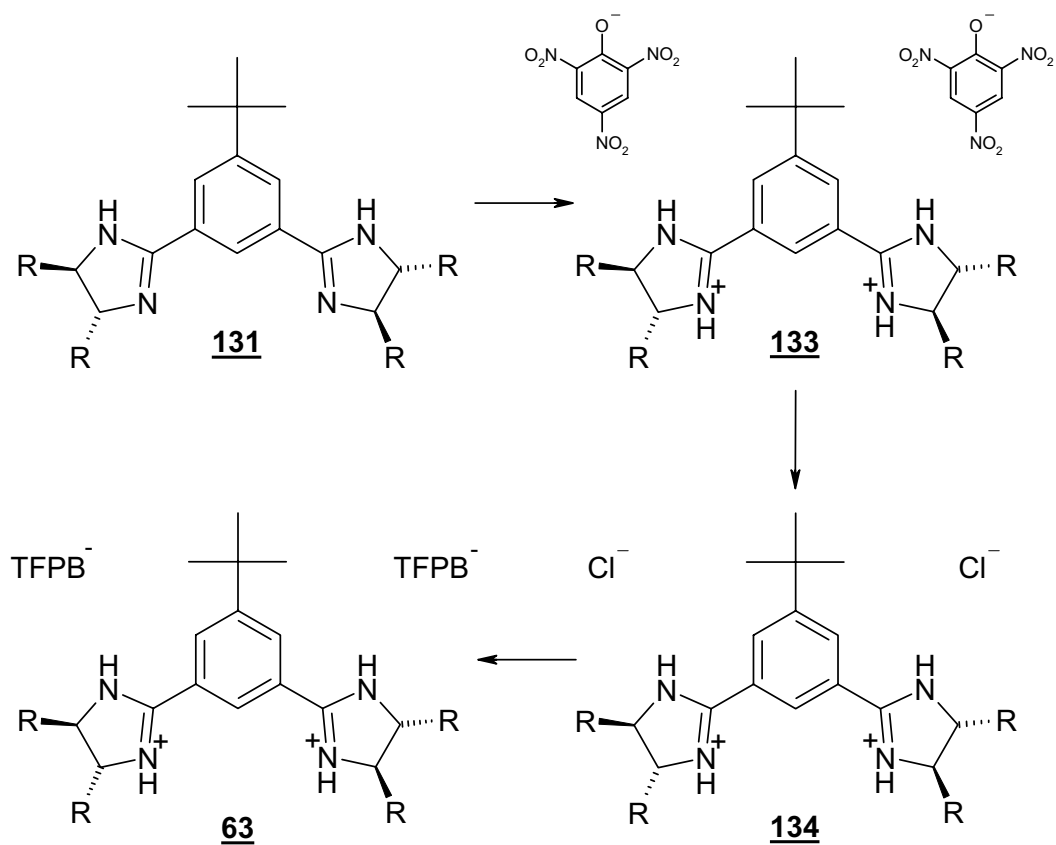


Abbildung 3-29: Ionentausch zu den Amidinium-TFPB-Salzen

### 3.5.1 Herstellung der (*R,R*)- und (*S,S*)-Phenylamidinium-TFPB-Salze

Die Amidinium-TFPB-Salze 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat **61** und 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat **135** konnten in Ausbeuten von 54 % (*R,R*) bzw. 51 % (*S,S*) isoliert werden (Abbildung 3-30).

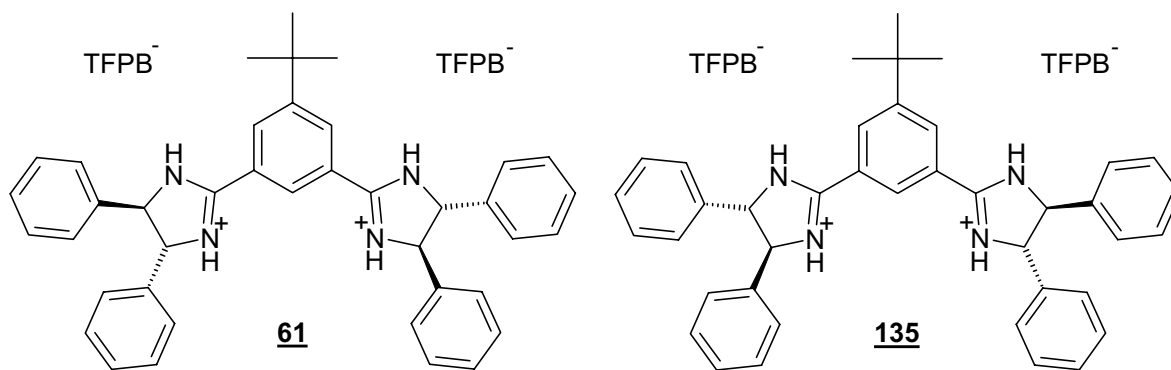


Abbildung 3-30: Phenylamidinium-TFPB-Salze

### 3.5.2 Herstellung der (*R,R*)- und (*S,S*)-2-Naphthylamidinium-TFPB-Salze

Die Amidinium-TFPB-Salze 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat **136** und 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat **137** konnten in Ausbeuten von 71 % (*R,R*) bzw. 60 % (*S,S*) isoliert werden (Abbildung 3-31).

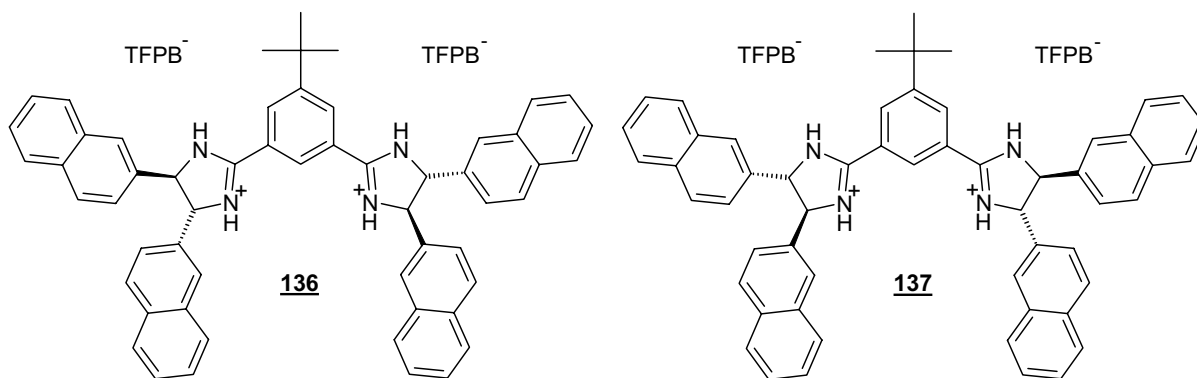


Abbildung 3-31: 2-Naphthylamidinium-TFPB-Salze



### 3.5.3 Herstellung des (*R,R*)-1-Naphthylamidinium-TFPB-Salzes

Durch analoge Synthese konnte 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat **138** mit einer Ausbeute 57 % isoliert werden (Abbildung 3-32).

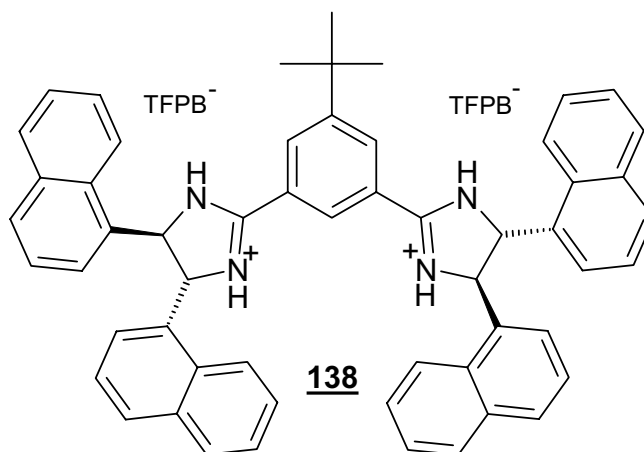


Abbildung 3-32: (*R,R*)-1-Naphthylamidinium-TFPB-Salz

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom (*R,R*)-1-Naphthylamidinium-TFPB-Salz **138** erscheint als nicht einheitlich und komplex verunreinigt. Da aber sowohl durch Elementaranalyse als auch durch MALDI-MS die Verbindung bestätigt wurde, müssen zusätzlich andere Gründe für das komplexe <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gefunden werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt könnte die durch sterische Hinderung hervorgerufene Bildung verschiedener Rotamere der Verbindung **138** sein, die möglicherweise nur innerhalb von relativ langen Zeiträumen ineinander übergehen und so im NMR verschiedene räumliche Strukturen ein und derselben Verbindung gemessen werden. Für den oben genannten Sachverhalt spricht auch der mit  $-2.5^\circ$  ( $c=1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) im Gegensatz zu den anderen chiralen Bisamidiniumsalzen sehr geringe Drehwert.

### 3.5.4 Herstellung des (*R,R*)-Benzyloxymethylamidinium-TFPB-Salzes

Die Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dibenzyloxymethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat **139** erfolgte mit 39 % Ausbeute (Abbildung 3-33).

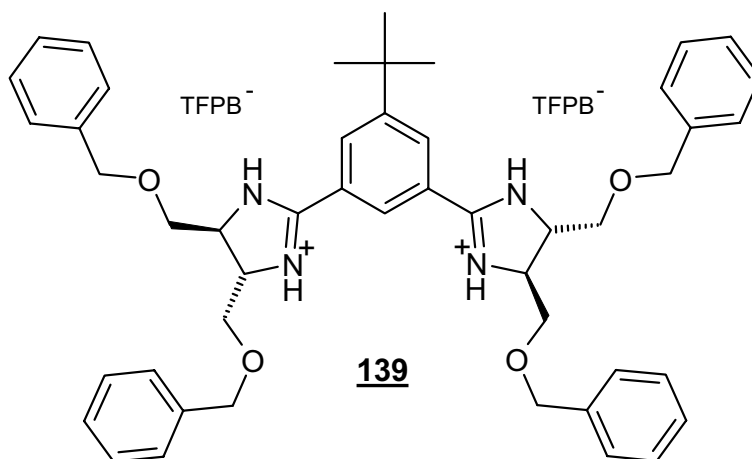


Abbildung 3-33: (*R,R*)-Benzyloxymethylamidinium-TFPB-Salz

### 3.5.5 Herstellung des (*R,R*)-Hydroxymethylamidinium-TFPB-Salzes

Die Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dihydroxymethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat **140** erfolgte mit einer Ausbeute 62 % (Abbildung 3-34).

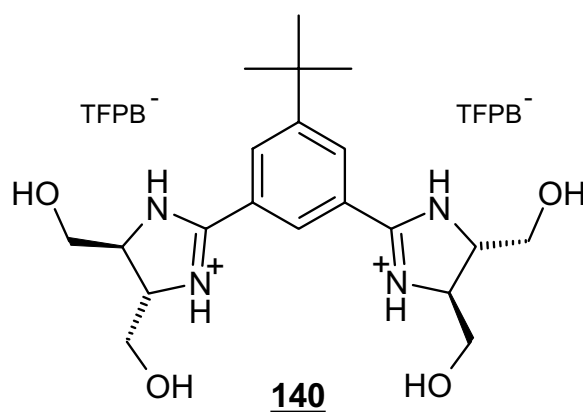


Abbildung 3-34: (*R,R*)-Hydroxymethylamidinium-TFPB-Salz

Auch hier erscheint das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ähnlich wie beim (*R,R*)-1-Naphthylamidinium-TFPB-Salz **138** (Abschnitt 3.5.3) als nicht einheitlich und komplex verunreinigt. Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt jedoch mit Verbindung **140** überein. Ein Nachweis durch MALDI-MS gelang nicht, da die Hydroxylgruppen vermutlich mit den standardmäßig verwendeten Matrixverbindungen reagierten und so keine Messung möglich war.

### 3.5.6 Anmerkungen zu einigen chiralen Amidiniumsalzen

Aufgrund der sehr kurzen Zeitspanne, die im Rahmen dieser Arbeit für synthetische Arbeiten im Labor zur Verfügung stand, konnten einige Verbindungen leider nicht in der angestrebten Reinheit hergestellt bzw. ihre Reinheit zweifelsfrei bewiesen werden. Dies trifft im Speziellen auf die beiden Bisamidiniumverbindungen **138** und **140** zu. Als besonders problematisch stellten sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dar, die nicht einheitlich und komplex verunreinigt erschienen. Zumindest bei der Bisamidiniumverbindung **138**, deren Vorhandensein sowohl durch Elementaranalyse als auch durch MALDI-MS bestätigt werden konnte, könnte dieses in der Bildung verschiedener Rotamere begründet sein, die möglicherweise nur innerhalb von relativ langen Zeiträumen ineinander übergehen und so im NMR verschiedene räumliche Strukturen ein und derselben Verbindung gemessen werden. Um zumindest erste Hinweise auf ihr Verhalten als Katalysatoren im beschriebenen Diels-Alder-Testsystem zwischen Diketon **48** und Dien **47** zu erhalten, wurden Messungen mit diesen Verbindungen (**138** und **140**) durchgeführt. Bei der Beurteilung der erzielten Ergebnisse muß dieser Punkt daher berücksichtigt werden. Die Frage der maximal erreichbaren Enantiomerenüberschüsse und Ausbeuten konnte folglich nicht endgültig beantwortet werden und bleibt ein interessanter Ansatz für weitere Arbeiten auf dem Thema der Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen durch chirale Bisamidiniumsalze.

### 3.6 Herstellung des TFPB-Gegenions

Die Synthese von NaTFPB erfolgte durch eine Grignard-Reaktion ausgehend von Natriumtetrafluorborat **141** und 1,3-Bis(trifluormethyl)-5-brombenzol **142** (Abbildung 3-35)<sup>[43]</sup>. Das Produkt konnte nach mehrmaliger Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in einer Ausbeute von 32 % isoliert werden.

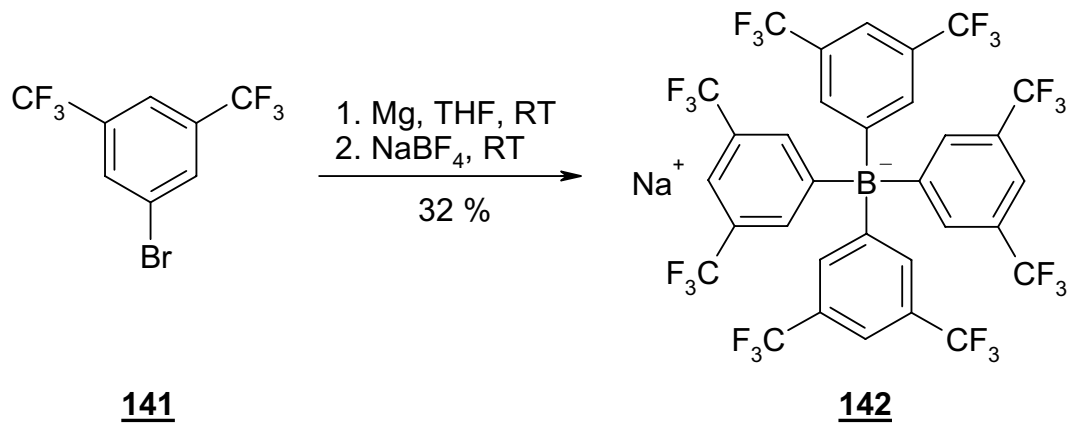


Abbildung 3-35: Herstellung von NaTFPB

### 3.7 Herstellung der Liganden für die Sharpless-Dihydroxylierung

Die Liganden für die Sharpless-Dihydroxylierung Hydrochinidin-9-O-acetat **147** und Hydrochinin-9-O-acetat **148** wurden ausgehen von Chinidin **143** bzw. Chinin **144** hergestellt (Abbildung 3-36). Chinidin **143** bzw. Chinin **144** wurden zunächst nach Zugabe von Pd/C im Autoklav zu Hydrochinidin **145** bzw. Hydrochinin **146** hydriert. Diese Reaktion verlief nahezu quantitativ. Nach Umsetzung von Hydrochinidin **145** bzw. Hydrochinin **146** mit Essigsäureanhydrid konnten die Produkte Hydrochinidin-9-O-acetat **147** und Hydrochinin-9-O-acetat **148** in Aubeuten von 92 % bzw. 99 % isoliert werden<sup>[44], [45]</sup>.

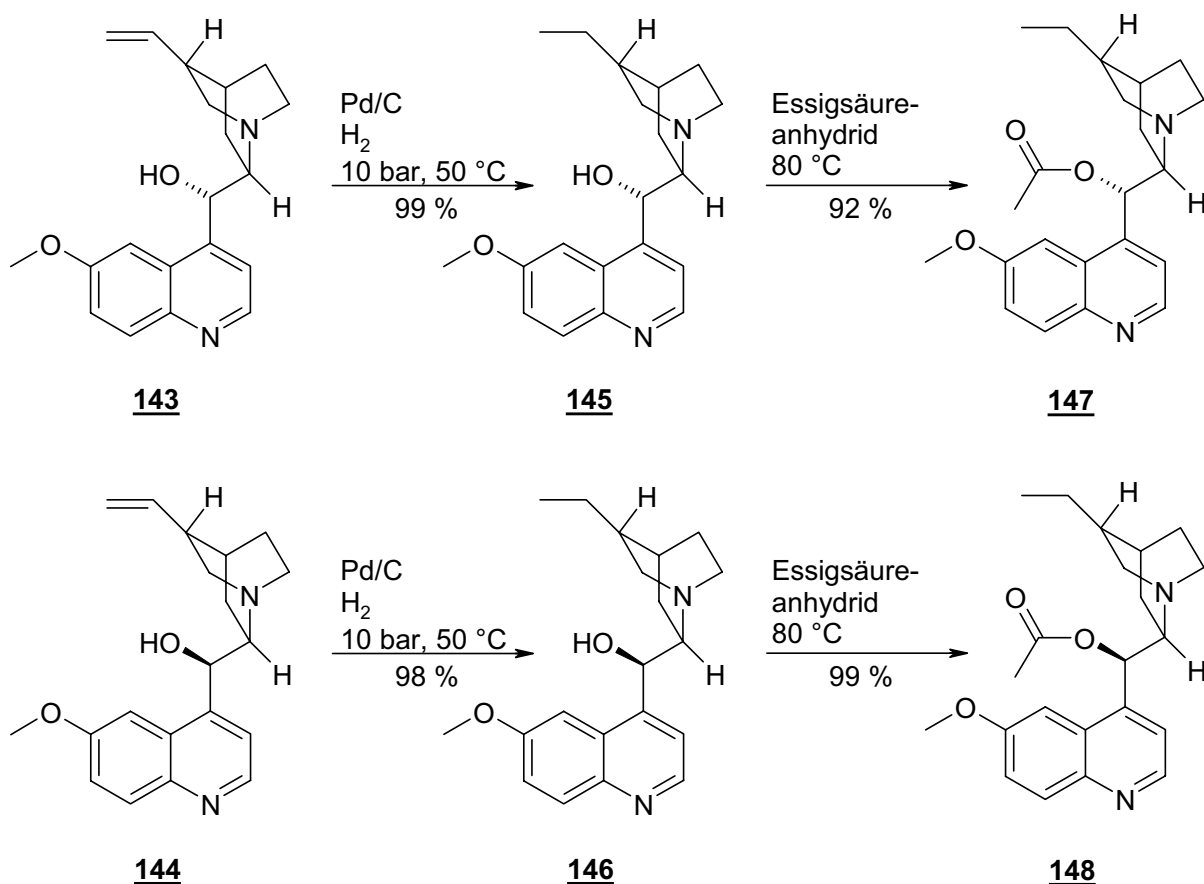


Abbildung 3-36: Herstellung der Liganden für die Sharpless-Dihydroxylierung

### 3.8 Herstellung des (S,S)-p-Biphenylethandiols

Eine weitere Synthesestrategie zur Herstellung möglichst vieler verschiedener chiraler 1,2-Diamine sah die Synthese eines chiralen Amins vor, dessen Reste erst in einer späteren Synthesestufe eingeführt werden sollten. Der Vorteil dieser Methode sollte in einer wesentlich schnelleren Synthese bestehen, da die Variation der Reste erst in einer der letzten Stufen erfolgen könnte und nicht für jeden neuen Rest die gesamte Synthese von vorne durchgeführt werden müßte. Ausgehend von *p*-Brombenzaldehyd **149** wurde mit  $\text{TiCl}_4$  und Zn eine McMurry-Reaktion durchgeführt (Abbildung 3-37)<sup>[29]</sup>. Das entstandene 4,4'-Dibrom-(E)-stilben **150** konnte mit einer Ausbeute von 80 % isoliert werden.

Die Sharpless Dihydroxylierung erfolgte durch Umsetzung von 4,4'-Dibrom-(E)-stilben **150** mit AD-mix  $\alpha$  und Methansulfonamid in Wasser/*tert*-BuOH bei 0 °C<sup>[36]</sup>. Die Ausbeute lag bei 77 %. Im Gegensatz zu den 2-naphtylsubstituierten Olefinen, die eine relative Schwerlöslichkeit in Wasser/*tert*-BuOH als Lösungsmittel aufweisen, war es hier bedingt durch die höhere Löslichkeit möglich, das kommerziell erhältliche AD-mix  $\alpha$  zu verwenden und die Reaktion in Wasser/*tert*-BuOH durchzuführen.

Mit dem so hergestellten (1*S*,2*S*)-1,2-Bis-(4-bromo-phenyl)-ethan-1,2-diol **151** und Phenylboronsäure wurde nach Zugabe von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  eine Suzuki-Kupplung zum (1*S*,2*S*)-1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1,2-diol **152** durchgeführt. Die Ausbeute war mit 11 % sehr gering. Hierbei handelt es sich jedoch nur um erste Versuche, bei denen noch keine Optimierungen vorgenommen wurden, die eine Steigerung der Ausbeute bis hin zu synthetisch brauchbaren Werten möglich machen sollte. Zu Gunsten anderer Synthesestrategien wurde auf diese Optimierung jedoch verzichtet, so daß diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt wurde. Ein wichtiger Punkt sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben. Durch diesen Syntheseweg sollte nun auch das in Abschnitt 3.2.1 gezeigte 1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1*R*,2*R*-diamin **85** zugänglich sein.

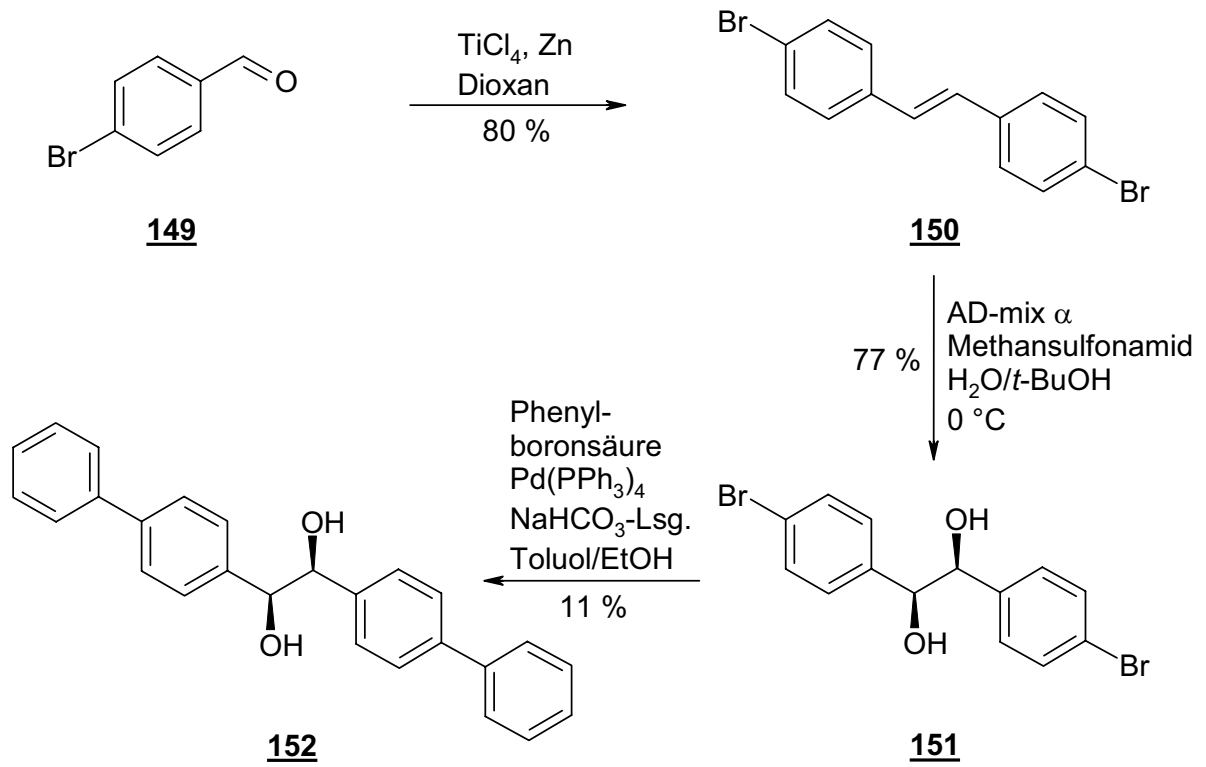


Abbildung 3-37: Synthese von (1S,2S)-1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1,2-diol

### 3.9 Herstellung der Edukte für die Diels-Alder-Testreaktion

#### 3.9.1 Herstellung des Diens

Für die Herstellung von 6-Methoxy-1-vinyl-3,4-dihydronaphthalin **47** wurde zunächst 6-Methoxy-1-tetralon **153** durch eine Grignard-Reaktion mit Vinylmagnesiumbromid-Lsg. in abs. THF ins (1*RS*)-1-Hydroxy-6-methoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin **154** überführt (Abbildung 3-38). Die Ausbeute lag bei 68 %. Nach Dehydratisierung von (1*RS*)-1-Hydroxy-6-methoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin **154** mit Oxalsäure konnte 6-Methoxy-1-vinyl-3,4-dihydronaphthalin **47** mit 23 % Ausbeute isoliert werden<sup>[43]</sup>. Diese Umsetzung sollte erst unmittelbar dann erfolgen, wenn das 6-Methoxy-1-vinyl-3,4-dihydronaphthalin **47** benötigt wird, da es eine Auto-Diels-Alder-Reaktion eingeht und daher nicht sonderlich stabil ist.

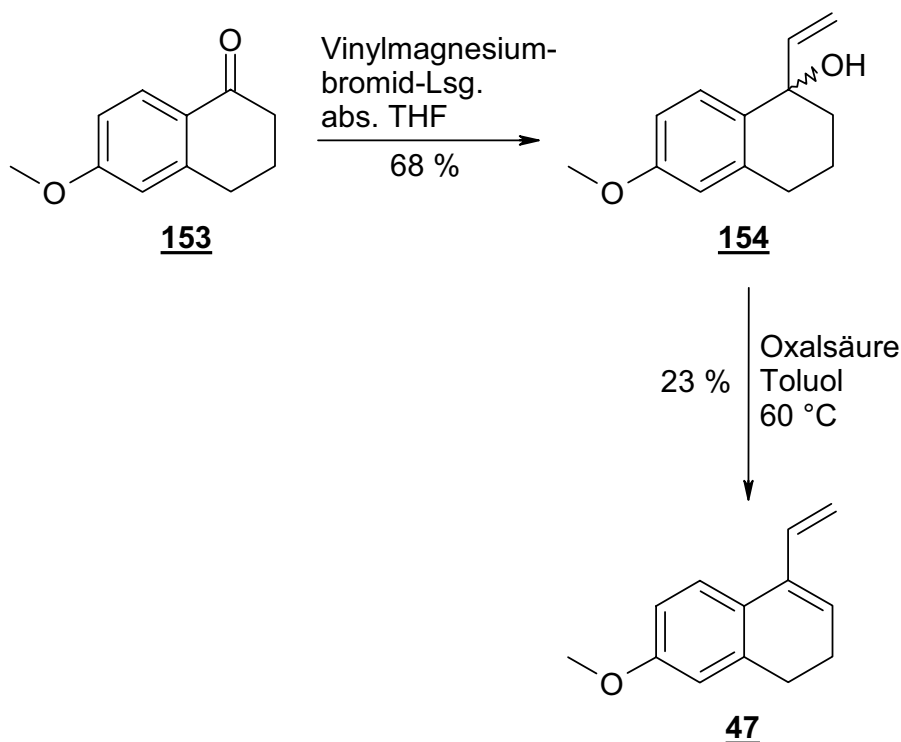


Abbildung 3-38: Synthese des Diens für die Diels-Alder-Testreaktion



### 3.9.2 Herstellung des Diketons

Zur Herstellung von 3-Methylcyclopent-3-en-1,2-dion **48** wurde 2-Methyl-2-cyclopenten-1-on **155** mit Selendioxid in Dioxan/H<sub>2</sub>O umgesetzt (Abbildung 3-39)<sup>[43]</sup>. Die Ausbeute lag bei 20 %.

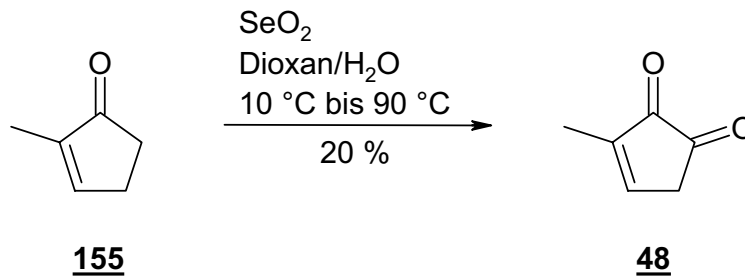


Abbildung 3-39: Synthese des Dienophils für die Diels-Alder-Testreaktion

## 4 Katalyse durch Amidiniumverbindungen

### 4.1 Diels-Alder-Reaktion von Dien 47 mit Diketon 48

Wie Untersuchungen der in unserer Arbeitsgruppe gut bekannten Reaktion zwischen Dien **47** und Dienophil **48** zeigten, wird diese Reaktion von Glasoberflächen und Kieselgel beschleunigt (Abbildung 4-1).

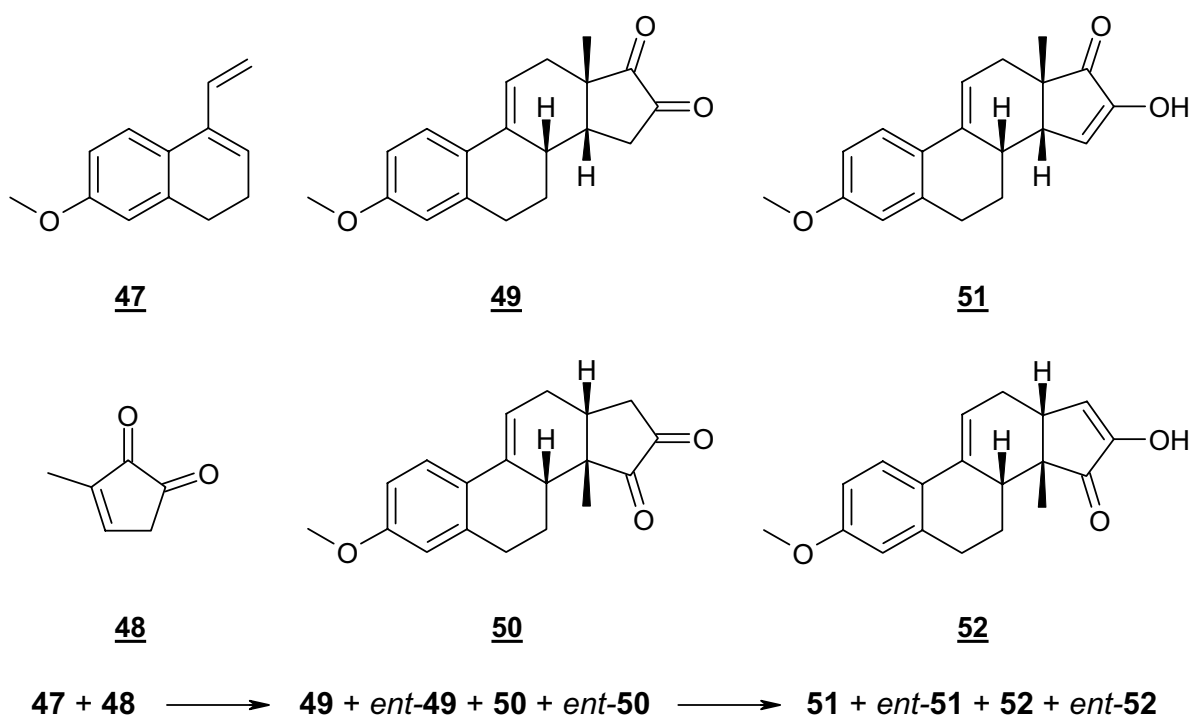


Abbildung 4-1: Diels-Alder-Testreaktion

Bei den folgenden Messungen der katalytischen Aktivitäten verschiedener Amidiums Salze wurde daher darauf geachtet, diese Störfaktoren zu eliminieren. Die Reaktionen wurden aus diesem Grund in Sarstedt® Kunststoff-Zentrifugenröhrchen durchgeführt. Um eventuell auftretende photochemische Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde zudem unter Lichtausschluss gearbeitet.

Die Konzentration des Dienophils betrug 30 mM und die des Diens 45 mM. Aufgrund der Neigung zur Dimerisierung des Diens durch eine Auto-Diels-Alder-Reaktion, wurden hier 1.5 Äquivalente eingesetzt. Es wurden Katalyseexperimente bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen

durchgeführt. Als Lösungsmittel der Wahl diene  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wobei auch andere Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4$ , THF, Cyclohexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1) und Toluol) untersucht wurden. Wie sich herausstellte, resultierte aus der Bildung von Carbonylhydraten aus den Diketonen **49** + *ent*-**49** und **50** + *ent*-**50** und dem im HPLC-Eluenten enthaltenen Wasser eine Peakverbreiterung. Aus diesem Grund war eine HPLC-Trennung und Bestimmung der Diketon-Konzentrationen nicht möglich. Durch Tautomerisierung mit Wasser konnten nach 2 Tagen die Ketoenole **51** + *ent*-**51** und **52** + *ent*-**52** erhalten werden, deren HPLC-Trennung aufgrund scharfer Peaks möglich war (Abschnitt 4.3). Nach Trennung durch HPLC konnten die Ausbeuten ermittelt und die Enantiomerenüberschüsse durch nachfolgende chirale HPLC ermittelt werden. Negative Enantiomerenüberschüsse stehen dabei für einen Überschuss an Enantiomer *ent*-**51** (Enantiomer mit der höheren Retentionszeit).

Bei früher durchgeführten Katalyseexperimenten in unserer Arbeitsgruppe wurden 100 mol% Katalysator eingesetzt. Dies machte es notwendig, kleine Ansätze zu testen, da sonst sehr große Mengen an Katalysator benötigt worden wären. Im Gegensatz dazu wurden bei den folgenden Experimenten geringere Katalysatormengen (1 bis 10 mol%) eingesetzt, was eine Vergrößerung der Ansatzmengen ermöglichte. Der sehr große Vorteil bestand darin, daß erstmals Produktmengen im Multimilligramm-Maßstab (bis ~70 mg) zugänglich waren, so daß eine gravimetrische Ausbeutebestimmung möglich wurde. Zuvor erfolgte dies nur durch Auswertung von HPLC-Chromatogrammen nach Eichung der Produkt-Peakflächen auf eine Standardsubstanz. Auf die Zugabe einer Standardsubstanz zur Reaktionsmischung konnte hier verzichtet werden.

## 4.2 Katalyse durch C<sub>2</sub>-symmetrische chirale Amidiniumsalze

### 4.2.1 Katalyse durch (*R,R*)- und (*S,S*)-Phenylamidinium-TFPB-Salze

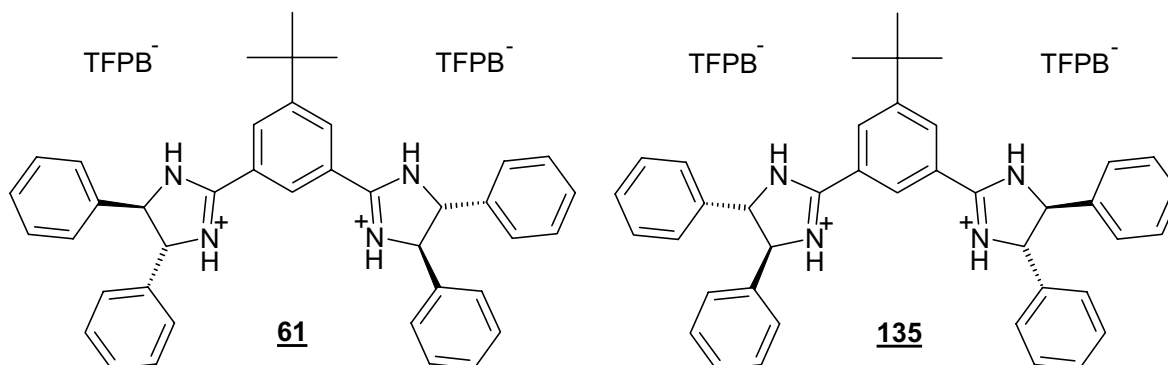


Abbildung 4-2: (*R,R*) und (*S,S*) 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-(4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)-borat

Die Messung der katalytischen Aktivität der Verbindungen **135** und **61** wurde bei 5 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt (Tabelle 4-1). Die eingesetzten Katalysatorkonzentrationen betragen dabei 10 mol%.

Kat.	T [°C]	mol%	Ausbeute <b>51</b> + <i>ent</i> - <b>51</b> [%]	ee <b>51</b> + <i>ent</i> - <b>51</b> [%]	Lsg.-M.
<b>135</b> ( <i>S,S</i> )	5	10	56	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>61</b> ( <i>R,R</i> )	5	10	67	-21	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>61</b> ( <i>R,R</i> )	5	100	nicht bestimmt	-14	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Tabelle 4-1: Meßwerte und Reaktionsbedingungen

(Negative Enantiomerenüberschüsse stehen dabei für einen Überschuß an Enantiomer *ent*-**51** (Enantiomer mit der höheren Retentionszeit))

Wie diese Meßwerte zeigen, liefern die enantiomeren Katalysatoren **61** und **135** vom Betrag her gleiche ee-Werte. Zusätzlich wurde Verbindung **61** mit 100 mol%

Katalysatorkonzentration eingesetzt. Diese Reaktion wurde analog bereits früher in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt, damals jedoch unter Zugabe einer Standardsubstanz zur Ausbeutebestimmung (Abschnitt 4.1)<sup>[21]</sup>. Die damaligen Ergebnisse konnten hier reproduziert werden. Da keine Standardsubstanz zugesetzt wurde, konnte aufgrund der kleinen Ansatzgröße keine Ausbeute bestimmt werden. Der mit -14 % gemessene Enantiomerenüberschuß ist im Vergleich zur 10 mol%-Messungen mit -21 % geringer, was zunächst verwundert. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, daß bei substöchiometrischen Katalysatorkonzentrationen die Verdrängung des Gegenions besser ist und die aktiven Zentren weniger abgeschirmt werden.

#### 4.2.2 Katalyse durch (*R,R*)- und (*S,S*)-2-Naphthylamidinium-TFPB-Salze

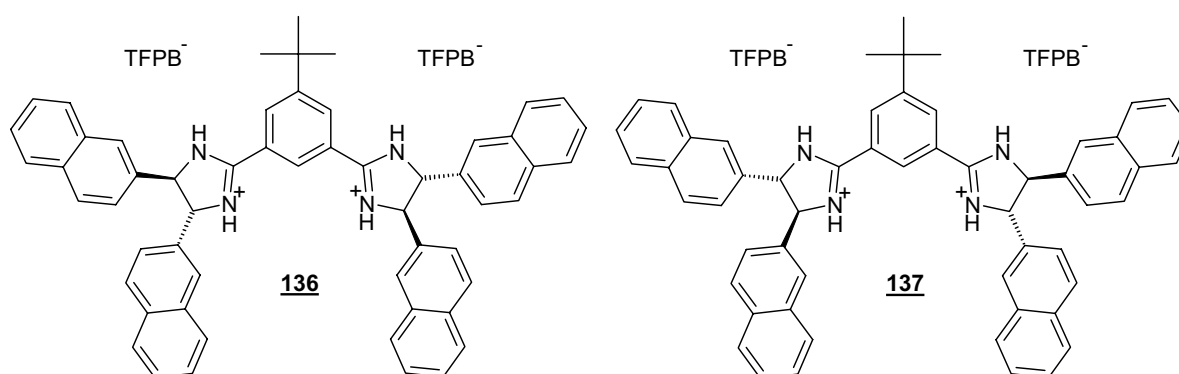


Abbildung 4-3: (*R,R*) und (*S,S*) 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-(4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluor-methyl)phenyl)borat

Auch die Messung der katalytischen Aktivität der 2-naphthylsubstituierten Amidiniumverbindungen erfolgte mit beiden enantiomeren Katalysatoren **136** und **137** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Reaktionen wurden bei 5, -20 und -78 °C durchgeführt, wobei die Katalysatoren mit Konzentrationen von 1, 3, 10 und 100 mol% eingesetzt wurden (Tabelle 4-2).

Kat.	T [°C]	mol%	Ausbeute <b>51 + <i>ent</i>-51</b> [%]	ee <b>51 + <i>ent</i>-51</b> [%]	Lsg.-M.
<b>136</b> ( <i>R,R</i> )	5	10	49	-26	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	5	10	62	31	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	5	3	65	29	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	5	1	37	26	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	-20	10	67	34	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	-78	100	8	47	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Tabelle 4-2: Meßwerte und Reaktionsbedingungen

(Der negative Enantiomerenüberschuß steht dabei für einen Überschuß an Enantiomer *ent*-51 (Enantiomer mit der höheren Retentionszeit))

Durch die Einführung sperrigerer Reste konnten die ee-Werte im Vergleich zu den phenylsubstituierten Amidiniumverbindungen zwar gesteigert werden, sie waren jedoch mit rund 30 % noch immer relativ gering. Es ließ sich aber zeigen, daß hier Katalyse im eigentlichen Sinn, nämlich mit substöchiometrischen Katalysatormengen, möglich ist und selbst bei Katalysatorkonzentrationen von 1 mol% keine signifikante Verschlechterung der Enantiomerenüberschüsse zu beobachten ist.

Auch hier lieferten die enantiomeren Katalysatoren **136** und **137** erwartungsgemäß vom Betrag her fast gleiche ee-Werte, so daß für folgende Katalyseexperimente nur noch das (*R,R*)-Enantiomer **136** verwendet wurde.

Um den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktion zu untersuchen, wurden zusätzlich Reaktionen in CCl<sub>4</sub>, THF, Toluol und Cyclohexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) durchgeführt (Tabelle 4-3).

Kat.	T [°C]	mol%	Ausbeute <b>51 + ent-51</b> [%]	ee <b>51 + ent-51</b> [%]	Lsg.-M.
<b>136</b> (S,S)	5	3	34	15	CCl <sub>4</sub>
<b>136</b> (S,S)	5	3	8	5	THF
<b>136</b> (S,S)	5	3	26	25	Toluol
<b>136</b> (S,S)	5	3	46	25	Cyclohexan/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1/1)

Tabelle 4-3: Meßwerte und Reaktionsbedingungen

Die dabei gemessenen Enantiomerenüberschüsse und Ausbeuten waren niedriger als die der Reaktionen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus diesem Grund wurden die nachfolgenden Katalyseexperimente ausschließlich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Reaktionslösungsmittel durchgeführt.

#### 4.2.3 Katalyse durch (R,R)-1-Naphthylamidinium-TFPB-Salz

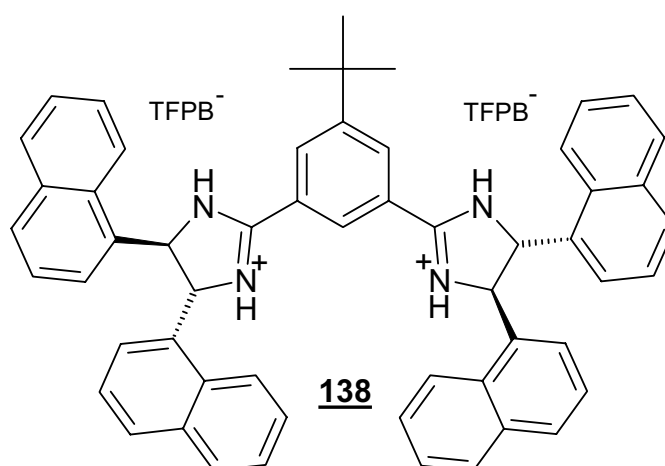


Abbildung 4-4: 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat

Die Reaktion erfolgte hier bei einer Temperatur von 5 °C und einer Katalysatorkonzentration von 3 mol% (Tabelle 4-4). Als Lösungsmittel wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet.

Kat.	T [°C]	mol%	Ausbeute <b>51 + <i>ent</i>-51</b> [%]	ee <b>51 + <i>ent</i>-51</b> [%]	Lsg.-M.
<b>138</b> ( <i>R,R</i> )	5	3	18	-13	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

**Tabelle 4-4: Meßwerte und Reaktionsbedingungen**

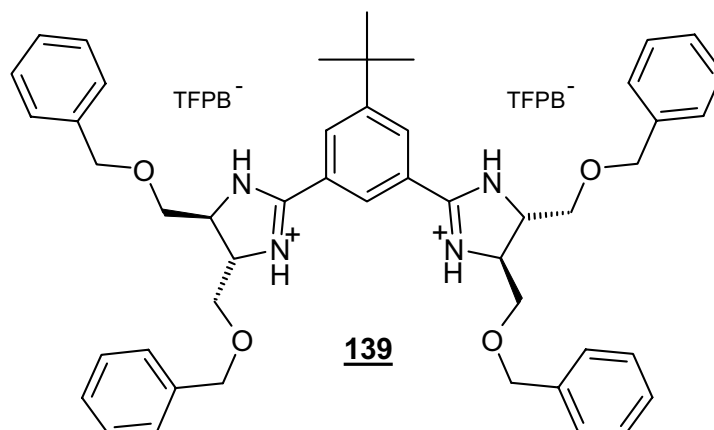
(Der negative Enantiomerenüberschuß steht dabei für einen Überschuß an Enantiomer *ent*-51 (Enantiomer mit der höheren Retentionszeit))

Die hier eingeführten 1-Naphthylreste liefern mit -13 % im Vergleich zu den 2-Naphthylresten mit 29 % (siehe Tabelle 4-2) wesentlich schlechtere Enantiomerenüberschüsse. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die weiter eingeschränkte freie Drehbarkeit der 1-Naphthylreste gegenüber den 2-Naphthylresten und die damit verbundene stärkere Abschirmung der Halbräume sein. Auch die durch sterische Hinderung hervorgerufene Bildung verschiedener Rotamere der Verbindung **138** könnte eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt sein, wenn diese möglicherweise nur innerhalb von relativ langen Zeiträumen ineinander übergehen und somit verschiedene räumliche Strukturen ein und derselben Verbindung als Katalysator fungieren. Dadurch könnte der katalytische Effekt teilweise aufgehoben werden.

Abhilfe sollten die im folgenden untersuchten Benzyloxymethyl- und Hydroxymethyl-substituierten Verbindungen **139** und **140** schaffen.



#### 4.2.4 Katalyse durch (*R,R*)-Benzyloxymethylamidinium-TFPB-Salz



**Abbildung 4-5: 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dibenzyloxymethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat**

Die Reaktion mit 3 mol% Katalysator **139** bei 5 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte das Produkt mit einem Enantiomerenüberschuß von ~0 % und einer Ausbeute von 14 % (Tabelle 4-5).

Kat.	T [°C]	mol%	Ausbeute <b>51 + <i>ent</i>-51</b> [%]	ee <b>51 + <i>ent</i>-51</b> [%]	Lsg.-M.
<b>139</b> ( <i>R,R</i> )	5	3	14	~0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

**Tabelle 4-5: Meßwerte und Reaktionsbedingungen**

Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in den relativ flexiblen Resten, die anscheinend nur wenig geeignet waren, die stereochemische Information auf das Produkt zu übertragen. Auch der Einfluß der raumerfüllenden Benzylsubstituenten war aufgrund der großen Distanz zu den Stereozentren und die durch die Alkylketten gegebene freie Beweglichkeit zu gering. Möglicherweise bilden sich aber auch intramolekulare Wasserstoffbrücken, die die katalytische Wirkung aufheben, da keine Bindung an das Substrat mehr erfolgen kann.

#### 4.2.5 Katalyse durch (*R,R*)-Hydroxymethylamidinium-TFPB-Salz

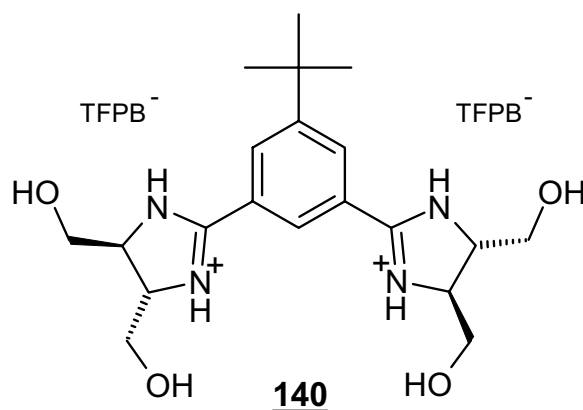


Abbildung 4-6: 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dihydroxymethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat

Kat.	T [°C]	mol%	Ausbeute 51 + <i>ent</i> -51 [%]	ee 51 + <i>ent</i> -51 [%]	Lsg.-M.
<b>140</b> ( <i>R,R</i> )	5	3	4	~0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

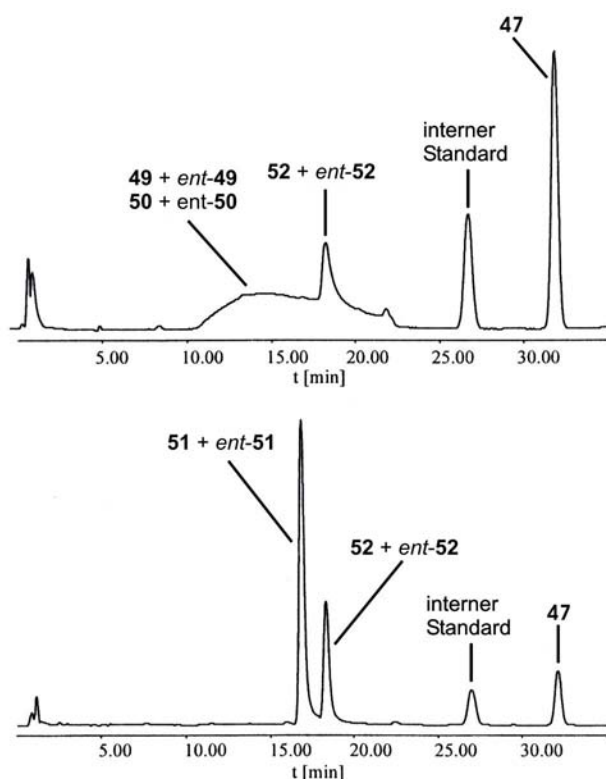
Tabelle 4-6: Meßwerte und Reaktionsbedingungen

Trotz der Einführung von Resten, die eine Ausbildung von weiteren Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken ermöglichen sollten, konnte kein signifikanter Enantiomerenüberschuß (~0 %) erreicht werden (Tabelle 4-6). Die Ausbeute betrug 4 %. Die Reaktion von Katalysator **140** erfolgte bei 5 °C und einer Katalysatorkonzentration von 3 mol%. Möglicherweise bilden sich intramolekulare Wasserstoffbrücken, die die katalytische Wirkung aufheben, da keine Bindung an das Substrat mehr erfolgen kann. Bei diesem Ergebnis und dessen Interpretation muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Reinheit bzw. das Vorhandensein von Verbindung **140** nicht hinreichend belegt ist (siehe Abschnitt 3.5.5 und 3.5.6).

### 4.3 Nachweis der Intermediate

Wie frühere Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe zeigten, war es bisher nur schwer möglich, die Konzentrationen der in der Diels-Alder-Reaktion gebildeten Diketone durch HPLC zu bestimmen<sup>[43]</sup>.

Der Grund hierfür ist, daß das HPLC-Chromatogramm der Reaktionsmischung einen breiten Peak unter den Peaks der Ketoenole **51** + *ent*-**51** und **52** + *ent*-**52** aufweist, was eine Integration der Peakflächen unmöglich macht (Abbildung 4-7).



**Abbildung 4-7: HPLC-Chromatogramme der Diels-Alder-Reaktion nach a) 4 h und b) 7 d (Beim internen Standard handelt es sich um für kinetische Messungen zugesetztes 2-Methoxy-6-methylnaphthalin)<sup>[43]</sup>**

Wie sich herausstellte führt der Wassergehalt des HPLC-Eluenten bei der Trennung zur Bildung von Carbonylhydraten aus den Diketonen **49** + *ent*-**49** und **50** + *ent*-**50**. Diese Hydrate sind für die Peakverbereitung verantwortlich. Ein interessanter Befund ist, daß das Diketon **50** + *ent*-**50** schnell zu **52** + *ent*-**52** tautomerisiert, während die Tautomerisierung von Diketon **49** + *ent*-**49** zu **51** + *ent*-**51** eher langsam verläuft. Wie Abbildung 4-7 zeigt, ist 7 Tage nach Zugabe von Wasser eine vollständige Umsetzung der Diketone **49** + *ent*-**49** und **50** + *ent*-**50** zu den

Ketoenolen **51** + *ent*-**51** und **52** + *ent*-**52** erfolgt. Diese ergeben scharfe Peaks, wodurch eine genaue Konzentrationsbestimmung möglich ist.

Zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse wurde nach erfolgter Tautomerisierung eine Probe der Reaktionsmischung zunächst mittels HPLC vorgetrennt. Die Bestimmung der ee-Werte erfolgte anschließend aus der Produktfraktion (**51** + *ent*-**51**) durch chirale HPLC. Abbildung 4-8 zeigt ein HPLC-Chromatogramm der beiden Enantiomere **51** und *ent*-**51**.

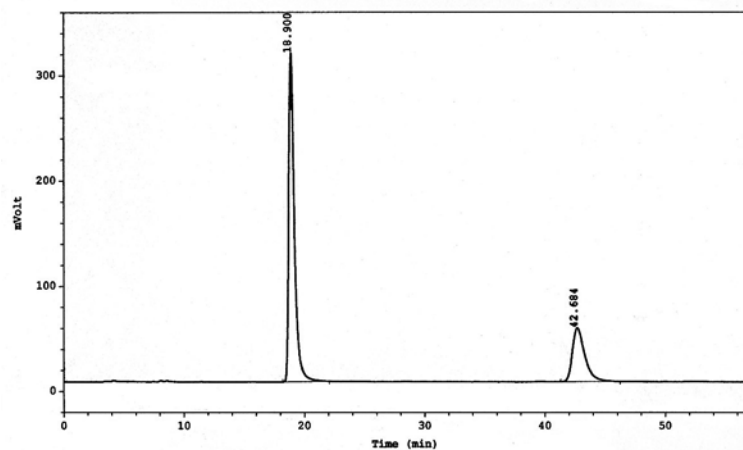


Abbildung 4-8: Bestimmung der ee-Werte durch chirale HPLC

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe  $C_2$ -symmetrischer chiraler Amidiniumsalze hergestellt und ihre katalytische Wirkung in einer Diels-Alder-Reaktion (Schlüsselschritt der Quinkert-Dane-Estronsynthese) untersucht. Für die Synthese der Amidiniumsalze war es erforderlich, einen synthetischen Zugang zu verschiedenen chiralen 1,2-Diaminen zu schaffen und diese herzustellen.

### 5.1 Zur Herstellung der chiralen 1,2-Diamine

Zur Herstellung von chiralen 1,2-Diaminen wurden zwei Synthesekonzepte verfolgt. Zum einen wurden kommerziell zugängliche Aldehyde in einer McMurry-Reaktion in die entsprechenden (E)-Olefine überführt und durch nachfolgende Sharpless-Dihydroxylierung enantioselektiv zu den (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-Diolen umgesetzt. Diese wurden nach Überführung der Hydroxylgruppen in Mesylat zu den entsprechenden Diaziden umgesetzt. Die Hydrierung der Diazide lieferte schließlich die chiralen 1,2-Diamine (Abbildung 5-1).

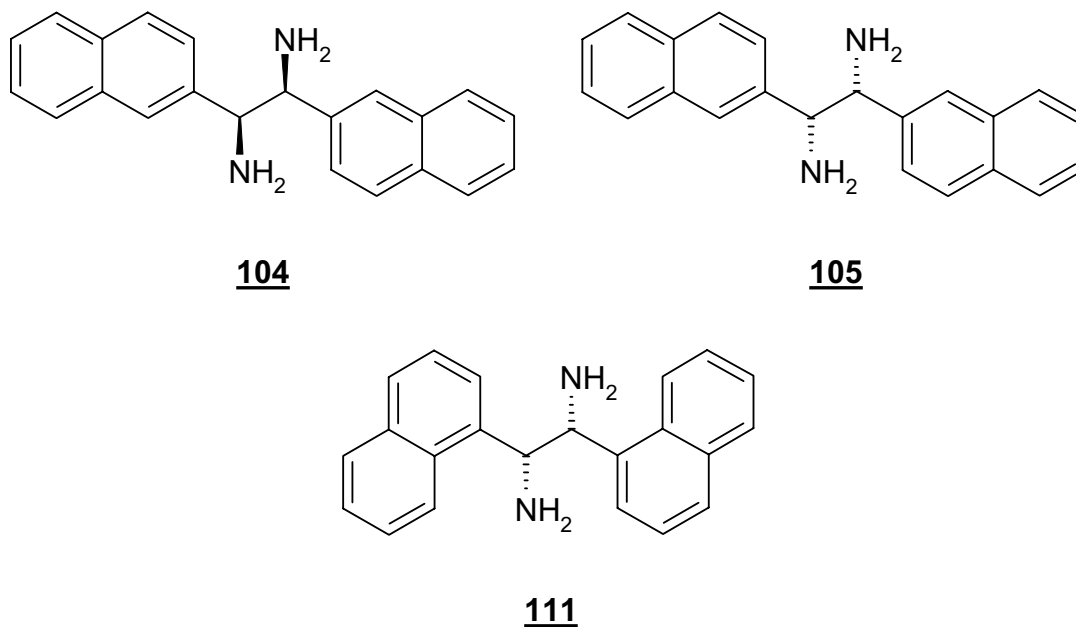


Abbildung 5-1: Aus Aldehyden hergestellte chirale 1,2-Diamine

Eine andere Synthesestrategie ging von kommerziell zugänglicher chiraler Weinsäure aus. Die Hydroxylgruppen wurden zunächst durch Überführen in das Acetonid geschützt. Nach Reduktion der Carboxylgruppen zu den primären

Alkoholen und nach Kupplung dieser mit Benzylchlorid zu dem entsprechenden Bisbenzyloxymethylderivat konnten die Hydroxylgruppen durch Öffnen des Acetonids entschützt werden. Die freien Hydroxylgruppen wurden in Mesylat überführt. Nach Umsetzung zum Diazid und Abspaltung der Benzylethergruppen konnten die Diazide zu den chiralen 1,2-Diaminen hydriert werden. Ein weiteres chirales 1,2-Diamin wurde durch Nichtabspaltung der Benzyletherschutzgruppen erhalten (Abbildung 5-2).

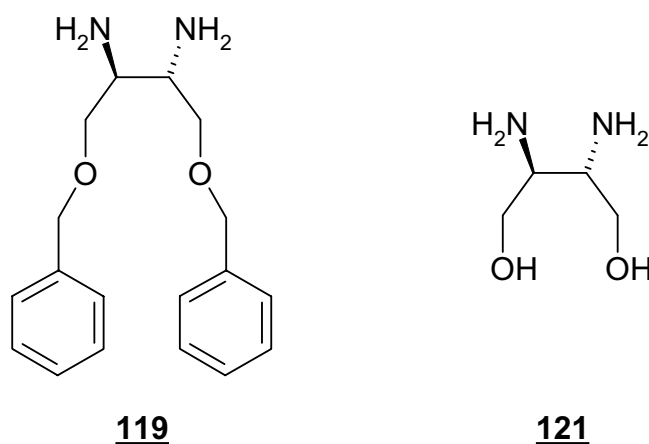


Abbildung 5-2: Aus Weinsäure hergestellte chirale 1,2-Diamine

## 5.2 Zur Herstellung der $C_2$ -symmetrischen chiralen Amidiniumsalze

Durch Kupplung verschiedener chiraler 1,2-Diamine mit aus 5-*tert*-Butylisophthalsäure hergestelltem 5-*tert*-Butylisophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid konnten eine Reihe  $C_2$ -symmetrischer chiraler Amidiniumsalze mit aromatischen Resten (Abbildung 5-3) bzw. (Abbildung 5-4) und „aliphatischen“ Resten (Abbildung 5-5) hergestellt werden (siehe Abschnitt 3.5.6).

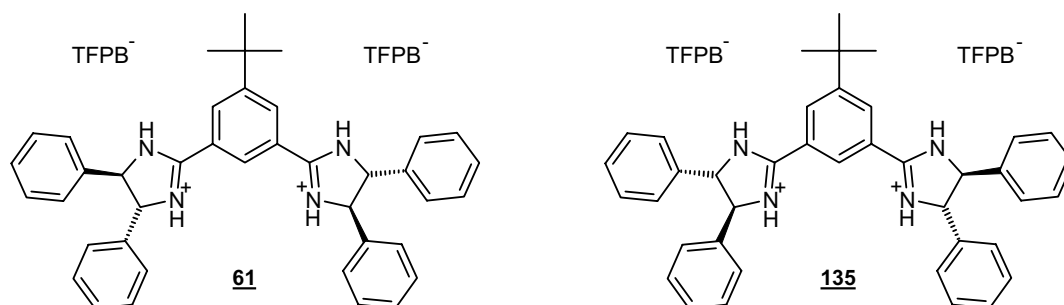


Abbildung 5-3: Aus kommerziell zugänglichen chiralen 1,2-Diphenylethylen-1,2-diaminen hergestellte chirale Amidiniumsalze

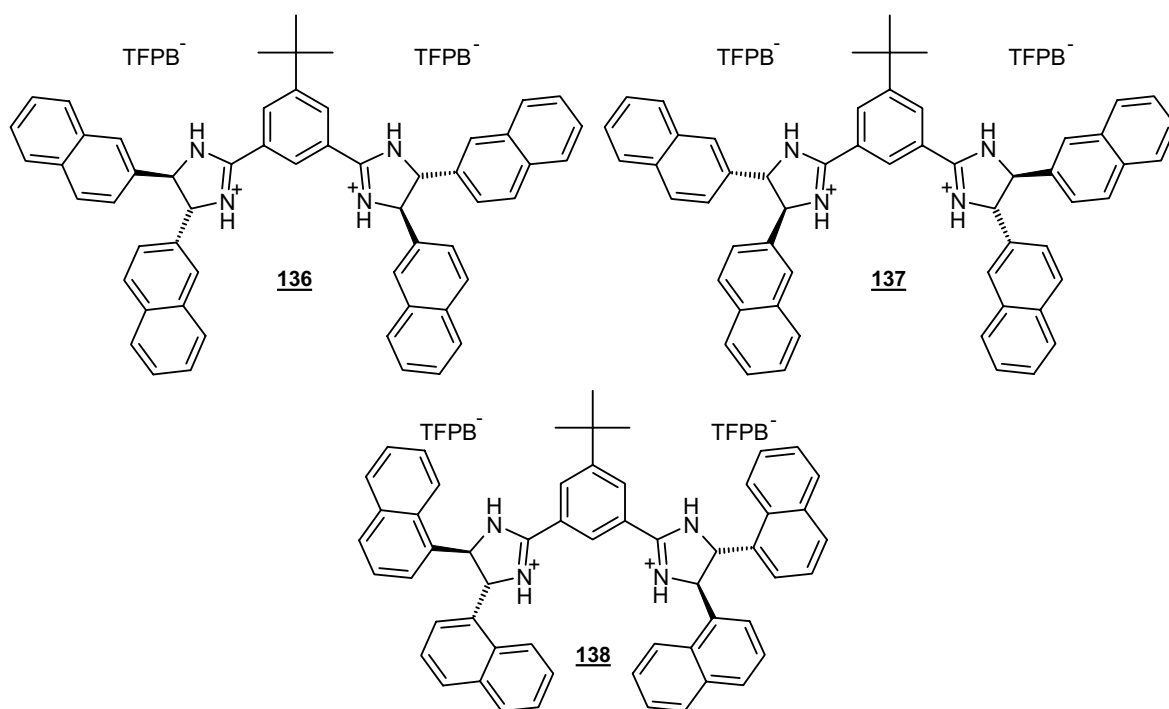


Abbildung 5-4: Chirale Amidiniumsalze mit aromatischen Resten (Amine aus Aldehyden)

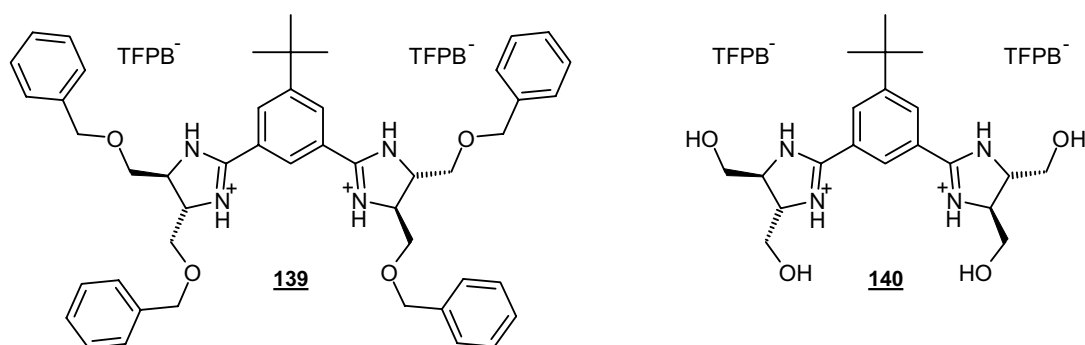


Abbildung 5-5: Chirale Amidiniumsalze mit „aliphatischen“ Resten (Amine aus Weinsäure)

### 5.3 Zur katalytischen Aktivität der chiralen Amidiniumsalze

Die in Abschnitt 5-2 gezeigten chiralen Amidiniumsalze wurden in einer Diels-Alder-Reaktion (Schlüsselschritt der Quinkert-Dane-Estronsynthese) als chirale Organokatalysatoren eingesetzt. Mit Verbindung **61** wurden Enantiomerenüberschüsse von -21 % bei 5 °C erzielt. Aus der Verwendung von Katalysator **137** resultierte ein Enantiomerenüberschuß von 31 %, der bei -78 °C sogar bei 47 % lag (Tabelle 5-1).

Kat.	T [°C]	mol%	Ausbeute <b>51 + ent-51</b> [%]	ee <b>51 + ent-51</b> [%]	Lsg.-M.
<b>61</b> ( <i>R,R</i> )	5	10	67	-21	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	5	10	62	31	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	5	3	65	29	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	5	1	37	26	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	-20	10	67	34	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>137</b> ( <i>S,S</i> )	-78	100	8	47	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>138</b> ( <i>R,R</i> )	5	3	18	-13	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>139</b> ( <i>R,R</i> )	5	3	14	~0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>140</b> ( <i>R,R</i> )	5	3	4	~0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Tabelle 5-1: Katalytische Aktivität der Amidiniumsalze

(Negative Enantiomerenüberschüsse stehen dabei für einen Überschuß an Enantiomer *ent-51* (Enantiomer mit der höheren Retentionszeit))

Verbindung **138** erzielte lediglich einen ee von -13 %, was auf die sterisch stark abgeschirmte Struktur und die Bildung von über längere Zeiträume stabilen Rotameren, die sich in ihrer katalytischen Wirkung gegenseitig aufheben, zurückzuführen sein könnte. Dabei muß aber erwähnt werden, daß selbst bei Katalysatorkonzentrationen von lediglich 1 mol% keine signifikante Verschlechterung der Enantiomerenüberschüsse eintrat. Die Verbindungen **139** und **140** katalysierten die Reaktion nur mit einem Enantiomerenüberschuß, der nur gering von 0, dem racemischen Gemisch, abwich. Möglicherweise bilden sich intramolekulare



Wasserstoffbrücken, die die katalytische Wirkung aufheben, da keine Bindung an das Substrat mehr erfolgen kann.

Es wurden Katalyseexperimente mit Katalysator **137** in verschiedenen Lösungsmitteln ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , THF, Toluol und Cyclohexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1)) durchgeführt, um deren Einfluß auf Enantioselektivität und Ausbeute zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, daß  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Bezug auf Enantiomerenüberschüsse und Ausbeuten die besten Werte lieferte, so daß alle weiteren Katalyseexperimente in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Reaktionslösungsmittel durchgeführt wurden.

Eine mögliche Erklärung für die geringen Enantiomerenüberschüsse, die die in Abschnitt 5.2 gezeigten Katalysatoren liefern, liegt in der Struktur der Amidiniumsalze, bei denen eine freie Drehbarkeit zwischen dem Grundgerüst und den chiralen Amidiniumgruppen vorhanden ist. Die Ausrichtung der beiden aktiven NH-Gruppen auf das Substrat dürfte elektrostatisch benachteiligt sein. Dieser Nachteil gewinnt um so mehr an Bedeutung, als die beiden gleichsinnig geladenen Amidiniumgruppen bei kleineren Grundgerüsten aufeinander rücken. In solchen Fällen könnte es notwendig werden die freie Drehbarkeit zwischen dem Grundgerüst und den Amidiniumgruppen durch weitere Ringe einzuschränken.

## 5.4 Ausblick

Als Beispiele zukünftiger Zielstrukturen seien die Verbindungen **156** und **157** genannt (Abbildung 5-5).

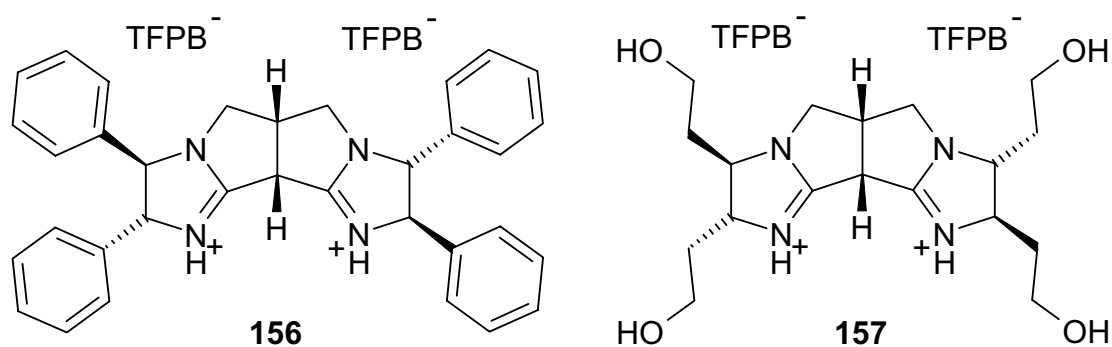
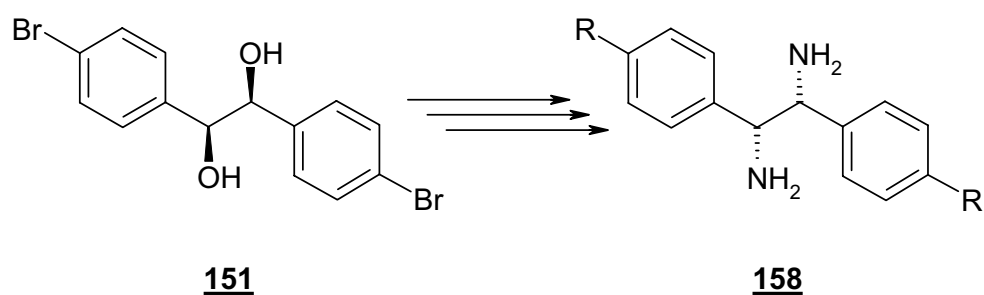


Abbildung 5-5: Neue Zielstrukturen

Durch die beiden zentralen 5-Ringe ist das Gerüst relativ starr und somit eine freie Drehbarkeit nicht mehr möglich. Darüber hinaus ist der Abstand der beiden protonierten Amidiniumstickstoffatome bei diesen Verbindungen geringer, so daß

diese auch als Katalysator für Diels-Alder-Reaktionen mit anderen Substraten wie Aldehyden oder Ketonen eingesetzt werden könnten.

Desweiteren könnte die Optimierung der in Abschnitt 3.8 gezeigten Suzuki-Kupplung von (1*S*,2*S*)-1,2-Bis-(4-bromo-phenyl)-ethan-1,2-diol **151** mit verschiedenen Boronsäuren und Umwandlung der Hydroxylgruppen in Aminogruppen einen weiteren wertvollen Zugang zu vielen verschiedenen chiralen Diaminen liefern, deren Synthese über die Route der Olefinsynthese mit darauffolgender Sharpless-Dihydroxylierung aufgrund der Schwerlöslichkeit der entsprechenden Olefine nicht möglich ist (Abbildung 5-6).



**Abchnitt 5-6: alternative Diaminsyntheseroute**

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

#### 6.1.1 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Gerät AM 250 (250-MHz) der Firma *Bruker* verwendet. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wurde in ppm angegeben und auf das jeweilige Lösungsmittel bezogen: DMSO- $d_6$   $\delta=2.50$  ppm; CDCl<sub>3</sub>- $d_1$   $\delta=7.26$  ppm. Die Kopplungskonstanten  $J$  wurden in Hz angegeben. Die Feinstruktur der <sup>1</sup>H-Signale wurde mit s für Singulett, d für Duplett, t für Triplet, q für Quartett und m für Multiplet angegeben. Alle Messungen erfolgten bei 300 K.

#### 6.1.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Für die Aufnahme der FT-IR-Spektren wurde das Gerät 1600 Series der Firma *Perkin-Elmer* verwendet. Die Bandenintensitäten wurden mit s für strong, m für medium und w für weak gekennzeichnet. Die Signale wurden in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>] angegeben. Die Messungen wurden bei Feststoffen an KBr-Preßlingen der jeweiligen Substanz und bei Flüssigkeiten zwischen NaCl-Fenstern durchgeführt.

#### 6.1.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *Heraeus* CHN Rapid erstellt.

#### 6.1.4 Massenspektroskopie

ESI-MS: Elektrospray-Gerät der Firma *Fisons* (VG Plattform II)

Maldi-MS: Matrix-assisted-laser-desorption-ionisation-Gerät der Firma *Fisons*  
(TOF SPEC)

#### 6.1.5 Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Heiztischmikroskop nach *Kofler* unkorrigiert.

### 6.1.6 Drehwerte

Die Drehwerte wurden mit dem Gerät *Perkin Elmer* Polarimeter 241 mit Thermostat *Haake G* und *Haake D8* gemessen.

### 6.1.7 Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator verwendet (*Merck* Nr. 5554; 0.2 mm Schichtdicke). Die Laufstrecke betrug 3.5-4.5 cm. Alle  $R_f$ -Werte wurden bei Kammersättigung ermittelt. UV-aktive Substanzen wurden mit einer UV-Lampe der Firma *Konrad Benda* (Typ NU-6KL) bei Wellenlängen von 254 nm bzw. 366 nm sichtbar gemacht. Als Färbereagens wurden Ninhydrin- und schwefelsaure Cer-Lösung verwendet (Ninhydrin-Lsg.: 3.75 g Ninhydrin und 25 ml Aceton / n-Butanol 1:1; Cer-Lsg.: 2 g Phosphormolybdänsäure, 1 g Cer(IV)-sulfat, 10 ml H<sub>2</sub>O, 10 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 90 ml H<sub>2</sub>O)

### 6.1.8 Präparative Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (0.04-0.063 mm) der Firma *Merck* verwendet.

### 6.1.9 Analytische Hochdruckflüssigkeitschromatographie

- a) *Jasco* HPLC Pumpe PU-980, *Jasco* Ternary Gradient Unit LG-980-02, *Jasco* 3-Line Degasser DG-980-50, *Jasco* UV/VIS Detector UV-970. Registrierung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit dem Hard- und Softwarepaket Borwin von *Jasco*, *Merck* PUROSPHER RP-18 endcapped 125x4, 5 µl.
- b) *Jasco* HPLC Pumpe PU-980, *Jasco* Ternary Gradient Unit LG-980-02, *Jasco* 3-Line Degasser DG-980-50, *Jasco* UV/VIS Detector UV-975, *Polymer Laboratories* PL-ELS 1000, *Merck Hitachi* Chromato-Integrator D-2500, *Kipp&Zonen* Zweikanalschreiber, *Maisch* ReprosiPur C18-AQ RP.
- c) *Merck Hitachi* Pumpe L-6200, *Merck Hitachi* UV-VIS-Detector L-4250, *Merck Hitachi* Chromato-Integrator D-2500, *Knaur* Eurochrom Integrationssoftware V1.6.5, *DAICEL* OJ-R 150x4.

### **6.1.10 Semipräparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie**

Programmierbare *Waters* Pumpe 590, Differentialrefraktometer R 401, *Servogor* Einkanalpotentiometerschreiber BBC Metrawatt SE120, Fraktionssammler *Isco* Foxy, Refraktometer-Detektor *Waters* 401, *Servogor* Zweikanalschreiber, *Maisch* Reprosil AQ 250x20.

### **6.1.11 Präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie**

*Merck SepTech* Präparatives HPLC-Gerät, *Septeck* Refractive Index Monitor, *Merck Hitachi* L4000A-UV Detector, *Servogor* Einkanalpotentiometerschreiber BBC Metrawatt SE120, *Macherey-Nagel* Nucleoprep 100-20, 250x50.

### **6.1.12 Thermostat**

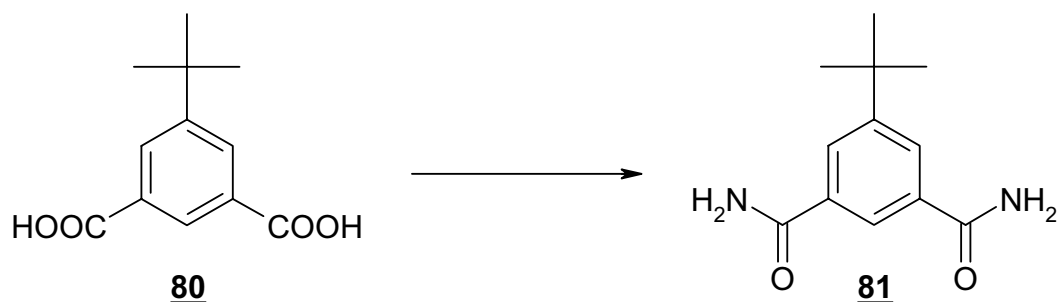
*Lauda* Kryoflex KF 40

### **6.1.13 Wasserfreie Lösungsmittel**

THF, stabilized, p.a. wurde von *Acros Organics* bezogen und von Natrium/Benzophenon abdestilliert. Dichlormethan, Dioxan, DMF und Pyridin wurden in käuflicher wasserfreier Qualität von *Fluka*, Ethanol von *Roth* bezogen und eingesetzt.

## 6.2 Herstellung des Imidathydrochloridbausteins

### 6.2.1 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-isophthalamid<sup>[21], [26], [27]</sup>



2.50 g 5-*tert*-Butyl-isophthalsäure **80** (11.3 mmol, 1 eq) wurden mit 7.00 g  $\text{PCl}_5$  (33.7 mmol, 3 eq) vermischt und unter Rühren so lange erhitzt, bis sich eine hellgelbe Flüssigkeit gebildet hatte. Diese Flüssigkeit wurde in 10.0 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und langsam bei 0 °C in 125 ml mit  $\text{NH}_3$  gesättigtes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Dabei war eine sehr starke Gasentwicklung zu beobachten. Die entstandene weiße Suspension wurde 30 min bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.15 g (87 %)

DC: EtOAc  $R_f=0.12$

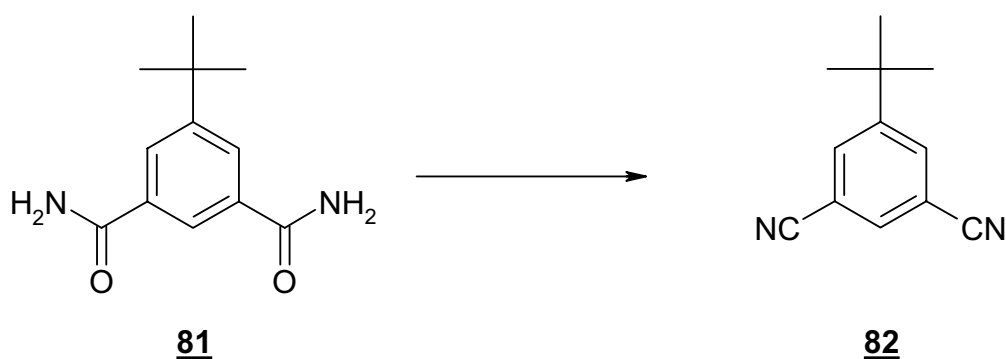
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  
1.32 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 7.39 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ , austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ), 8.00 (d, 2H, Ar4-H/Ar6-H,  $J=1.5$  Hz), 8.04 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 8.20 (t, 1H, Ar2-H,  $J=1.6$  Hz)

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3392 (s), 3196 (s), 2964 (s), 2870 (s), 2804 (m), 2360 (m), 2342 (m), 1673 (s), 1625 (s), 1588 (s), 1452 (s), 1383 (s), 1316 (s), 1176 (m), 1103 (s), 903 (s), 791 (s), 695 (s), 636 (s)

Elementaranalyse: C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ber.:	C 65.43	H 7.32	N 12.72
•0.08 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ber.:	C 63.90	H 7.17	N 12.34
	gef.:	C 63.87	H 7.03	N 12.50

Schmelzpunkt: 245-246 °C (Lit.: 246–248 °C)<sup>[21]</sup>

## 6.2.2 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-isophthalonitril



4.40 g 5-*tert*-Butyl-isophthalamid **81** (20.0 mmol, 1 eq) wurden in 30.0 ml abs. Pyridin suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von 4.48 ml POCl<sub>3</sub> (48.0 mmol, 2.4 eq) wurde die farblose Suspension so lange auf 80°C erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Nach dem Erkalten wurde mit H<sub>2</sub>O hydrolysiert und der ausgefallene gelbliche Feststoff abgesaugt. Nach Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O wurde das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute: 2.18 g (59 %)

DC: EtOAc R<sub>f</sub>=0.47

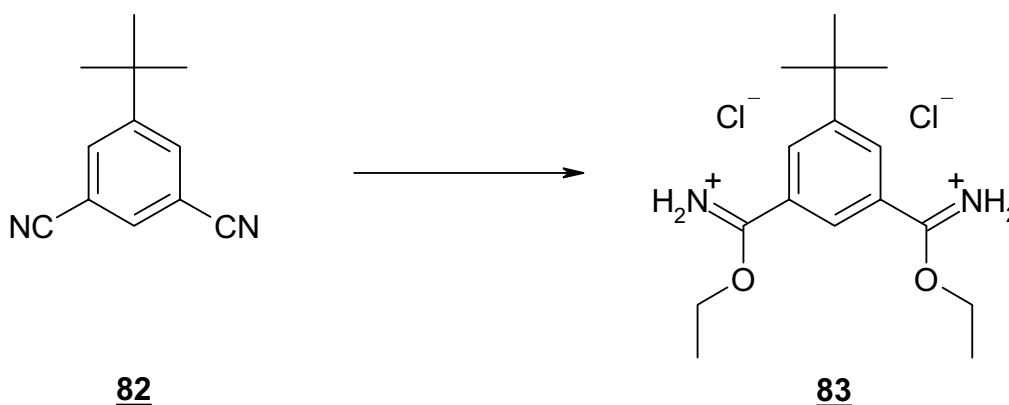
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
1.33 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 8.23 (s, 2H, Ar-H), 8.29 (s, 1H, Ar-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3079 (s), 2972 (s), 2877 (s), 2239 (s), 1850 (m), 1761 (m),  
1587 (s), 1478 (s), 1420 (s), 1398 (m), 1368 (s), 1294 (m),  
1269 (s), 1216 (s), 1156 (s), 1136 (w), 912 (s), 882 (s), 824 (w),  
689 (s), 826 (s)

Elementaranalyse: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> ber.: C 78.23 H 6.57 N 15.20  
gef.: C 78.05 H 6.57 N 15.11

Schmelzpunkt: 137-139 °C

### 6.2.3 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid



2.00 g 5-*tert*-Butyl-isophthalonitril **82** (10.9 mmol, 1 eq) wurden in 20.0 ml abs. Dioxan gelöst und mit 1.40 ml abs. EtOH (23.9 mmol, 2.2 eq) versetzt. Es wurde 1 h HCl<sub>(g)</sub> eingeleitet. Nach Einengen bis zur beginnenden Kristallisation wurde bei 4 °C stehen gelassen und nach beendeter Kristallisation der farblose Feststoff abgesaugt. Es wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.51 g (40 %)

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
1.41 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 1.52 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, J=7.0 Hz), 4.67 (q, 4H, CH<sub>2</sub>, J=7.0 Hz), 8.51 (s, 1H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, Ar-H), 12.1 (breites s, 4H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, austauschbar durch D<sub>2</sub>O)



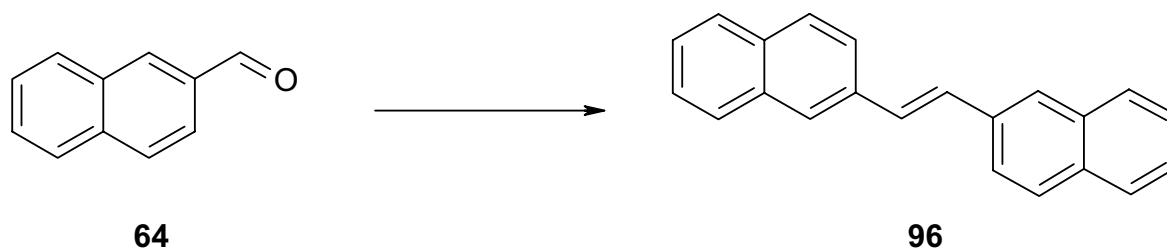
IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
2959 (s), 1837 (w), 1653 (s), 1560 (w), 1479 (s), 1453 (s),  
1418 (m), 1386 (s), 1364 (s), 1274 (s), 1204 (w), 1180 (w),  
1142 (m), 1121 (s), 1086 (s), 997 (s), 921 (s), 912 (s), 902 (s),  
849 (s), 798 (w), 790 (w), 750 (s), 667 (s), 580 (w)

Elementaranalyse: C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ber.: C 55.02 H 7.50 N 8.02  
gef.: C 54.90 H 7.57 N 7.95

Schmelzpunkt: 137-138 °C

## 6.3 Herstellung der chiralen aromatischen-Diamine

### 6.3.1 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(E)-ethen<sup>[29]</sup>



7.02 g 2-Naphthaldehyd **64** (45.0 mmol, 1 eq) wurden in 300 ml Dioxan gelöst und mit 14.9 ml  $\text{TiCl}_4$  (135 mmol, 3 eq) versetzt. Nach Zugabe von 17.6 g Zn-Pulver (270 mmol, 6 eq) zu der gelben Suspension wurde 8 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde über Nacht stehen gelassen. Es wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert und so lange mit konz. HCl versetzt, bis sich eine weißviolette Suspension gebildet hatte. Der weiße Feststoff wurde abgesaugt und in *o*-Xylol kurz zum Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisierte der grünliche Feststoff aus. Es wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.30 g (84 %)

DC: Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6/1)  $R_f=0.43$

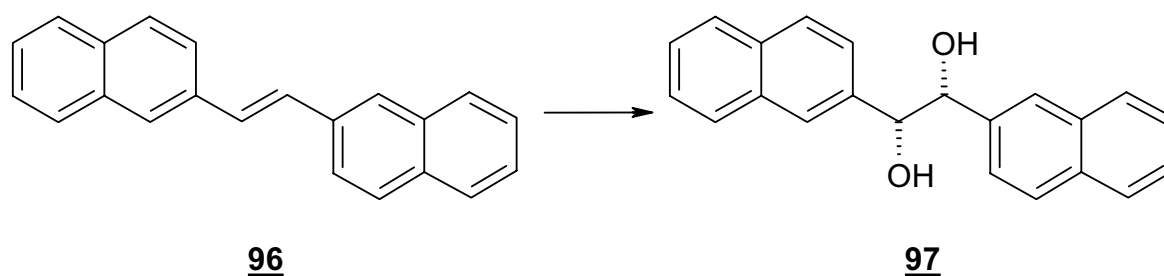
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ )  
7.44 (s, 2H, CH=CH), 7.46-7.58 (m, 4H, Naphthyl-H), 7.71-7.92 (m, 8H, Naphthyl-H), 7.94 (s, 2H, Naphthyl-H)

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3052 (m), 2345 (w), 1926 (w), 1595 (m), 1505 (m), 1438 (w), 1394 (w), 1362 (s), 1279 (m), 1220 (w), 1182 (w), 1147 (w), 1122 (s), 1013 (m), 960 (s), 892 (s), 862 (s), 824 (s), 772 (m), 743 (s), 725 (m), 654 (m), 621 (w)

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>      ber.: C 94.25      H 5.75  
gef.: C 94.04      H 5.86

Schmelzpunkt:      262-263 °C (Lit.: 258-259 °C)<sup>[30]</sup>

### 6.3.2 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diol<sup>[30], [31]</sup>



0.28 g 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(*E*)-ethen **96** (1.00 mmol, 1 eq), 0.22 g N-methylmorpholin-N-oxid (1.60 mmol, 1.6 eq) und 18.4 mg Hydrochinidin-9-O-acetat (0.05 mmol, 0.05 eq) wurden in 1.40 ml H<sub>2</sub>O und 4.20 ml Aceton suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es wurde mit 15.0 mg K<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O (0.04 mmol, 0.04 eq) und 0.60 ml Acetonitril versetzt. Es wurde für 2 d bei 0 °C gerührt. Es wurde mit 5.50 ml THF und 0.56 g Natriumdisulfit (2.90 mmol, 2.9 eq) versetzt und für 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 1.50 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde für 5 h bei RT gerührt. Es wurde vom Feststoff abgesaugt und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 20.0 g Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (zur Entfernung von Verunreinigungen) → THF (zur Elution des Produktes) gereinigt. Durch Umkristallisation aus THF wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute:              0.16 g (52 %)

DC:                      THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/3) R<sub>f</sub>=0.76

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
4.92 (s, 2H, CH), 5.55 (s, 2H, OH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ),  
7.32-7.36 (d, 2H, Naphthyl-H,  $J=8.8$  Hz), 7.39-7.46 (m, 4H,  
Naphthyl-H), 7.69-7.83 (m, 8H, Naphthyl-H)

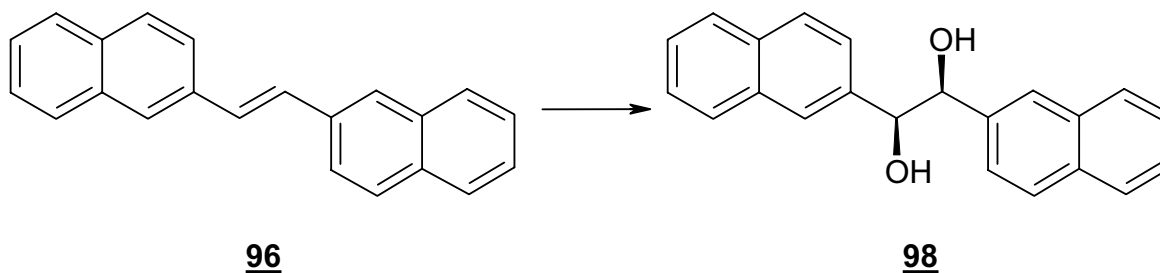
IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3424 (s), 3052 (m), 2926 (w), 2362 (m), 2344 (m), 1954 (w),  
1927 (w), 1599 (m), 1507 (m), 1420 (m), 1364 (m), 1277 (w),  
1250 (w), 1171 (w), 1148 (w), 1121 (s), 1073 (s), 1036 (s),  
969 (w), 950 (m), 900 (m), 864 (s), 831 (s), 782 (s), 763 (s),  
747 (s), 742 (s), 713 (m)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$  ber.: C 84.05 H 5.77  
gef.: C 84.25 H 5.83

Schmelzpunkt: 243-245 °C (Lit.: 242-244 °C)<sup>[30]</sup>

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +203.7 ° (c=1, THF) (Lit.: +212 ° (c=1, THF))<sup>[30]</sup>

### 6.3.3 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)-diol<sup>[30], [31]</sup>



1.40 g 1,2-Di-naphthalin-2-yl-(E)-ethen **96** (5.00 mmol, 1 eq), 1.12 g N-methylmorpholin-N-oxid (8.30 mmol, 1.6 eq) und 92.0 mg Hydrochinin-9-O-acetat (0.25 mmol, 0.05 eq) wurden in einer Mischung aus 7.00 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 21.0 ml Aceton suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es wurde mit 75.0 mg  $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.20 mmol, 0.04 eq) und 3.10 ml Acetonitril versetzt. Es wurde für 3 d bei 0 °C gerührt. Es wurde mit 25.0 ml THF und 2.80 g Natriumdisulfid (14.7 mmol, 2.9 eq) versetzt und für 1 h

bei RT gerührt. Nach Zugabe von 7.50 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde für 4 h bei RT gerührt. Es wurde vom Feststoff abgesaugt und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 20.0 g Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (zur Entfernung von Verunreinigungen) → THF (zur Elution des Produktes) gereinigt. Durch Umkristallisation aus THF wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.04 g (66 %)

DC: THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/3) R<sub>f</sub>=0.76

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
4.92 (s, 2H, CH), 5.55 (s, 2H, OH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O),  
7.32-7.36 (d, 2H, Naphthyl-H, J=8.8 Hz), 7.39-7.46 (m, 4H,  
Naphthyl-H), 7.69-7.85 (m, 8H, Naphthyl-H)

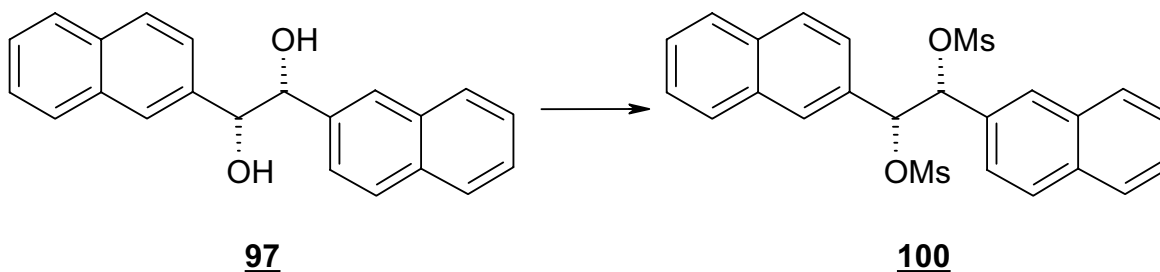
IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3421 (s), 3051 (m), 3018 (w), 2922 (w), 2346 (w), 1926 (w),  
1814 (w), 1700 (w), 1654 (w), 1630 (w), 1598 (s), 1505 (m),  
1466 (w), 1413 (s), 1363 (s), 1276 (m), 1249 (m), 1203 (m),  
1170 (m), 1147 (s), 1120 (s), 1072 (s), 1034 (s), 1014 (s),  
968 (m), 950 (s), 900 (s), 864 (s), 830 (s), 782 (s), 762 (s),  
740 (s), 712 (m)

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> ber.: C 84.05 H 5.77  
gef.: C 83.79 H 5.78

Schmelzpunkt: 243-245 °C (Lit.: 242-244 °C für R,R-Isomer)<sup>[30]</sup>

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -203.3 ° (c=1, THF) (Lit.: +212 ° für R,R-Isomer (c=1, THF))<sup>[30]</sup>

### 6.3.4 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-dimesylat<sup>[32]</sup>



2.10 g 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diol **97** (6.60 mmol, 1 eq) wurden in 200 ml abs. THF gelöst, mit 2.80 ml Triethylamin (21.0 mmol, 3 eq) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden langsam 1.20 ml Methansulfonylchlorid (15.5 mmol, 2.4 eq) in 20.0 ml abs. THF zugetropft, 1 h bei 0 °C gerührt und mit 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Es wurde dreimal mit 150 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 ml ges. NaCl-Lsg. und 150 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei Versuchen zur Umkristallisation trat Zersetzung ein.

Ausbeute: 3.10 g (99 %)

DC: Hexan/EtOAc (1/1) R<sub>F</sub>=0.79

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
2.79 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.01 (s, 2H, CH), 7.24 (d, 2H, Naphthyl-H, J=7.5 Hz), 7.33-7.61 (m, 4H, Naphthyl-H), 7.63-7.95 (m, 8H, Naphthyl-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3448 (w), 3044 (m), 2942 (m), 2346 (w), 1953 (w), 1830 (w),  
1812 (w), 1734 (m), 1636 (w), 1599 (m), 1511 (m), 1469 (m),  
1443 (w), 1413 (m), 1352 (s), 1303 (m), 1274 (m), 1247 (w),  
1178 (s), 1126 (s), 1045 (s), 1018 (w), 1000 (m), 966 (s), 942 (s),  
906 (s), 885 (s), 834 (m), 818 (m), 802 (m), 760 (s), 748 (m),  
726 (m), 679 (w), 622 (s), 614 (s), 569 (s)

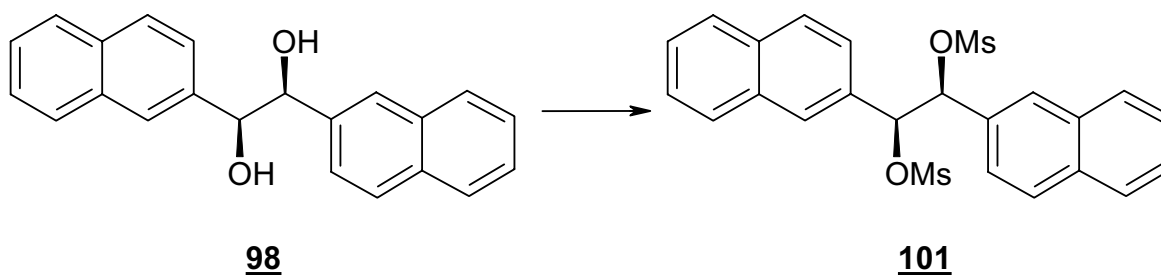
ESI-MS: (M<sup>+</sup>); 488.1 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 492.7 (+Na<sup>+</sup>), 509.2 (+K<sup>+</sup>)  
(ber.: 488.1 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 493.1 (+Na<sup>+</sup>), 509.1 (+K<sup>+</sup>))

Elementaranalyse: C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> ber.: C 61.26 H 4.71  
gef.: C 57.55 H 4.75

Auf eine weitere Aufreinigung wurde aufgrund der hohen Reaktivität der Verbindung verzichtet.

Schmelzpunkt: 97-99 °C

### 6.3.5 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)-dimesylat<sup>[32]</sup>



2.10 g 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)-diol **98** (6.60 mmol, 1 eq) wurden in 200 ml abs. THF gelöst, mit 2.80 ml Triethylamin (21.0 mmol, 3 eq) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden langsam 1.20 ml Methansulfonylchlorid (15.5 mmol, 2.4 eq) in 20.0 ml abs. THF zugetropft, 1 h bei 0 °C gerührt und mit 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Es wurde dreimal mit 150 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 ml ges. NaCl-Lsg. und 150 ml H<sub>2</sub>O gewaschen,

über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei Versuchen zur Umkristallisation trat Zersetzung ein.

Ausbeute: 3.10 g (99 %)

DC: Hexan/EtOAc (1/1)  $R_f=0.71$

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ )  
2.80 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.01 (s, 2H, CH), 7.24 (d, 2H, Naphthyl-H,  $J=8.5$  Hz), 7.34-7.43 (m, 4H, Naphthyl-H), 7.62-7.84 (m, 8H, Naphthyl-H)

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3448 (w), 3026 (m), 2937 (m), 2361 (s), 2343 (s), 1924 (w), 1734 (m), 1600 (m), 1509 (m), 1472 (w), 1412 (m), 1355 (s), 1274 (m), 1242 (m), 1177 (s), 1126 (m), 1094 (w), 1045 (m), 1019 (w), 966 (s), 943 (s), 893 (s), 866 (s), 838 (m), 822 (m), 799 (m), 784 (s), 748 (s), 668 (m), 624 (m), 614 (m), 568 (m)

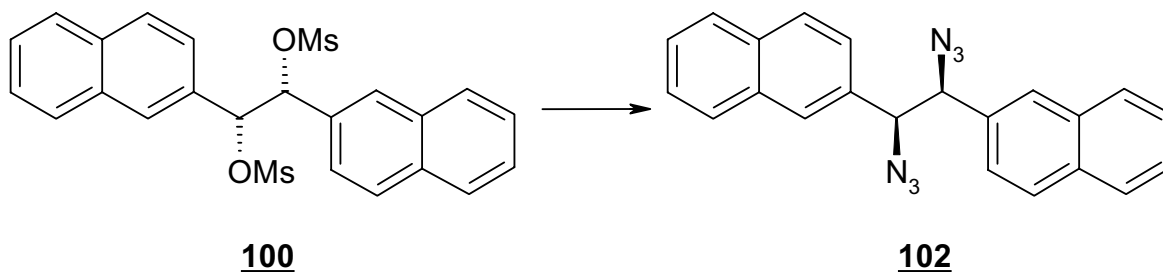
Elementaranalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2$  ber.: C 61.26 H 4.71  
gef.: C 59.81 H 4.98

Auf eine weitere Aufreinigung wurde aufgrund der hohen Reaktivität der Verbindung verzichtet.

Schmelzpunkt: 98-101 °C



### 6.3.6 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)- diazid<sup>[32], [34], [35]</sup>



2.00 g 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-dimesylat **100** (4.26 mmol, 1 eq), 0.61 g NaN<sub>3</sub> (9.37 mmol, 2.2 eq) und 113 mg 18-Krone-6 (0.43 mmol, 0.1 eq) wurden in 20 ml abs. DMF 8 h auf 80 °C erhitzt. Es wurde über Nacht stehen gelassen. Es wurde mit 50 ml H<sub>2</sub>O versetzt und dreimal mit 150 ml EtOAc extrahiert. Es wurde mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 75.0 g Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten von Cyclohexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> (10/1/1) → (5/1/1) gereinigt. Der isolierte gelbe Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 633 mg (41 %)

DC: Cyclohexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> (10/1/1) R<sub>f</sub>=0.17

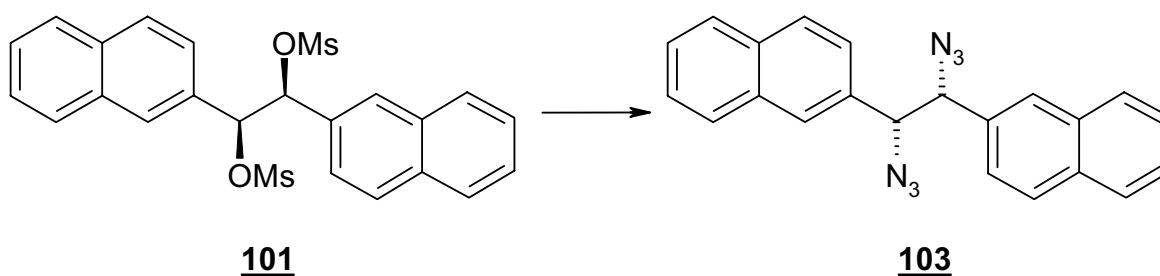
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
5.57 (s, 2H, CH), 7.45-7.61 (m, 6H, Naphthyl-H), 7.79-7.87 (m, 8H, Naphthyl-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3347 (w), 3054 (m), 2923 (w), 2887 (m), 2524 (w), 2093 (s),  
1596 (s), 1507 (s), 1438 (m), 1367 (s), 1321 (s), 1263 (s),  
1167 (m), 1123 (s), 1034 (m), 1016 (m), 990 (m), 962 (m),  
924 (m), 901 (s), 862 (s), 818 (s), 754 (s), 699 (s), 554 (s)

Maldi-MS: 279.1 ( $M-H^+-2 N_3^-$ )  
(ber.: 279.1 ( $M-H^+-2 N_3^-$ ))

Schmelzpunkt: 120-122 °C

### 6.3.7 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)- diazid<sup>[32], [34], [35]</sup>



2.00 g 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-dimesylat **101** (4.26 mmol, 1 eq), 0.61 g NaN<sub>3</sub> (9.37 mmol, 2.2 eq) und 113 mg 18-Krone-6 (0.43 mmol, 0.1 eq) wurden in 20.0 ml abs. DMF 8 h auf 80 °C erhitzt. Es wurde über Nacht stehen gelassen. Es wurde mit 50.0 ml H<sub>2</sub>O versetzt und dreimal mit 150 ml EtOAc extrahiert. Es wurde mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 75.0 g Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten von Cyclohexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> (10/1/1) → (5/1/1) gereinigt. Der isolierte gelbe Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 543 mg (35 %)

DC: Cyclohexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> (10/1/1) R<sub>f</sub>=0.17

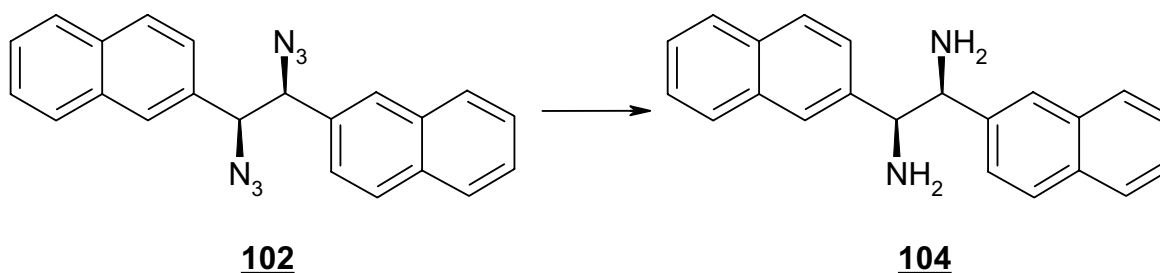
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
5.57 (s, 2H, CH), 7.44-7.61 (m, 6H, Naphthyl-H), 7.78-7.87 (m, 8H, Naphthyl-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3347 (w), 3054 (m), 2887 (m), 2528 (w), 2278 (w), 2096 (s),  
1596 (s), 1508 (s), 1438 (m), 1367 (s), 1321 (s), 1264 (s),  
1168 (m), 1124 (s), 1035 (m), 1017 (m), 991 (m), 962 (m),  
924 (m), 901 (s), 862 (s), 818 (s), 754 (s), 699 (s), 554 (s)

Maldi-MS: 279.4 (M-H<sup>+</sup>-2 N<sub>3</sub><sup>-</sup>)  
(ber.: 279.1 (M-H<sup>+</sup>-2 N<sub>3</sub><sup>-</sup>))

Schmelzpunkt: 118-121 °C

### 6.3.8 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)-diamin



182 mg 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)-diazid **102** (0.50 mmol, 1 eq) wurden in 20.0 ml abs. EtOH gelöst. Nach Zugabe von 70.0 mg Pd/C (10 %ig) wurde 1 h bei 50 °C und 50 bar Wasserstoffdruck im Autoklav gerührt. Es wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert, bis zur Trockene eingengt und der verbleibende gelbliche Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 155 mg (99 %)

DC: EtOAc/EtOH/H<sub>2</sub>O/AcOH (20/2/2/1) R<sub>f</sub>=0.39

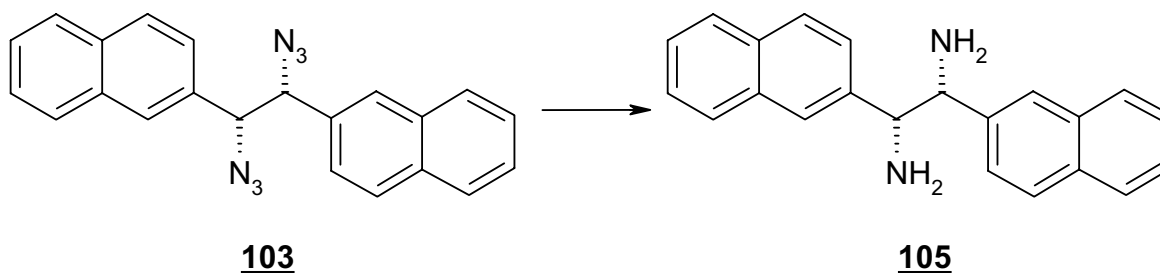
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
2.12 (breites s, 4H, NH<sub>2</sub>; austauschbar durch D<sub>2</sub>O), 4.18 (s, 2H,  
CH), 7.37-7.48 (m, 6H, Ar2-H), 7.70-7.81 (m, 8H, Ar1-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3355 (m), 3277 (m), 3050 (m), 2922 (m), 2346 (w), 1596 (s),  
1543 (w), 1501 (m), 1458 (w), 1438 (w), 1363 (m), 1272 (m),  
1200 (w), 1144 (w), 1120 (m), 1013 (m), 964 (m), 944 (m),  
932 (m), 894 (m), 858 (s), 823 (s), 772 (m), 745 (s), 692 (w),  
640 (w), 618 (m)

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> ber.: C 84.58 H 6.45 N 8.97  
gef.: C 84.32 H 6.50 N 8.84

Schmelzpunkt: 133-136 °C

### 6.3.9 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diamin



182 mg 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diazid **103** (0.50 mmol, 1 eq) wurden in 20.0 ml abs. EtOH gelöst. Nach Zugabe von 70.0 mg Pd/C (10 %ig) wurde 1 h bei 50 °C und 50 bar Wasserstoffdruck im Autoklav gerührt. Es wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert, bis zur Trockene eingengt und der verbleibende gelbliche Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 155 mg (99 %)

DC: EtOAc/EtOH/H<sub>2</sub>O/AcOH (20/2/2/1) R<sub>f</sub>=0.39

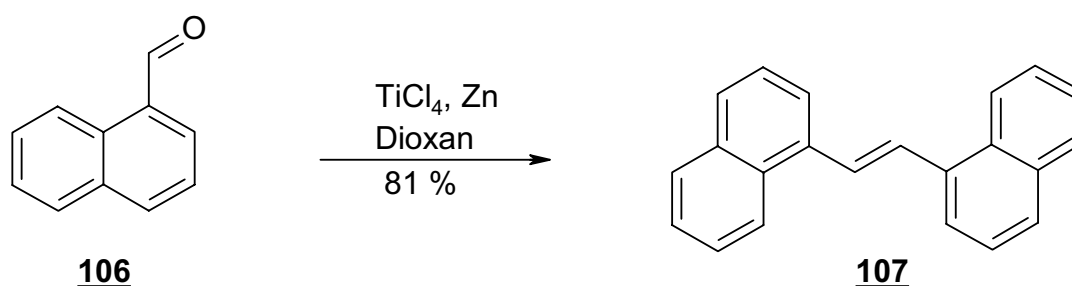
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
2.05 (breites s, 4H, NH<sub>2</sub>; austauschbar durch D<sub>2</sub>O), 4.18 (s, 2H,  
CH), 7.36-7.48 (m, 6H, Ar2-H), 7.73-7.80 (m, 8H, Ar1-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3355 (m), 3282 (m), 3048 (m), 2888 (m), 1924 (w), 1734 (w),  
1596 (s), 1504 (s), 1436 (w), 1360 (m), 1272 (m), 1244 (m),  
1200 (w), 1144 (m), 1121 (m), 1013 (m), 963 (m), 944 (m),  
932 (m), 893 (m), 859 (s), 820 (s), 772 (m), 745 (s), 692 (w),  
640 (w), 618 (m), 585 (w), 560 (w)

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> ber.: C 84.58 H 6.45 N 8.97  
gef.: C 84.35 H 6.55 N 8.86

Schmelzpunkt: 137-139 °C

### 6.3.10 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-(E)-ethen<sup>[29]</sup>



7.02 g 1-Naphthaldehyd **106** (45.0 mmol, 1 eq) wurden in 300 ml Dioxan gelöst und mit 14.9 ml TiCl<sub>4</sub> (135 mmol, 3 eq) versetzt. Nach Zugabe von 17.6 g Zn-Pulver (270 mmol, 6 eq) zu der gelben Suspension wurde 8 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde über Nacht stehen gelassen. Es wurde mit H<sub>2</sub>O hydrolysiert. Nach Zugabe von 250 ml ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. wurde dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Es wurde aus Dioxan umkristallisiert und der verbleibende gelbe Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.10 g (81 %)

DC: Hexan/EtOAc (10/1) R<sub>f</sub>=0.34

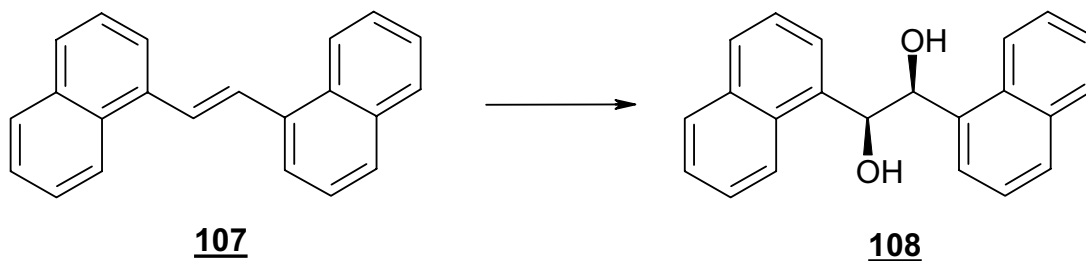
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
7.55-7.65 (m, 6H, CH), 7.93-8.03 (m, 4H, CH), 8.11-8.13 (m, 4H, CH), 8.43-8.48 (m, 2H, CH)

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3056 (m), 1944 (w), 1794 (w), 1590 (m), 1508 (m), 1436 (w), 1398 (m), 1352 (m), 1295 (m), 1241 (m), 1177 (m), 1098 (w), 1034 (w), 1014 (m), 971 (s), 954 (s), 859 (s), 800 (s), 771 (s), 736 (m), 711 (w), 578 (s), 564 (s)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$  ber.: C 94.25 H 5.75  
gef.: C 94.18 H 5.79

Schmelzpunkt: 164-166 °C (Lit.: 163 °C)<sup>[30]</sup>

### 6.3.11 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1S,2S)-diol<sup>[36]</sup>



18.9 g AD-mix  $\alpha$  wurden in 67.5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 67.5 ml *tert*-BuOH so lange gerührt, bis sich zwei klare Phasen gebildet hatten. Nach Zugabe von 0.90 g Methansulfonamid (9.00 mmol, 1 eq) wurde auf 0 °C gekühlt. Es wurde mit 2.52 g 1,2-Di-naphthalin-1-yl-(E)-ethen **107** (9.00 mmol, 1eq) versetzt und 2 d bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 13.5 g Natriumsulfit (107 mmol, 11.9 eq) wurde auf RT erwärmt. Es wurde mit 150 ml EtOAc versetzt und vom Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde dreimal mit 150 ml EtOAc extrahiert und mit 90.0 ml 1N NaOH und mit 90.0 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Es wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 75.0 g Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten von Hexan/EtOAc (10/1)  $\rightarrow$  (3/1) gereinigt. Der isolierte farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.36 g (83 %)

DC: Hexan/EtOAc (3/1)  $R_f=0.25$

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
5.58 (s, 2H, CH), 5.68 (s, 2H, OH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ),  
7.27-7.40 (m, 6H, Naphthyl-H), 7.49 (d, 2H, Naphthyl-H,  $J=8.3$  Hz),  
7.66 (d, 2H, Naphthyl-H,  $J=8.3$  Hz), 7.76 (d, 2H, Naphthyl-H,  
 $J=8.0$  Hz), 8.06 (d, 2H, Naphthyl-H,  $J=8.3$  Hz)

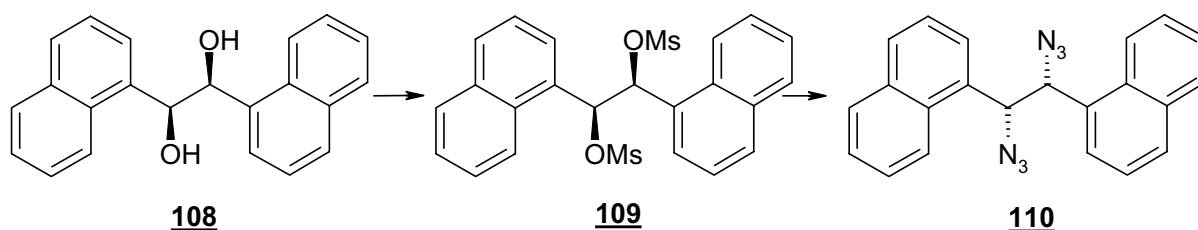
IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3533 (s), 3463 (s), 3049 (m), 2913 (w), 1936 (w), 1595 (m),  
1509 (s), 1390 (m), 1348 (m), 1296 (w), 1256 (w), 1214 (m),  
1159 (m), 1073 (s), 1057 (s), 1006 (w), 991 (s), 950 (m), 914 (w),  
864 (m), 834 (m), 779 (s), 737 (m), 708 (m), 654 (m), 609 (m),  
550 (m)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$  ber.: C 84.05 H 5.77  
gef.: C 84.21 H 5.84

Schmelzpunkt: 146-147 °C

$[\alpha]_D^{20}$ : -56.4 ° (c=1, THF) (Lit.: +48 ° für R,R-Isomer (c=0.86, THF))<sup>[30]</sup>

### 6.3.12 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1R,2R)- diazid<sup>[32], [34]</sup>



2.31 g 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)-diol **108** (7.35 mmol, 1 eq) wurden in 200 ml abs. THF gelöst, mit 3.22 ml Triethylamin (23.4 mmol, 3.2 eq) versetzt und

auf 0 °C gekühlt. Es wurden langsam 1.33 ml Methansulfonylchlorid (17.2 mmol, 2.3 eq) in 20.0 ml abs. THF zugetropft, 1 h bei 0 °C gerührt und mit 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Es wurde dreimal mit 150 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 ml ges. NaCl-Lsg. und 150 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der verbleibende farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

3.46 g 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)-dimesylat **109** (7.35 mmol, 1 eq), 1.15 g NaN<sub>3</sub> (17.7 mmol, 2.4 eq) und 196 mg 18-Krone-6 (0.74 mmol, 0.1 eq) wurden in 50.0 ml abs. DMF 8 h auf 80 °C erhitzt. Es wurde über Nacht stehen gelassen. Es wurde mit 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt und dreimal mit 150 ml EtOAc extrahiert. Es wurde mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 75.0 g Kieselgel mit Cyclohexan/CHCl<sub>3</sub> (1/1) als Laufmittel gereinigt. Das isolierte rote Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 543 mg (20 %)

DC: Cyclohexan/CHCl<sub>3</sub> (1/1) R<sub>f</sub>=0.54

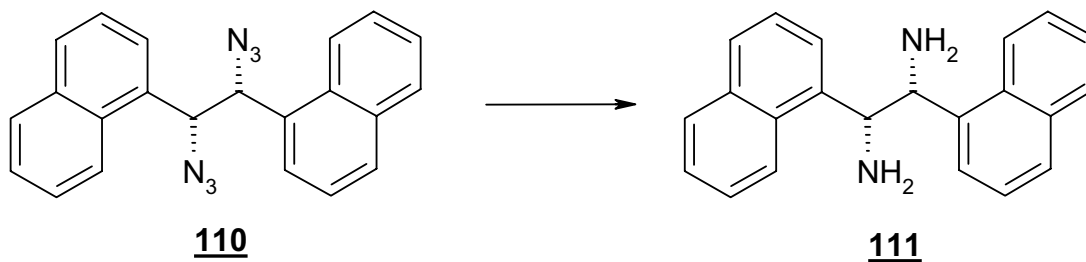
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (verunreinigt mit zweiter Substanz)  
6.20 (s, 1H, CH), 6.34 (s, 1H, CH), 7.30-8.15 (m, 14H, Naphthyl-H), 8.29-8.40 (m, 2H, Naphthyl-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3330 (w), 3051 (m), 3013 (w), 2925 (s), 2850 (s), 2485 (w), 2108 (s), 1944 (w), 1830 (w), 1812 (w), 1597 (s), 1511 (s), 1449 (m), 1397 (m), 1374 (w), 1360 (w), 1319 (m), 1252 (s), 1168 (m), 1143 (w), 1084 (w), 1032 (w), 970 (w), 950 (w), 896 (w), 860 (w), 799 (s), 778 (s), 735 (m), 688 (w), 628 (w)

ESI-MS: (M<sup>+</sup>); 279.1 (M-H<sup>+</sup>-2 N<sub>3</sub><sup>-</sup>)  
(ber.: 279.1 (M-H<sup>+</sup>-2 N<sub>3</sub><sup>-</sup>))



### 6.3.13 Herstellung von 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diamin



364 mg 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diazid **110** (1.00 mmol, 1 eq) wurden in 35.0 ml abs. EtOH gelöst. Nach Zugabe von 106 mg Pd/C (10 %ig) wurde 1 h bei 50 °C und 50 bar Wasserstoffdruck im Autoklav gerührt. Es wurde über Celite® abfiltriert, bis zur Trockene eingengt und der verbleibende gelbbraune Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Für analytische Zwecke wurden 50.0 mg freies Amin in EtOH gelöst und durch Zugabe von konz. HCl als Hydrochlorid gefällt, auf das sich die nachfolgenden Daten beziehen.

Ausbeute:            290 mg (93 %, freies Amin)  
                          61 mg (99 %, Hydrochlorid)

DC:                    Hexan/EtOAc (5/1)  $R_f=0.52$

$^1\text{H-NMR}$ :            ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ ) (verunreinigt mit zweiter Substanz)  
                          3.33-3.64 (m, 6H,  $\text{NH}_2$ ; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ), 5.53-5.55 (m,  
                          1H, CH), 5.62-5.69 (m, 1H, CH), 7.32-7.98 (m, 14H, Naphthyl-H),  
                          8.14-8.22 (m, 2H, Naphthyl-H)

IR:                    ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
                          3536 (s), 3055 (m), 3034 (m), 2927 (m), 2346 (w), 1594 (s),  
                          1508 (s), 1438 (w), 1393 (s), 1352 (m), 1326 (m), 1270 (m),  
                          1212 (w), 1164 (w), 1145 (w), 1081 (s), 1037 (s), 1007 (s),  
                          875 (m), 798 (s), 774 (s), 741 (m), 671 (w), 626 (w), 590 (m)

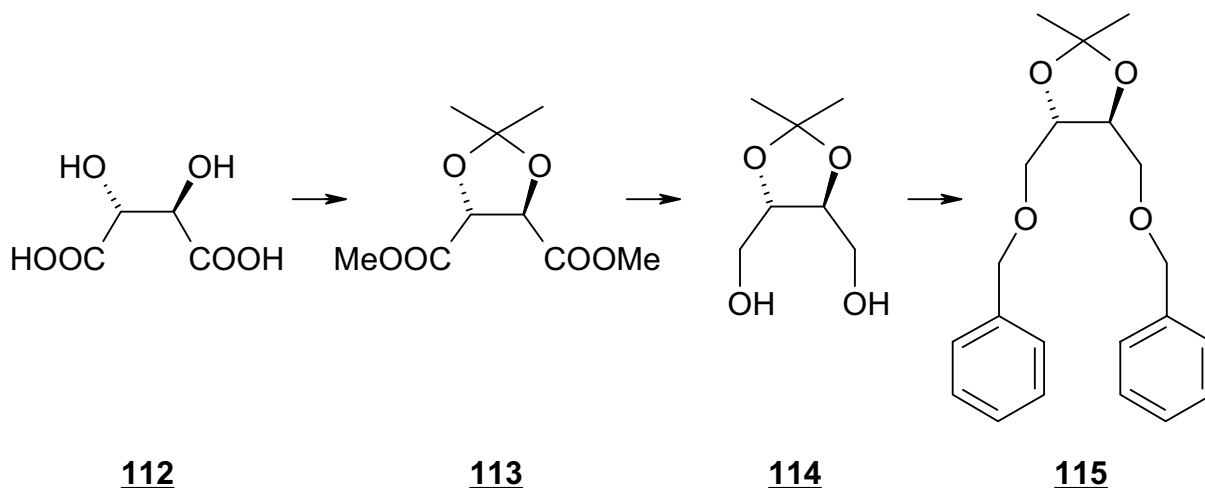
---

ESI-MS: (M+); 350.9 (M-Cl<sup>-</sup>), 372.9 (M-HCl+Na<sup>+</sup>)  
(ber.: 349.9 (M-Cl<sup>-</sup>), 371.9 (M-HCl+Na<sup>+</sup>))

Schmelzpunkt: 160-162 °C

## 6.4 Herstellung der chiralen Diamine ausgehend von Weinsäure

### 6.4.1 Herstellung von (4S,5S)-4,5-Bis-benzyloxymethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan<sup>[37], [38]</sup>



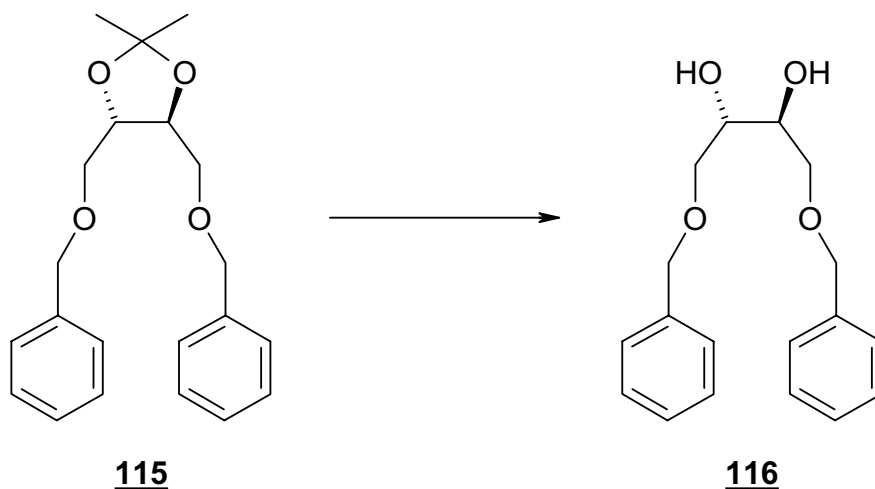
40.0 g L-(+)-Weinsäure (0.27 mol, 1 eq) **112** wurden in 20.0 ml Aceton suspendiert und mit 85.5 ml 2,2-Dimethoxypropan (0.69 mol, 2.6 eq) versetzt. Nach Zugabe von 0.20 g *p*-Toluolsulfonsäure (1.05 mmol, 0.004 eq) wurde 5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde am Kugelrohr destilliert (130 °C, 0.5 mbar). Das entstandene rotbraune Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

30.9 g 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-(4S,5S)-dicarbonsäuredimethylester **113** (0.14 mol, 1 eq) wurden bei 0 °C in 50.0 ml abs. THF gelöst und zu 4.00 g LiAlH<sub>4</sub> (0.28 mol, 2 eq) in 200 ml abs. THF getropft. Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von 11.0 ml H<sub>2</sub>O wurde 20 min gerührt. Es wurde mit 11 ml 10 %iger NaOH versetzt und 20 min gerührt. Nach Zugabe von 33.0 ml H<sub>2</sub>O wurde abfiltriert und das Filtrat dreimal mit 100 ml EtOAc extrahiert. Es wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, bis zur Trockene eingeeengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das entstandene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Zu einer Suspension von 2.71g NaH (113 mmol, 3 eq) in 75 ml abs. THF wurden 6.12g (4S,5S)-4,5-Bis-hydroxymethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan **114** (37.7 mmol, 1eq) in 75.0 ml abs. THF getropft. Es wurde 90 min bei RT gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit 8.67 ml Benzylchlorid (75.4 mmol, 2 eq) versetzt und weitere 16 h bei RT gerührt. Es wurde 2 h zum Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten



### 6.4.2 Herstellung von (2S,3S)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diol<sup>[38]</sup>



6.10 g (4S,5S)-4,5-Bis-benzyloxymethyl-2,2'-dimethyl-1,3-dioxolan **115** (17.8 mmol, 1 eq) wurden mit 1.50 ml 1.5 N HCl und 15.0 ml MeOH versetzt. Es wurde 1 h ein Aceton/MeOH-Gemisch abdestilliert. Nach Zugabe von 0.75 ml 0.5 N HCl und 1.90 ml MeOH wurde erneut 1 h destilliert. Es wurde mit 10.0 ml H<sub>2</sub>O versetzt und dreimal mit 150 ml Toluol extrahiert. Es wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, bis zur Trockene eingengt. Zur Isolierung des farblosen Feststoffes wurde das gelbbraune Öl aus Diethylether/Petrolether (2/1) umkristallisiert (10.0 ml pro g Substanz).

Ausbeute: 3.68 g (68 %)

DC: Hexan/EtOAc (1/1) R<sub>f</sub>=0.32

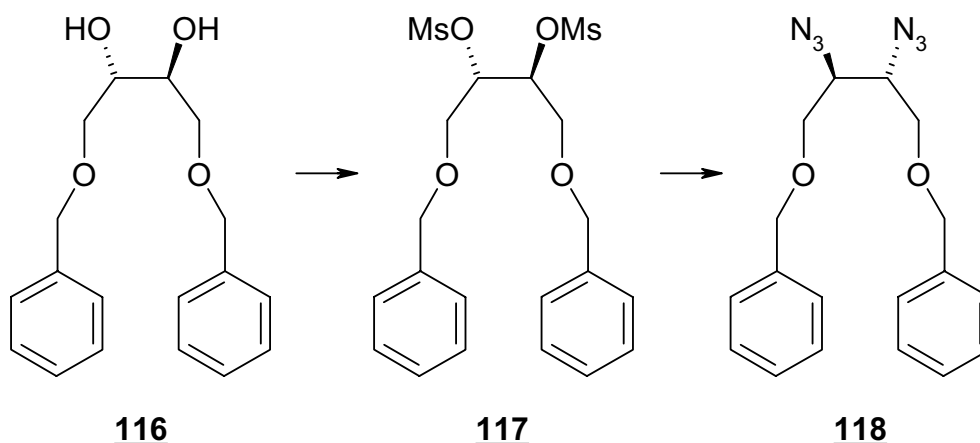
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
2.55 (breites s, 2H, OH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O), 3.64 (s, 4H, Benzyl-H), 3.91 (s, 2H, CH), 4.59 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.26-7.42 (m, 10H, Ar-H)

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3280 (s), 3028 (m), 2864 (s), 2366 (w), 1948 (w), 1870 (w),  
1811 (w), 1751 (w), 1654 (w), 1604 (w), 1497 (m), 1474 (m),  
1454 (s), 1412 (m), 1389 (m), 1361 (m), 1323 (m), 1250 (m),  
1206 (m), 1132 (s), 1090 (s), 1060 (s), 1028 (m), 1002 (s),  
949 (s), 908 (s), 854 (m), 822 (m), 752 (s), 734 (s), 696 (s),  
610 (s)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$  ber.: C 71.50 H 7.33  
gef.: C 71.65 H 7.44

Schmelzpunkt: 54-55 °C (Lit.: 54-57 °C)<sup>[38]</sup>

### 6.4.3 Herstellung von (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid<sup>[32]</sup>



1.00 g (2*S*,3*S*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diol (3.31 mmol, 1 eq) **116** wurden in 16.5 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Zugabe von 1.38 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  (9.93 mmol, 3 eq) wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.56 ml Methansulfonylchlorid (7.28 mmol, 2.2 eq) versetzt. Es wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf RT wurde der Ansatz mit 10.0 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und dreimal mit 100 ml EtOAc extrahiert. Es wurde mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, bis zur Trockene eingeeengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der farblose Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

1.52 g (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-dimesylat **117** (3.30 mmol, 1 eq) wurden in 10.0 ml DMSO gelöst und mit 754 mg  $\text{NaN}_3$  (11.6 mmol, 3.5 eq) versetzt. Es

wurde 8 h bei 80 °C gerührt. Die weiße Suspension wurde mit 20.0 ml H<sub>2</sub>O/ges. NaCl-Lsg. (1/1) versetzt und die wäßrige Phase dreimal mit 100 ml EtOAc extrahiert. Es wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 50.0 g Kieselgel mit Hexan/EtOAc (10/1) als Laufmittel gereinigt. Das isolierte farblose Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 796 mg (68 %)

DC: Hexan/EtOAc (10/1) R<sub>f</sub>=0.26

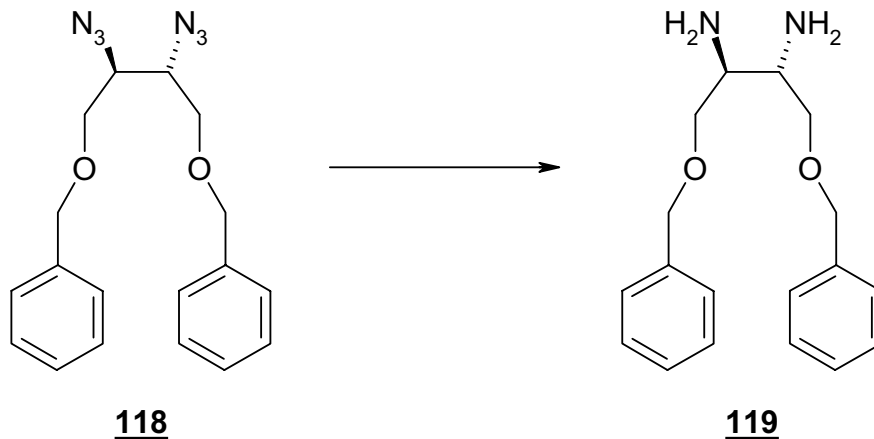
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
3.57-3.61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.62-3.69 (m, 2H, CH), 4.48 (s, 4H, Benzyl-H), 7.21-7.33 (m, 10H, Ar-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3346 (m), 3064 (s), 3031 (s), 2865 (s), 2800 (m), 2719 (w), 2516 (m), 2360 (m), 2104 (s), 1955 (m), 1876 (m), 1812 (m), 1734 (w), 1654 (w), 1604 (m), 1586 (m), 1543 (m), 1496 (s), 1454 (s), 1410 (m), 1364 (s), 1331 (s), 1270 (s), 1208 (s), 1177 (w), 1113 (s), 1027 (s), 949 (w), 910 (m), 846 (m), 820 (m), 738 (s), 698 (s), 668 (w), 608 (m), 554 (s)

Elementaranalyse: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ber.: C 61.35 H 5.72 N 23.85  
gef.: C 61.17 H 5.54 N 23.67

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -44.9 ° (c=1, THF) (Lit.: +47.6 ° (c=6, CHCl<sub>3</sub>)<sup>[32]</sup>)

#### 6.4.4 Herstellung von (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diamin<sup>[32]</sup>



352 mg (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid **118** (1.00 mmol, 1 eq) wurden in 11.5 ml MeOH gelöst und mit 68.0 mg Pd/C 10 %ig versetzt. Es wurde 24 h bei Atmosphärendruck und RT hydriert. Es wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert und bis zur Trockene eingengt. Anschließend wurde zweimal mit 10 ml EtOH coevaporiert und der verbleibende gelbe Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 284 mg (95 %)

DC: MeOH  $R_f=0.20$

<sup>1</sup>H-NMR: ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
1.76 (breites s, 4H, NH<sub>2</sub>; austauschbar durch D<sub>2</sub>O), 3.02-3.08 (m, 2H, CH), 3.42-3.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 4H, Benzyl-H), 7.29-7.41 (m, 10H, Ar-H)

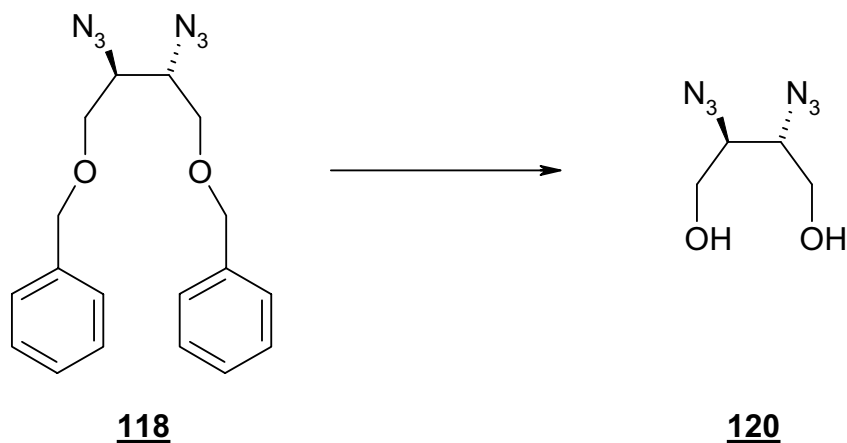
IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3371 (s), 3030 (s), 2858 (s), 2347 (w), 1952 (w), 1870 (w), 1819 (w), 1598 (s), 1496 (s), 1454 (s), 1365 (s), 1260 (m), 1207 (m), 1102 (s), 1028 (m), 908 (w), 734 (s), 702 (s), 671 (m), 606 (m), 574 (w)



ESI-MS: (M+); 301.0 (M+H<sup>+</sup>)  
(ber.: 301.2 (M+H<sup>+</sup>))

Schmelzpunkt: 31-34 °C (Lit.: 46-47 °C)<sup>[32]</sup>

#### 6.4.5 Herstellung von (2*R*,3*R*)-Diazido-butan-1,4-diol<sup>[32]</sup>



352 mg (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diazid **118** (1.00 mmol, 1 eq) wurden in 8.00 ml abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf -40 °C gekühlt (EtOH/flüssiger N<sub>2</sub>). Es wurden langsam 2.50 ml BCl<sub>3</sub>·S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde so lange gerührt, bis ein farbloser Feststoff ausgefallen war (3 h). Es wurde mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gequenchet, dreimal mit 100 ml EtOAc extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 30.0 g Kieselgel mit EtOAc als Laufmittel gereinigt. Der isolierte farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 105 mg (61 %)

DC: EtOAc R<sub>f</sub>=0.62

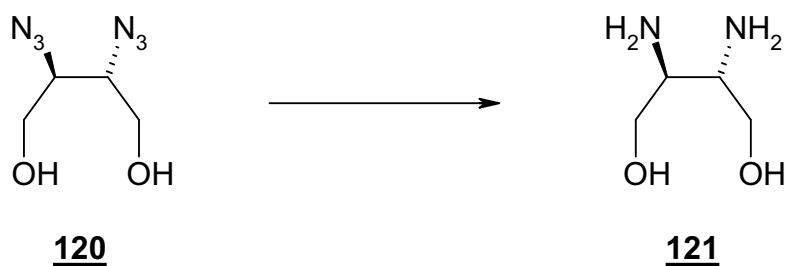
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
1.91 (breites s, 2H, OH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O), 3.67-3.74  
(m, 2H, CH), 3.84-3.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3274 (s), 2965 (s), 2876 (s), 2734 (m), 2534 (m), 2368 (w),  
2147 (s), 2085 (s), 1508 (m), 1466 (m), 1380 (w), 1346 (s),  
1274 (s), 1226 (w), 1212 (w), 1099 (m), 1075 (s), 1062 (s),  
982 (s), 954 (s), 865 (s), 833 (s), 720 (s), 621 (m), 595 (m),  
555 (s)

Elementaranalyse: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ber.: C 27.91 H 4.68 N 48.82  
gef.: C 28.17 H 4.57 N 48.55

Schmelzpunkt: 80-81 °C (Lit.: 79-80 °C)<sup>[32]</sup>

#### 6.4.6 Herstellung von (2*R*,3*R*)-Diamino-butan-1,4-diol<sup>[32]</sup>



243 mg (2*R*,3*R*)-Diazido-butan-1,4-diol **120** (1.40 mmol, 1 eq) wurden in 12.0 ml MeOH/H<sub>2</sub>O (3/2) gelöst und mit 17.0 mg PtO<sub>2</sub> (0.07 mmol, 0.05 eq) versetzt. Es wurde 24 h bei Atmosphärendruck und RT hydriert. Anschließend wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert und bis zur Trockene eingengt. Das verbleibende gelbe Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Für analytische Zwecke wurden 50.0 mg freies Amin als Pikrat gefällt, auf das sich die analytischen Daten beziehen.

Ausbeute: 166 mg (99 %, freies Amin)  
238 mg (99 %, Pikrat)

DC: MeOH R<sub>F</sub>=0.13 (freies Amin)

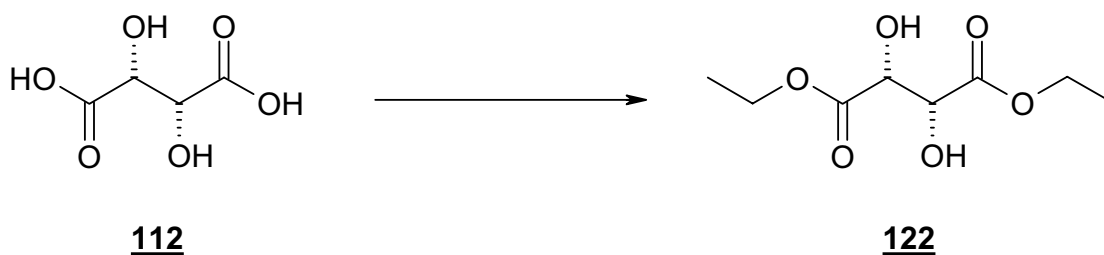
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
3.31-3.51 (m, 2H, CH, überlagert von  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3.58-3.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.60 (breites s, 2H, OH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ), 8.03 (breites s, 6H,  $\text{NH}_3^+$ ; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ), 8.60 (s, 4H, Ar-H),

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3402 (s), 3224 (w), 3156 (s), 3097 (s), 1640 (s), 1606 (s), 1570 (s), 1539 (s), 1475 (s), 1430 (s), 1366 (s), 1343 (s), 1319 (s), 1274 (s), 1166 (m), 1136 (m), 1093 (m), 1055 (m), 1037 (s), 988 (m), 944 (m), 926 (s), 915 (s), 840 (w), 789 (s), 744 (s), 724 (s), 714 (s), 682 (s), 619 (m), 594 (w)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_{16}$  ber.: C 33.23 H 3.14 N 19.37  
gef.: C 32.95 H 2.99 N 19.10

Schmelzpunkt: 240-241 °C

#### 6.4.7 Herstellung von L-(+)-Weinsäurediethylester<sup>[39]</sup>



15.0 g L-(+)-Weinsäure **112** (100 mmol, 1 eq) wurden in 31.0 ml EtOH gelöst und mit 4.11 g Dowex<sup>®</sup> 50WX8-100 ( $\text{H}^+$ -Form) versetzt. Nach Zugabe von 100 ml Toluol wurde 9 h am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Es wurde vom Ionentauscher abfiltriert und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Zur Isolierung des farblosen öligen Produktes wurde das verbleibende gelbliche Öl am Kugelrohr destilliert (154 °C, 0.4 mbar).

Ausbeute: 17.39 g (84 %)

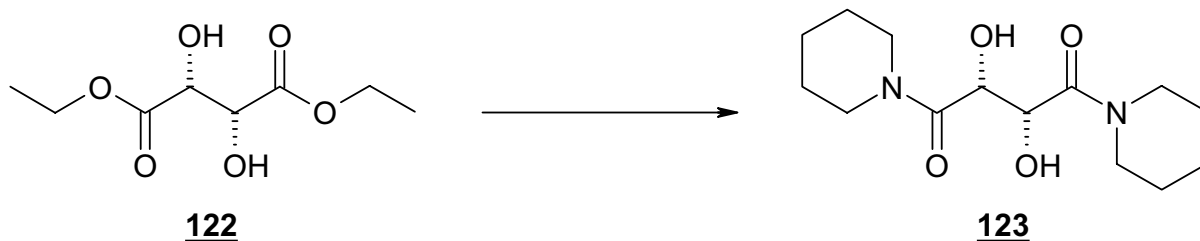
DC: Hexan/EtOAc (1/3)  $R_f=0.50$

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ )  
1.36 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=7.1$  Hz), 3.14 (breites s, 2H, OH, austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ), 4.35 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=7.1$  Hz), 4.57 (s, 2H, CH)

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3458 (s), 2983 (s), 2944 (m), 1748 (s), 1637 (m), 1474 (w), 1448 (w), 1370 (m), 1234 (s), 1136 (s), 1090 (s), 1019 (s), 929 (w), 864 (s), 831 (w), 720 (m), 709 (m), 611 (s), 598 (s)

Elementaranalyse:  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$  ber.: C 46.60 H 6.84  
gef.: C 46.32 H 6.92

#### 6.4.8 Herstellung von L-(+)-Weinsäure-N,N'-dipiperidylamid<sup>[40]</sup>



5.16 g L-(+)-Weinsäurediethylester **122** (25.0 mmol, 1 eq) und 5.57 ml Piperidin (56.3 mmol, 2.2 eq) wurden 5 h zum Rückfluß erhitzt. Es wurde über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Der farblose kristalline Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Aubeute: 423 mg (6 %)

DC: EtOAc/EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ /HOAc (20/2/2/1)  $R_f=0.50$

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
1.23-1.60 (m, 12H, Piperidyl-H), 3.48 (d, 8H, Piperidyl-H,  $J=4.5$  Hz), 4.41-4.48 (m, 2H, CH), 5.16-5.21 (m, 2H, OH, austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3412 (s), 3022 (m), 2937 (s), 2862 (s), 1624 (s), 1478 (s), 1450 (s), 1380 (s), 1247 (s), 1209 (s), 1140 (m), 1056 (s), 1014 (s), 948 (m), 895 (w), 854 (m), 777 (s), 727 (w), 708 (w), 636 (m), 603 (m)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$  ber.: C 59.14 H 8.51 N 9.85  
gef.: C 59.29 H 8.57 N 9.67

Schmelzpunkt: 192-194 °C (Lit.: 189-190 °C)<sup>[40]</sup>

#### 6.4.9 Herstellung von L-(+)-Weinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid<sup>[41]</sup>



5.16 g L-(+)-Weinsäurediethylester **122** (25.0 mmol, 1 eq) wurden mit 10.1 ml Dimethylamin-Lsg. (33 % in abs. EtOH) (3 eq) versetzt und 7 d bei RT stehen gelassen. Es wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt und aus MeOH umkristallisiert. Der farblose kristalline Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Aubeute: 3.29 g (64 %)

DC: EtOAc/EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ /HOAc (20/2/2/1)  $R_f=0.11$

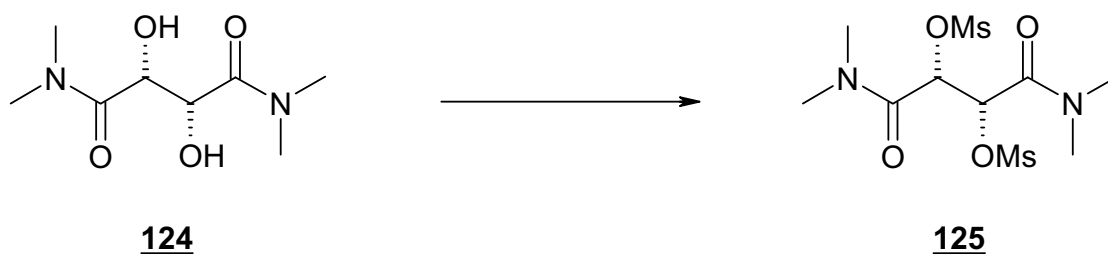
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
2.78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.05 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.40-4.47 (m, 2H, CH),  
5.28-5.35 (m, 2H, OH, austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3311 (m), 2975 (m), 2938 (m), 2826 (m), 2678 (m), 2514 (m),  
2370 (w), 2263 (w), 2086 (w), 1633 (m), 1513 (m), 1430 (m),  
1404 (m), 1301 (m), 1258 (m), 1154 (m), 1098 (m), 1045 (m),  
974 (s), 953 (s), 863 (s), 847 (s), 759 (s), 639 (s), 581 (s)

Elementaranalyse:  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  ber.: C 47.05 H 7.90 N 13.72  
gef.: C 47.20 H 7.91 N 13.58

Schmelzpunkt: 189-191 °C (Lit.: 188-189 °C)<sup>[41]</sup>

#### 6.4.10 Herstellung von L-(+)-2,3-Dimethansulfonylbernsteinsäure- N,N,N',N'-tetramethylamid<sup>[32]</sup>



1.02 g L-(+)-Weinsäure-N,N,N',N'-tetramethylamid **124** (5.00 mmol, 1 eq) wurden in 140 ml abs. THF gelöst, mit 2.12 ml Triethylamin (15.9 mmol, 3.2 eq) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden langsam 0.91 ml Methansulfonylchlorid (11.7 mmol, 2.3 eq) in 10.0 ml abs. THF zugetropft, 2 h bei 0 °C gerührt und mit 50.0 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Es wurde dreimal mit 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50.0 ml ges. NaCl-Lsg. und 50.0 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbliche Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Aubeute: 1.51 g (84 %)

DC: EtOAc/EtOH/H<sub>2</sub>O/HOAc (20/2/2/1) R<sub>f</sub>=0.60

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
2.89 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.13 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.70 (s, 2H, CH)

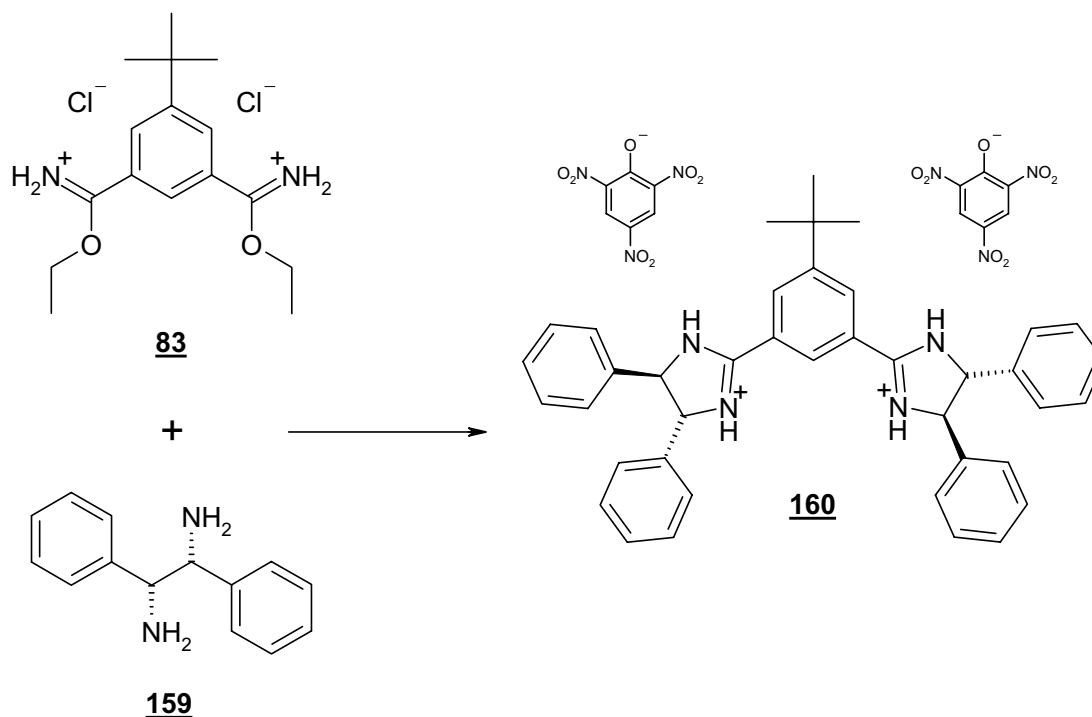
IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3310 (w), 3012 (s), 2933 (s), 2660 (w), 2529 (w), 2390 (w), 2346 (w), 2314 (w), 1665 (s), 1508 (m), 1415 (w), 1401 (w), 1363 (s), 1250 (m), 1176 (s), 1020 (s), 982 (s), 956 (s), 895 (s), 865 (s), 827 (m), 810 (m), 773 (m), 739 (s), 729 (s), 633 (s), 550 (s)

Elementaranalyse: C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	ber.:	C 33.33	H 5.59	N 7.77
	gef.:	C 33.58	H 5.59	N 7.56

Schmelzpunkt: 150-152 °C

## 6.5 Herstellung der C<sub>2</sub>-symmetrischen chiralen Amidine

### 6.5.1 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat<sup>[26], [27]</sup>



725 mg 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid **83** (2.10 mmol, 1 eq) und 955 mg (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-Diphenylethylen-1,2-diamin **159** (4.50 mmol, 2.2 eq) wurden in 25.0 ml abs. EtOH gelöst und 2 h bei RT gerührt. Es wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Es wurde mit 50.0 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und dreimal mit 100 ml EtOAc extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der verbleibende gelbe Feststoff wurde in 10.0 ml MeOH gelöst und mit 1.72 g Pikrinsäure (H<sub>2</sub>O ~ 40 %) (4.50 mmol, 2.2 eq) in 10.0 ml MeOH versetzt. Es wurde zur vollständigen Fällung mit H<sub>2</sub>O versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde eine Probe aus Aceton/Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 3.07 g (66 %)



DC: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (25/1) R<sub>f</sub>=0.50

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
1.44 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 5.48 (s, 4H, CH), 7.50 (s, 20H, Phenyl-H), 8.52 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 8.59 (s, 5H, Ar2-H, Ar<sub>Pikrat</sub>-H), 11.48 (s, 4H, NH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3568 (w), 3214 (m), 3088 (s), 3034 (m), 2963 (s), 2772 (m), 2345 (w), 1968 (w), 1870 (w), 1830 (w), 1629 (s), 1610 (s), 1565 (s), 1495 (m), 1456 (m), 1432 (s), 1364 (s), 1317 (s), 1270 (s), 1214 (m), 1162 (s), 1079 (s), 1031 (w), 941 (w), 912 (s), 840 (m), 790 (m), 762 (m), 746 (m), 699 (s), 618 (w), 604 (w)

Elementaranalyse: C <sub>52</sub> H <sub>44</sub> N <sub>10</sub> O <sub>14</sub>	ber.:	C 60.46	H 4.29	N 13.56
•1.2 H <sub>2</sub> O	ber.:	C 59.22	H 4.43	N 13.28
	gef.:	C 59.00	H 4.47	N 13.21

Schmelzpunkt: 144-146 °C (Lit.. 145-149 °C MeOH/H<sub>2</sub>O)<sup>[21]</sup>

Röntgenstrukturanalyse:

Monoklin, Raumgruppe C2, a = 18.029(3) Å, b = 13.270(2) Å, c = 13.8825(17) Å, α = 90 °, β = 123.325(7) °, γ = 90 °, V = 2775.3(7) Å<sup>3</sup>, Z = 1.325 g cm<sup>-3</sup>, linearer Absorptionskoeffizient = 0.098 mm<sup>-1</sup>

Ein Einkristall der Größe 0.26 x 0.34 x 0.65 mm<sup>3</sup> diente zur Strukturbestimmung. Die Messung wurde mit einem *Siemens Smart* Diffraktometer bei -119 °C durchgeführt. Es erfolgte keine Absorptionskorrektur. Äquivalente Reflexionen wurden gemittelt. R(I)<sub>internal</sub> = 0.056. Die Struktur wurde anhand von direkten Methoden durch Verwendung des Programms SHELXS bestimmt. Die *tert*-Butyl-Gruppe wurde ungeordnet über der C<sub>2</sub>-Achse gefunden und durch ein Split-Atom-Modell verfeinert.

Die Struktur beinhaltet eine Ether-Gruppe. Die Ethyl-Gruppen des Ethermoleküls waren in gleicher Weise ungeordnet und wurden analog verfeinert.

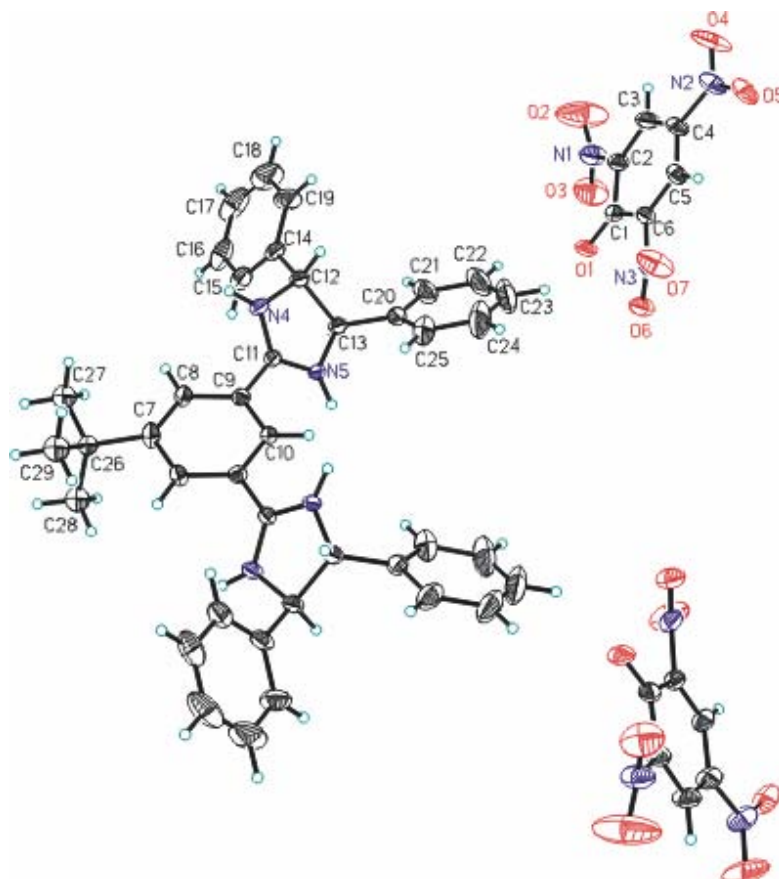
Die H-Atome waren geometrisch positioniert und wurden wie anhängende Atome behandelt. Die Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Struktur wurde durch  $F^2$ -Werte unter Verwendung des Programms SHELXL-97 verfeinert. Die endgültige Dichte lag zwischen  $-0.49$  und  $+0.98 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Das Kation hat eine kristallografische  $C_2$ -Symmetrie: Die Atome C7 und C10 des zentralen Benzolrings liegen auf der  $C_2$ -Achse. Die *tert*-Butyl-Gruppe ist etwas gekippt in Bezug auf den 6-Ring. Der Winkel zwischen Benzolebene und Imidazolebene beträgt  $42.5^\circ$ . Die Winkel zwischen den Phenylebenen und der Imidazolebene betragen  $86.2^\circ$  und  $67.1^\circ$ .

Die kristalline Packung zeigt eine Reihe von schwachen C-H...O-Wechselwirkungen und  $\pi$ ... $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen der Pikrat- und der Phenyl-Gruppen.

N4-H04...O5: N...H 0.88 Å, H...O 2.14 Å, N...O 2.879 Å, N-H-O  $141^\circ$

N5-H05...O1: N...H 0.88 Å, H...O 1.93 Å, N...O 2.734 Å, N-H-O  $150^\circ$



## Bindungsabstände [Å]:

N4-C11	1.321(3)	N4-C12	1.472(3)
N5-C11	1.322(3)	N5-C13	1.479(3)
C10-C9	1.388(3)	C10-C9#1	1.388(3)
C8-C7	1.396(3)	C8-C9	1.398(3)
C11-C9	1.463(3)	C14-C15	1.386(5)
C14-C19	1.391(4)	C14-C12	1.512(4)
C7-C8#1	1.396(3)	C7-C26#1	1.548(6)
C7-C26	1.548(6)	C20-C25	1.380(5)
C20-C21	1.399(4)	C20-C13	1.505(4)
C12-C13	1.568(3)	C25-C24	1.402(5)
C15-C16	1.391(5)	C21-C22	1.390(6)
C26-C29	1.522(9)	C26-C28	1.528(7)
C26-C27	1.528(8)	C16-C17	1.370(7)
C17-C18	1.377(8)	C19-C18	1.395(6)
C23-C24	1.347(7)	C23-C22	1.381(8)
O6-N3	1.215(3)	O5-N2	1.239(4)
O1-C1	1.239(3)	O7-N3	1.231(3)
N3-C6	1.452(3)	N2-O4	1.225(4)
N2-C4	1.438(3)	C5-C6	1.372(3)
C5-C4	1.375(4)	C4-C3	1.396(4)
C6-C1	1.450(4)	C2-C3	1.381(4)
C2-C1	1.453(4)	C2-N1	1.458(4)
O3-N1	1.217(4)	N1-O2	1.166(4)
O8-C30'	1.314(15)	O8-C30'#2	1.314(15)
O8-C30	1.341(13)	O8-C30#2	1.341(13)
C31-C30	1.46(2)	C31'-C30'	1.70(3)

## Bindungswinkel [°]:

C11-N4-C12	111.2(2)	C11-N5-C13	110.99(19)
C9-C10-C9	118.5(3)	C7-C8-C9	120.9(2)
N4-C11-N5	112.8(2)	N4-C11-C9	123.6(2)
N5-C11-C9	123.5(2)	C15-N14-C19	119.1(3)
C15-C14-C12	120.7(2)	C19-C14-C12	120.2(3)
C10-C9-C8	120.8(2)	C10-C9-C11	119.1(2)
C8-C9-C11	120.0(2)	C8-C7-C8#1	117.9(3)
C8-C7-C26#1	116.3(2)	C8#1-C7-C26#1	125.0(3)
C8-C7-C26	125.0(3)	C8#1-C7-C26	116.3(2)
C25-C20-C21	118.4(3)	C25-C20-C13	122.8(3)
C21-C20-C13	118.8(3)	N4-C12-C14	112.2(2)
N4-C12-C13	102.40(18)	C14-C12-C13	112-6(2)
N5-C13-C20	112.7(2)	N5-C13-C12	1102.19(19)
C20-C13-C12	115.2(2)	C20-C25-C24	119.8(4)
C14-C15-C16	120.5(3)	C22-C21-C20	120.9(4)
C29-C26-C28	107.0(5)	C29-C26-C27	108.5(4)
C28-C26-C27	110.1(5)	C29-C26-C7	108.8(4)
C28-C26-C7	112.3(4)	C27-C26-C7	110.0(4)
C17-C16-C15	119.8(4)	C16-C17-C18	120.8(3)
C14-C19-C18	120.2(4)	C17-C18-C19	119.7(4)
C24-C23-C22	120.3(4)	C23-C24-C25	121.2(4)
C23-C22-C21	119.4(4)	O6-N3-O7	122.7(3)
O6-N3-C6	119.3(2)	O7-N3-C6	118.1(2)
O4-N2-O5	122.5(3)	O4-N2-C4	119.7(3)
O5-N2-C4	117.8(3)	C6-C5-C4	119.3(2)
C5-C4-C3	121.4(2)	C5-C4-N2	119.8(3)
C3-C4-N2	118.6(3)	C5-C6-C1	124.9(2)
C5-C6-N3	116.0(2)	C1-C6-N3	119.1(2)
C3-C2-C1	124.7(3)	C3-C2-N1	117.0(3)
C1-C2-N1	118.1(2)	O1-C1-C6	125.6(2)
O1-C1-C2	123.1(2)	C6-C1-C2	111.3(2)
O2-N1-O3	121.7(2)	O2-N1-C2	120.1(3)

O3-N1-C2	117.3(3)	C2-C3-C4	118.4(3)
C30'-O8-C30'#2	114.8(14)	C30-O8-C30#2	123.8(12)
O8-C30-C31	111.6(11)	O8-C30'-C31'	103.8(13)

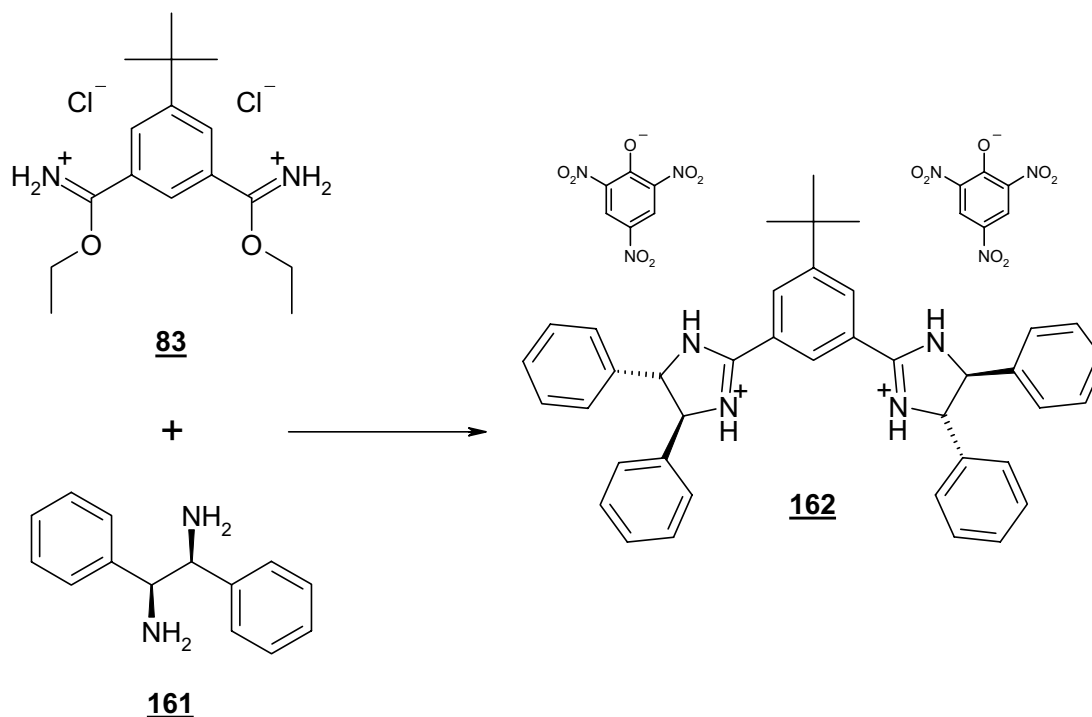
Torsionswinkel [°]:

C12-N4-C11-N5	-4.0(3)	C12-N4-C11-C9	176.3(2)
C13-N5-C11-N4	-0.6(3)	C13-N5-C11-C9	179.1(2)
C9#1-C10-C9-C8	1.56(17)	C9#1-C10-C9-C11	-178.1(2)
C7-C8-C9-C10	-3.2(3)	C7-C8-C9-C11	176.45(18)
N4-C11-C9-C10	-139.6(2)	N5-C11-C9-C10	40.7(3)
N4-C11-C9-C8	40.8(4)	N5-C11-C9-C8	-138.9(2)
C9-C8-C7-C8#1	1.56(17)	C9-C8-C7-C26#1	171.7(3)
C9-C8-C7-C26	-167.6(3)	C11-N4-C12-C14	127.3(2)
C11-N4-C12-C13	6.4(3)	C15-C14-C12-N4	-50.6(3)
C19-C14-C12-N4	131.5(3)	C15-C14-C12-C13	64.3(3)
C19-C14-C12-C13	-113.6(3)	C11-N5-C13-C20	128.7(2)
C11-N5-C13-C12	4.4(3)	C25-C20-C13-N5	-26.6(4)
C21-C20-C13-N5	154.0(2)	C25-C20-C13-C12	90.1(3)
C21-C20-C13-C12	-89.3(3)	N4-C12-C13-N5	-6.1(2)
C14-C12-C13-N5	-126.8(2)	N4-C12-C13-C20	-128.7(2)
C14-C12-C13-C20	110.6(3)	C21-C20-C25-C24	0.1(5)
C13-C20-C25-C24	-179.3(3)	C19-C14-C15-C16	0.4(4)
C12-C14-C15-C16	-177.5(3)	C25-C20-C21-C22	0.6(5)
C13-C20-C21-C22	180.0(3)	C8-C7-C26-C29	-133.0(4)
C8#1-C7-C26-C29	57.6(4)	C26#1-C7-C26-C29	-63.4(12)
C8-C7-C26-C28	108.7(4)	C(8)#1-C7-C26-C28	-60.6(5)
C26#1-C7-C26-C28	178.3(16)	C8-C7-C26-C27	-14.2(5)
C8#1-C7-C26-C27	176.4(3)	C(26)#1-C7-C26-C27	55.4(11)
C14-C15-C16-C17	-0.3(5)	C15-C16-C17-C18	0.2(6)
C15-C14-C19-C18	-0.4(5)	C12-C14-C19-C18	177.5(3)
C16-C17-C18-C19	-0.2(6)	C14-C19-C18-C17	0.3(6)
C22-C23-C24-C25	1.4(7)	C20-C25-C24-C23	-1.1(6)
C24-C23-C22-C21	-0.8(6)	C20-C21-C22-C23	-0.3(6)

---

C6-C5-C4-C3	-0.2(4)	C6-C5-C4-N2	-175.6(3)
O4-N2-C4-C5	-176.6(3)	O5-N2-C4-C5	3.5(4)
O4-N2-C4-C3	7.8(5)	O5-N2-C4-C3	-172.1(3)
C4-C5-C6-C1	1.5(4)	C4-C5-C6-N3	179.4(3)
O6-N3-C6-C5	-148.5(3)	O7-N3-C6-C5	30.4(4)
O6-N3-C6-C1	29.5(4)	O7-N3-C6-C1	-151.6(3)
C5-C6-C1-O1	-178.4(3)	N3-C6-C1-O1	3.8(4)
C5-C6-C1-C2	-1.5(4)	N3-C6-C1-C2	-179.4(2)
C3-C2-C1-O1	177.3(3)	N1-C2-C1-O1	-7.1(4)
C3-C2-C1-C6	0.4(4)	N1-C2-C1-C6	176.0(3)
C3-C2-N1-O2	-26.6(6)	C1-C2-N1-O2	157.4(5)
C3-C2-N1-O3	142.9(4)	C1-C2-N1-O3	-33.1(5)
C1-C2-C3-C4	0.7(5)	N1-C2-C3-C4	-174.9(3)
C5-C4-C3-C2	-0.9(5)	N2-C4-C3-C2	174.6(3)
C30#2-O8-C30-C31	-176.5(12)	C30'#2-O8-C30'C31'	179.2(13)

### 6.5.2 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat<sup>[26], [27]</sup>



725 mg 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidssäurediethylesterhydrochlorid **83** (2.10 mmol, 1 eq) und 955 mg (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-Diphenylethylen-1,2-diamin **161** (4.50 mmol, 2.20 eq) wurden in 25.0 ml abs. EtOH gelöst und 2 h bei RT gerührt. Es wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Es wurde mit 50.0 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und dreimal mit 100 ml EtOAc extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der verbleibende gelbe Feststoff wurde in 10.0 ml MeOH gelöst und mit 1.72 g Pikrinsäure (H<sub>2</sub>O ~ 40 %) (4.50 mmol, 2.2 eq) in 10.0 ml MeOH versetzt. Es wurde zur vollständigen Fällung mit H<sub>2</sub>O versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.74 g (59 %)

DC: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (25/1) R<sub>f</sub>=0.50

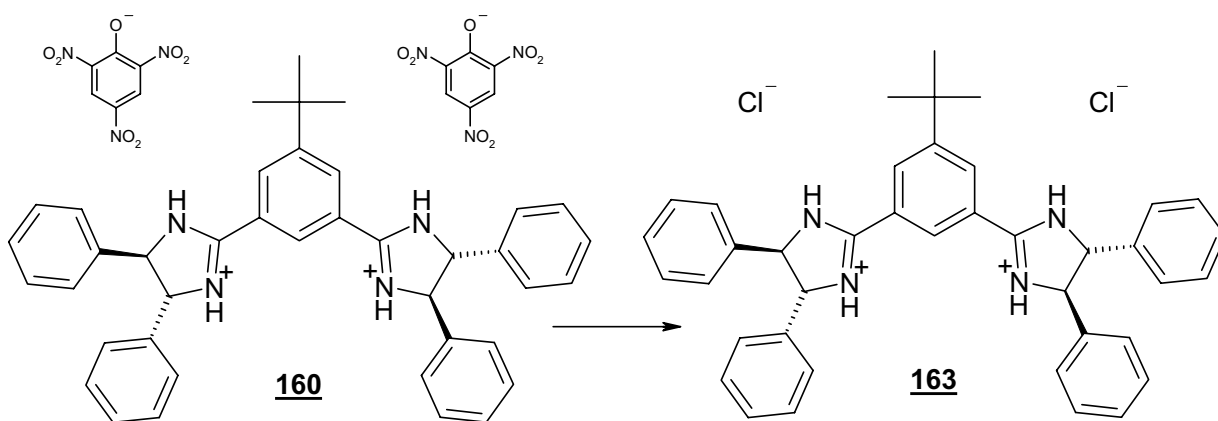
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
 1.44 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.48 (s, 4H, CH), 7.52 (s, 20H, Phenyl-H), 8.52 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 8.59 (s, 5H, Ar2-H, Ar $_{\text{Pikrat}}$ -H), 11.48 (s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
 3620 (w), 3216 (m), 3089 (s), 2964 (s), 2780 (m), 1968 (w), 1870 (w), 1831 (w), 1632 (s), 1614 (s), 1567 (s), 1538 (s), 1494 (s), 1456 (s), 1433 (s), 1363 (s), 1317 (s), 1269 (s), 1214 (m), 1163 (s), 1079 (s), 1031 (w), 1013 (w), 942 (m), 912 (s), 840 (m), 790 (s), 762 (m), 746 (s), 699 (s), 618 (w)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_{14}$  ber.: C 60.46 H 4.29 N 13.56  
 gef.: C 60.20 H 4.49 N 13.30

Schmelzpunkt: 144-146 °C (Lit.. 145-149 °C MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  für R,R-Isomer)<sup>[21]</sup>

### 6.5.3 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid<sup>[26], [27]</sup>



540 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat **160** (0.52 mmol, 1 eq) wurden in 25.0 ml MeOH gelöst und über 3.00 g zuvor mit 50.0 ml MeOH gewaschenes Dowex<sup>®</sup> 1x8, 200-400 mesh ( $\text{Cl}^-$ -Form) gegeben. Es wurde mit 200 ml MeOH gespült und im Vakuum bis zur Trockene



eingengt. Der verbleibende gelbliche Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 327 mg (97 %)

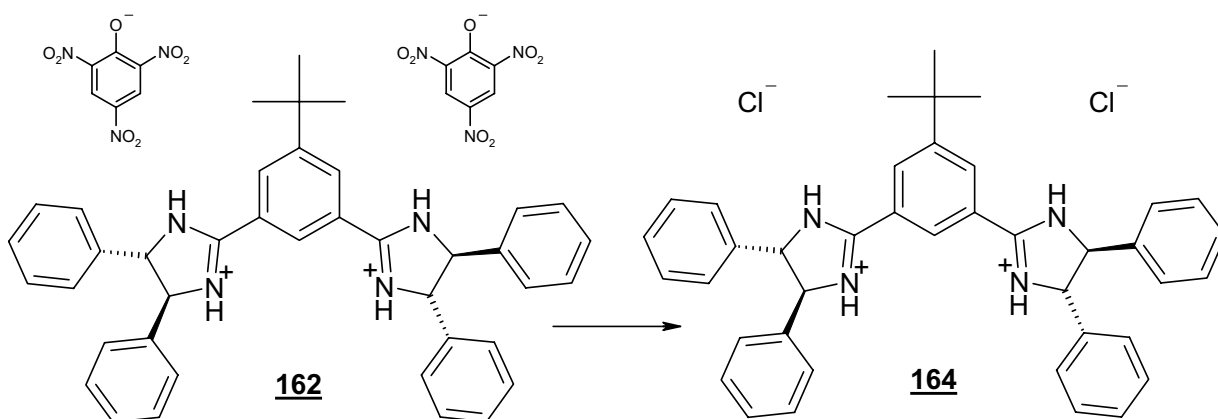
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
1.45 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.44 (s, 4H, CH), 7.42-7.55 (m, 20H, Phenyl-H), 8.72 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 9.34 (s, 1H, Ar2-H), 11.88 (s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3619 (w), 3384 (m), 3064 (s), 2878 (s), 2686 (s), 1890 (w), 1830 (w), 1625 (s), 1560 (s), 1495 (s), 1454 (s), 1397 (s), 1370 (s), 1326 (s), 1306 (s), 1280 (s), 1200 (s), 1157 (m), 1080 (w), 1053 (m), 1029 (m), 1013 (m), 1002 (m), 898 (s), 838 (s), 758 (s), 697 (s), 613 (m), 553 (w)

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_4$	ber.:	C 74.18	H 6.22	N 8.65
$\cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$	ber.:	C 71.78	H 6.39	N 8.37
	gef.:	C 71.79	H 6.60	N 8.52

Schmelzpunkt: 217-221 °C

### 6.5.4 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid<sup>[26], [27]</sup>



540 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat **162** (0.52 mmol, 1 eq) wurden in 25.0 ml MeOH gelöst und über 3.00 g zuvor mit 50.0 ml MeOH gewaschenes Dowex<sup>®</sup> 1x8, 200-400 mesh (Cl<sup>-</sup>-Form) gegeben. Es wurde mit 200 ml MeOH gespült und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbliche Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 333 mg (99 %)

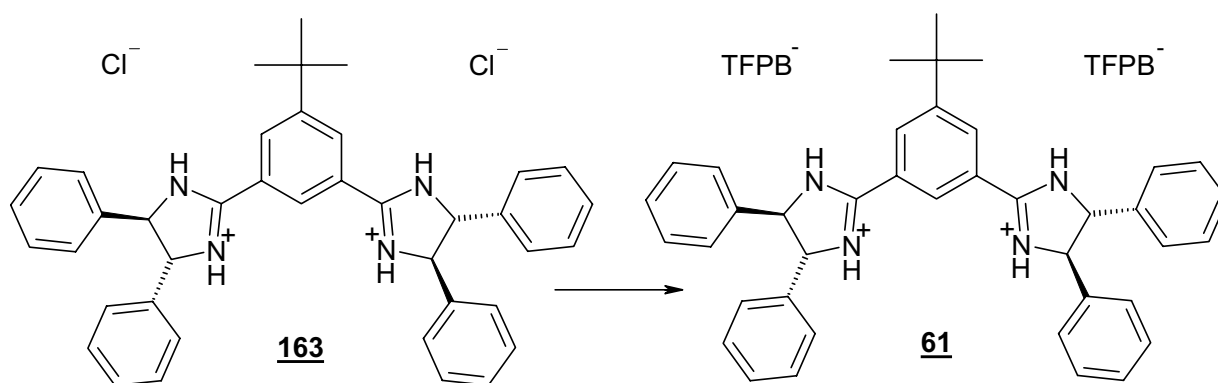
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
 1.45 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 5.44 (s, 4H, CH), 7.43-7.55 (m, 20H, Phenyl-H), 8.72 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 9.34 (s, 1H, Ar2-H), 11.89 (s, 4H, NH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
 3630 (w), 3386 (s), 3060 (s), 2870 (s), 2691 (s), 18090 (w), 1812 (w), 1718 (w), 1670 (m), 1625 (s), 1560 (s), 1495 (s), 1454 (s), 1397 (m), 1369 (m), 1340 (m), 1306 (m), 1280 (s), 1266 (s), 1200 (s), 1158 (w), 1080 (w), 1053 (w), 1029 (w), 1012 (w), 898 (m), 839 (m), 755 (s), 697 (s), 613 (m)

Elementaranalyse: C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	ber.: C 74.18	H 6.22	N 8.65
•1.3 H <sub>2</sub> O	ber.: C 71.59	H 6.40	N 8.35
	gef.: C 71.48	H 6.17	N 8.62

Schmelzpunkt: 216-220 °C

### 6.5.5 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat<sup>[26], [27]</sup>



70.0 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid **163** (0.11 mmol, 1 eq) und 200 mg NaTFPB (0.22 mmol, 2 eq) wurden in 20.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 1 h bei RT gerührt. Es wurde zweimal mit 20.0 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbe Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (84 %)

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
1.42 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 5.42 (breites s, 4H, CH), 7.50 (s, 20H, Phenyl-H), 7.63 (s, 16H, Ar<sub>2</sub><sub>TFPB</sub>-H, Ar<sub>6</sub><sub>TFPB</sub>-H), 7.73 (s, 8H, Ar<sub>4</sub><sub>TFPB</sub>-H), 8.48 (s, 2H, Ar<sub>4</sub>-H, Ar<sub>6</sub>-H), 8.63 (s, 1H, Ar<sub>2</sub>-H), 11.47 (breites s, 4H, NH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O)

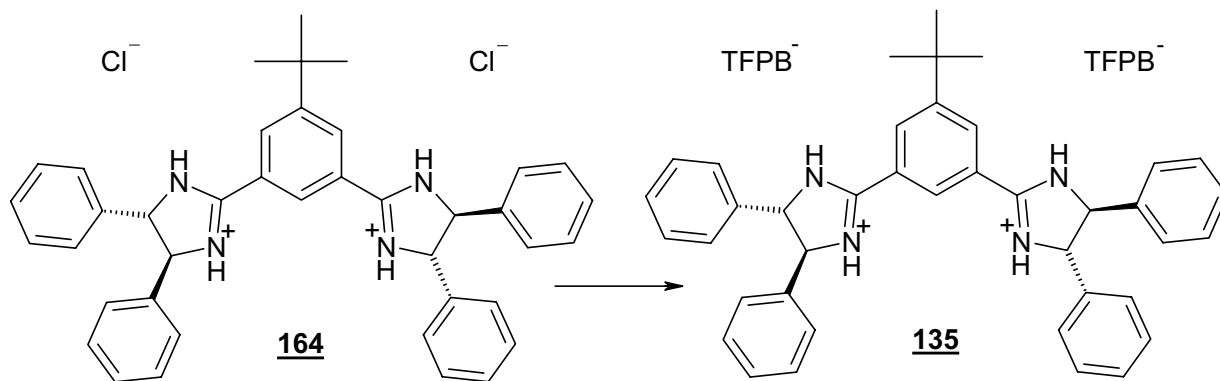
IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
 3690 (w), 3450 (m), 3212 (m), 3049 (w), 2975 (m), 2346 (w),  
 1701 (s), 1629 (s), 1612 (s), 1569 (s), 1498 (w), 1459 (m),  
 1356 (s), 1278 (s), 1124 (s), 1003 (w), 932 (m), 887 (s), 839 (s),  
 762 (m), 745 (m), 713 (s), 699 (s), 682 (s)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{104}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{N}_4$  ber.: C 54.23 H 2.80 N 2.43  
 gef.: C 53.98 H 3.03 N 2.37

Schmelzpunkt: 67-72 °C (Lit.. 45-48 °C)<sup>[21]</sup>

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +49.9 ° (c=1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

### 6.5.6 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis- tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat<sup>[26], [27]</sup>



70.0 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid **164** (0.11 mmol, 1 eq) und 200 mg NaTFPB (0.22 mmol, 2 eq) wurden in 20.0 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 1 h bei RT gerührt. Es wurde zweimal mit 20.0 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbe Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 216 mg (87 %)

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
1.43 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.46 (breites s, 4H, CH), 7.50 (s, 20H, Phenyl-H), 7.62 (s, 16H,  $\text{Ar}_{2\text{TFPB-H}}$ ,  $\text{Ar}_{6\text{TFPB-H}}$ ), 7.73 (s, 8H,  $\text{Ar}_{4\text{TFPB-H}}$ ), 8.51 (s, 2H,  $\text{Ar}_{4\text{-H}}$ ,  $\text{Ar}_{6\text{-H}}$ ), 8.61 (s, 1H,  $\text{Ar}_{2\text{-H}}$ ), 11.49 (breites s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

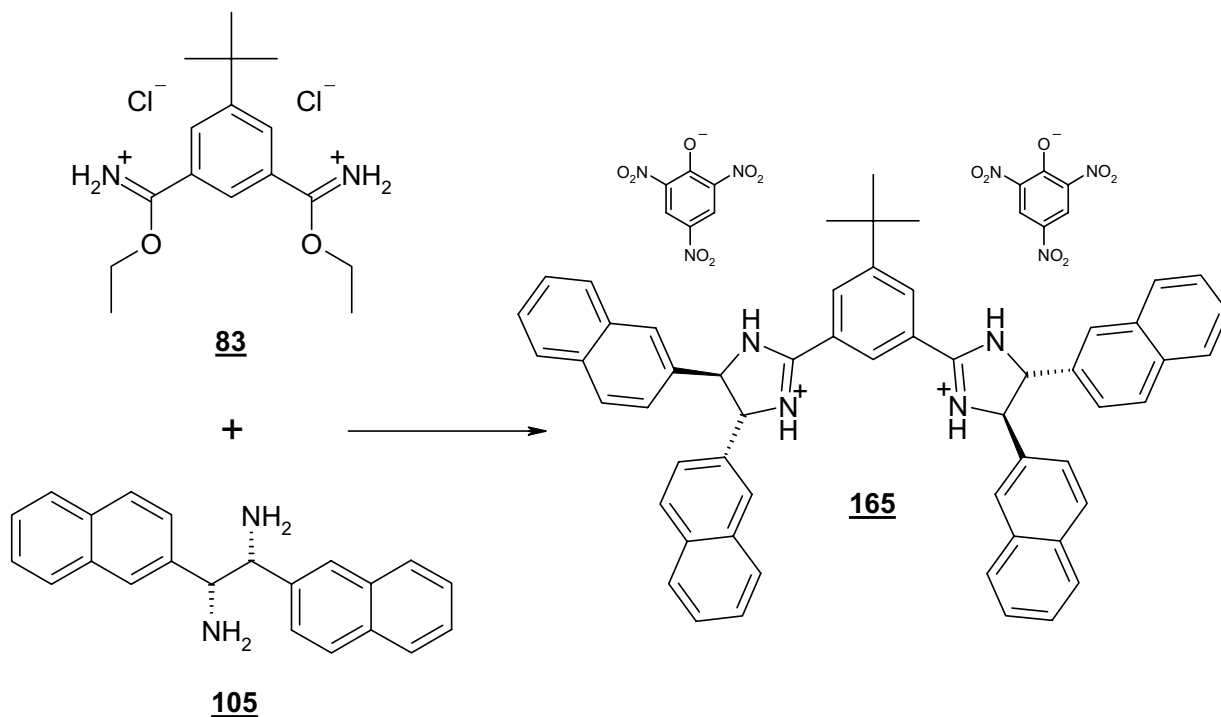
IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3675 (w), 3451 (m), 3225 (m), 2976 (m), 2347 (w), 1702 (s), 1631 (s), 1611 (s), 1569 (s), 1498 (w), 1459 (m), 1356 (s), 1277 (s), 1123 (s), 1002 (w), 932 (w), 887 (s), 839 (s), 762 (m), 745 (m), 713 (s), 699 (s), 682 (s), 670 (s), 618 (w), 605 (w), 580 (w)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{104}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{N}_4$  ber.: C 54.23 H 2.80 N 2.43  
gef.: C 54.41 H 3.02 N 2.58

Schmelzpunkt: 65-70 °C (Lit.. 45-48 °C für R,R-Isomer)<sup>[21]</sup>

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : -51.0 ° (c=1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

### 6.5.7 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat<sup>[26], [27]</sup>



110 mg 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid **83** (0.32 mmol, 1 eq) und 209 mg 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diamin **105** (0.67 mmol, 2.1 eq) wurden in 4.50 ml abs. EtOH gelöst und 2 h bei RT gerührt. Es wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Es wurde mit 10.0 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und dreimal mit 50.0 ml EtOAc extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der verbleibende gelbebraune Feststoff wurde in 5.00 ml MeOH gelöst und mit 256 mg Pikrinsäure (H<sub>2</sub>O ~ 40 %) (0.67 mmol, 2.2 eq) in 5.00 ml MeOH versetzt. Es wurde zur vollständigen Fällung mit H<sub>2</sub>O versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 308 mg (78 %)

DC: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (10/1) R<sub>f</sub>=0.76

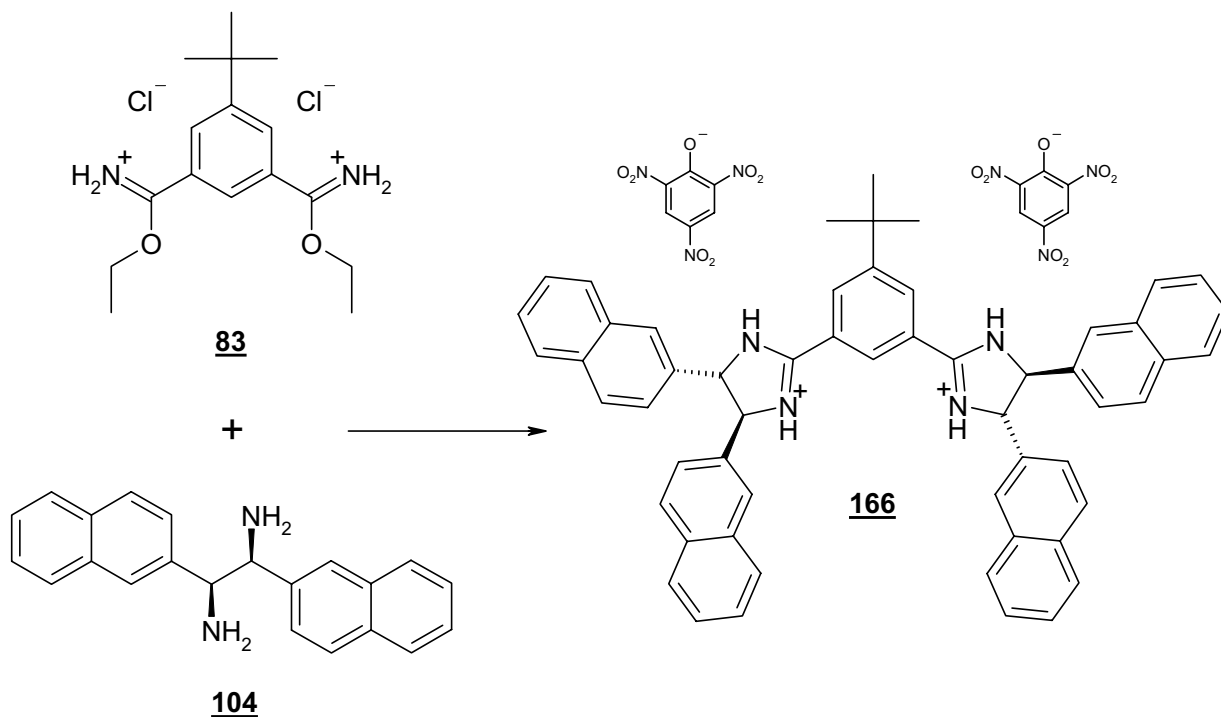
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
1.50 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.74 (s, 4H, CH), 7.54-7.61 (m, 8H, Naphthyl-H), 7.69-7.75 (m, 4H, Naphthyl-H), 7.86-8.12 (m, 16H, Naphthyl-H), 8.59 (s, 4H,  $\text{Ar}_{\text{Pikrat-H}}$ ), 8.61 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 8.74 (s, 1H, Ar2-H), 11.64 (breites s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3084 (m), 2964 (m), 1676 (w), 1627 (s), 1609 (s), 1566 (s), 1543 (s), 1509 (m), 1499 (m), 1431 (s), 1363 (s), 1316 (s), 1269 (s), 1162 (m), 1126 (w), 1078 (s), 1019 (w), 942 (w), 911 (m), 859 (m), 819 (m), 790 (m), 745 (s), 711 (s)

Elementaranalyse: $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{O}_{14}$	ber.:	C 66.23	H 4.25	N 11.36
$\cdot 1.8 \text{H}_2\text{O}$	ber.:	C 64.53	H 4.43	N 11.07
	gef.:	C 64.51	H 4.71	N 11.01

Schmelzpunkt: 166-168 °C

### 6.5.8 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat<sup>[26], [27]</sup>



110 mg 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid **83** (0.32 mmol, 1 eq) und 209 mg 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1*S*,2*S*)-diamin **104** (0.67 mmol, 2.1 eq) wurden in 4.50 ml abs. EtOH gelöst und 2 h bei RT gerührt. Es wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Es wurde mit 10.0 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und dreimal mit 50.0 ml EtOAc extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der verbleibende gelbbraune Feststoff wurde in 5.00 ml MeOH gelöst und mit 256 mg Pikrinsäure (H<sub>2</sub>O ~ 40 %) (0.67 mmol, 2.2 eq) in 5.00 ml MeOH versetzt. Es wurde zur vollständigen Fällung mit H<sub>2</sub>O versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 257 mg (65 %)

DC: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (10/1) R<sub>f</sub>=0.76



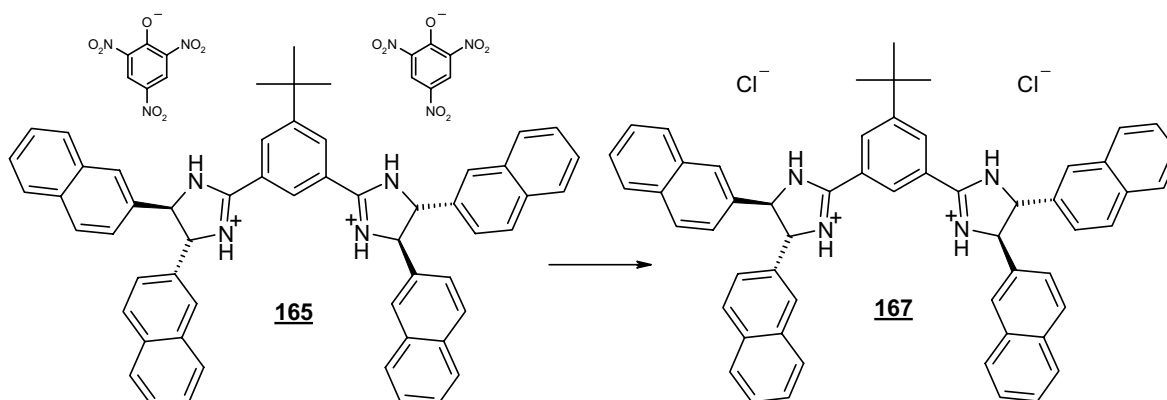
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
 1.48 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.72 (s, 4H, CH), 7.52-7.61 (m, 8H, Naphthyl-H), 7.71-7.74 (m, 4H, Naphthyl-H), 7.86-8.12 (m, 16H, Naphthyl-H), 8.58 (s, 4H,  $\text{Ar}_{\text{Pikrat-H}}$ ), 8.60 (s, 2H,  $\text{Ar}_4\text{-H}$ ,  $\text{Ar}_6\text{-H}$ ), 8.75 (s, 1H,  $\text{Ar}_2\text{-H}$ ), 11.62 (breites s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
 3054 (s), 2962 (s), 1870 (w), 1700 (m), 1609 (s), 1564 (s), 1430 (s), 1362 (s), 1316 (s), 1267 (s), 1161 (s), 1125 (m), 1078 (s), 1019 (w), 960 (m), 942 (m), 910 (s), 859 (s), 818 (s), 789 (s), 770 (w), 744 (s), 710 (s), 654 (w), 623 (w)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{O}_{14}$  ber.: C 66.23 H 4.25 N 11.36  
 gef.: C 66.15 H 4.50 N 11.10

Schmelzpunkt: 178-181 °C

### 6.5.9 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid<sup>[26], [27]</sup>



205 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat **165** (0.17 mmol, 1 eq) wurden in 25.0 ml MeOH gelöst und über 3.00 g zuvor mit 50.0 ml MeOH gewaschenes Dowex<sup>®</sup> 1x8, 200-400 mesh ( $\text{Cl}^-$

Form) gegeben. Es wurde mit 200 ml MeOH gespült und im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Der verbleibende gelbliche Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 143 mg (99 %)

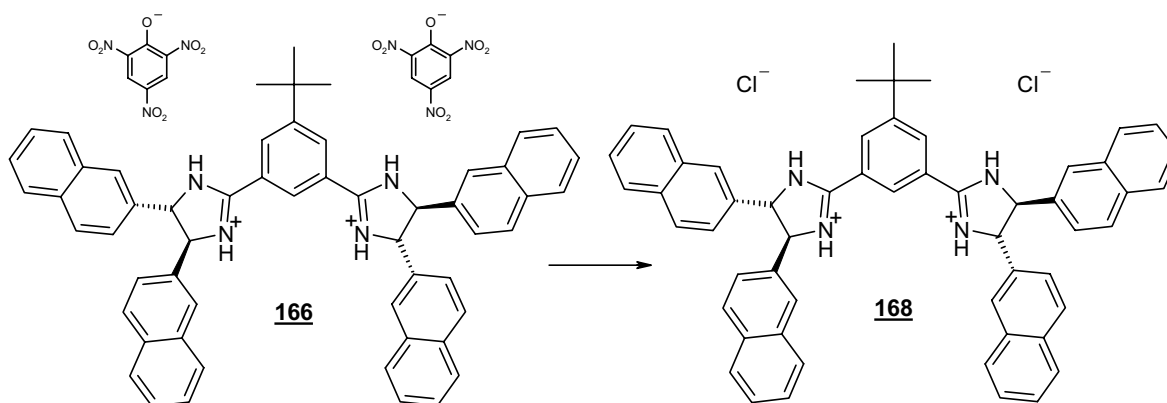
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
1.49 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.73 (s, 4H, CH), 7.55-7.63 (m, 8H, Naphthyl-H), 7.70-7.74 (m, 4H, Naphthyl-H), 7.96-8.10 (m, 16H, Naphthyl-H), 8.73 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 9.40 (s, 1H, Ar2-H), 11.95 (s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3406 (m), 3052 (s), 2959 (s), 2870 (s), 2346 (w), 1676 (m), 1627 (s), 1563 (s), 1508 (s), 1474 (w), 1438 (w), 1397 (w), 1367 (m), 1309 (m), 1270 (m), 1203 (w), 1172 (w), 1125 (m), 1068 (w), 1018 (w), 961 (m), 898 (m), 859 (s), 818 (s), 747 (s), 652 (w), 626 (w), 566 (w)

Elementaranalyse: $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_4$	ber.:	C 79.32	H 5.71	N 6.61
$\cdot 2.7 \text{H}_2\text{O}$	ber.:	C 75.02	H 6.00	N 6.25
	gef.:	C 74.72	H 5.69	N 6.44

Schmelzpunkt: 176-182 °C

### 6.5.10 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid<sup>[26], [27]</sup>



205 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat **166** (0.17 mmol, 1 eq) wurden in 25.0 ml MeOH gelöst und über 3.00 g zuvor mit 50.0 ml MeOH gewaschenes Dowex<sup>®</sup> 1x8, 200-400 mesh (Cl<sup>-</sup> Form) gegeben. Es wurde mit 200 ml MeOH gespült und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbliche Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 142 mg (99 %)

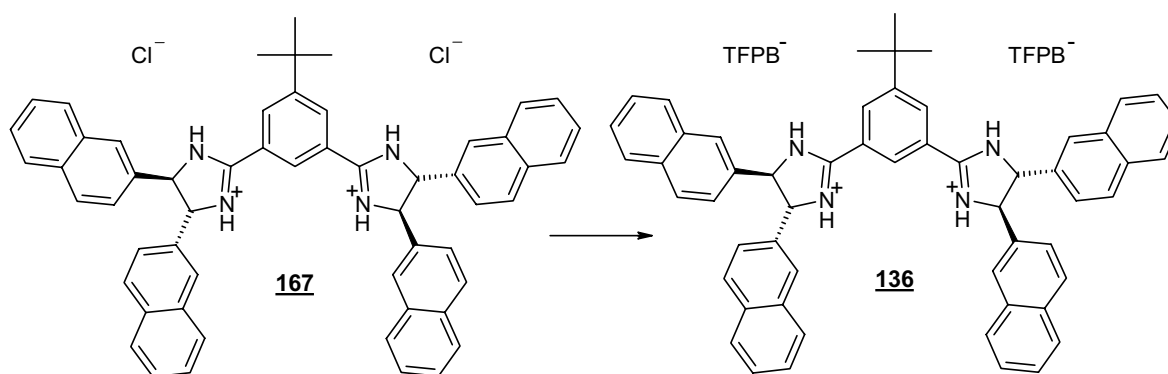
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  
 1.49 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 5.72 (s, 4H, CH), 7.49-7.66 (m, 8H, Naphthyl-H), 7.71-7.85 (m, 4H, Naphthyl-H), 7.97-8.11 (m, 16H, Naphthyl-H), 8.76 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 9.48 (s, 1H, Ar2-H), 12.00 (s, 4H, NH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
 3386 (m), 3052 (s), 2867 (s), 2690 (s), 1676 (m), 1627 (s),  
 1561 (s), 1508 (s), 1476 (w), 1438 (w), 1397 (w), 1366 (m),  
 1308 (m), 1269 (m), 1202 (w), 1172 (w), 1125 (m), 1062 (w),  
 1018 (m), 954 (m), 896 (s), 858 (s), 817 (s), 746 (s), 652 (w),  
 625 (w), 574 (w)

Elementaranalyse: C <sub>56</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	ber.: C 79.32	H 5.71	N 6.61
•1.6 H <sub>2</sub> O	ber.: C 76.72	H 5.89	N 6.39
	gef.: C 76.61	H 5.86	N 6.57

Schmelzpunkt: 187-192 °C

### 6.5.11 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat<sup>[26], [27]</sup>



92.0 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid **167** (0.11 mmol, 1 eq) und 200 mg NaTFPB (0.22 mmol, 2 eq) wurden in 20.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 1 h bei RT gerührt. Es wurde zweimal mit 20.0 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbbraune Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 248 mg (92 %)

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
 1.42 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.77 (breites s, 4H, CH), 7.50-8.11 (m, 52H, Naphthyl-H,  $\text{Ar}_{\text{TFPB}}$ -H), 8.59 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 8.72 (s, 1H, Ar2-H), 11.62 (breites s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

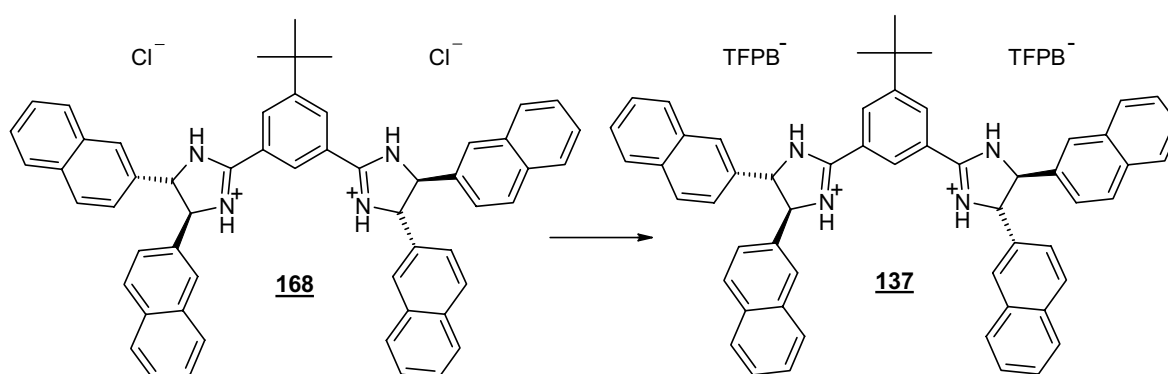
IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
 3676 (w), 3443 (m), 3064 (w), 2972 (w), 2930 (m), 2858 (w), 1611 (s), 1569 (s), 1511 (m), 1466 (w), 1356 (s), 1279 (s), 1124 (s), 960 (w), 932 (w), 887 (s), 859 (m), 838 (s), 818 (s), 746 (s), 713 (s), 682 (s), 670 (s), 623 (w), 580 (w)

Elementaranalyse: $\text{C}_{120}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{N}_4$	ber.:	C 57.57	H 2.90	N 2.24
$\cdot 0.5 \text{ EtOH}$	ber.:	C 57.52	H 2.99	N 2.22
	gef.:	C 57.81	H 3.29	N 2.35

Schmelzpunkt: 80-85 °C

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : -61.8 ° (c=1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

### 6.5.12 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat<sup>[26], [27]</sup>



92.0 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*S*,5*S*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid **168** (0.11 mmol, 1 eq) und 200 mg NaTFPB

(0.22 mmol, 2 eq) wurden in 20.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 1 h bei RT gerührt. Es wurde zweimal mit 20.0 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbbraune Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 252 mg (93 %)

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
1.42 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 5.76 (breites s, 4H, CH), 7.49-8.13 (m, 52H, Naphthyl-H, Ar<sub>TFPB</sub>-H), 8.62 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 8.72 (s, 1H, Ar2-H), 11.66 (breites s, 4H, NH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O)

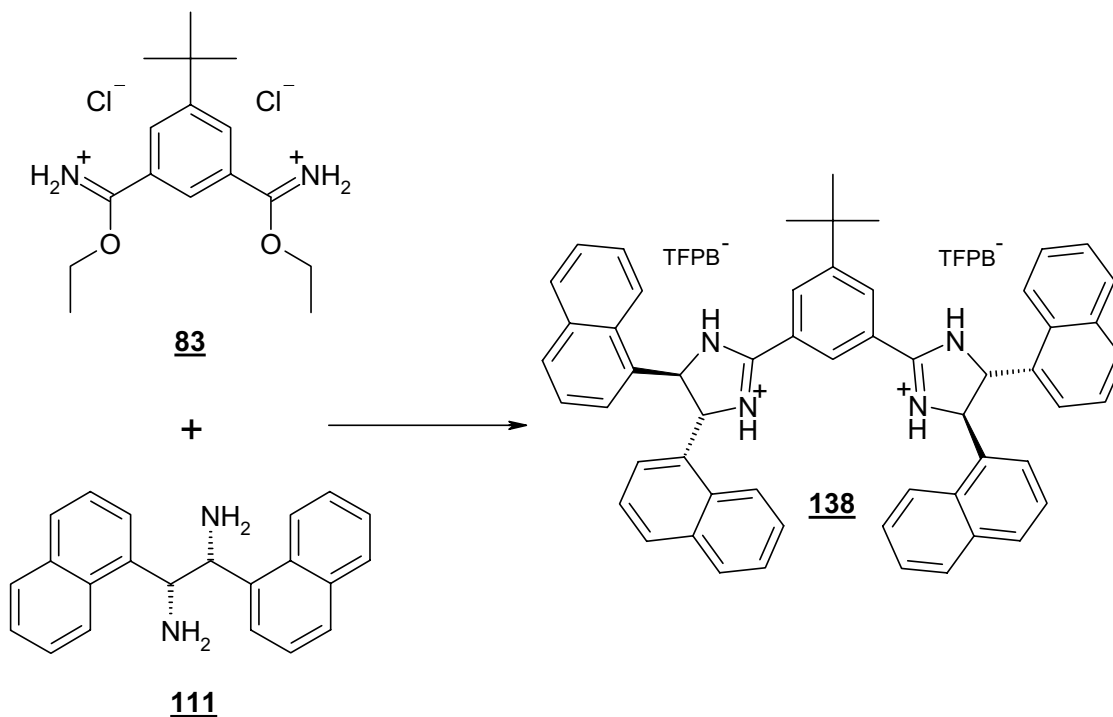
IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3676 (w), 3446 (m), 3201 (w), 2974 (m), 2367 (w), 1774 (w), 1700 (m), 1686 (m), 1611 (s), 1569 (s), 1512 (m), 1466 (m), 1356 (s), 1279 (s), 1124 (s), 950 (w), 932 (w), 887 (s), 859 (m), 838 (s), 817 (s), 745 (s), 713 (s), 682 (s), 670 (s), 621 (w), 579 (w)

Elementaranalyse: C <sub>120</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> F <sub>48</sub> N <sub>4</sub>	ber.:	C 57.57	H 2.90	N 2.24
•2 H <sub>2</sub> O	ber.:	C 56.76	H 3.02	N 2.21
	gef.:	C 56.49	H 3.09	N 2.10

Schmelzpunkt: 83-90 °C

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -76.7 ° (c=1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

### 6.5.13 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat<sup>[26], [27]</sup>



183 mg 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid **83** (0.53 mmol, 1 eq) und 367 mg 1,2-Di-naphthalin-1-yl-ethan-(1*R*,2*R*)-diamin **111** (1.17 mmol, 2.2 eq) wurden in 9.00 ml abs. EtOH gelöst und 2 h bei RT gerührt. Es wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Es wurde mit 10.0 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und dreimal mit 50.0 ml EtOAc extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der verbleibende gelbbraune Feststoff wurde in 5.00 ml MeOH gelöst und mit 447 mg Pikrinsäure (H<sub>2</sub>O ~ 40 %) (1.17 mmol, 2.2 eq) in 10.0 ml MeOH versetzt. Es wurde zur vollständigen Fällung mit H<sub>2</sub>O versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

407 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat (0.33 mmol, 1 eq) wurden in 25.0 ml MeOH gelöst und über 3.00 g zuvor mit 50.0 ml MeOH gewaschenes Dowex<sup>®</sup> 1x8, 200-400 mesh (Cl<sup>-</sup>-Form) gegeben. Es wurde mit 200 ml MeOH gespült und im Vakuum bis zur Trockene

eingengt. Der verbleibende gelbliche Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

92.0 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid (0.11 mmol, 1 eq) und 200 mg NaTFPB (0.22 mmol, 2 eq) wurden in 20.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 1 h bei RT gerührt. Es wurde zweimal mit 20.0 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbbraune Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	410 mg	(63 %, 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat)
	275 mg	(99 %, 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid)
	245 mg	(91 %, 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)borat)
		(57 % über 3 Stufen)

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
 1.20-1.50 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 3.41 (breites s, 4H, CH), 7.04-8.38 (m, 52H, Naphthyl-H, Ar<sub>TFPB</sub>-H), 8.60 (s, 2H, Ar<sub>4</sub>-H, Ar<sub>6</sub>-H), 8.80 (s, 1H, Ar<sub>2</sub>-H), 11.50-11.80 (m, 4H, NH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
 3676 (m), 3444 (s), 3200 (m), 3071 (s), 2973 (s), 1685 (s), 1612 (s), 1570 (s), 1515 (s), 1355 (s), 1281 (s), 1140 (s), 944 (m), 887 (s), 839 (s), 799 (s), 790 (s), 775 (s), 744 (s), 731 (w), 712 (s), 682 (s), 581 (w)



---

Elementaranalyse: C<sub>120</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>4</sub>    ber.: C 57.57    H 2.90    N 2.24  
   gef.: C 57.41    H 3.04    N 2.46

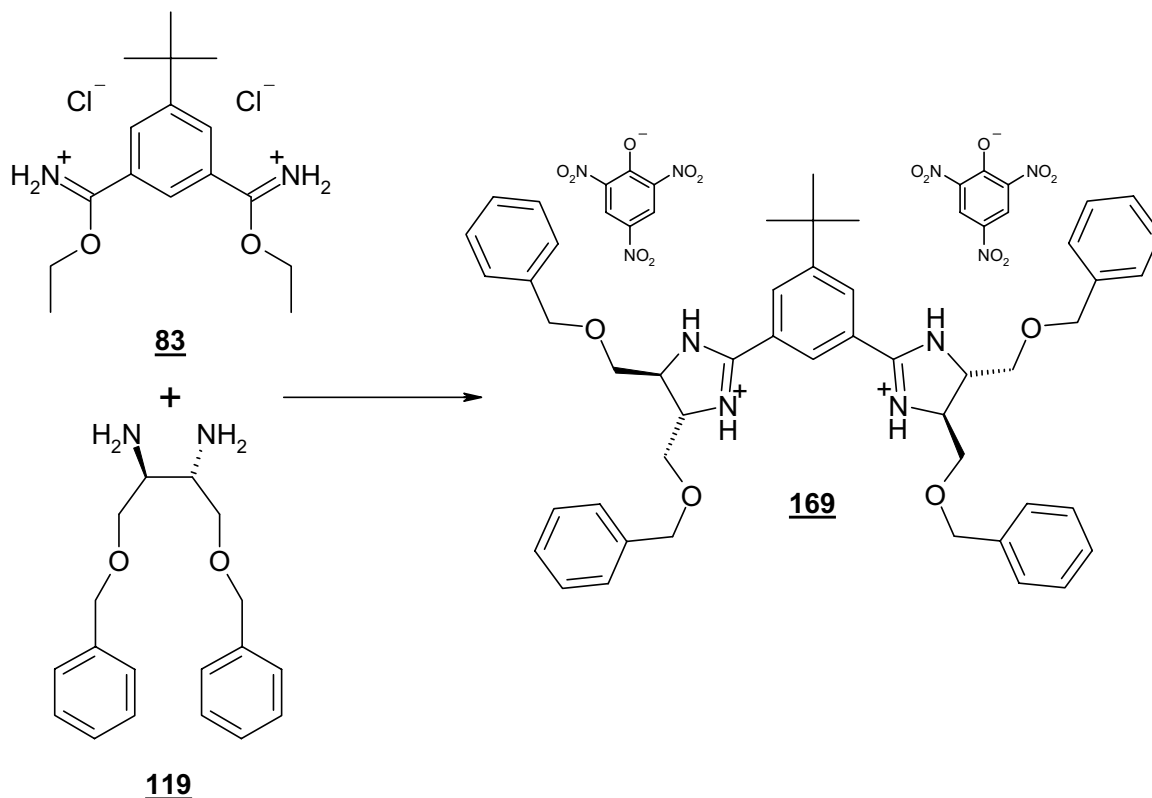
Maldi-MS:            775.7 (-2 TFPB), 1639.5 (-TFPB)  
   (ber.: 775.0 (-2 TFPB), 1638.2 (-TFPB))

Schmelzpunkt:    76-78 °C

$[\alpha]_D^{20}$ :            -2.5 ° (c=1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom (*R,R*)-1-Naphthylamidinium-TFPB-Salz **138** erscheint als nicht einheitlich und komplex verunreinigt. Da aber sowohl durch Elementaranalyse als auch durch MALDI-MS die Verbindung bestätigt wurde, müssen zusätzlich andere Gründe für das komplexe <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gefunden werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt könnte die durch sterische Hinderung hervorgerufene Bildung verschiedener Rotamere der Verbindung **138** sein, die möglicherweise nur innerhalb von relativ langen Zeiträumen ineinander übergehen und so im NMR verschiedene räumliche Strukturen ein und derselben Verbindung gemessen werden. Für den oben genannten Sachverhalt spricht auch der mit -2.5 ° (c=1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) im Gegensatz zu den anderen chiralen Bisamidiniumsalzen sehr geringe Drehwert.

### 6.5.14 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dibenzoyloxy-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat<sup>[26], [27]</sup>



91.0 mg 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid **83** (0.27 mmol, 1 eq) und 175 mg (2*R*,3*R*)-1,4-Bis-benzyloxy-butan-2,3-diamin **119** (0.58 mmol, 2.2 eq) wurden in 5.00 ml abs. EtOH gelöst und 2 h bei RT gerührt. Es wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Es wurde mit 10.0 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und dreimal mit 50.0 ml EtOAc extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der verbleibende gelbbraune Feststoff wurde in 5.00 ml MeOH gelöst und mit 221 mg Pikrinsäure (H<sub>2</sub>O ~ 40 %) (0.58 mmol, 2.2 eq) in 5.00 ml MeOH versetzt. Es wurde zur vollständigen Fällung mit H<sub>2</sub>O versetzt. Das hochviskose Öl wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

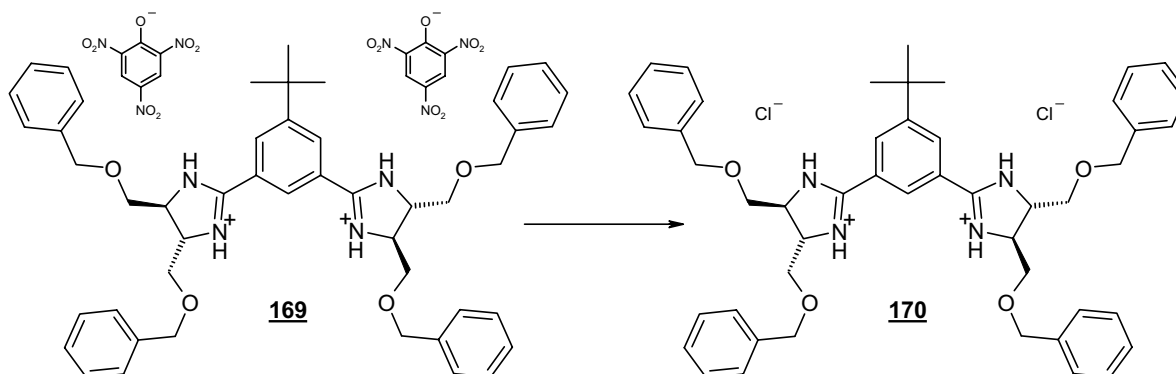
Ausbeute: 135 mg (41 %)

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
1.39 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3.69 (breites s, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.41 (s, 4H, CH),  
4.60 (s, 8H, Benzyl-H), 7.27-7.38 (m, 20H, Phenyl-H), 8.30  
(s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 8.32 (s, 1H, Ar2-H), 8.60 (s, 4H, Ar<sub>Pikrat</sub>-H),  
11.03 (s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3456 (s), 3367 (s), 3244 (m), 3077 (m), 2990 (s), 2850 (m),  
2402 (w), 2218 (s), 1758 (m), 1631 (s), 1594 (s), 1482 (m),  
1461 (m), 1391 (s), 1373 (s), 1343 (m), 1321 (m), 1292 (m),  
1270 (s), 1213 (s), 1148 (s), 1099 (s), 1075 (m), 1052 (m),  
1018 (m), 992 (s), 958 (m), 937 (s), 897 (s), 882 (s), 843 (s),  
826 (s), 779 (s), 761 (s), 737 (s), 671 (w), 646 (m), 612 (s),  
577 (w), 556 (s)

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_{18}$	ber.:	C 59.60	H 5.00	N 11.58
$\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	ber.:	C 56.25	H 5.35	N 10.93
	gef.:	C 56.15	H 5.42	N 11.06

### 6.5.15 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dibenzylloxymethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid<sup>[26], [27]</sup>



135 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dibenzylloxymethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat **169** (0.11 mmol, 1 eq) wurden in 25.0 ml MeOH gelöst und über 3.00 g zuvor mit 50 ml MeOH gewaschenes Dowex<sup>®</sup> 1x8, 200-400 mesh (Cl<sup>-</sup> Form) gegeben. Es wurde mit 200 ml MeOH gespült und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das verbleibende gelbliche Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

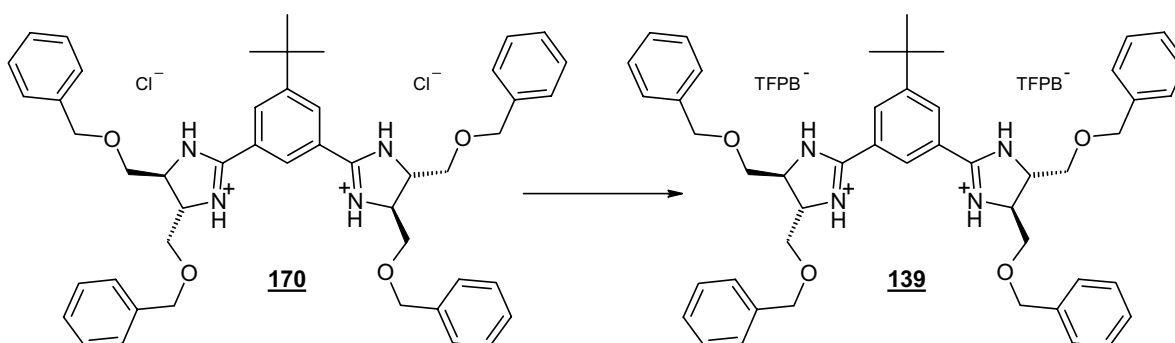
Ausbeute: 90 mg (99 %)

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
 1.40 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 3.71 (breites s, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.45 (s, 4H, CH),  
 4.61 (s, 8H, Benzyl-H), 7.25-7.39 (m, 20H, Phenyl-H), 8.47  
 (s, 2H, Ar4-H, Ar6-H), 8.85 (s, 1H, Ar2-H), 11.34 (s, 4H, NH;  
 austauschbar durch D<sub>2</sub>O)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
 3406 (s), 3061 (s), 2923 (s), 2864 (s), 2364 (w), 1719 (w),  
 1676 (w), 1636 (s), 1570 (s), 1496 (m), 1452 (s), 1397 (m),  
 1364 (s), 1326 (w), 1265 (m), 1208 (m), 1104 (s), 1026 (m),  
 908 (m), 737 (s), 697 (s), 672 (m), 594 (m)

Elementaranalyse: C <sub>48</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ber.:	C 69.97	H 6.85	N 6.80
•3 H <sub>2</sub> O	ber.:	C 65.67	H 7.12	N 6.38
	gef.:	C 65.38	H 7.04	N 6.76

### 6.5.16 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dibenzoyloxy-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat<sup>[26], [27]</sup>



101 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dibenzoyloxymethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid **170** (0.12 mmol, 1 eq) und 218 mg NaTFPB (0.24 mmol, 2 eq) wurden in 15.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 1 h bei RT gerührt. Es wurde zweimal mit 15.0 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das verbleibende gelbbraune Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 286 mg (96 %)

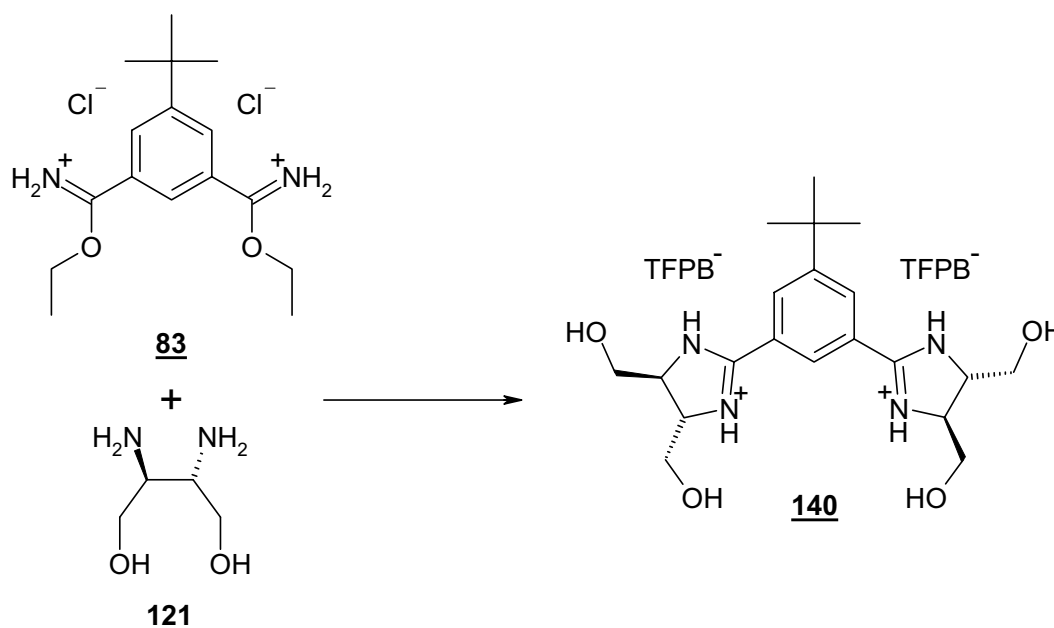
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
 1.38 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 3.69 (breites s, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.41 (breites s, 4H, CH), 4.61 (breites s, 8H, Benzyl-H), 7.34 (breites s, 20H, Phenyl-H), 7.62 (breites s, 16H, Ar<sub>2</sub>TFPB-H, Ar<sub>6</sub>TFPB-H), 7.73 (breites s, 8H, Ar<sub>4</sub>TFPB-H), 8.30 (s, 2H, Ar<sub>4</sub>-H, Ar<sub>6</sub>-H), 8.34 (s, 1H, Ar<sub>2</sub>-H), 11.03 (breites s, 4H, NH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
 3454 (s), 2972 (w), 2877 (w), 1629 (m), 1611 (m), 1578 (m),  
 1458 (w), 1356 (s), 1279 (s), 1124 (s), 932 (w), 887 (s), 839 (s),  
 745 (s), 713 (s), 682 (s), 668 (s), 594 (w)

Elementaranalyse: C<sub>112</sub>H<sub>80</sub>B<sub>2</sub>F<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ber.: C 54.25 H 3.25 N 2.26  
 •2 H<sub>2</sub>O ber.: C 53.48 H 3.37 N 2.23  
 gef.: C 53.58 H 3.50 N 2.42

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +41.1 ° (c=1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

### 6.5.17 Herstellung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dihydroxy-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat<sup>[26], [27]</sup>



122 mg 5-*tert*-Butyl-isophthalodiimidsäurediethylesterhydrochlorid **83** (0.35 mmol, 1 eq) und 134 mg Herstellung von (2*R*,3*R*)-Diamino-butan-1,4-diol **121** (0.78 mmol, 2.2 eq) wurden in 6.00 ml abs. EtOH gelöst und 2 h bei RT gerührt. Es wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Es wurde mit 10.0 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und dreimal mit 50.0 ml EtOAc extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum

getrocknet. Der verbleibende gelbbraune Feststoff wurde in 5.00 ml MeOH gelöst und mit 298 mg Pikrinsäure ( $\text{H}_2\text{O} \sim 40\%$ ) (1.17 mmol, 2.2 eq) in 5.00 ml MeOH versetzt. Es wurde zur vollständigen Fällung mit  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

45.0 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dihydroxymethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat (0.05 mmol, 1 eq) wurden in 25.0 ml MeOH gelöst und über 3.00 g zuvor mit 50.0 ml MeOH gewaschenes Dowex<sup>®</sup> 1x8, 200-400 mesh ( $\text{Cl}^-$ -Form) gegeben. Es wurde mit 200 ml MeOH gespült und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbliche Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

24.0 mg 5-*tert*-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-1-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid (0.05 mmol, 1 eq) und 92.0 mg NaTFPB (0.10 mmol, 2 eq) wurden in 7.00 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 1 h bei RT gerührt. Es wurde zweimal mit 10.0 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende gelbbraune Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	45 mg	(68 %, 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-dihydroxymethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat)
	24 mg	(98 %, 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-dihydroxymethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid)
	102 mg	(93 %, 5- <i>tert</i> -Butyl-1,3-bis-((4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-dihydroxymethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-2-yl)-benzol-bis-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat)

(62 % über 3 Stufen)

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
1.30 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3.51 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (breites s, 4H, OH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ), 4.24-4.35 (m, 4H, CH), 7.56 (s, 16H,  $\text{Ar}_{2\text{TFPB-H}}$ ,  $\text{Ar}_{6\text{TFPB-H}}$ ), 7.66 (s, 8H,  $\text{Ar}_{4\text{TFPB-H}}$ ), 8.21 (s, 2H,  $\text{Ar}_{4\text{-H}}$ ,  $\text{Ar}_{6\text{-H}}$ ), 8.39 (s, 1H,  $\text{Ar}_{2\text{-H}}$ ), 10.74 (s, 4H, NH; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ )

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3712 (w), 3650 (w), 3529 (w), 3428 (w), 2972 (m), 2346 (w), 1702 (m), 1612 (m), 1466 (m), 1358 (s), 1282 (s), 1126 (s), 945 (w), 933 (m), 888 (s), 839 (s), 763 (w), 744 (m), 712 (s), 682 (s), 670 (s)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$  ber.: C 47.61 H 2.66 N 2.64  
gef.: C 47.89 H 2.90 N 2.76

Schmelzpunkt: 34-36 °C

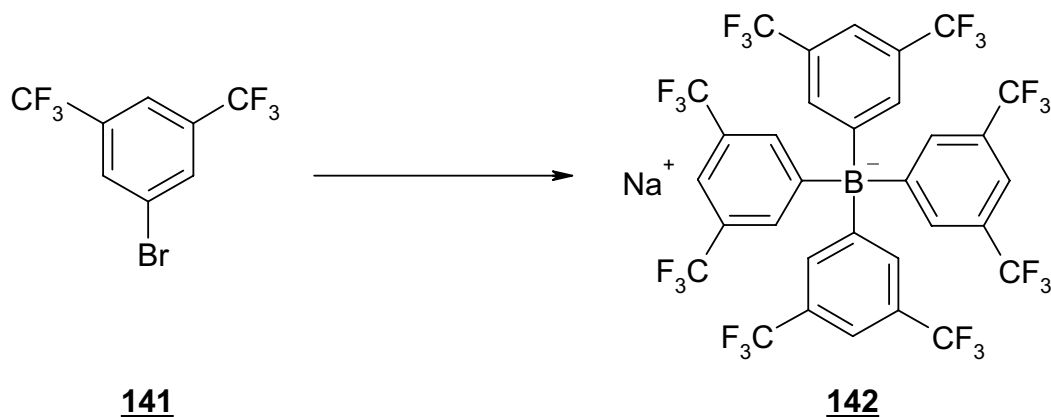
$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +7.6 ° (c=1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint als nicht einheitlich und komplex verunreinigt. Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt jedoch mit Verbindung **140** überein. Ein Nachweis durch MALDI-MS gelang nicht, da die Hydroxylgruppen vermutlich mit den standardmäßig verwendeten Matrixverbindungen reagierten und so keine Messung möglich war.



## 6.6 Herstellung des TFPB-Gegenions

### 6.6.1 Herstellung von NaTFPB<sup>[43]</sup>



Zu 540 mg Mg-Spänen (22.0 mmol, 4.4 eq) in 5.00 ml abs. THF wurden langsam innerhalb von 45 min 3.60 ml 1,3-Bis(trifluormethyl)-5-brombenzol **141** (21.0 mmol, 4.2 eq) in 20.0 ml abs. THF getropft. Es wurde 4 h bei RT gerührt und mit 550 mg bei 100 °C im Ölpumpenvakuum getrocknetem NaBF<sub>4</sub> (5.00 mmol, 1 eq) versetzt. Anschließend wurde 18 h bei RT gerührt, mit 30.0 ml ges. NaCl-Lsg. versetzt und dreimal mit 50.0 ml Diethylether extrahiert. Es wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Danach wurde zweimal mit Toluol coevaporiert und über 100 g Kieselgel filtriert (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (5/1)). Es wurde bis zur Trockene eingeeengt und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Der isolierte farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.41 g (32 %)

DC: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (4/1) R<sub>f</sub>=0.63

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
7.57 (s, 4H, Ar-H), 7.73 (s, 8H, Ar-H)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3713 (s), 3649 (s), 3416 (w), 1782 (w), 1718 (w), 1630 (s),  
1613 (s), 1357 (s), 1286 (s), 1136 (s), 1000 (w), 945 (m),  
932 (m), 888 (s), 838 (s), 744 (m), 711 (s), 682 (s), 670 (s),  
613 (w), 585 (w)

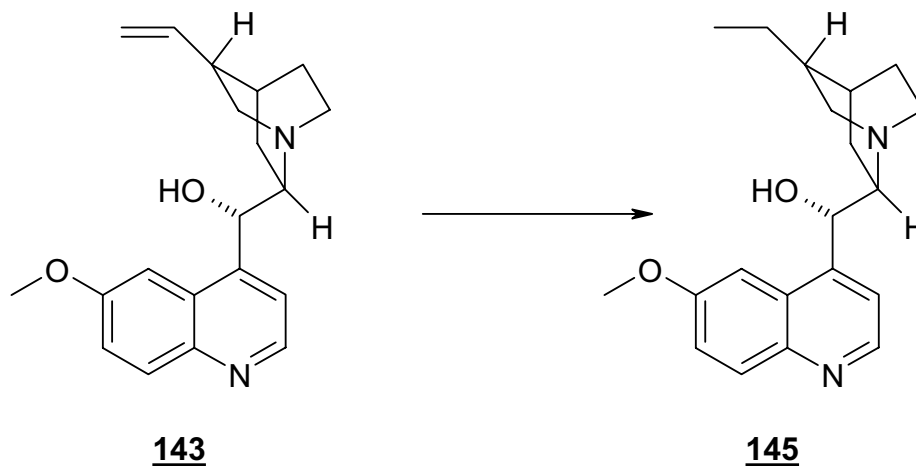
Elementaranalyse: C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>BF<sub>24</sub>Na ber.: C 43.37 H 1.36  
•1H<sub>2</sub>O ber.: C 42.51 H 1.56  
gef.: C 42.41 H 1.75

ESI-MS: (M<sup>-</sup>); 863.6 (-Na)  
(ber.: 863.2 (-Na))

Schmelzpunkt: >350 °C

## 6.7 Herstellung der Liganden für die Sharpless-Dihydroxylierung

### 6.7.1 Herstellung von Hydrochinidin<sup>[44]</sup>

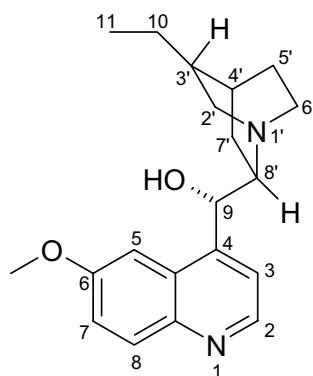


2.50 g Chinidin **143** (7.20 mmol) wurden in 50.0 ml EtOH gelöst und mit 250 mg Pd/C (10 %ig) versetzt. Es wurde für 1.5 h bei 10 bar Wasserstoffdruck im Autoklav bei 50 °C gerührt. Es wurde über Celite<sup>®</sup> abgesaugt und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.49 g (99 %)

DC: MeOH  $R_f=0.28$

<sup>1</sup>H-NMR: ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-11, J=7.2 Hz), 1.31-1.56 (m, 7H, CH<sub>2</sub>-5', CH<sub>2</sub>-7', CH-8', CH<sub>2</sub>-10), 1.65 (s, 1H, CH-4'), 1.86 (q, 1H, CH-3', J<sub>1</sub>=8.4 Hz), 2.63-3.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2', CH-6'), 3.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 5.26 (t, 1H, C-9-OH), 5.58 (d, 1H, CH-9, J=5.1 Hz), 7.36-7.51 (m, 3H, CH-3, CH-5, CH-7), 7.93 (d, 1H, CH-8, J=9.1 Hz), 8.69 (d, 1H, CH-2, J=4.5 Hz)



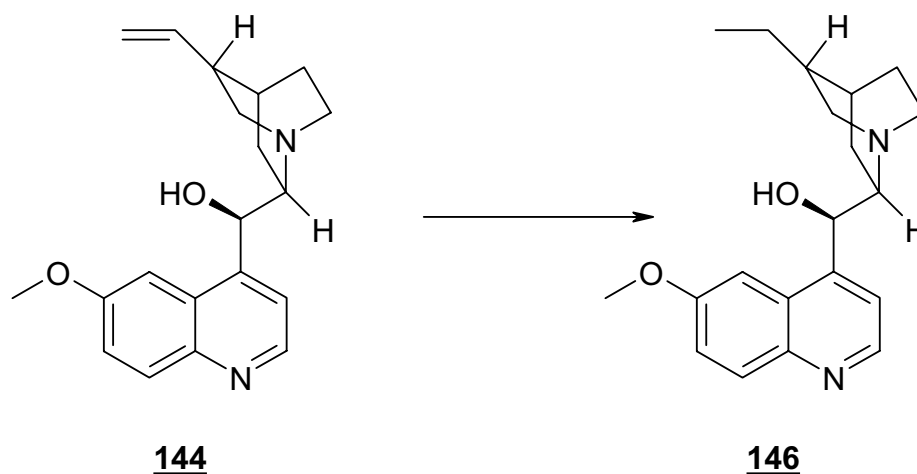
IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)

3148 (s), 2934 (s), 2870 (s), 1946 (w), 1622 (s), 1593 (s),  
1510 (s), 1463 (w), 1373 (m), 1333 (m), 1302 (w), 1243 (s),  
1205 (w), 1139 (m), 1113 (m), 1092 (m), 1052 (m), 1028 (s),  
1000 (m), 978 (w), 941 (m), 921 (m), 890 (m), 865 (m), 838 (m),  
804 (w), 787 (w), 765 (w), 718 (s), 689 (w), 660 (w), 642 (m),  
622 (w)

Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ber.: C 73.59    H 8.03    N 8.58  
•1 EtOH    ber.: C 70.94    H 8.66    N 7.52  
          gef.: C 70.81    H 8.68    N 7.66

Schmelzpunkt: 168-170 °C (Lit.: 169-172 °C)<sup>[44]</sup>

### 6.7.2 Herstellung von Hydrochinin<sup>[44]</sup>

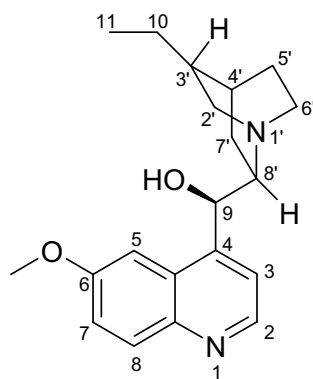


2.50 g Chinin **144** (7.20 mmol) wurden in 50.0 ml EtOH gelöst und mit 250 mg Pd/C (10 %ig) versetzt. Es wurde für 1.5 h bei 10 bar Wasserstoffdruck im Autoklav bei 50 °C gerührt. Es wurde über Celite<sup>®</sup> abgesaugt und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende farbose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.47 g (98 %)

DC: MeOH  $R_f=0.19$

<sup>1</sup>H-NMR: ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
0.85 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-11, J=6.6 Hz), 1.24-1.58 (m, 5H, CH<sub>2</sub>-7', CH-8', CH<sub>2</sub>-10), 1.61-1.76 (m, 3H, CH-4', CH<sub>2</sub>-5'), 2.12-2.18 (m, 1H, CH-3'), 2.49-3.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2', CH-6'), 3.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 5.19-5.24 (m, 1H, C-9-OH), 5.58 (d, 1H, CH-9, J=5.1 Hz), 7.37-7.52 (m, 3H, CH-3, CH-5, CH-7), 7.93 (d, 1H, CH-8, J=9.1 Hz), 8.68 (d, 1H, CH-2, J=4.3 Hz)



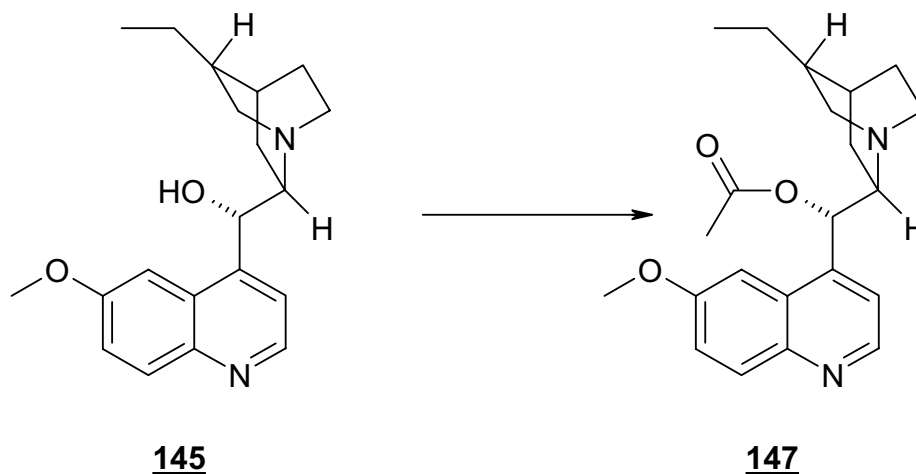
IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)

3166 (s), 2930 (s), 2868 (s), 2363 (m), 1918 (w), 1621 (s),  
1590 (s), 1509 (s), 1471 (m), 1456 (m), 1431 (m), 1362 (m),  
1329 (m), 1297 (w), 1257 (m), 1241 (s), 1228 (s), 1114 (m),  
1086 (m), 1031 (s), 999 (w), 938 (m), 919 (m), 881 (m), 855 (m),  
826 (m), 764 (m), 717 (m), 692 (w), 643 (m), 621 (w)

Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ber.: C 73.59    H 8.03    N 8.58  
                  •0.5 EtOH ber.: C 72.17    H 8.36    N 8.02  
                              gef.: C 71.95    H 8.20    N 7.99

Schmelzpunkt: 72-74 °C

### 6.7.3 Herstellung von Hydrochinidin-9-O-acetat<sup>[45]</sup>

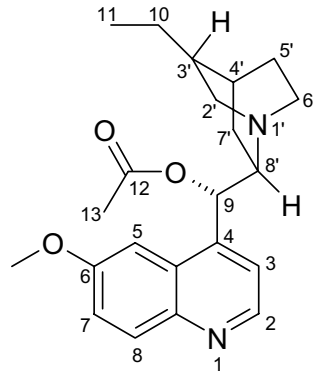


2.30 g Hydrochinidin **145** (6.10 mmol, 1eq) wurden mit 10.0 ml Essigsäureanhydrid (0.11 mmol, 17.3 eq) versetzt und 10 min bei 80 °C gerührt. Es wurde bis zur nur noch schwach sauren Reaktion mit 25 %iger NH<sub>3</sub>-Lsg. versetzt. Nach dem Erkalten wurde mit 10.0 ml H<sub>2</sub>O versetzt und mit 25 %iger NH<sub>3</sub>-Lsg. übersättigt. Es wurde dreimal mit je 50.0 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das verbleibende gelbliche hochviskose Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.09 g (92 %)

DC: MeOH R<sub>f</sub>=0.58

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
0.89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-11, J=7.1 Hz), 1.33-1.67 (m, 9H, CH-3', CH-4', CH<sub>2</sub>-5', CH<sub>2</sub>-7', CH-8', CH<sub>2</sub>-10), 2.11 (s, 1H, CH<sub>3</sub>-13), 2.50-2.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2', CH-6'), 3.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 6.32 (d, 1H, CH-9, J=9.8 Hz), 7.45 (m, 3H, CH-3, CH-5, CH-7), 7.96 (d, 1H, CH-8, J=9.8 Hz), 8.71 (d, 1H, CH-2, J=4.4 Hz)



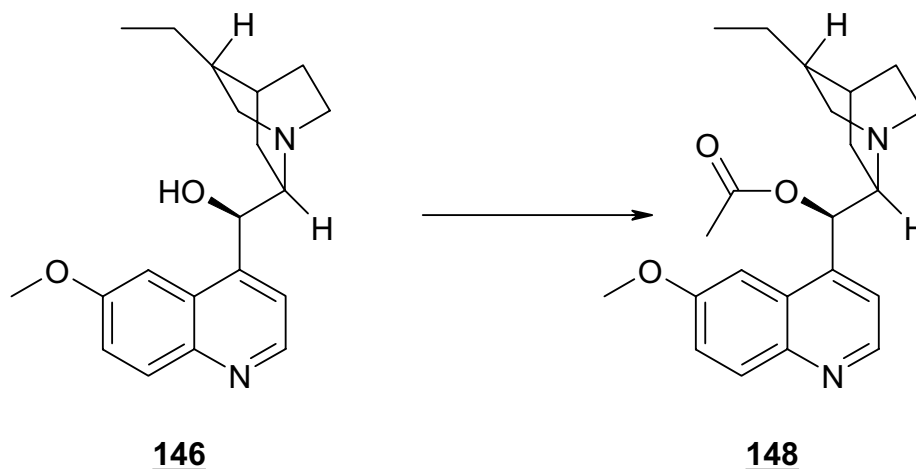
IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)

3116 (s), 2934 (s), 2871 (s), 2385 (m), 2343 (m), 1918 (w),  
1746 (s), 1654 (m), 1622 (s), 1592 (m), 1508 (s), 1474 (m),  
1457 (m), 1433 (m), 1373 (s), 1306 (m), 1230 (s), 1132 (w),  
1084 (m), 1028 (s), 984 (m), 917 (w), 846 (s), 827 (s), 717 (m),  
635 (w), 616 (w)

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ber.: C 71.71    H 7.66    N 7.60  
gef.: C 71.65    H 7.79    N 7.34



### 6.7.4 Herstellung von Hydrochinin-9-O-acetat<sup>[45]</sup>

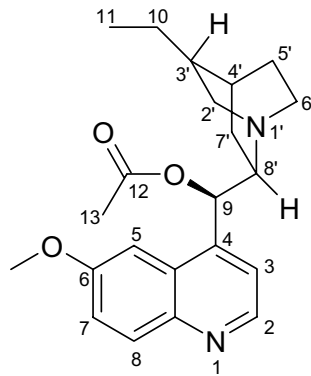


2.30 g Hydrochinin **146** (6.10 mmol, 1 eq) wurden mit 10.0 ml Essigsäureanhydrid (0.11 mmol, 17.3 eq) versetzt und 10 min bei 80 °C gerührt. Es wurde bis zur nur noch schwach sauren Reaktion mit 25 %iger NH<sub>3</sub>-Lsg. versetzt. Nach dem Erkalten wurde mit 10.0 ml H<sub>2</sub>O versetzt und mit 25 %iger NH<sub>3</sub>-Lsg. übersättigt. Es wurde dreimal mit je 50.0 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50.0 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der verbleibende farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (99 %)

DC: MeOH R<sub>f</sub>=0.46

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  
0.83 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-11, J=7.0 Hz), 1.32-1.87 (m, 9H, CH-3', CH-4', H<sub>2</sub>-5', CH<sub>2</sub>-7', CH-8', CH<sub>2</sub>-10), 2.10 (s, 1H, CH<sub>3</sub>-13), 2.50-2.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2', CH-6'), 3.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 6.28-6.32 (d, 1H, CH-9, J=8.8 Hz), 7.41-7.51 (m, 3H, CH-3, CH-5, CH-7), 7.94-7.98 (d, 1H, CH-8, J=9.1 Hz), 8.70-8.72 (d, 1H, CH-2, J=4.7 Hz)



IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)

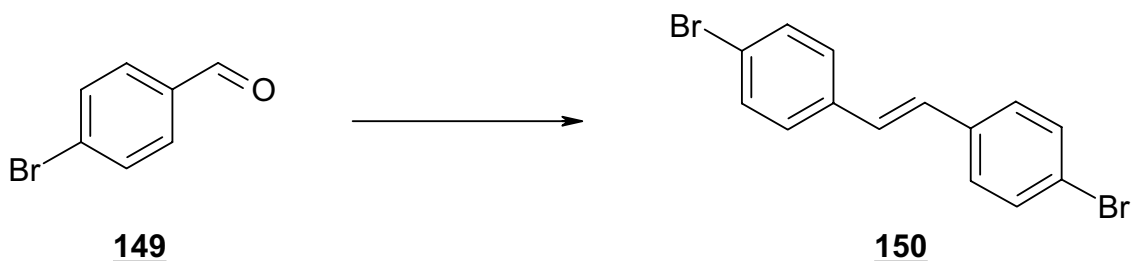
3447 (m), 2932 (s), 2863 (s), 2141 (w), 2054 (w), 1943 (w),  
1745 (s), 1654 (m), 1622 (s), 1592 (m), 1572 (w), 1508 (s),  
1474 (m), 1458 (m), 1432 (m), 1372 (s), 1303 (m), 1230 (s),  
1132 (w), 1085 (m), 1029 (s), 965 (w), 912 (w), 852 (s), 832 (s),  
805 (w), 769 (w), 717 (m), 684 (w), 661 (w), 635 (w), 609 (w),  
566 (w)

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ber.: C 71.71    H 7.66    N 7.60  
•0.3 H<sub>2</sub>O    ber.: C 70.68    H 7.71    N 7.49  
              gef.: C 70.99    H 7.86    N 7.16

Schmelzpunkt: 72-73 °C

## 6.8 Herstellung von (1S,2S)-1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1,2-diol

### 6.8.1 Herstellung von 4,4'-Dibrom-(E)-stilben<sup>[29]</sup>



5.55 g *p*-Brombenzaldehyd **149** (30.0 mmol, 1 eq) wurden in 300 ml Dioxan gelöst und mit 4.95 ml  $\text{TiCl}_4$  (45.0 mmol, 1.5 eq) versetzt. Nach Zugabe von 5.88 g Zn-Pulver (90.0 mmol, 3 eq) zu der gelben Suspension wurde 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde über Nacht stehen gelassen. Es wurde mit ges.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. hydrolysiert, dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert, mit 150 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.05 g (80 %)

DC: Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6/1)  $R_f=0.70$

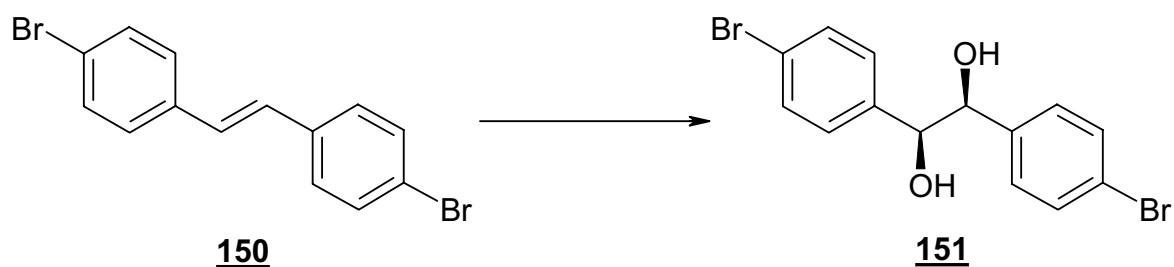
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ )  
7.29 (s, 2H, CH), 7.61 (s, 8H, Ar-H)

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3752 (m), 3448 (m), 3081 (w), 3013 (m), 2379 (w), 1907 (m),  
1585 (s), 1490 (s), 1474 (w), 1405 (s), 1325 (m), 1294 (w),  
1216 (w), 1179 (w), 1100 (m), 1075 (s), 1006 (s), 972 (s),  
948 (s), 824 (s), 714 (s), 633 (w), 615 (s)

Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> ber.: C 49.74 H 2.98  
gef.: C 49.59 H 2.98

Schmelzpunkt: 215-217 °C

### 6.8.2 Herstellung von (1S,2S)-1,2-Bis-(4-bromo-phenyl)-ethan-1,2-diol<sup>[36]</sup>



4.20 g AD-mix  $\alpha$  wurden in 15.0 ml H<sub>2</sub>O und 15.0 ml *tert*-BuOH so lange gerührt, bis sich zwei klare Phasen gebildet hatten. Nach Zugabe von 0.30 g Methansulfonamid (3.00 mmol, 1 eq) wurde auf 0 °C gekühlt. Es wurde mit 1.02 g 4,4'-Dibrom-(E)-stilben **150** (3.00 mmol, 1 eq) versetzt und über Nacht bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 4.50 g Natriumsulfit (35.7 mmol, 11.9 eq) wurde auf RT erwärmt. Es wurde mit 90.0 ml EtOAc versetzt und vom Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde dreimal mit 90.0 ml EtOAc extrahiert und mit 90.0 ml 1N NaOH und mit 90.0 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 75.0 g Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten von Hexan (zur Entfernung von Verunreinigungen) → EtOAc (zur Gewinnung des Produktes) gereinigt. Der isolierte farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.86 g (77 %)

DC: Hexan/EtOAc (2/1) R<sub>F</sub>=0.45

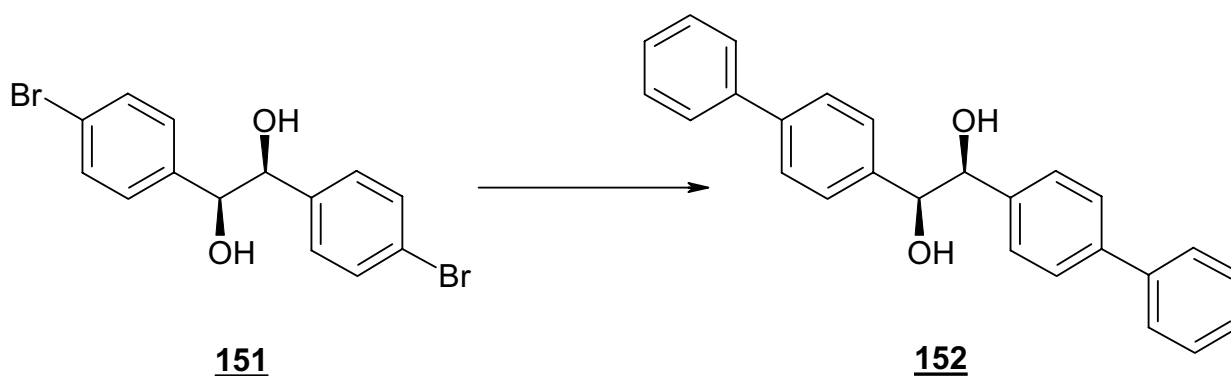
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
4.62 (d, 2H, CH,  $J=3,0$  Hz), 5.52 (d, 2H, OH,  $J=2,7$  Hz; austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ), 7.07 (d, 4H, Ar-H,  $J=8.4$  Hz), 7.39 (d, 4H, Ar-H,  $J=8.4$  Hz)

IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3365 (s), 2930 (w), 1903 (w), 1663 (w), 1654 (w), 1592 (s), 1489 (s), 1410 (m), 1385 (m), 1351 (w), 1312 (m), 1263 (m), 1202 (s), 1104 (s), 1069 (s), 1054 (s), 999 (s), 881 (w), 846 (s), 821 (s), 719 (m)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$  ber.: C 45.20 H 3.25  
gef.: C 45.31 H 3.29

Schmelzpunkt: 135-138 °C

### 6.8.3 Herstellung von (1S,2S)-1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1,2-diol



372 mg (1S,2S)-1,2-Bis-(4-bromo-phenyl)-ethan-1,2-diol **151** (1.00 mmol, 1 eq) wurden in 5.00 ml Toluol gelöst und mit 2.50 ml entgaster 2 N  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. versetzt. Nach Zugabe von 116 mg  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.10 mmol, 0.1 eq) wurden 268 mg Phenylboronsäure (2.20 mmol, 2.2 eq) in 2.00 ml EtOH zugegeben. Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Es wurde dreimal mit 50.0 ml Diethylether extrahiert, mit 150 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie über 50.0 g Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten von Hexan/EtOAc (5/1)  $\rightarrow$  (2/1)  $\rightarrow$

(1/1) gereinigt. Das verbleibende farblose Öl wurde aus EtOAc umkristallisiert und der verbleibende farblose Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 41 mg (11 %)

DC: Hexan/EtOAc (1/1)  $R_f = 0.75$

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz, DMSO- $d_6$ )  
4.71 (d, 2H, CH,  $J=4.3$  Hz), 5.42 (d, 2H, OH,  $J=4.3$  Hz;  
austauschbar durch  $\text{D}_2\text{O}$ ), 7.27-7.66 (m, 18H, Ar-H)

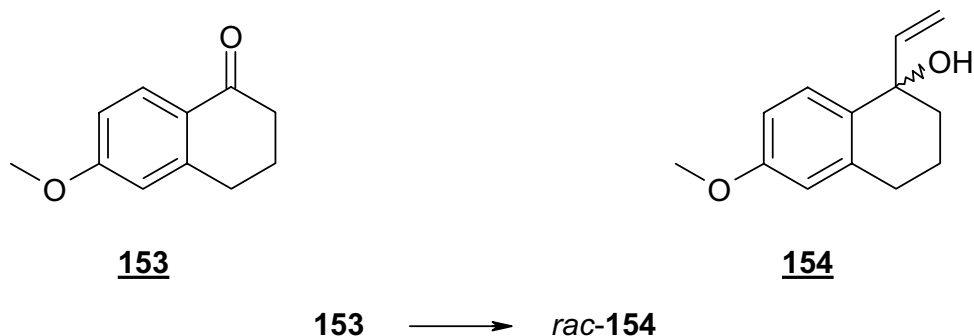
IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
3539 (s), 3462 (s), 3030 (s), 1922 (w), 1598 (w), 1565 (m),  
1522 (w), 1487 (s), 1450 (m), 1407 (s), 1388 (s), 1322 (m),  
1292 (w), 1270 (w), 1244 (w), 1209 (w), 1183 (s), 1082 (s),  
1036 (s), 1005 (s), 910 (s), 872 (w), 845 (s), 817 (m), 779 (w),  
749 (s), 723 (m), 700 (s), 688 (s), 640 (w), 598 (s), 556 (w)

Maldi-MS: 272.8 (+ EtOAc), 368.3  
(ber.: 272.1 (+ EtOAc), 366.5)

Schmelzpunkt: 247-249 °C (Lit.: 237-240 °C)<sup>[31]</sup>

## 6.9 Herstellung der Edukte für die Diels-Alder-Testreaktion

### 6.9.1 Herstellung von (1*RS*)-1-Hydroxy-6-methoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin<sup>[43]</sup>

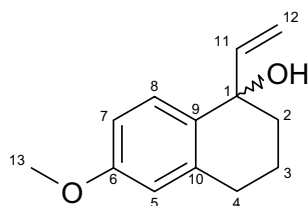


Zu 50.0 ml Vinylmagnesiumbromid-Lsg. (~1 M/THF) (50.0 mmol, 2.3 eq) wurden 3.88 g 6-Methoxy-1-tetralon **153** (22.0 mmol, 1 eq) in 10.0 ml abs. THF getropft. Es wurde 18 h bei RT gerührt und vorsichtig mit 35.0 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert. Es wurde dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das verbleibende orangegelbe Öl wurde durch eine Säulenchromatographie über 100 g Kieselgel mit Hexan/EtOAc (10/1) als Laufmittel gereinigt. Das isolierte gelbliche Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.04 g (68 %)

DC: Hexan/EtOAc (3/1) R<sub>f</sub>=0.43

<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
 1.80 (s, 1H, OH; austauschbar durch D<sub>2</sub>O), 1.81-2.04 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2, CH<sub>2</sub>-3), 2.77-2.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-4), 3.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 5.21 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>-12(cis), J<sub>1</sub>=1.6 Hz, J<sub>2</sub>=10.5 Hz), 5.33 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>-12(trans), J<sub>1</sub>=1.5 Hz, J<sub>2</sub>=17.1 Hz), 6.06 (dd, 1H, CH-11, J<sub>1</sub>=9.1 Hz, J<sub>2</sub>=14.8 Hz), 6.65 (s, 1H, CH-5), 6.78 (dd, 1H, CH-7, J<sub>1</sub>=2.3 Hz, J<sub>2</sub>=7.4 Hz), 7.30 (d, 1H, CH-8, J=6.0 Hz)

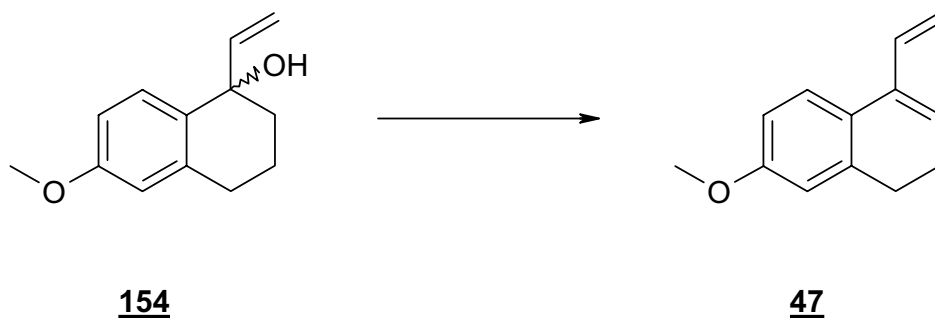


IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)

3446 (s), 3084 (m), 3001 (m), 2936 (s), 2866 (m), 2836 (s),  
 1846 (w), 1668 (m), 1607 (s), 1574 (s), 1498 (s), 1464 (s),  
 1406 (w), 1321 (m), 1277 (m), 1242 (s), 1190 (w), 1157 (m),  
 1128 (s), 1086 (w), 1070 (w), 1039 (s), 996 (s), 961 (m), 921 (s),  
 875 (s), 855 (m), 836 (m), 816 (m), 739 (w), 720 (w), 690 (w),  
 664 (w)

Elementaranalyse: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> ber.: C 76.44 H 7.90  
 gef.: C 76.30 H 7.94

### 6.9.2 Herstellung von 6-Methoxy-1-vinyl-3,4-dihydronaphthalin<sup>[43]</sup>



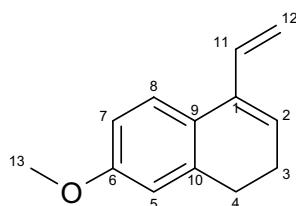
1.35 g (1*RS*)-1-Hydroxy-6-methoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin **154** (6.60 mmol, 1 eq) und 882 mg Oxalsäure (9.80 mmol, 1.5 eq) wurden in 10.0 ml Toluol suspendiert und 30 min bei 60 °C gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. neutralisiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Das verbleibende gelbrote Öl wurde durch eine Säulenchromatographie über 40.0 g Kieselgel mit Hexan/EtOAc (100/1) als Laufmittel gereinigt. Das isolierte farblose Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 287 mg (23 %)



DC: Hexan/EtOAc (2/1)  $R_f=0.80$

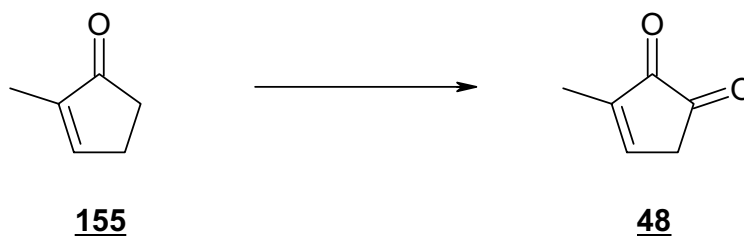
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ [ppm], 250 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ )  
 2.17-2.25 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-3}$ ), 2.66 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-4}$ ,  $J=7.5$  Hz), 3.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 5.10 (dd, 1H,  $\text{CH}_2\text{-12(cis)}$ ,  $J_1=1.8$  Hz,  $J_2=10.8$  Hz), 5.44 (dd, 1H,  $\text{CH}_2\text{-12(trans)}$ ,  $J_1=1.8$  Hz,  $J_2=17.3$  Hz), 5.97-6.01 (m, 1H, CH-2), 6.47-6.67 (m, 3H, CH-5, CH-7, CH-11), 7.19 (d, 1H, CH-8,  $J=6.5$  Hz)



IR: ( $[\text{cm}^{-1}]$ , KBr)  
 3082 (m), 3028 (m), 2999 (m), 2934 (s), 2883 (m), 2831 (s), 1975 (w), 1845 (w), 1607 (s), 1567 (s), 1497 (s), 1465 (m), 1428 (m), 1374 (m), 1351 (m), 1303 (s), 1276 (s), 1251 (s), 1187 (w), 1165 (m), 1142 (s), 1095 (s), 1044 (s), 992 (s), 912 (s), 870 (m), 826 (s), 751 (m), 726 (m), 666 (m), 646 (m)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$  ber.: C 83.83 H 7.58  
 gef.: C 83.58 H 7.71

### 6.9.3 Herstellung von 3-Methylcyclopent-3-en-1,2-dion<sup>[43]</sup>



4.81 g 2-Methyl-2-cyclopenten-1-on **155** (50.0 mmol, 1 eq) wurden in 14.0 ml Dioxan gelöst und auf 10 °C gekühlt. Innerhalb von 30 min wurden 5.55 g  $\text{SeO}_2$  (50.0 mmol,

1 eq) in 50.0 ml Dioxan/H<sub>2</sub>O (9/1) so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 10 °C stieg. Es wurde für 2 h auf 90 °C erhitzt und die rote Lösung nach dem Erkalten über Celite<sup>®</sup> vom schwarzen Feststoff abfiltriert. Es wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der verbleibende rote Feststoff wurde zur Isolierung des orangegelben Produktes bei 80 °C und 16 mbar sublimiert.

Ausbeute: 1.11g (20 %)

DC: Hexan/EtOAc (1/1) R<sub>f</sub>=0.42

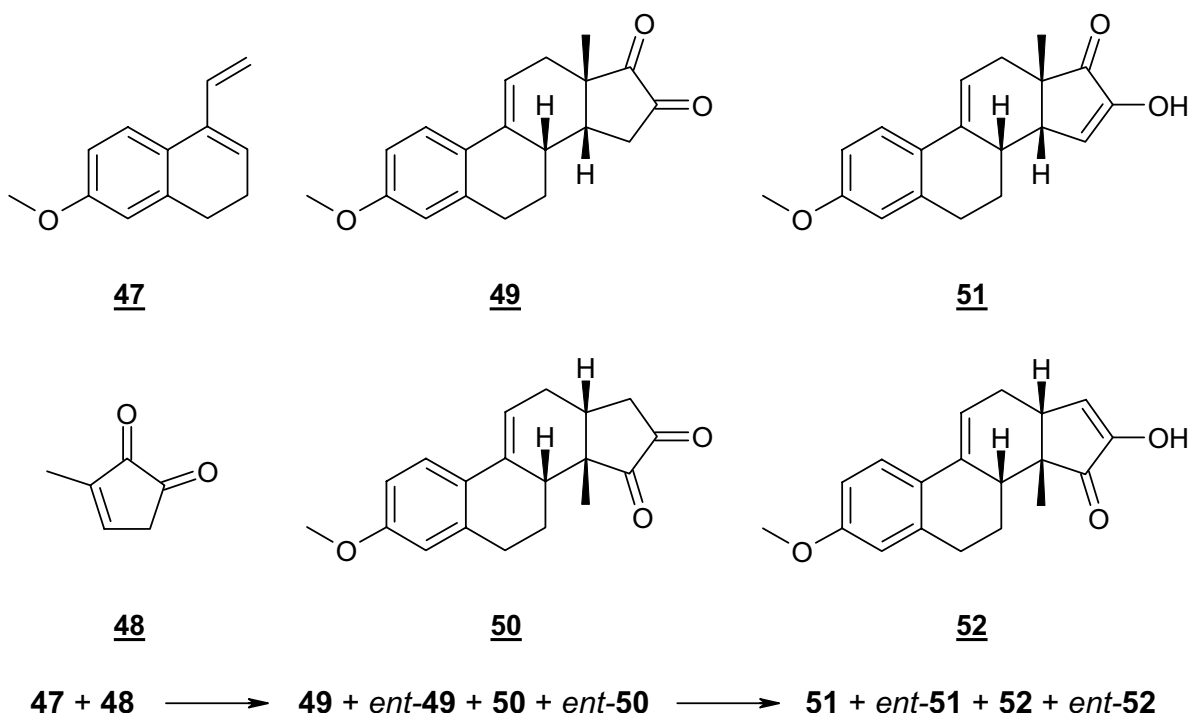
<sup>1</sup>H-NMR: (δ[ppm], 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>)  
1.99-2.01 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.01-3.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 7.70-7.74 (m, 1H, CH)

IR: ([cm<sup>-1</sup>], KBr)  
3500 (w), 3387 (m), 3044 (s), 2962 (s), 2865 (m), 2368 (m),  
1946 (w), 1919 (w), 1780 (s), 1760 (s), 1709 (s), 1612 (s),  
1498 (w), 1450 (s), 1394 (s), 1376 (s), 1351 (s), 1297 (m),  
1278 (m), 1244 (m), 1141 (m), 1092 (s), 1040 (m), 1025 (s),  
1000 (s), 976 (s), 920 (s), 826 (s), 723 (s), 676 (s), 575 (s)

Elementaranalyse: C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ber.: C 65.45 H 5.49  
gef.: C 65.18 H 5.62

Schmelzpunkt: 74-76 °C

## 6.10 Diels-Alder-Reaktionen in Gegenwart von Bisamidinen<sup>[26], [27], [43]</sup>



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 15.0 ml Sarstedt<sup>®</sup> Kunststoff-Zentrifugenröhrchen wurden 42.95 mg 3-Methylcyclopent-3-en-1,2-dion **48** (0.39 mmol, 1 eq) in 13.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf 5 °C gekühlt. In einem weiteren 15.0 ml Sarstedt<sup>®</sup> Kunststoff Zentrifugenröhrchen wurden 108.86 mg 6-Methoxy-1-vinyl-3,4-dihydronaphthalin **47** (0.58 mmol, 1.5 eq) in 13.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und ebenfalls auf 5 °C gekühlt. In einem 50.0 ml Sarstedt<sup>®</sup> Kunststoff-Zentrifugenröhrchen wurden die entsprechende Menge Bisamidin (1 mol%, 3 mol%, 10 mol%, 100 mol%) (siehe Tabelle 6-2) eingewogen und bei 5 °C unter Lichtausschluß mit den beiden vorgekühlten Maßlösungen versetzt. Es wurde 5 d bei 5 °C unter Lichtausschluß gerührt. Nach Zugabe von 12.0 ml H<sub>2</sub>O und 12.0 ml CH<sub>3</sub>CN wurde zur Tautomerisierung 2 d bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der verbleibende Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Analog wurden Katalyseexperimente in versch. Lösungsmitteln (CCl<sub>4</sub>, THF, Toluol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan (1/1)) und bei versch. Temperaturen durchgeführt (-20 °C, -78 °C).

## Reaktionskontrolle:

Die Reaktionskontrolle erfolgte durch HPLC (*Merck PUROSPHER RP-18* endcapped 5  $\mu\text{l}$ , 254 nm, 0.8 ml  $\text{min}^{-1}$ , Gradientenmessung (Tabelle 6-1))

t [min]	H <sub>2</sub> O [%]	CH <sub>3</sub> CN [%]
0	55	45
5	50	50
15	10	90
20	10	90
30	55	45
45	55	45

**Tabelle 6-1: Gradientenparameter HPLC**




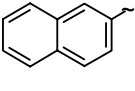
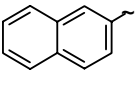
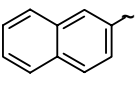
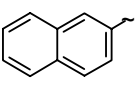
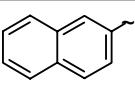
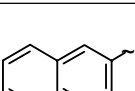
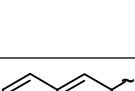
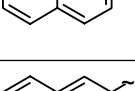
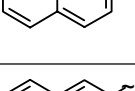
## ee-Bestimmung:

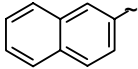
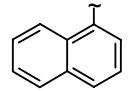
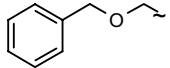

Eine Probe der Reaktionsmischung wurde durch HPLC getrennt (*Maisch RPC18AQ*, 125x4, 7 ml  $\text{min}^{-1}$ , H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(0.1 % TFA)/CH<sub>3</sub>CN (34/66)). Die Bestimmung der ee-Werte erfolgte durch chirale HPLC (*DAICEL OJ-R* 150x4, 0.4 ml  $\text{min}^{-1}$ , UV 254 nm, H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN (56/44) (neutral)).

## Ausbeutebestimmung:

Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel filtriert (Hexan/Diethylether 1/1), bis zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeutebestimmung erfolgte gravimetrisch nach HPLC-Trennung der Reaktionsmischung (*Macherey-Nagel Nucleoprep* 100-20, 250x50, 70 ml  $\text{min}^{-1}$ , Hexan/Diethylether/EtOAc (10/3.3/1)).

## Ergebnisse:

R-Kat.	Konf.	T [°C]	c (Kat.) [mol %]	Ausbeute 51 + ent-51 [%]	ee 51 + ent-51 [%]	Lsg.-M.
	<i>R,R</i>	5	100	n.B.	-14	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1/10 Ansatz)
	<i>R,R</i>	5	10	67	-21	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<i>S,S</i>	5	10	56	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<i>R,R</i>	5	10	49	-26	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<i>S,S</i>	5	10	62	31	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<i>S,S</i>	5	3	65	29	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<i>S,S</i>	5	1	37	26	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<i>S,S</i>	-20	10	67	34	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	<i>S,S</i>	-78	100	8	47	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1/10 Ansatz)
	<i>S,S</i>	5	3	34	15	CCl <sub>4</sub>
	<i>S,S</i>	5	3	8	5	THF
	<i>S,S</i>	5	3	46	25	Cyclohexan/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1/1)

R-Kat.	Konf.	T [°C]	c (Kat.) [mol %]	Ausbeute 51 + ent-51 [%]	ee 51 + ent-51 [%]	Lsg.-M.
	S,S	5	3	26	25	Toluol
	R,R	5	3	18	-13	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	R,R	5	3	14	~0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	R,R	5	3	4	~0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

**Tabelle 6-2: Ergebnisse der Katalyseexperimente**  
 (Negative Enantiomerenüberschüsse stehen dabei für einen Überschuß an Enantiomer *ent-51*  
 (Enantiomer mit der höheren Retentionszeit))

## 7 Anhang

### 7.1 NMR-Spektren

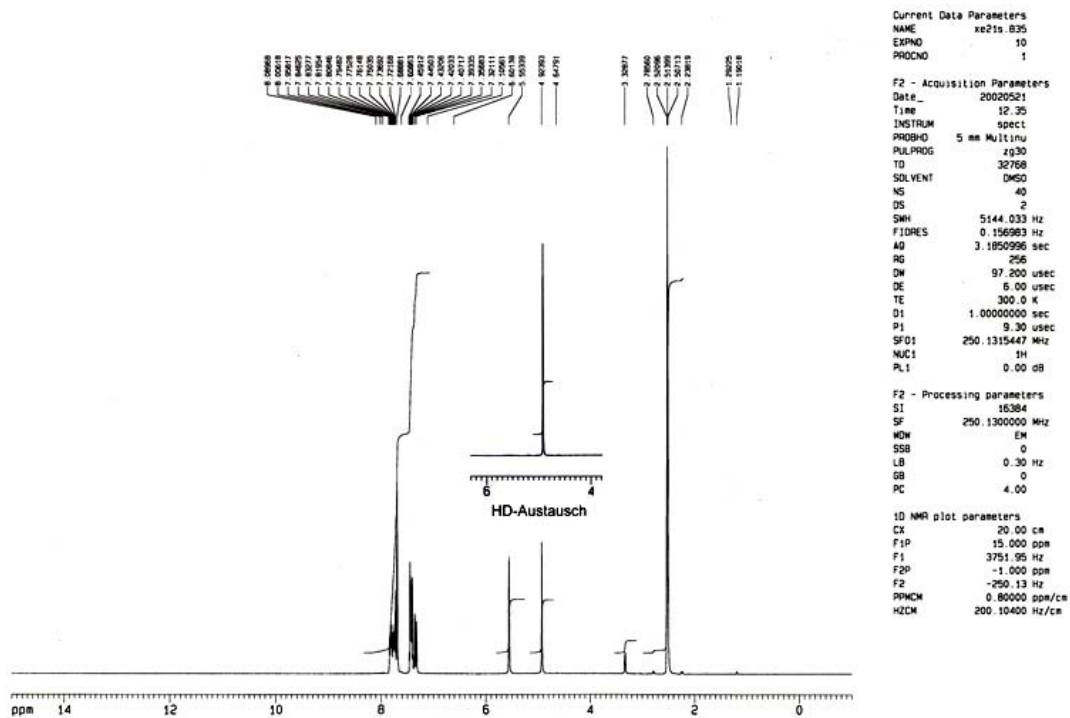


Abbildung 7-1: 1,2-Di-naphthalin-2-yl-ethan-(1S,2S)-diol **98**

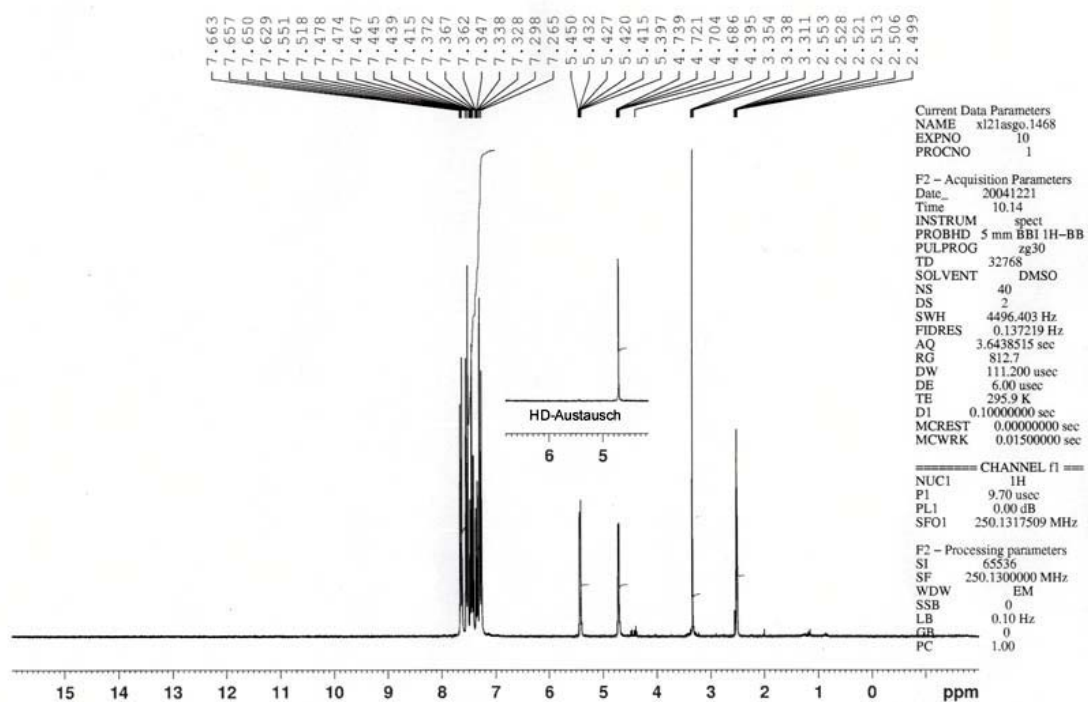


Abbildung 7-2: (1S,2S)-1,2-Bis-biphenyl-4-yl-ethan-1,2-diol **152**

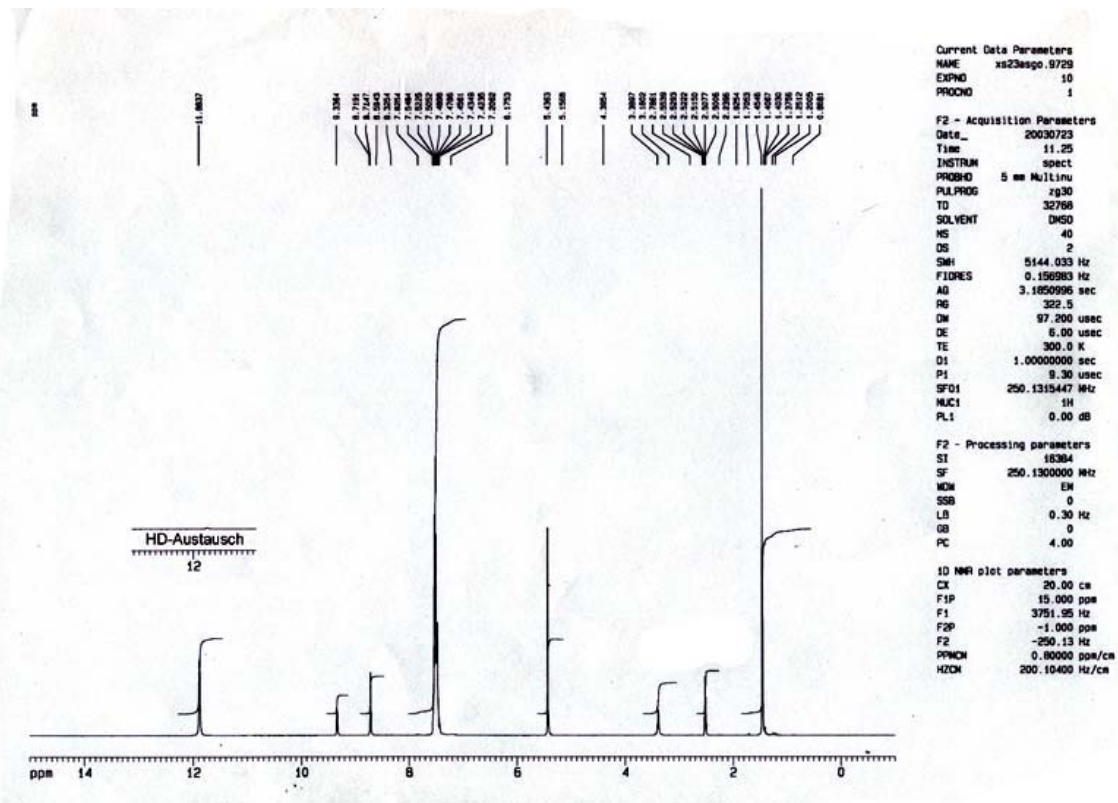


Abbildung 7-3: 5-tert-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid **163**

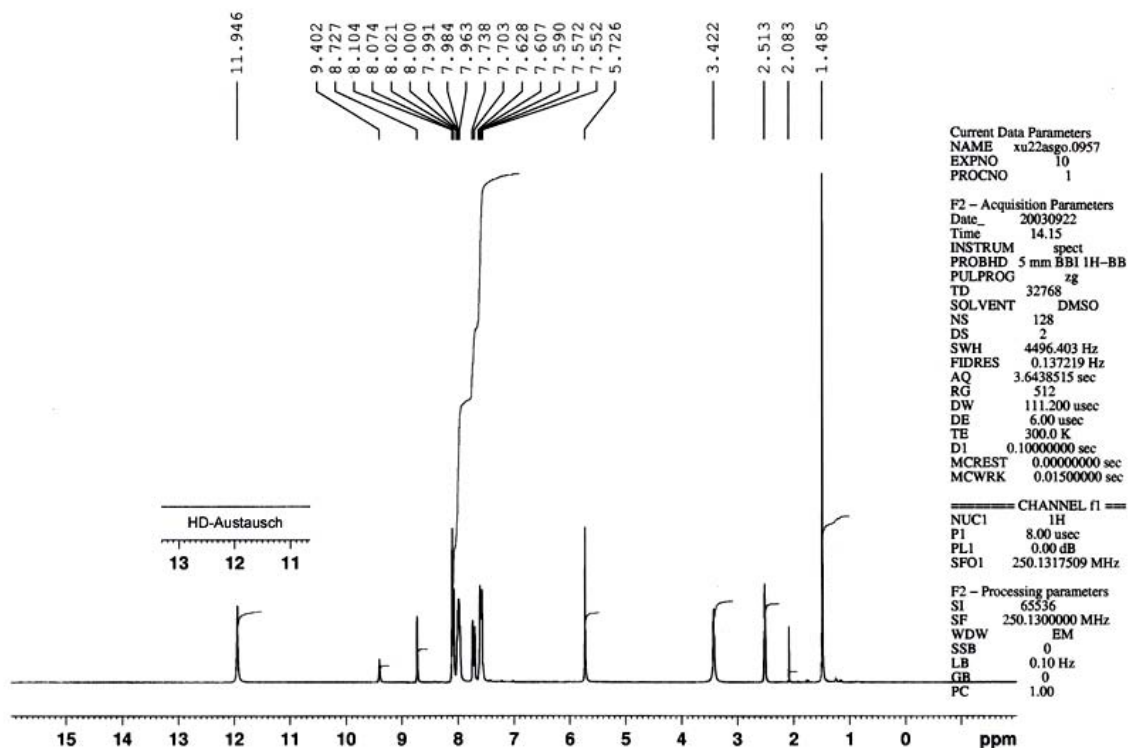


Abbildung 7-4: 5-tert-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-4,5-di-2-naphthyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-hydrochlorid **167**



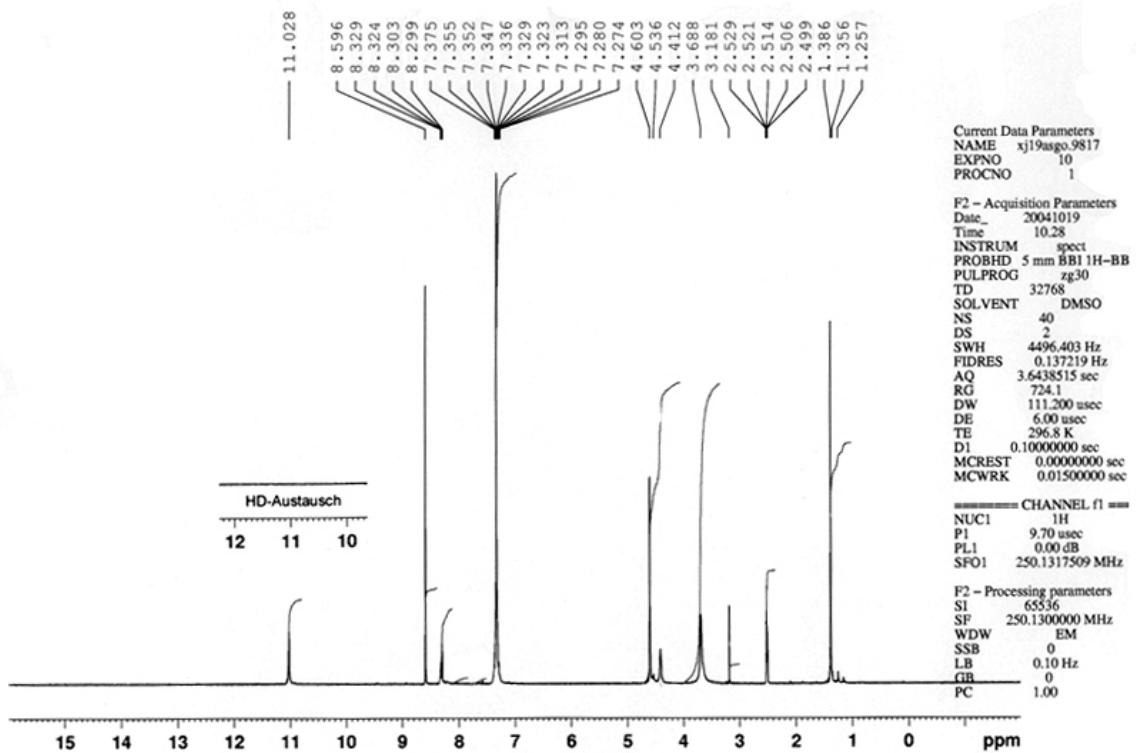


Abbildung 7-5: 5-tert-Butyl-1,3-bis-((4*R*,5*R*)-dibenzyloxy-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-2-yl)-benzol-bis-pikrat **169**

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
abs.	absolut
AD-mix $\alpha$	1000 g AD-mix $\alpha$ enthalten: 0.52 g $K_2Os_2(OH)_4$ 5.52 g (DHQ) <sub>2</sub> -PHAL; (1,4-Bis-dihydrochinin-phthalazin) 700 g $K_3Fe(CN)_6$ 294 g $K_2CO_3$
Ar	Aromat/Aryl
ber.	berechnet
d	Duplett ( <sup>1</sup> H-NMR), Tag(e), deuterio
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Electrosprayionisation
EtOAc	Essigsäureethylester
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
eq	Äquivalente
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde(n)
Hex	Hexan
HOMO	Highest(-energy) Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
LUMO	Lowest(-energy) Unoccupied Molecular Orbital
m	medium (FT-IR); Multiplett ( <sup>1</sup> H-NMR)
M	Molar
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz

---

min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
MsO	Mesylat
μl	Mikroliter
NaTFPB	Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
TsO	Tosylat
Ph	Phenyl
ppm	parts per million, Verschiebung
q	Quartett ( <sup>1</sup> H-NMR)
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor, Ratio of Fronts
RT	Raumtemperatur
s	strong (FT-IR); Singulett ( <sup>1</sup> H-NMR)
Std.	Stunde(n)
t	Triplett ( <sup>1</sup> H-NMR)
TFA	Trifluoressigsäure
TFPB <sup>-</sup>	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat-anion
w	weak (FT-IR)

### 7.3 Literaturverzeichnis

- [1] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. E. Vassilikogiannakis; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1742-1773
- [2] E. Dane, J. Schmitt; *J. Liebigs Ann. Chem.* **1938**, 536, 196
- [3] E. Dane, J. Schmitt; *J. Liebigs Ann. Chem.* **1939**, 537, 246
- [4] G. Quinkert, M. Del Grosso, A. Döring, W. Döring, R. I. Schenkel, M. Bauch, G. T. Dambacher, J. W. Bats, G. Zimmermann, G. Dürner; *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1345-1391
- [5] P. M. Pihko; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2110-2113
- [6] T. R. Kelly, P. Mechani, V. S. Ekkundi; *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3381-3384
- [7] D. C. Braddock, I. D. MacGilp, B. G. Perry; *Synlett* **2003**, *8*, 1121-1124
- [8] D. C. Braddock, I. D. MacGilp, B. G. Perry; *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1117-1130
- [9] A. N. Thadani, A. R. Stankovic, V. H. Rawal; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*(16), 5846-5850
- [10] Y. Huang, A. K. Unni, A. N. Thadani, V. H. Rawal; *Nature* **2003**, *424*, 146
- [11] B. Grosch, C. N. Orlebar, E. Herdtweck, W. Massa, T. Bach; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3822-3824
- [12] B. Grosch, C. N. Orlebar, E. Herdtweck, M. Kaneda, T. Wada, Y. Inoue, T. Bach; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2179-2189
- [13] P. R. Schreiner, A. Wittkopp; *Org. Lett.* **2002**, *4*(2), 217-220
- [14] A. Wittkopp, P. R. Schreiner; *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*(2), 407-414
- [15] P. R. Schreiner; *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289-296
- [16] S. Lehr, K. Schütz, M. Bauch, M. W. Göbel; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1041-1043
- [17] T. Schuster, M. W. Göbel; *Synlett* **1999**, 966-968
- [18] A. Kraft; *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1999**, 705-714
- [19] T. Schuster, M. Kurz, M. W. Göbel; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*(6), 1697-1701
- [20] T. Schuster, M. Bauch, G. Dürner, M. W. Göbel; *Org. Lett.* **2000**, *2*(2), 179-181
- [21] S. B. Tsogoeva, G. Dürner, M. Bolte, M. W. Göbel; *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1661-1664
- [22] D. Lucet, T. Le Gall, C. Mioskowski; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2724-2772

- [23] S. E. Denmark, X. Su, Y. Nishigaichi, D. M. Coe, K.-T. Wong, S. B. D. Winter, J. Y. Choi; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1958-1967
- [24] E. J. Corey, D.-H. Lee, S. Sarshar; *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*(1), 3-6
- [25] E. A. Mistryukov; Russian Chemical Bulletin, International Edition **2002**, *51*(12), 2308-2309
- [26] P. Böhle; *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt am Main, **2000**
- [27] S. Tsogoeva; bislang unveröffentlichte Ergebnisse
- [28] A. Spielmann; *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt am Main, **2002**
- [29] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna; *Chem. Lett.* **1973**, 1041-1044
- [30] C. Rosini, S. Scamuzzi, G. Uccello-Barretta, P. Salvadori; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*(24), 7395-7400
- [31] C. Rosini, S. Scamuzzi, M. P. Focati, P. Salvadori.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*(25), 8289-8293
- [32] A. Scheurer, P. Mosset, R. Saalfrank; *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*(8), 1243-1251
- [33] R. K. Crossland, K. L. Servis; *J. Org. Chem.* **1970**, *35*(9), 3195-3196
- [34] D. Pini, A. Iuliano, C. Rosini, P. Salvadori; *Synthesis* **1990**, *11*, 1023-1024
- [35] S. Saito, H. Yokohama, T. Ishikawa, N. Niwa, T. Moriwake; *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*(5), 663-666
- [36] B. Sharpless, W. Amberg, Y. L. Bennani, G. A. Crispino, J. Hartung, K.-S. Jeong, H.-L. Kwong, K. Morikawa, Z.-M. Wang, D. Xu, X.-L. Zhang; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768-2771
- [37] D. F. Taber, A. Sahli, H. Yu, R. P. Meagley; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*(25), 6571-6573
- [38] E. V. Dehmlow, C. Sauerbier; *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 181-185
- [39] D. H. G. Crout, V. S. B. Gaudet, K. O. Hallinan; *J. Chem Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 805-812
- [40] *J. Chem. Soc.* **1903**, *83*, 1348
- [41] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt; *Helv. Chim. Acta* **1977**, 301-325
- [42] K. B. Sharpless, W. Amberg, Y. L. Bennani, G. A. Crispino, J. Hartung, K.-S. Jeong, H.-L. Kwong, K. Morikawe, Z.-M. Wang, D. Xu, X.-L. Zhang; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768-2771

- 
- [43] T. Schuster; *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main, **2000**
- [44] Y. Yanuka, S. Yosselson-Superstine, A. Geryes, E. Superstine; *J. Pharm. Sci.* **1981**, 70(6), 1930-1940
- [45] Hesse; *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1887**, 241, 278

## 7.4 Lebenslauf

### Schulbildung/Zivildienst:

1982-1986	Besuch der Grundschule Sindlingerwiesen, Kelkheim
1986-1992	Besuch des Gymnasialzweigs der Eichendorff Schule, Kelkheim
1992-1995	Besuch der Immanuel Kant Schule (Gymnasiale Oberstufe), Kelkheim
06/1995	Abitur
11/1995-11/1996	Zivildienst

### Studium:

10/1996	Beginn Chemiestudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt
10/1998	Vordiplom
01/2002–08/2002	Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. M. W. Göbel am Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie mit dem Thema „Zur Synthese chiraler Amidine mit lokaler C <sub>2</sub> -Symmetrie“
08/2002	Diplom
09/2002–06/2005	Dissertation im Arbeitskreis Prof. Dr. M. W. Göbel am Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie mit dem Thema „Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen durch chirale Amidiniumsalze“

## **7.5 Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema „Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen durch chirale Amidiniumsalze“ selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, daß aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Disseration nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.