

Zur Synthese von α -Aminoaldehyden und Aminosäuren mit α -quartären Zentren durch Aziridinierung funktionalisierter Olefine

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin
Susanne Flock
Universität Kassel
Fachbereich 19 Biologie/Chemie

Kassel, Juni 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1997 bis Mai 2003 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Frauenrath, Abt. Organische Chemie des FB 19 Biologie/Chemie an der Universität Kassel erstellt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Frauenrath für die Bereitstellung des interessanten Themas und die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. H. Follmann danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. M. Maurer danke ich für die Ausführung der NMR-Messungen und die Hilfe bei der Lösung NMR-spektroskopischer Probleme.

Dem Arbeitskreis Festkörperchemie von Herrn Prof. Dr. U. Müller und dem Arbeitskreis Metallorganik von Herrn Prof. Dr. U. Siemeling danke ich für die Durchführungen und Auswertungen der Röntgen-Kristallstrukturanalysen.

Herrn Dr. F. Gottschalk danke ich für die Hilfe bei der Erstellung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Frau G. Fischer, Herrn Dr. C. Wattenbach und Herrn Dr. D. Brethauer für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Eltern und Ralf

Tag der Disputation: 29.07.2003

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Frauenrath
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Follmann

Auszüge dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

Flock, S.; Frauenrath, H. *Synlett* **2001**, 839-841

Wattenbach, C.; Flock, S.; Frauenrath, H.; Palme-König, R. und Müller, U. *Z. Kristallogr.*
NCS 216, **2001**, 399-400

Wattenbach, C.; Flock, S.; Frauenrath, H.; Palme-König, R. und Müller, U. *Z. Kristallogr.*
NCS 216, **2001**, 401-402

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung α,α -dialkylierter α -Aminosäuren	1
1.2	Synthese α,α -dialkylierter α -Aminosäuren	4
1.3	Problemstellung	11
2	Theoretischer Teil	18
2.1	Darstellung 2-substituierter 5-Methylen-1,3-dioxane	18
2.2	Doppelbindungsisomerisierung der 5-Methylen-1,3-dioxane	19
2.2.1	Achirale Doppelbindungsisomerisierung mit Kalium- <i>tert</i> -butanolat in DMSO	19
2.2.2	Übergangsmetall-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung der 5-Methylen-1,3-dioxane	20
2.3	Aziridinierung von Alkenen	24
2.3.1	Aziridinierung mit <i>N</i> -Aminoheterocyclen / Pb(OAc) ₄	25
2.3.2	Aziridinierung mit <i>N</i> -Aminophthalimid / Pb(OAc) ₄ von 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxinen	28
2.3.3	Generelle Aspekte der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierung von Alkenen mit hypervalenten Iodverbindungen	33
2.3.4	Darstellung von [<i>N</i> -(Arylsulfonyl)imino]- und [<i>N</i> -(Alkylsulfonyl)imino]-phenyliodinanen	38
2.3.5	Generelle Aspekte der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierung von 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxinen mit hypervalenten Iodverbindungen	41
2.3.6	Kupfer(II)-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxine mit PhI=N-Ts	44
2.3.7	Kupfer(I)-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxine mit PhI=N-Ts	47
2.3.8	Kupfer(I)-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxine mit PhI=N-Ns	53
2.3.9	Kupfer-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxine mit in situ dargestellten hypervalenten Iodverbindungen	53
2.3.10	Kupfer(I)-katalysierte Aziridinierung der 5-Ethyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxine	56
2.3.11	Rhodium-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxine mit hypervalenten Iodverbindungen	57

2.3.12	Generelle Aspekte der Kupfer-katalysierten Aziridinierung von enantiomerenangereicherten 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxinen	61
2.3.13	Bestimmung der optischen Reinheit der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde	64
2.3.14	Kupfer-katalysierte Aziridinierung der enantiomerenangereicherten 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxine mit PhI=N-Ts	66
2.4	Reduktion der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde	71
2.5	Oxidation der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde	72
2.6	Wittig-Reaktion	72
2.7	Darstellung von α -Vinylalanin aus 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd	74
3	Zusammenfassung	75
4	Experimenteller Teil	80
4.1	Geräteparameter und Hilfsmittel	80
4.2	Darstellung von 5-Methylen-1,3-dioxanen	82
4.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acetalisierung von Aldehyden	82
4.2.2	Dargestellte 5-Methylen-1,3-dioxane	82
4.3	Darstellung von 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxinen	83
4.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift der achiralen Isomerisierung mit Kalium- <i>tert</i> -butanolat / DMSO	83
4.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift der asymmetrischen Isomerisierung mit NiBr ₂ -(<i>R,R</i>)-DIOP / LiBHET ₃	83
4.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift der asymmetrischen Isomerisierung mit NiI ₂ -(<i>R,R</i>)-Me-DuPHOS / LiBHET ₃	84
4.3.4	Dargestellte 5-Methylen-4 <i>H</i> -1,3-dioxine	84
4.4	Darstellung der Übergangsmetall-Katalysatoren (Doppelbindungsisomerisierung)	85
4.4.1	Darstellung von NiBr ₂ -(<i>R,R</i>)-DIOP	85
4.4.2	Darstellung von NiI ₂ -Me-DuPHOS	89
4.5	Aziridinierung mit <i>N</i> -Aminophthalimid / Pb(OAc) ₄	93
4.5.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>N</i> -Aminophthalimid	93
4.5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aziridinierung der 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxine mit <i>N</i> -Aminophthalimid / Pb(OAc) ₄	94
4.5.3	Dargestellte Aziridinierungsprodukte	94

4.6	Darstellung der hypervalenten Iodverbindungen	95
4.6.1	Darstellung von Diacetoxyiodobenzol	95
4.6.2	Darstellung von Iodosylbenzol	96
4.6.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [<i>N</i> -(Arylsulfonyl)imino]-phenyliodinanen (Methode A)	96
4.6.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [<i>N</i> -(Arylsulfonyl)imino]-phenyliodinanen (Methode B)	96
4.6.5	Dargestellte [<i>N</i> -(Arylsulfonyl)imino]phenyliodinane	97
4.6.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-(Trimethylsilyl)ethansulfonylamid	97
4.7	Darstellung der Übergangsmetall-Katalysatoren (Aziridinierung)	100
4.7.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat Hemibenzolat (CuOTf · ½ C ₆ H ₆)	100
4.7.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-perchlorat und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat	100
4.8	Übergangsmetall-katalysierte Aziridinierung von 5-Methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxinen mit [<i>N</i> -(Arylsulfonyl)imino]phenyliodinanen	101
4.8.1	Allgemeine Versuchsführung (Versuchsführung A)	101
4.8.2	Allgemeine Versuchsführung (Versuchsführung B)	102
4.8.3	Aziridinierung via in situ dargestellter hypervalenter Iodverbindungen	102
4.8.4	Dargestellte 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde	103
4.8.5	Dargestellte Insertionsprodukte	108
4.9	Darstellung von <i>N</i> -[1-(4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-hydroxy-1-methylethyl]-4-methyl-benzolsulfonamid	110
4.10	Darstellung von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbinol	111
4.11	Darstellung von 4-Methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbonsäuren	112
4.11.1	Darstellung von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbonsäure	112
4.11.2	Darstellung von 2- <i>tert</i> -Butyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbonsäure	113
4.12	Darstellung von α -Vinylalanin	114
4.12.1	Darstellung von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-oxazolidin	114
4.12.2	Darstellung von <i>N</i> -(1-Hydroxymethyl-1-methyl-allyl)-4-methyl-benzolsulfonamid	115
4.12.3	Darstellung von 2-Methyl-2-(toluol-4-sulfonylamino)-but-3-ensäure	116
4.12.4	Darstellung von α -Vinylalanin	117

5	Anhang	118
5.1	Röntgenstrukturbericht von 4-Acetoxy-5-(amino- <i>N</i> -phthalimido)-2- <i>tert</i> -butyl-5-methyl-1,3-dioxan	118
5.2	Röntgenstrukturbericht von <i>N</i> -(2-Isopropyl-5-methyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxin-4-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	126
5.3	Röntgenstrukturbericht von <i>N</i> -(2- <i>tert</i> -Butyl-5-ethyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxin-4-yl)-4-methylbenzolsulfonamid	134
5.4	Röntgenstrukturbericht von <i>N</i> -(2,5-Dimethyl-4 <i>H</i> -1,3-dioxin-4-yl)-4-nitrobenzolsulfonamid	143
5.5	Röntgenstrukturbericht von (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i>)-2- <i>tert</i> -Butyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd	151
5.6	Röntgenstrukturbericht von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-oxazolidin	158
6	Literaturstellen	166
7	Abkürzungsverzeichnis	173

1 Einleitung

1.1 Bedeutung α,α -dialkylierter α -Aminosäuren

Mit dem erneuten Aufschwung in der Peptidchemie ist das Interesse an nicht-proteinogenen Aminosäuren gestiegen.¹ In den letzten Jahren richtet sich die Aufmerksamkeit auch auf die Substanzklasse der α,α -dialkylierten α -Aminosäuren (**1**, Abb. 1), die aufgrund ihres natürlichen Vorkommens in Naturstoffen und bei biologischen Untersuchungen von großem aktuellen Interesse sind.



Abb. 1: L- α -Aminosäure und α,α -dialkylierte α -Aminosäure (**1**)

Durch das α -quartäre asymmetrische Kohlenstoffatom zeigen diese Aminosäuren eine hohe Stabilität am chiralen Zentrum.¹ Eingebaut in Peptide haben sie einen bemerkenswerten Einfluss auf deren Konformation. Sie eignen sich daher besonders in Untersuchungen von Enzymmechanismen und auch als Enzyminhibitoren. Darüber hinaus kommt ihnen eine bedeutende Rolle als Synthone in der Synthese von Naturstoffen zu.

Durch den gezielten Austausch einzelner Aminosäureeinheiten durch nicht-proteinogene Aminosäuren ist die Synthese konformativ eingeschränkter und metabolisch stabiler Peptidsequenzen möglich. Hierbei spielen vor allem α -Methyl-substituierte Aminosäuren², die auch als α,α -disubstituierte Glycine (**1**, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$) bezeichnet werden, eine bedeutende Rolle. Beispielsweise führt der Einbau des achiralen α -Methylalanins (**2**, Aib, α -Aminoisobuttersäure, Abb. 2) in Peptide zu einer starken Tendenz, helicale Sekundärstrukturen zu induzieren, vorzugsweise vom 3_{10} - oder α -Helix-Typ.³

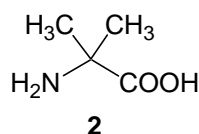
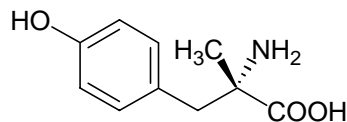


Abb. 2: α -Aminoisobuttersäure (Aib, **2**)

Darüber hinaus werden von α -Methyl- α -aminosäuren β -Turns hervorgerufen. Der β -Turn gehört zu einer Klasse von Strukturmotiven, die zahlreichen biologisch aktiven cyclischen Peptiden gemeinsam ist und in vielen Fällen für die biologisch aktive Form linearer Peptide postuliert wird.⁴

Modifikationen von Peptiden durch den Einbau unnatürlicher Aminosäuren führt im Vergleich zu den nativen Peptiden zu einer erhöhten metabolischen Stabilität. Diese Eigenschaften machen unnatürliche Aminosäuren unverzichtbar für die moderne pharmazeutische Wirkstoff-Forschung. Der Austausch von Tyrosin-4 gegen (*S*)- α -Methyltyrosin (**3**, Abb. 3) führt in dem Octapeptid Angiotensin II, dem eine entscheidende Rolle in dem für die Regulation des Blutdruckes verantwortlichen Renin-Angiotensin-System zukommt, zu einem gegenüber einem chymotryptischen Abbau resistenten Peptid.⁵

**3****Abb. 3:** (*S*)- α -Methyltyrosin (**3**)

α,α -Dialkylierte α -Aminosäuren und deren Derivate können als Inhibitoren von solchen Enzymen fungieren, die den Metabolismus der entsprechenden proteinogenen Aminosäuren bewirken. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist 2-Methyl-3-(3,4-dihydroxyphenyl)alanin (2-Methyldopa), dessen antihypertensive Wirkung auf der Hemmung der Dopa-Decarboxylase beruht.⁶ 2-Methylasparaginsäure inhibitiert die zugehörige Transaminase⁷, Ethylphenylalanin zeigt bakteriostatische Wirkung⁸.

Dipeptide, die als nicht-proteinogenen Baustein α -Methyltryptophan aufweisen, werden als potentielle Antagonisten für den Cholecystinin-Rezeptor vorgeschlagen.⁹ Diese Dipeptide zeigen eine hohe Resistenz gegenüber Peptidasen und eine hohe Rezeptoraffinität.

Darüber hinaus kommen α,α -dialkylierte α -Aminosäuren als Modellsubstanzen zum Einsatz. Da sie nicht in natürlichen Proteinen vorkommen, eignen sie sich zur Untersuchung von Transportmechanismen von Aminosäuren.¹⁰

In der Natur treten neben einigen verzweigten Serin-Derivaten, z. B. α -Methylserin (**4**, Abb. 4) im Antibioticum Amicitin¹¹ und 2-Amino-2-desoxy-2-hydroxymethyl-D-mannonsäure (**5**) als Synthese-Zwischenprodukt für das Antibioticum Thermozytocidin¹² vor allem 2-Methylalanin (**2**) und D-2-Ethylalanin (**6**) auf.

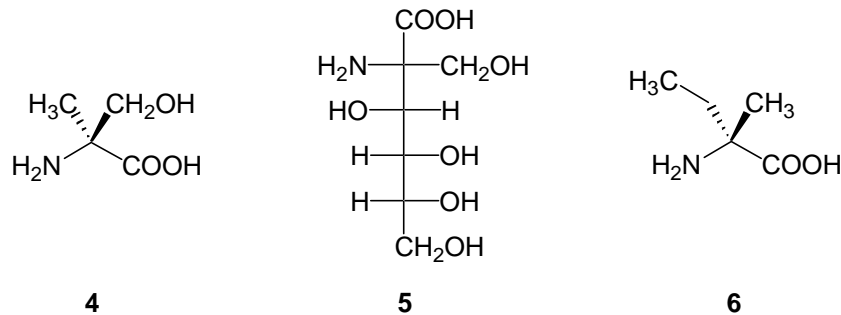


Abb. 4: natürlich vorkommende α -Methyl- α -aminosäuren

Letztere (**2**, **6**) kommen auch in hohen Anteilen (bis zu 50%) in Peptaibolen vor. Die Peptaibole gehören zu einer Klasse Membran-aktiver Polypeptide, die aus Pilzkulturen gewonnen werden können. Sie zeigen antibiotische Aktivität gegenüber Bakterien und Pilzen. Ihr amphiphiler Charakter befähigt sie, spannungsabhängige Ionenkanäle in Membranen zu bilden und somit die Membranpermeabilität für Ionen zu verändern.¹³

(*R*)- und (*S*)-2-Methylcystein (**7**, Abb. 5), eine in der Natur sehr selten vorkommende Aminosäure, tritt als Strukturelement in Oligo-(thiazolinen) (Abb. 6) auf.



Abb. 5: (*R*)- und (*S*)-2-Methylcystein (**7**)

Typische Vertreter der Oligo-(thiazoline) sind die erstmals aus Algen isolierten Mirabazol C (**8**) und Mirabazol B (**9**)¹⁴, Tantazol (**10**) und das aus Bakterienstämmen gewonnene Thiangazol (**11**)¹⁵ (Abb. 6).

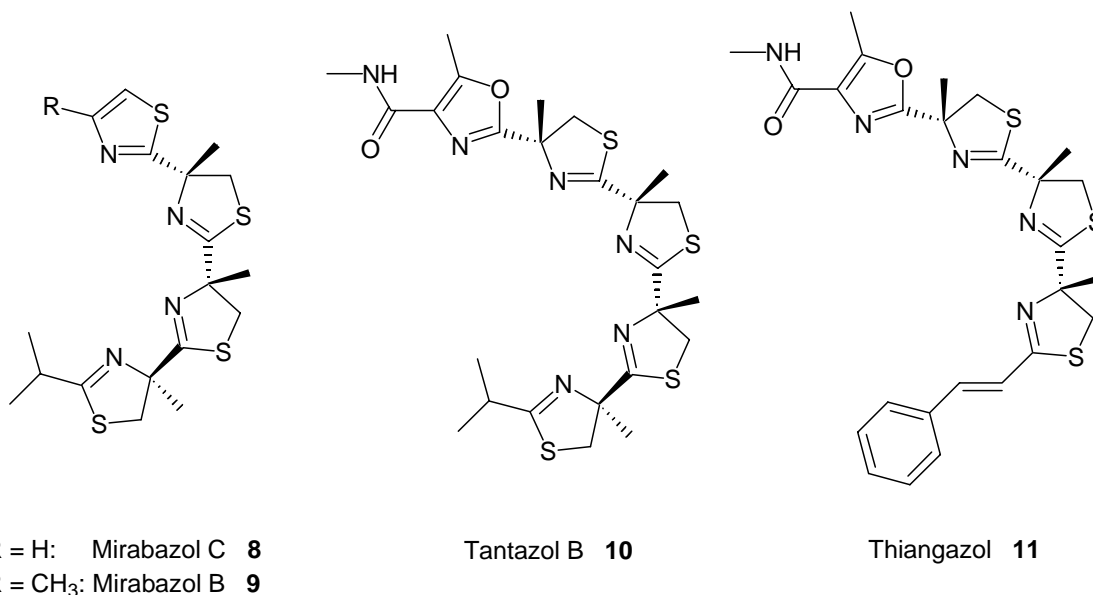


Abb. 6: Oligo-(thiazoline)

Oligo-(thiazoline) gehören zu einer Gruppe von Naturstoffen mit vielversprechenden pharmakologischen Eigenschaften. Mirabazol (**8**, **9**) und Tantazol (**10**) zeigen selektive cytotoxische Eigenschaften. Thiangazol (**11**) hemmt selektiv HIV-1-Infektionen.¹⁶

1.2 Synthese α,α -dialkylierter α -Aminosäuren

Bereits im Jahre 1872 wurde der erste Vertreter der Substanzklasse der nicht-proteinogenen Aminosäuren, α -Methylalanin (**2**, α -Aminoisobuttersäure, Aib), von Urech durch Hydrolyse von 5,5-Dimethylhydantoin synthetisiert.¹⁷ Über das Verfahren der Strecker-Synthese wurden später auch unsymmetrisch substituierte racemische α -alkylierte α -Aminosäuren dargestellt.¹⁸ Die erste optisch aktive α,α -disubstituierte α -Aminosäure, (*R*)-2-Ethylalanin (**6**, D-Iva), wurde von Ehrlich et al. im Jahr 1908 durch mikrobiologische Racematspaltung erhalten.¹⁹ Diese Methode wurde später durch andere Verfahren der Racematspaltung, vor allem durch Kristallisations- und chromatographische Verfahren abgelöst.²⁰

Heute stehen enantioselektive Synthesemethoden zur Verfügung, um α -alkylierte α -Aminosäuren herzustellen. Hierbei haben sich vor allem die Bislactimether-Methode nach Schöllkopf et al.²¹ und die auf dem Prinzip der Selbstreproduktion des Chiralitätszentrums basierende Methode nach Seebach²² etabliert. In jüngsten Veröffentlichungen wird über

neue Synthesemethoden berichtet, in denen α,α -dialkylierte α -Aminosäuren durch chirale Phasentransfer-Katalysatoren²³, durch Claisen-Umlagerung chelatisierter Enolate²⁴, durch Alkylierung von Alanin-Derivaten mittels chiraler Boran-Aminosäure-Addukte²⁵ oder durch Verwendung von Aziridinen und Azirinen²⁶ als Synthesebausteine erhalten wurden.

Ein vielversprechendes Synthon für die Darstellung von α -alkylierten α -Aminosäuren wurde von Cativiela et al. vorgestellt, die erstmals über die Synthese von α,α -dialkylierten α -Aminosäuren ausgehend von dem Methylanalogon (**12**) des als Garner-Aldehyd bekannten *N*-Boc-*N,O*-isopropyliden-serinals (**13**) berichten.²⁷



Abb. 7: *N*-Boc-*N,O*-isopropyliden- α -methylserinal (**12**) und Garner-Aldehyd (**13**)

Der Garner-Aldehyd (**13**), darstellbar aus Serin²⁸, gehört in jüngster Zeit zu einem der gebräuchlichsten chiralen Startsubstanzen in der aktuellen stereokontrollierten organischen Synthese, die die Darstellung einer Vielzahl von Naturstoffen, unnatürlichen Aminosäuren, Aminozuckern und anderen Derivaten erlaubt, nicht zuletzt wegen seiner leicht funktionalisierbaren Aldehydfunktion und seiner geschützten primären Hydroxyfunktion.²⁹ Eine ähnlich weitreichende Bedeutung hat mittlerweile auch das Methylanalogon (**12**) zum Garner Aldehyd (**13**) erlangt.³⁰ Das α -Methylserinal-Derivat (**12**) stellt analog ein attraktives Synthon für die Darstellung unnatürlicher α -Methyl-substituierter α -Aminosäuren dar.³⁰⁻³²

Die Anwendbarkeit von *N*-Boc-*N,O*-isopropyliden- α -methylserinal (**12**) als Synthon unnatürlicher Aminosäuren konnte in den Darstellungen von α -Ethylalanin (Iva, **6**)³⁰, α -Vinylalanin (**14**), α -Ethinylalanin³¹ (**15**) sowie α -Methyl- β -phenylserin³² (**16**) demonstriert werden (Abb. 8).

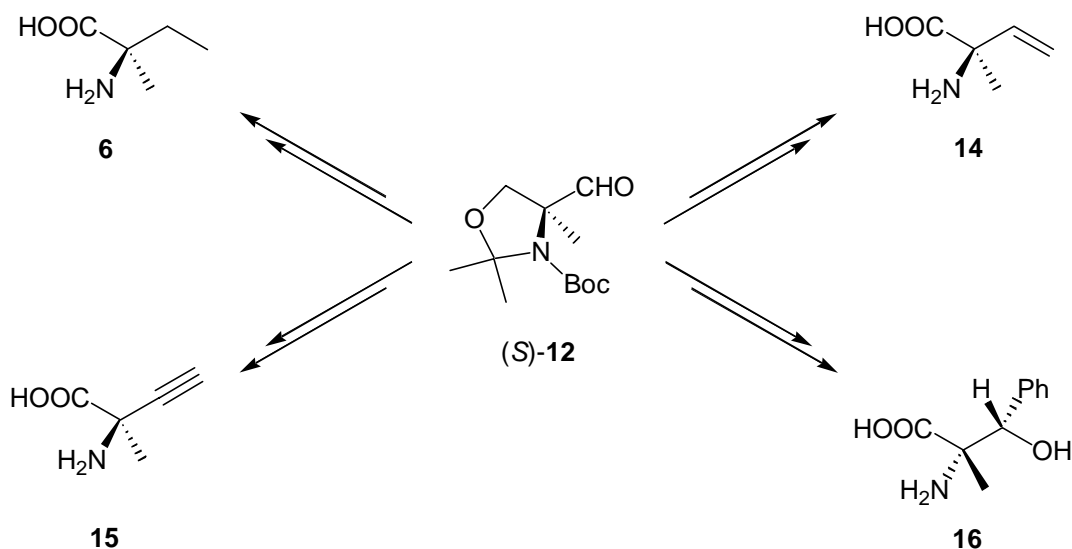


Abb. 8: (*S*)-*N*-Boc-*N,O*-isopropyliden- α -methylserinal (*S*)-**12** als Synthon nicht-natürlicher Aminosäuren

Die erste von Cativiela et al. vorgestellte Syntheseroute des *N*-Boc-*N,O*-isopropyliden- α -methylserinals (**12**) ist in Abbildung 9 aufgeführt. Ausgehend von 2-Cyanopropansäure (**17**) wird durch Umsetzung mit (1*S*,2*R*,4*R*)-10-Dicyclohexylsulfamoylisborneol (**18**) der Ester (**19**) erhalten. Durch basenkatalysierte Alkylierung mit Paraformaldehyd entstehen die entsprechenden Alkylierungsprodukte (**20**) als Diastereomergemisch. Das Hauptdiastereomer wird mittels säulenchromatographischer Aufarbeitung abgetrennt. Nach Einführung einer Schutzgruppe für die primäre Hydroxyfunktion durch saure Umacetalisierung mit Dimethoxymethan in Gegenwart von Phosphorpentoxid (liefert Verbindung **21**) folgt unter basischen Bedingungen die Hydrolyse zu der entsprechenden 2-Cyano-2-(methoxymethoxymethyl)-propansäure (**22**). Nach Umsetzung mit Isobutylchloroformiat und Natriumazid wird das entstehende Acylazid direkt via Curtius-Reaktion in das Urethan (**23**) umgelagert. Mittels saurer Hydrolyse und anschließender Ionenaustausch-Chromatographie wird α -Methylserin (**4**) als freie Aminosäure erhalten. Die Einführung der Boc-Schutzgruppe für die Aminofunktion und die Veresterung der Carboxylgruppe mittels Diazomethan liefert das geschützte α -Methylserin-Derivat (**24**). Die säurekatalysierte Umsetzung von **24** mit Dimethoxypropan ergibt das Oxazolidin (**25**), das durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in den Alkohol (**26**) überführt wird. Die folgende Oxidation unter Swern-Bedingungen liefert das gewünschte *N*-Boc-*N,O*-isopropyliden- α -methylserinal (**12**).

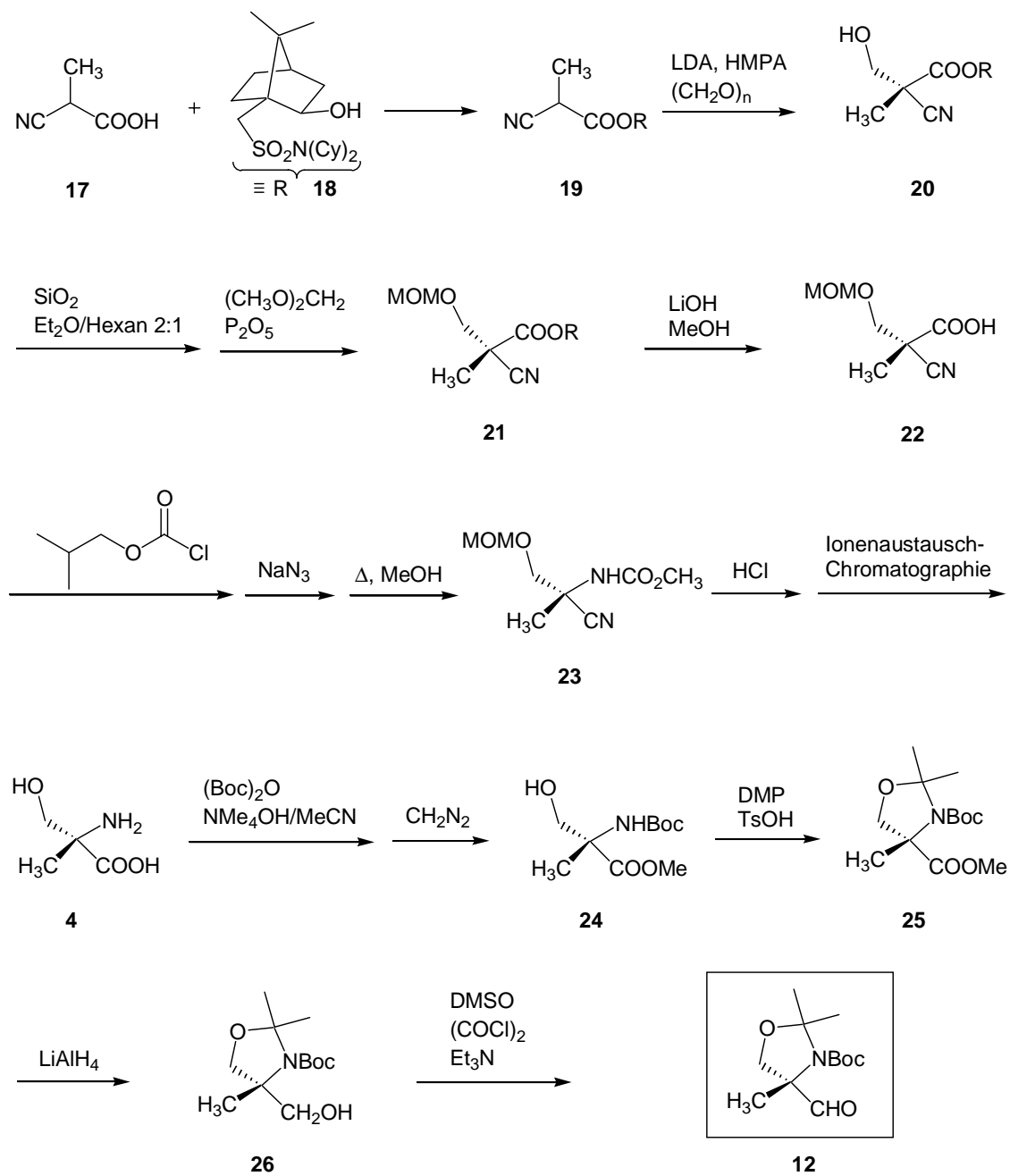


Abb. 9: Darstellung von *N*-Boc-*N*,*O*-isopropyliden-serinal (**12**) nach Cativiela²⁷

Die über 16 Stufen verlaufende Syntheseroute mit einer overall-Ausbeute von lediglich 12% scheint für präparative Maßstäbe wenig praktikabel.

Eine modifizierte Synthesestrategie basierend auf den Arbeiten von Hatekeyama et al.³³ (Abb. 10, 11) liefert in einer mehrstufigen Synthese die beiden optischen Antipoden der α -Methylserinale [(*R*)- und (*S*)-**12**].

(*R*)-2-Methylglycidol (**27**) wird in Gegenwart von katalytischen Mengen DBU mit Trichloracetonitril in das entsprechende 2,3-Epoxytrichloroacetimidat (**28**) überführt. Die Et_2AlCl katalysierte Cyclisierung und anschließende Derivatisierung mit Pivalinsäurechlorid liefert das Oxazolidin (**29**). Die sauer katalysierte *N,O*-Acetalspaltung und die anschließende Einführung der Boc-Schutzgruppe führt zu 2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)-2-methyl-3-(pivaloyloxy)propanol (**30**). **30** wird durch Acetalisierung mit 2,2-Dimethoxypropan unter $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Katalyse in das Oxazolidin (**31**) überführt. Anschließende Reduktion mittels DIBAL-H ergibt den Alkohol [(*R*)-**26**], der durch Swern-Oxidation die Zielverbindung *N*-Boc-*N,O*-isopropyliden- α -methylserinal [(*S*)-**12**] ergibt.

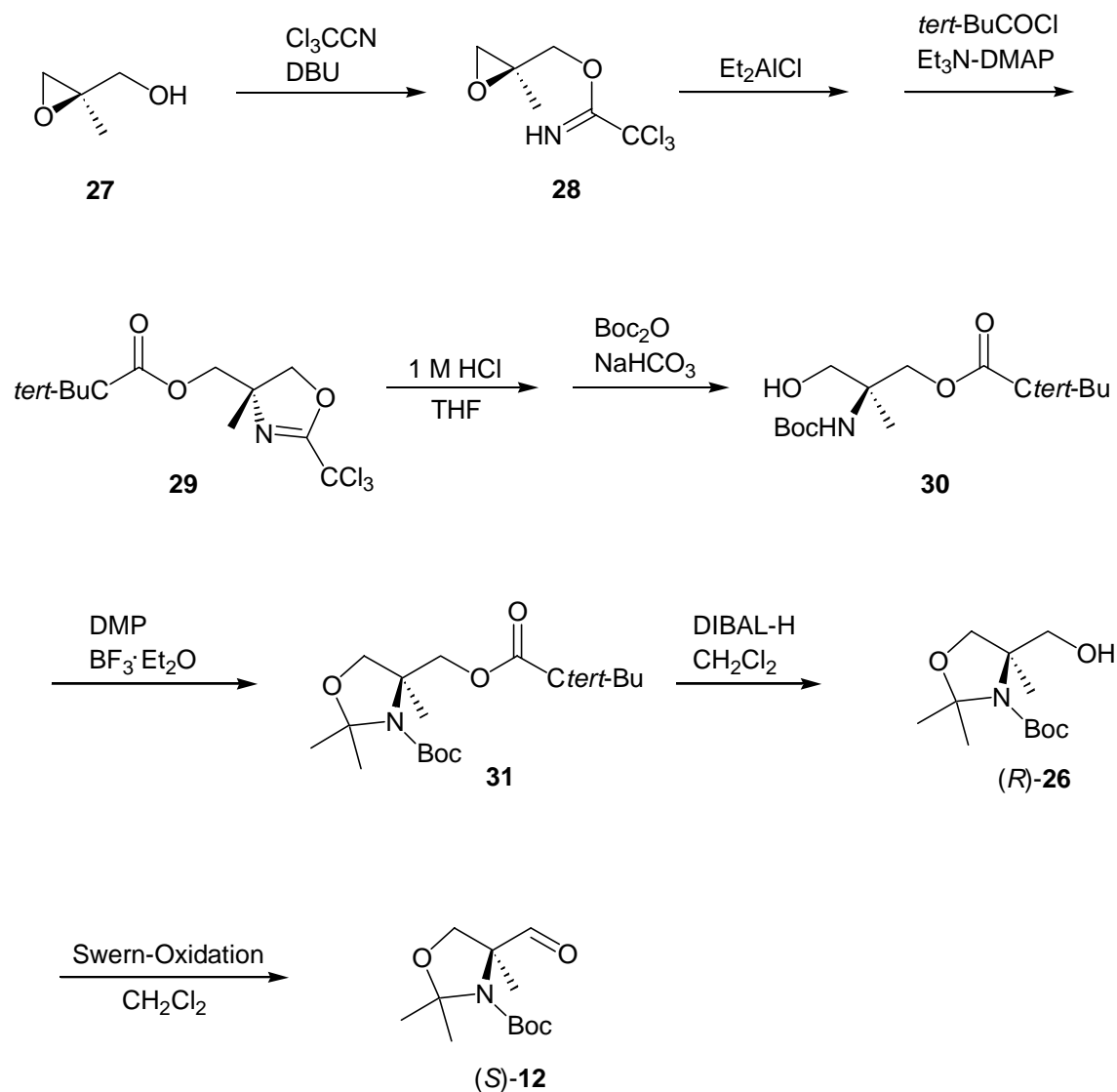


Abb. 10: Synthese von (S)-N-Boc-N,O-isopropyliden- α -methylserinal [(S)-12]³⁰

Ausgehend von **30** wird die entgegengesetzte Konfiguration (R)-N-Boc-N,O-isopropyliden- α -methylserinal [(R)-12] durch nachfolgend aufgeführte Reaktionen erhalten. Durch Schützen der Hydroxyfunktion von **30** mit *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid erhält man Verbindung **32**, die dann unter reduktiver Spaltung des Pivaloylestere mittels DIBAL-H in den Alkohol **33** überführt wird. Das durch Acetalisierung erhaltene Oxazolidin **34** wird mittels Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) desilyliert. Der Alkohol (S)-**26** wird in analoger Weise unter Swern-Bedingungen zum (R)-N-Boc-N,O-isopropyliden- α -methylserinal [(R)-12] oxidiert.

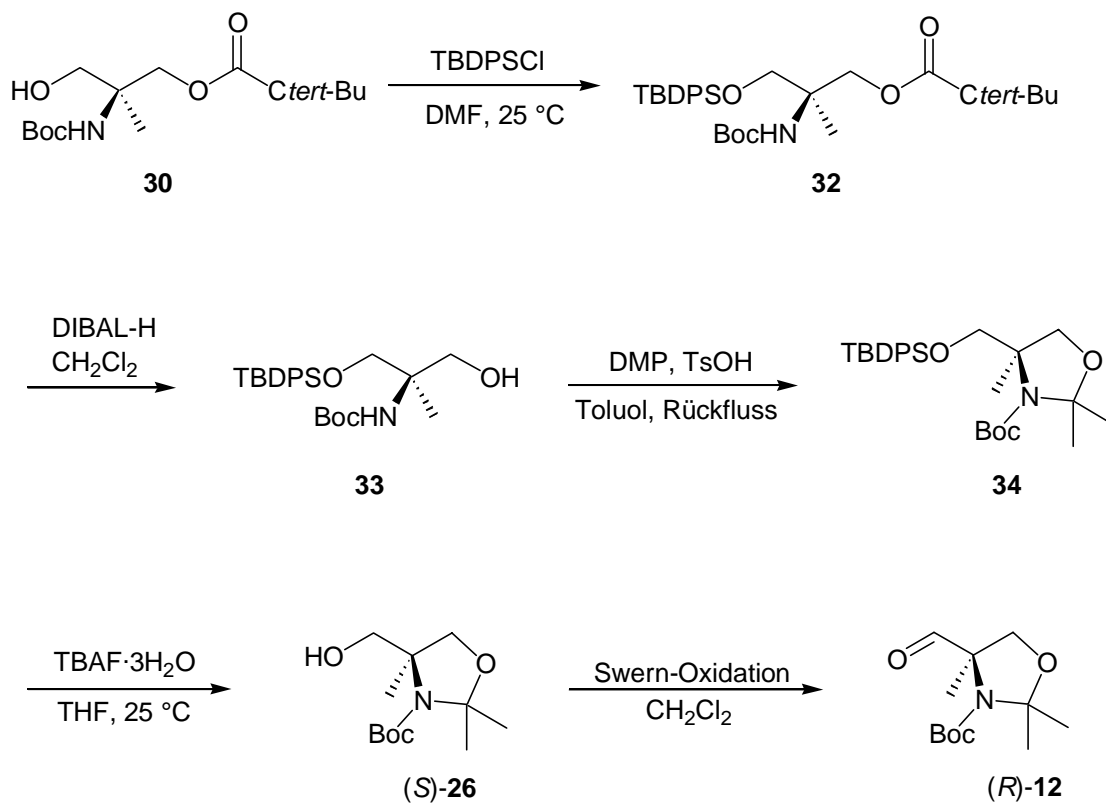


Abb. 11: Synthese von *(R)*-*N*-Boc-*N*,*O*-isopropyliden- α -methylserinal [(*R*)-12]³⁰

1.3 Problemstellung

Durch asymmetrische Katalyse der Doppelbindungsisomerisierung von prochiralen cyclischen Allylacetalen, wie die in 2-Position unsymmetrisch substituierten 5-Methylen-1,3-dioxane (**35**) oder die 4,7-Dihydro-1,3-dioxepine (**37**) zu den entsprechenden cyclischen Vinylacetalen³⁴ (**36**, **38**), stehen zwei Verbindungsklassen zur Verfügung, die als „chiral building blocks“ zum Aufbau neuer Stereozentren eingesetzt werden können.

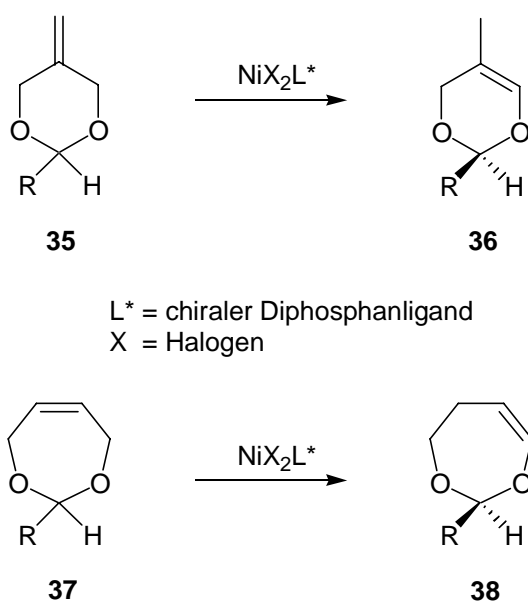


Abb. 12: Chirale cyclische Vinylacetale (**36**, **38**) durch asymmetrische Doppelbindungsisomerisierung

Die Isomerisierungen der cyclischen Vinylacetale (**35**, **37**) lassen sich mit chiral modifizierten Nickelhalogenkomplexen durchführen. Sie verlaufen mit hohen Enantioselektivitäten. Die präparative Bedeutung dieser chiralen Vinylacetale liegt darin, dass ihre Stereoinformation zu der Synthese von Natur- und Wirkstoffen herangezogen werden kann. Als potentielle Synthone haben sich sowohl die 4,5-Dihydro-1,3-dioxepine (**38**) als auch die 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) nach Funktionalisierung durch Epoxidierung mittels *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) ausgezeichnet.^{35, 36}

Bei der Epoxidierung der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) mit *m*CPBA handelt es sich um eine zweistufige Reaktion (Abb. 13).³⁶ Im ersten Reaktionsschritt lassen sich die diastereomeren *m*-Chlorbenzoesäureester (**39**) isolieren, die säulenchromatographisch

getrennt werden können. Die säurekatalysierte Umlagerung der diastereomerenreinen Ester (**39**) führt zu den diastereomeren 4-Methyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyden (**40**) und verläuft ohne Verlust an stereochemischer Information.

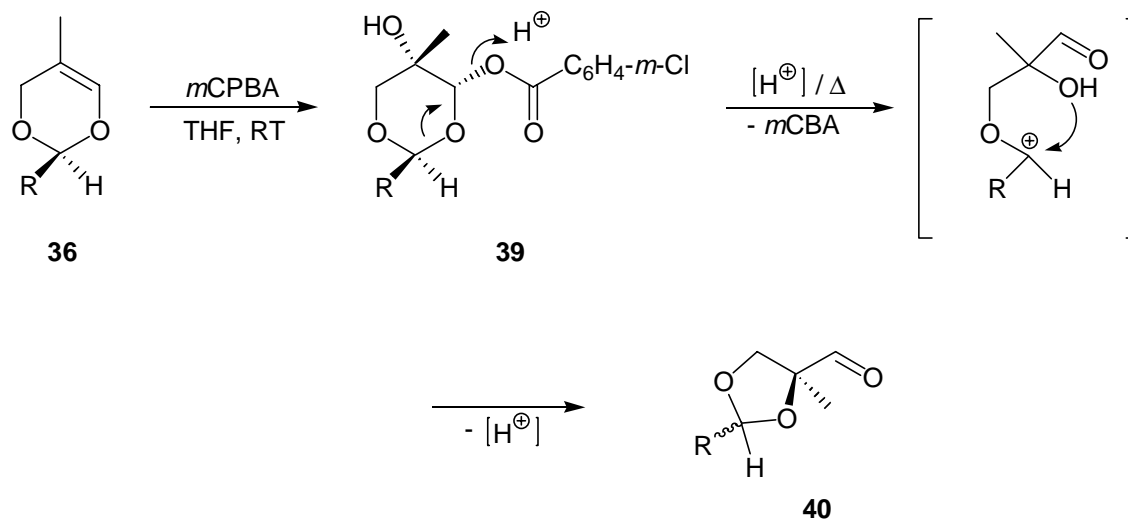


Abb. 13: Epoxidierung der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) mit *m*CPBA

Die nach Epoxidierung der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine isolierten 4-Methyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyde (**40**) stellen interessante Vorstufen für die Synthese von Naturstoffen wie beispielsweise Bicyclomycin, Frontalin oder Tocopherol³⁷ dar.

Ausgehend von den Kenntnissen der Epoxidierungsreaktion der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**), stellt sich die Frage, ob aus den Dioxinen (**36**) in der stickstoffanalogen Aziridinierungsreaktion vergleichbare Produkte (**41**) darstellbar sind (Abb. 14).

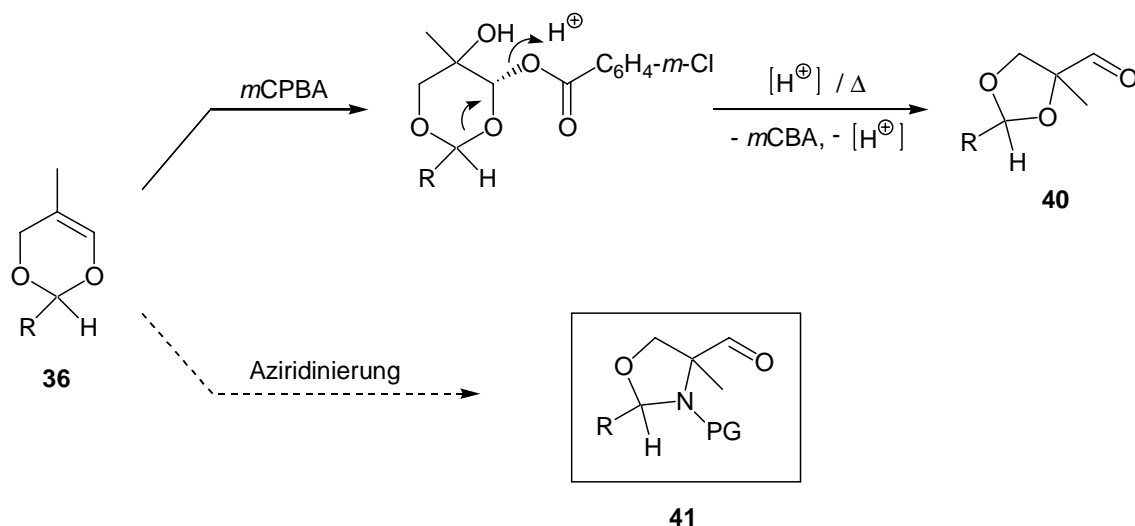


Abb. 14: Epoxidierung und Aziridierung von 5-Methyl-4H-1,3-dioxinen (**36**)

In der folgenden Arbeit wurden unterschiedliche Verfahren der Aziridierung von 5-Methyl-4H-1,3-dioxinen (**36**) untersucht. Als Aziridierungsmethoden für Alkene haben sich laut aktueller Literatur besonders zwei Verfahren etabliert. *N*-Aminoheterocyclen (**42**) führen nach Oxidation mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Alkenen (**43**) zu den entsprechenden Aziridinderivaten (**44**, Abb. 15).³⁸⁻⁴²

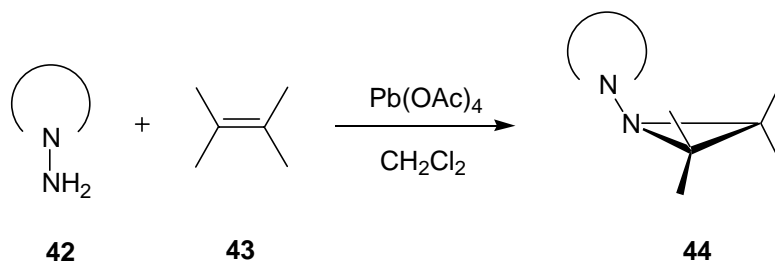


Abb 15: Aziridierung von Alkenen (**43**) mit *N*-Aminoheterocyclen (**42**) / Bleitetraacetat³⁸⁻⁴²

Desweiteren können via Übergangsmetall-katalysierter Aziridierung von Olefinen (**45**) mit hypervalenten Iodverbindungen (**46**) die jeweiligen Aziridinderivate (**47**) dargestellt werden (Abb. 16).⁴³

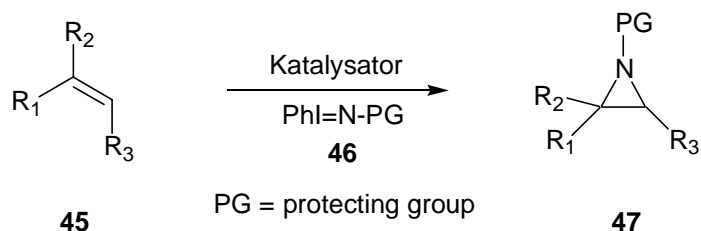


Abb. 16: Aziridiniierung von Alkenen (**45**) Übergangsmetall-katalysiert mit PhI=N-PG (**46**)

Es galt in der folgenden Arbeit festzustellen, ob - ausgehend von der Substanzklasse der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) - mit den genannten Aziridiniierungsverfahren die Darstellung von Aziridinen (**48**) generell möglich ist und ob die erwünschte Umlagerungsreaktion, die zu α -Methyl-substituierten 1,3-Oxazolidin-4-carbaldehyden (**41**) führt, eintritt (Abb. 17).

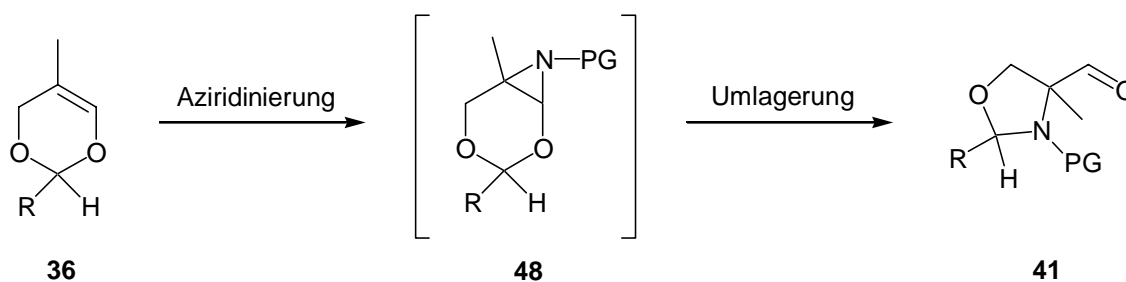


Abb. 17: Aziridiniierung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**) zu α -Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyden (**41**)

In ihren wesentlichen Strukturelementen entsprechen die Verbindungen des Typs **41** dem literaturbekannten *N*-Boc-*N,O*-isopropyliden- α -methylserinal (**12**, Abb. 18).

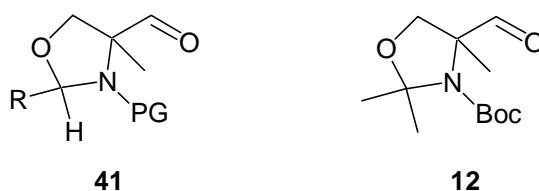


Abb. 18: α -Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**41**) und *N*-Boc-*N,O*-isopropyliden- α -methylserinal (**12**)

Sollte sich diese Syntheseroute verwirklichen lassen, könnten via Aziridinierung der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) in einem - im Vergleich zu den literaturbekannten Verfahren (Kapitel 1.2) - kurzen Syntheseweg α -Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**41**) zur Verfügung stehen.

Für die Darstellung von Aziridinierungsprodukten können insbesondere in der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierung mit hypervalenten Iodverbindungen (**46**) - neben einer Vielzahl von Katalysatoren - unterschiedliche Stickstoffquellen eingesetzt werden. In der Literatur haben sich in diesem Reaktionstyp [*N*-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodine und [*N*-(Alkylsulfonyl)imino]phenyliodine als Nitrenquellen als geeignet erwiesen. Hierbei spielen insbesondere [*N*-(*p*-Toluolsulfonyl)imino]phenyliodan (**49**), [*N*-(*p*-Nitrobenzolsulfonyl)imino]phenyliodan (**50**) und [*N*-((Trimethylsilyl)ethansulfonyl)imino]phenyliodan (**51**) (Abb. 19) eine bedeutende Rolle.

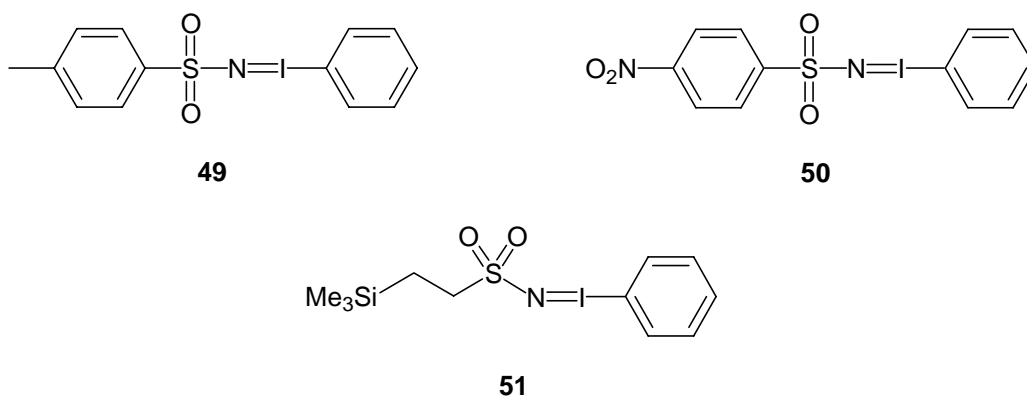


Abb. 19: [*N*-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodine [(PhI=N-Ts (**49**), PhI=N-Ns (**50**)] und [*N*-((Trimethylsilyl)ethansulfonyl)imino]phenyliodan (PhI=N-Ses, **51**)

In der Aziridinierungsreaktion der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) resultieren durch den Einsatz der verschiedenen Nitrenquellen unterschiedlich *N*-substituierte Aziridinierungsprodukte (**41**, Abb. 20).

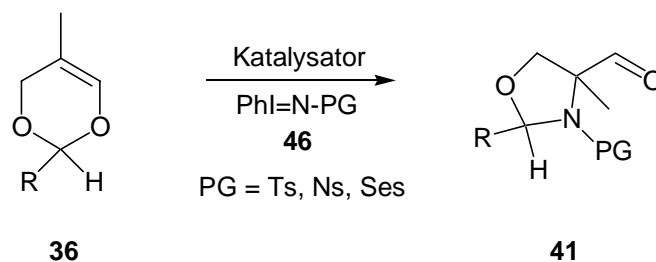


Abb. 20: Übergangsmetall-katalysierte Aziridinierung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**) mit (**46**)

Weiterhin galt zu untersuchen, ob eine Umwandlung der aldehydischen Funktion möglich ist. Oxidation oder Reduktion der Aldehydfunktion könnten zu der Darstellung der entsprechenden α -Methylserinderivate (**53**) bzw. der Aminoalkohole (**52**) führen.

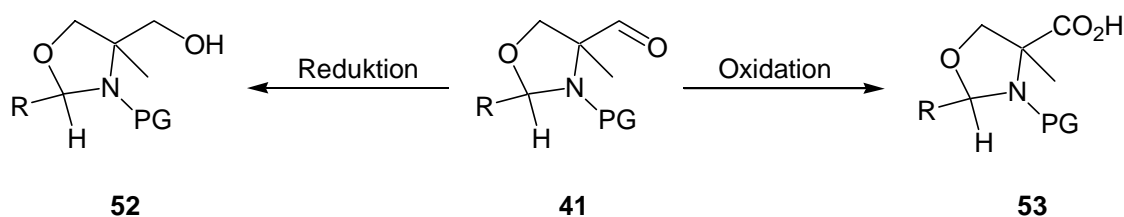


Abb. 21: Reduktion bzw. Oxidation der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**41**) zu **52** bzw. **53**

Aufgrund der strukturellen Besonderheit der geschützten primären Hydroxyeinheit in den 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyden (**41**) wäre - im Hinblick auf die Darstellung unnatürlicher Aminosäuren - via Wittig-Olefinierung die Umwandlung der Aldehydfunktion in einen weiteren Alkylrest am quartären Kohlenstoff denkbar. Hieraus resultieren - beim Einsatz von Triphenylmethylphosphoniumbromid (Ph_3MePBr) als Phosphoniumsalz - die entsprechenden 4-Methyl-4-vinyl-1,3-oxazolidinderivate (**54**, Abb. 22).

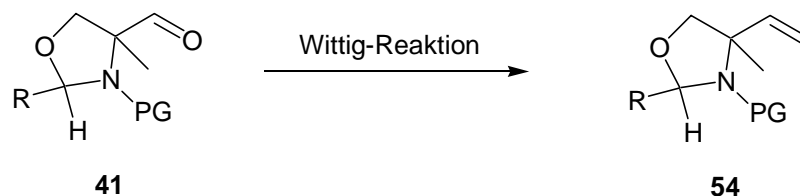


Abb. 22: Wittig-Reaktion von α -Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**41**)

Eine nachfolgende Säure-katalysierte *N,O*-Acetalspaltung von **54** könnte zu einem Aminoalkohol (**55**) führen. Nach Oxidation zu **56** und Entschützen der Aminoeinheit wäre die Darstellung der freien Aminosäure (α -Vinylalanin, **14**) denkbar (Abb. 23).

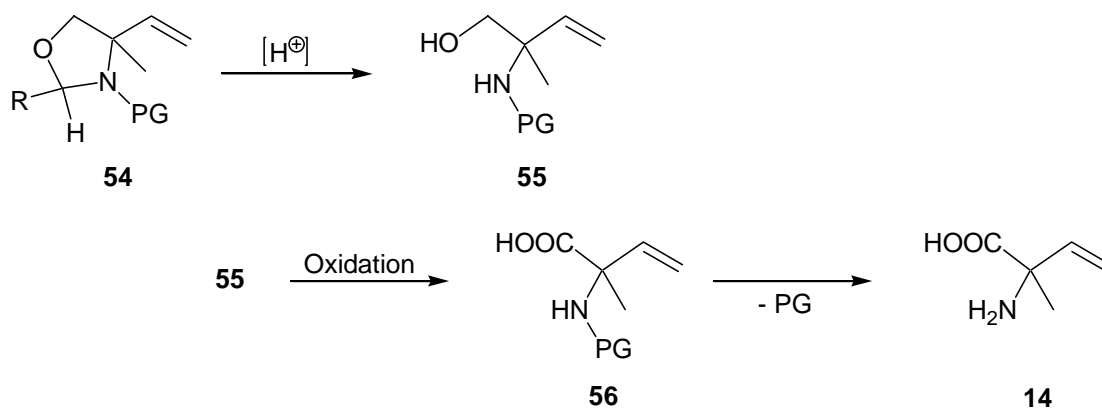


Abb. 23: Syntheseroute zur Darstellung von α -Vinylalanin (**14**)

Im Hinblick auf die stereochemischen Aspekte der Aziridinierungsreaktion könnten durch den Einsatz von enantiomerenangereicherten 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**) chirale 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**41**) erhalten werden. Hierbei galt zu untersuchen, inwieweit die vorgegebene Stereoinformation erhalten bleibt und ob diese in Abhängigkeit von unterschiedlichen Reaktionsparametern zu beeinflussen ist.

2 Theoretischer Teil

2.1 Darstellung 2-substituierter 5-Methylen-1,3-dioxane

Die prochiralen in 2-Position unsymmetrisch substituierten 5-Methylen-1,3-dioxane (**35**) gehören zu der Substanzklasse der *O,O*-Allylacetale. Sie sind leicht nach literaturbekannten Verfahren durch Erhitzen von 2-Methylen-1,3-propanediol (**57**) und den jeweiligen Aldehyden (**58**) in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure darstellbar (Abb. 24). Das dabei entstehende Reaktionswasser wird azeotrop aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt.

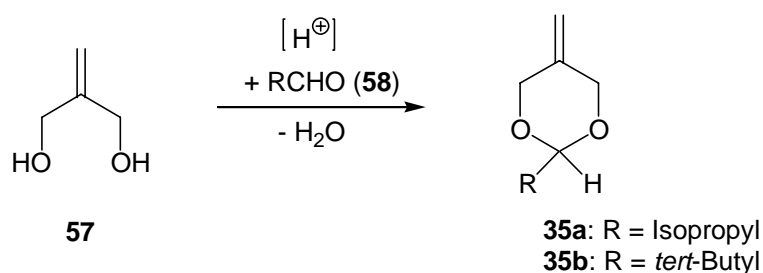


Abb. 24: Darstellung der 5-Methylen-1,3-dioxane (**35**)

Die für die Acetalisierung der 5-Methylen-1,3-dioxane (**35**) benötigte Diolkomponente, 2-Methylen-1,3-propanediol (**57**), ist kommerziell verfügbar, kann aber auch in einer dreistufigen Synthese dargestellt werden.⁴⁴⁻⁴⁷

2.2 Doppelbindungsisomerisierung der 5-Methylen-1,3-dioxane

Cyclische Vinylacetale können mittels Doppelbindungsisomerisierung aus den entsprechenden Allylacetalen dargestellt werden (Abb. 25). Im Falle der 5-Methylen-1,3-dioxane (**35**) werden exocyclische Doppelbindungen in endocyclische überführt.

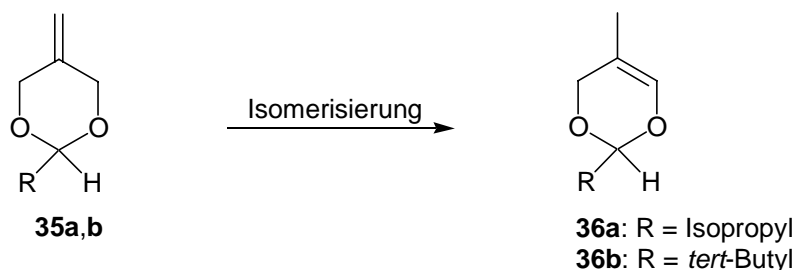


Abb. 25: Doppelbindungsisomerisierung der 5-Methylen-1,3-dioxane (**35**)

Treibende Kraft dieser Reaktion ist die Bildung des thermodynamisch stabileren Produktes. Ursächlich hierfür ist in erster Linie die Mesomeriemöglichkeit der π -Elektronen der Doppelbindung mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs im Falle der Vinylacetale.

Die Doppelbindungsisomerisierung der 5-Methylen-1,3-dioxane kann mittels Basenkatalyse oder mit Hilfe homogener Übergangsmetall-Katalysatoren erfolgen.

2.2.1 Achirale Doppelbindungsisomerisierung mit Kalium-*tert*-butanolat in DMSO

Für die Darstellung achiral isomerisierter 5-Methylen-4*H*-1,3-dioxine (**36**) eignet sich die auf den Arbeiten von C. Price und W. Snyder⁴⁸ basierende basenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung. Die Reaktion wird bevorzugt in polaren Lösungsmitteln wie DMSO mit Kalium-*tert*-butanolat als Base durchgeführt.

In einem einleitenden Schritt bildet sich aus Dimethylsulfoxid (**59**) unter Abspaltung eines Protons das Methylsulfinylmethid-carbanion (**60**), welches vermutlich die reaktive Zwischenstufe in der Doppelbindungsisomerisierung darstellt (Abb. 26).

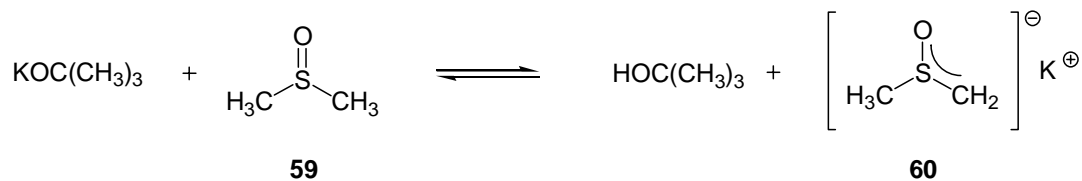


Abb. 26: Methylsulfinylmethid-carbanion (60)

Durch die Abstraktion eines Protons in C4- bzw. C6-Position der Dioxane (35) kommt es zur Bildung eines resonanzstabilisierten Carbanions (61), das durch nachfolgende Addition des Protons in das thermodynamisch stabilere Vinylacetal (36) überführt wird (Abb. 27).

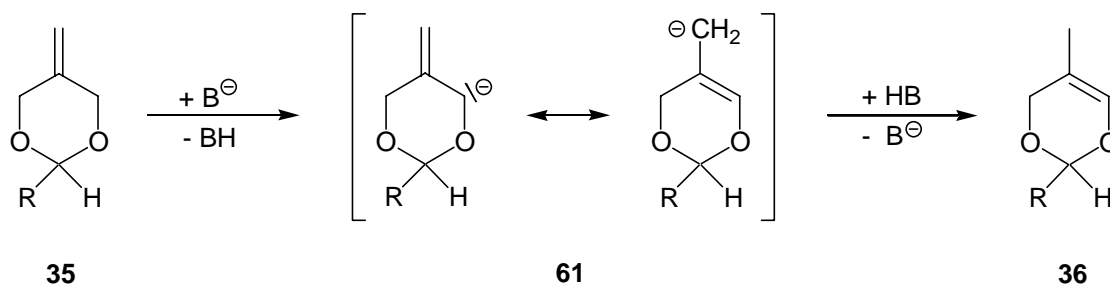


Abb. 27: Basenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung von 5-Methylen-1,3-dioxanen (35)

2.2.2 Übergangsmetall-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung der 5-Methylen-1,3-dioxane

Durch den Einsatz homogener Übergangsmetall-Katalysatoren, die durch optisch aktive Liganden modifiziert sind, lassen sich die in 2-Position unsymmetrisch substituierten prochiralen 5-Methylen-1,3-dioxane (35) in chirale 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (36) überführen (Abb. 28). Hohe Enantiomerenüberschüsse werden im Falle der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine durch Verwendung von chiralen Dihalogennickelphosphan-Komplexen als Katalysatorvorstufen erzielt.⁴⁹ Die Aktivierung der Katalysatorvorstufe (62) erfolgt durch Superhydrid[®] (LiBHET₃).

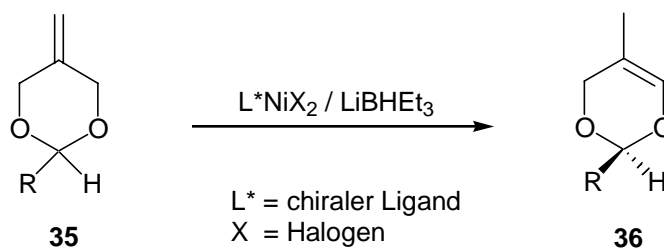


Abb. 28: Darstellung chiraler 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) durch asymmetrische Katalyse

Für die isomerisierungsaktive Form des Katalysators **62** wird eine hydridische Zwischenstufe (**63**) formuliert, die für die Verschiebung der Doppelbindung verantwortlich ist (Abb. 29).

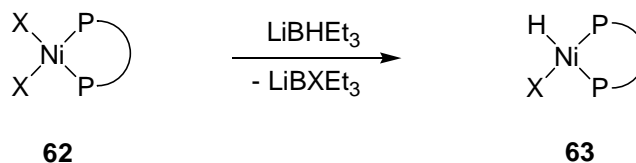


Abb. 29: Bildung der isomerisierungsaktiven hydridischen Katalysatorstufe (**63**)

Der Verlauf der Doppelbindungsisomerisierung wird über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus mit einer Metallalkyl-Zwischenstufe beschrieben.^{50,51}

Der Einsatz des aus der Klasse der siebengliedrigen Chelatringbildner stammenden Liganden 2,2-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphanmethyl)-1,3-dioxolan (DIOP) (**64**) erwies sich in der Doppelbindungsisomerisierung der 5-Methylen-1,3-dioxane (**35**) hinsichtlich der erzielten Enantioselektivitäten als sehr effizient.

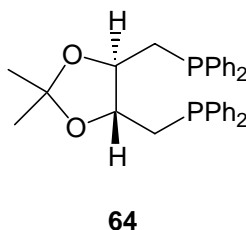


Abb. 30: (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphanmethyl)-1,3-dioxolan [(*R,R*)-DIOP, **64**]

DIOP kann in einer vierstufigen Synthese nach literaturbekannten Verfahren dargestellt werden.⁵²⁻⁵⁵

In einer einfachen Synthese entsteht zusammen mit NiBr_2 ein verzerrt tetraedrisch koordinierter NiBr_2 -DIOP-Komplex.⁴⁹ Nach Aktivierung dieser Katalysatorvorstufe mit LiBHET_3 als Aktivierungsreagens in Diethylether bei einer Reaktionstemperatur von -70°C können im Falle des 2-*tert*-Butyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxins (**36b**) Enantiomerenüberschüsse von 92% erhalten werden (Tab. 1, Eintrag 4). Unterschiedliche Selektivitäten des eingesetzten Katalysatorsystems sind allerdings in Abhängigkeit vom Substituenten in 2-Position der Dioxane (**35**) zu beobachten. Unter analogen Bedingungen lassen sich für 2-Isopropyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin (**36a**) lediglich Enantiomerenüberschüsse in einer Größenordnung von 30% erzielen³⁷ (Tab. 1, Eintrag 3). Deutlich bessere Selektivitäten werden im Falle dieses Substrates durch den Einsatz des quadratisch planar koordinierten NiI_2 -Me-DuPHOS-Komplexes als Katalysatorvorstufe erhalten. Der Ligand Methyl-DuPHOS (**65**) zeigt zwei wesentliche strukturelle Besonderheiten. Zum einen besteht das Kohlenstoffgrundgerüst aus einem starren Benzolring, so dass seine konformative Flexibilität eingeschränkt ist, zum anderen trägt der Ligand keine achiralen Diphenylphosphanreste. Die chirale Information ist in den Phospholan-Resten enthalten. Die Synthese des Liganden Methyl-DuPHOS (**65**) verläuft über fünf Stufen.⁵⁶⁻⁵⁸

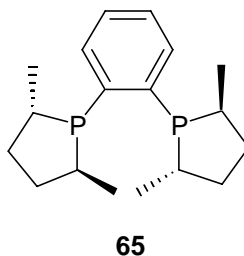
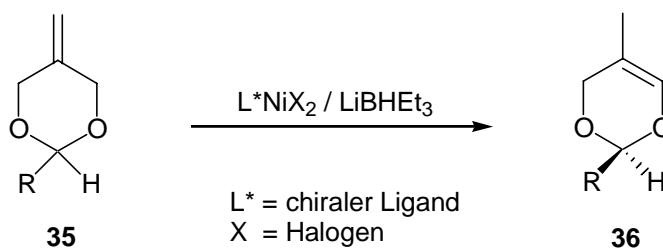


Abb. 31: Methyl-DuPHOS (**65**)

In der Doppelbindungsisomerisierung des 2-Isopropyl-5-methylen-1,3-dioxans (**35a**) können durch den Einsatz von NiI_2 -Me-DuPHOS nach Aktivierung mit Superhydrid[®] bereits bei -20°C in THF bzw. in Toluol Selektivitäten von 90-93% ee erreicht werden (Tab. 1, Einträge 1, 2).

Tabelle 1: Doppelbindungsisomerisierung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**35**) mit chiralen Dihalogennickelphosphan-Komplexen



Eintrag	Katalysator/ Aktivierung ^{a)}	35 R	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	ee-Wert ^{d)} [%]
1	NiI ₂ Me-DuPHOS ^{b)}	Isopropyl	Toluol	- 20	72	92.7 ³⁷
2	NiI ₂ Me-DuPHOS ^{b)}	Isopropyl	THF	- 20	216	90.0 ⁵⁹
3	NiBr ₂ DIOP ^{c)}	Isopropyl	Diethylether	- 70	216	29.0 ³⁷
4	NiBr ₂ DIOP ^{c)}	<i>tert</i> -Butyl	Diethylether	- 70	216	91.7 ⁴⁹
5	NiBr ₂ DIOP ^{c)}	<i>tert</i> -Butyl	THF	- 45	24	85.5 ⁴⁹

a) Aktivierung mit LiBHEt₃.

b) Es wurden 10 mol% an Katalysatorvorstufe und Aktivierung eingesetzt.

c) Es wurden 5 mol% an Katalysatorvorstufe und Aktivierung eingesetzt.

d) Gaschromatographisch bestimmt.

2.3 Aziridinierung von Alkenen

Für die Darstellung von Aziridinen aus Alkenen werden in der Literatur verschiedene Syntheserouten aufgeführt. Beispielsweise führt die Addition thermisch oder photochemisch erzeugter Nitrene an Olefine zu Aziridinen.⁶⁰ Eingeschränkt ist diese Reaktion durch begrenzte Ausbeuten, bedingt durch konkurrierende Wasserstoffabspaltungen und Insertionsreaktionen.

Eine weitere Methode basiert auf dem Einsatz von Dimethoxyamin (**67**), das unter $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ - oder durch TMSOTf-Katalyse⁶² in Gegenwart von Cycloocten (**66**) zu den entsprechenden *N*-Methoxyaziridinen (**68**) und nach Abspalten der Schutzgruppe zu dem Aziridinderivat (**69**) führt (Abb. 32).

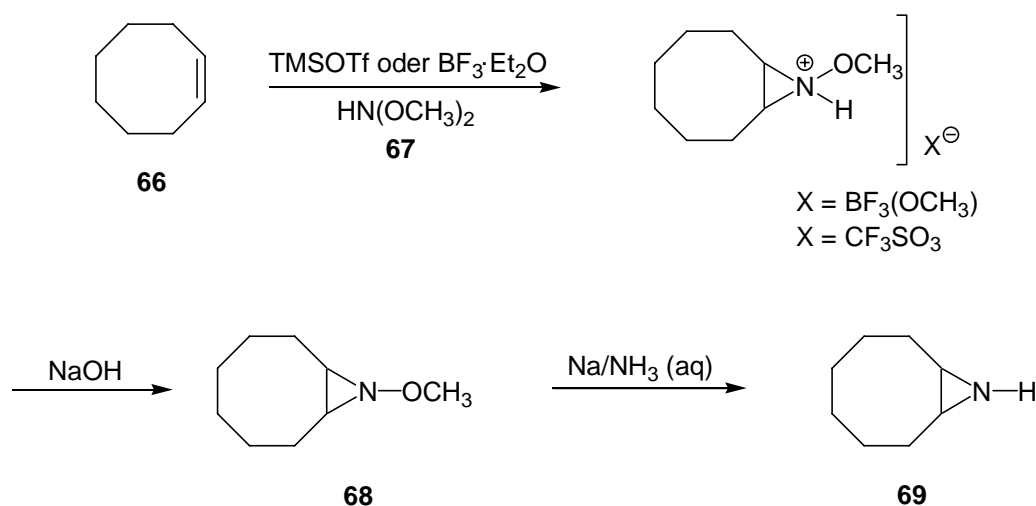


Abb. 32: Aziridinierung mit Dimethoxyamin (**69**) nach Rudschenko⁶¹ und Vedejs⁶²

Die erste Metall-katalysierte Stickstoffübertragung wurde im Jahr 1967 von Kwart und Kahn vorgestellt.⁶³ Hierbei wird in Gegenwart von Kupfer-Puder die Zersetzung von Benzolsulfonylazid (**70**) in Cyclohexen bei höheren Temperaturen induziert (Abb. 33).

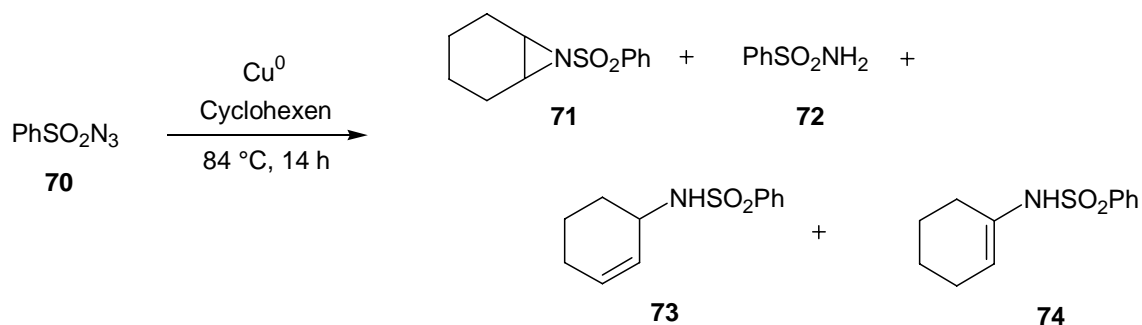


Abb. 33: Kupfer-katalysierte Aziridinerung nach Kwart und Kahn⁶³

Das Erhalten mehrerer Produkte, nämlich den Insertionsprodukten **73** und **74**, Benzolsulfonamid (**72**) und dem Aziridinderivat (**73**), geht konform mit der Annahme von Nitrenen bzw. Metall-Nitrenoid-Komplexen als reaktive Intermediate.⁶³

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Synthesevarianten ausführlicher im Hinblick auf die Aziridinerung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) untersucht, nämlich die Übergangsmetall-katalysierte mit hypervalenten Iodverbindungen und die von *N*-Aminoheterocyclen nach Oxidation mit Bleitetraacetat.

2.3.1 Aziridinerung mit *N*-Aminoheterocyclen / $\text{Pb}(\text{OAc})_4$

Eine Vielzahl von *N*-Amino-Heterocyclen (**42**) bilden nach Oxidation durch Bleitetraacetat in Gegenwart von Olefinen Aziridine (**44**, Abb. 34).

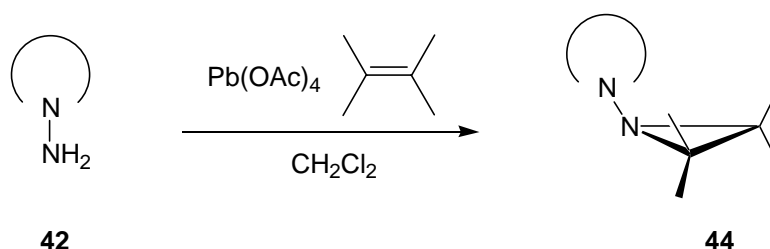


Abb. 34: Aziridinerung von Alkenen mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ und *N*-Amino-Heterocyclen (**42**)

Die Nitrenquellen, die in der Aziridinerungsreaktion von Alkenen mit Bleitetraacetat vorgeschlagen werden, stammen aus der Substanzklasse der heterocyclischen Hydrazine. Sie sind in wenigen literaturbeschriebenen Syntheseschritten zugänglich.⁶⁴

Neben *N*-Aminochinolon-Derivaten (**75**) und *N*-Aminochinazolinon- (**77**) wird auch *N*-Aminophthalimid (**76**) als geeignetes Aziridinerungsmittel vorgestellt (Abb. 35).

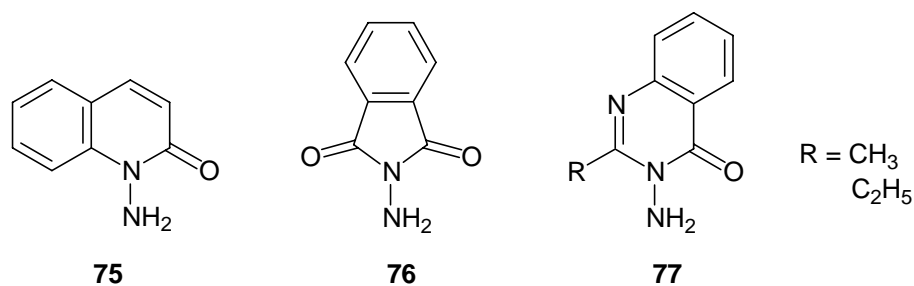


Abb. 35: *N*-Aminoheterocyclen in der Aziridinerung mit Pb(OAc)₄

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Umsetzungen mit *N*-Aminophthalimid (**76**) ausführlicher untersucht. Diese Zielverbindung kann nach Drew und Hatt⁶⁵ in einem Reaktionsschritt aus Phthalimid (**78**) und Hydrazinhydrat erhalten werden (Abb. 36).

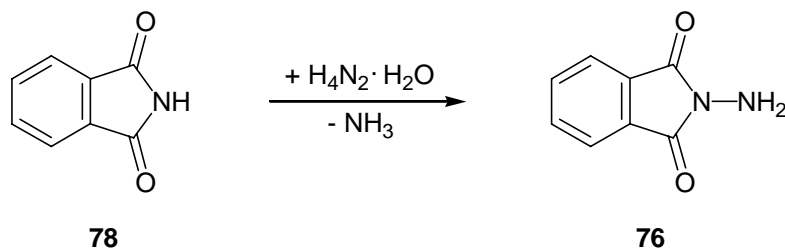


Abb. 36: Darstellung von *N*-Aminophthalimid (**76**) nach Drew und Hatt⁶⁵

Für die Aziridinerungsreaktion wurde anfänglich ein über Nitrene (**79**) als reaktive Zwischenstufen verlaufender Mechanismus angenommen (Abb. 37).³⁸⁻⁴²

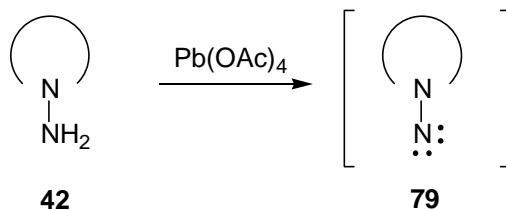


Abb. 37: Nitren (**79**) als reaktive Zwischenstufe nach Oxidation mit Pb(OAc)_4 ³⁸⁻⁴²

Tatsächlich werden laut aktueller Literatur in einem einleitenden Reaktionsschritt aus den *N*-Aminoheterocyclen (**42**) bei tieferen Temperaturen *N*-Acetoxylimino-Derivate (**80**) als reaktive Intermediate gebildet (Abb. 38).⁶⁶⁻⁷⁰

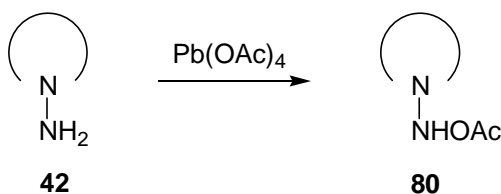


Abb. 38: *N*-Acetoxylimino-Derivat (**80**) als reaktive Zwischenstufe nach Oxidation von *N*-Amino-Heterocyclen (**42**)⁶⁶⁻⁷⁰

Mit dieser Kenntnis wird für die Aziridinierung olefinischer Systeme mit *N*-Aminophthalimid (**76**) und Bleitetraacetat bei 0°C - in Analogie zu der Epoxidierung mittels Persäuren - der Bartlett-Mechanismus postuliert (Abb. 39).⁶⁷

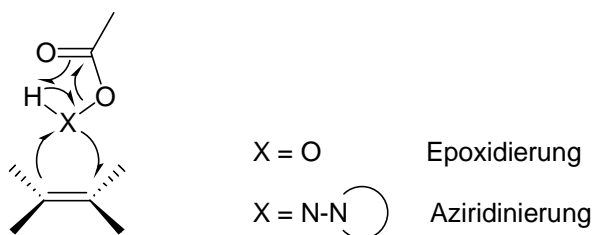


Abb. 39: Bartlett-Mechanismus der Epoxidierung bzw. Aziridinierung mit *N*-Amino-Heterocyclen⁶⁷

2.3.2 Aziridinierung mit *N*-Aminophthalimid / $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen

Die Reaktionsbedingungen, die für die Aziridinierungsreaktion vorgeschlagen werden, verlaufen bei tieferen Temperaturen - im Falle des *N*-Aminophthalimids (**76**) bei 0 °C - in wasserfreiem Dichlormethan.⁴²

In der Aziridinierungsreaktion von *N*-Aminophthalimid (**76**) mit Bleitetraacetat von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**) werden unter den oben aufgeführten Reaktionsbedingungen mit guten Ausbeuten 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-5-methyl-1,3-dioxane (**81**) als Produkte isoliert (Abb. 40).

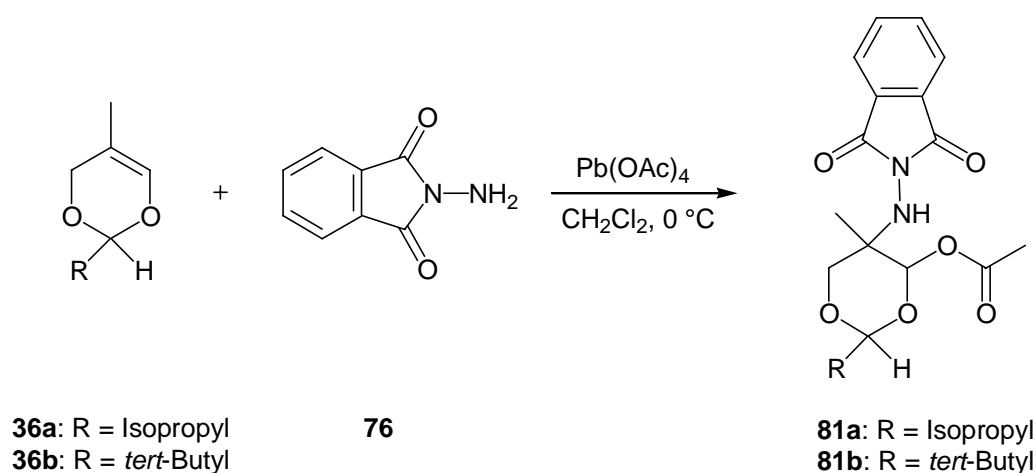


Abb. 40: Aziridinierung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**) mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ / *N*-Aminophthalimid (**76**)

Die Reaktionsführung konnte im Vergleich zu den in der Literatur aufgeführten Bedingungen für die Aziridinierung der Dioxine modifiziert werden. Vorgeschlagen werden für die Reaktion hinsichtlich der eingesetzten Stöchiometrien hohe Überschüsse an Alken (2-10 Moläquivalente bezogen auf jeweils ein Äquivalent der Aziridinierungskomponenten).⁷⁰ Die Dioxine konnten ohne signifikante Ausbeuteverluste und ohne Änderung des Aufarbeitungsverfahrens in einem geringfügigen Unterschuss eingesetzt werden (Tab. 2, Einträge 2, 4).

Tabelle 2: Aziridinierung von **36** mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ / *N*-Aminophthalimid (**76**)

Eintrag	36 R	81 Ausb. [%]
1 ^{a)}	Isopropyl	87.0
2 ^{b)}	Isopropyl	86.0
3 ^{a)}	<i>tert</i> -Butyl	82.5
4 ^{b)}	<i>tert</i> -Butyl	82.0

a) Methode A: Dioxin (**36**) wird im zweifachen Überschuss eingesetzt.

b) Methode B: Dioxin (**36**): Aziridinierungskomponenten (1:1.2).

In der Aziridinierung von den 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**), bei denen sich größere Substituenten am acetalischen Kohlenstoff in äquatorialer Position befinden, kann ein elektrophiler Angriff des reaktiven Aziridinierungsintermediats oberhalb und unterhalb der planaren Doppelbindung erfolgen. So sind zwei diastereomere Aziridinierungszwischenprodukte denkbar, in denen die sich ausbildenden Bindungen zum Stickstoff axial/äquatorial bzw. äquatorial/axial angeordnet sind. Aufgrund mechanistischer Erkenntnisse dieser Reaktion sind ausschließlich axiale oder ausschließlich äquatoriale Positionen auszuschließen. Die folgende Ringöffnung der Aziridinierungszwischenstufe und damit die Bildung der 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-5-methyl-1,3-dioxane (**81**) verläuft regioselektiv. Hieraus resultieren vier mögliche diastereomere Aziridinierungsprodukte. Im Falle der 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-5-methyl-1,3-dioxane (**81**) wurde lediglich eins der vier Diastereomere erhalten. Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte die relative Konfiguration der dargestellten 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-5-methyl-1,3-dioxane (**81a** und **81b**) ermittelt werden. Die Protonen H_1 und H_2 (Abb. 41) zeigen eine *W*-Kopplung, die nur dann auftritt, wenn alle dazwischenliegenden Bindungen in einer Ebene liegen. H_1 und H_2 müssen sich demnach in äquatorialen Positionen befinden. Eine NOE-Wechselwirkung kann zwischen dem axial-ständigen Proton H_3 und dem am acetalischen Kohlenstoff befindlichen Proton H_4 festgestellt werden. Damit muss H_4 ebenfalls die axiale Position einnehmen.

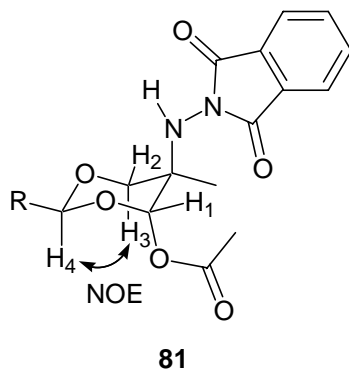


Abb. 41: Relative Konfiguration der 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-5-methyl-1,3-dioxane (**81**)

Aus den Positionen des *N*-Aminophthalimidrestes sowie des Acetatrestes kann hinsichtlich mechanistischer Betrachtungen vermutet werden, dass der elektrophile Angriff des reaktiven Aziridinierungsintermediats (**82**) auf der Seite der Ringebene des Dioxins (**36**) erfolgt, auf der sich auch der Substituent in 2-Position befindet (Abb. 42). Ob hierbei die Zwischenstufe tatsächlich über ein Aziridin (**83**) erfolgt, kann in diesem Falle nicht eindeutig postuliert werden. Vermutlich über die protonierte Zwischenstufe (**84**) erfolgt die Addition des Acetations unterhalb der Ringebene zum 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-5-methyl-1,3-dioxan (**81**).

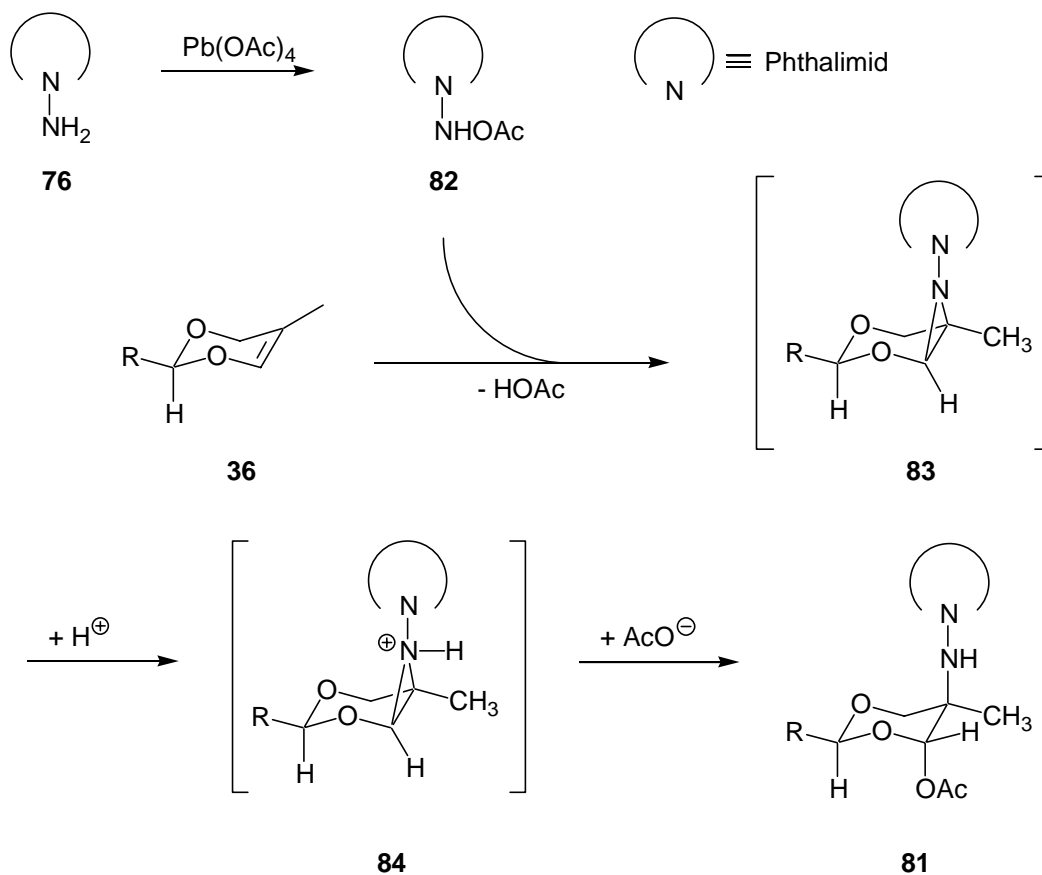


Abb. 42: Aziridinierung mit *N*-Aminophthalimid (**76**) / Pb(OAc)_4 von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**)

Im Falle der Verbindung **81b** konnte die relative Konfiguration durch eine im Arbeitskreis Prof. Dr. U. Müller erstellte Kristallstrukturanalyse verifiziert werden (Abb. 43).

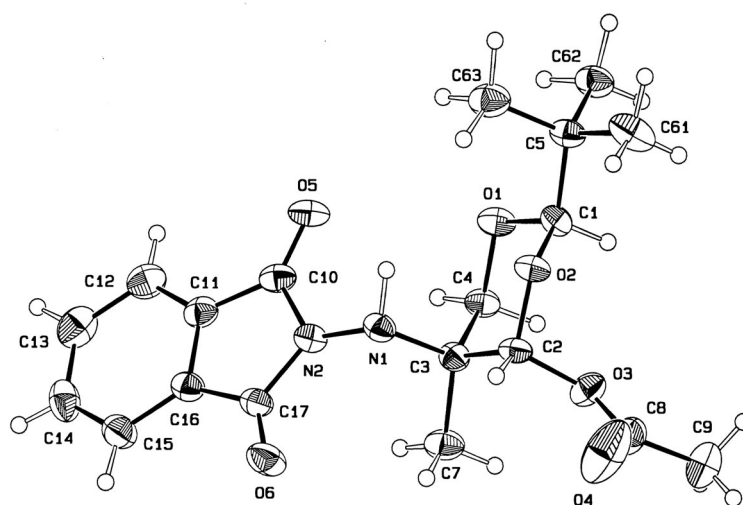


Abb. 43: 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-2-*tert*-butyl-5-methyl-1,3-dioxan (**81b**)

Eine säurekatalysierte Umlagerungsreaktion, die hierbei analog zu den Epoxidierungszwischenstufen (**39**, Kap. 1.3) zu den entsprechenden 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyden (**85**) führen würde, tritt - vermutlich aus sterischen Gründen - nicht ein (Abb. 44).

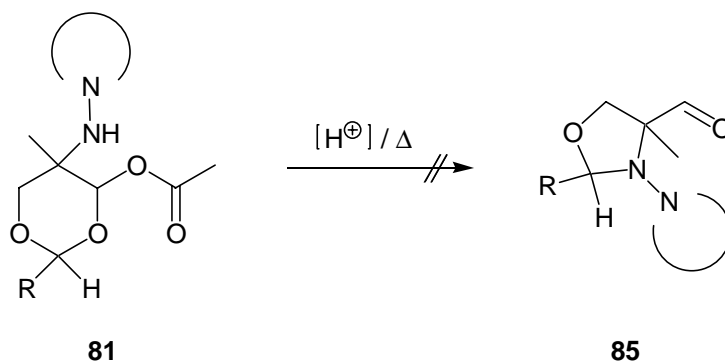


Abb. 44: Umlagerung von **81** zum 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**85**)

Die Abspaltung der Schutzgruppe am Stickstoff, die einer *N,N*-Bindungsspaltung entspricht, zeigte sich unter reduktiven Bedingungen - mit Lithium oder Natrium in flüssigem Ammoniak⁷¹⁻⁷⁴, sowie Zink in Eisessig⁷⁵ - wenig erfolgreich.

2.3.3 Generelle Aspekte der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierung von Alkenen mit hypervalenten Iodverbindungen

Die Übergangsmetall-katalysierte Aziridinierungsreaktion von Alkenen mit hypervalenten Iodverbindungen als Nitrenquelle ist eine im Vergleich zu den etablierten Verfahren der Aziridinierung junge Synthesemethode. 1986 wurden von Mansuy et al. erstmals die Übergangsmetall-katalysierte Aziridinierungsreaktion mit dem aus der Substanzklasse der I-N-Ylide stammenden [*N*-(*p*-Toluolsulfonyl)imino]phenyliodinan (PhI=N-Ts, **49**) berichtet.⁸³ Auf der Basis von Eisen- und Manganporphyrinen [Fe(TPP)Cl und Mn(TPP)Cl (TPP = Tetraphenylporphyrin)] konnten in Gegenwart von PhI=N-Ts (**49**) unfunctionalisierte Alkene (**45**) zu den entsprechenden Aziridinderivaten (**86**) umgesetzt werden (Abb. 45).

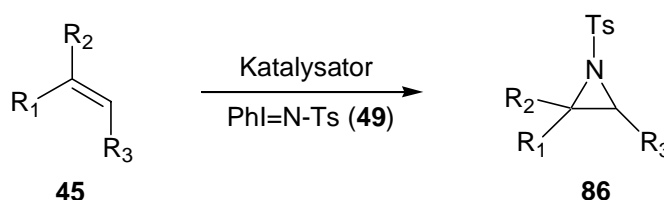


Abb. 45: Aziridinierung von Alkenen (**45**) Übergangsmetall-katalysiert mit PhI=N-Ts (**49**)

[*N*-(*p*-Toluolsulfonyl)imino]phenyliodinan (PhI=N-Ts, **49**) stellt bis zum jetzigen Zeitpunkt eine der wichtigsten Ausgangssubstanzen für den Tosyliminogruppen-Transfer dar.⁷⁶ Mono-, di- und trisubstituierte Olefine können in Gegenwart von Übergangsmetall-Katalysatoren und der Nitrenquelle in polaren aprotischen Lösungsmitteln - vorzugsweise in Acetonitril - aziridiniert werden. Phenylsubstituierte Alkene liefern ebenfalls die entsprechenden Aziridinderivate in guten bis exzellenten Ausbeuten (50 bis 92%).⁴³ Zur Darstellung von α -Aminosäuren und α -Aminoketonen konnten aus Enolsilanen⁷⁷ (**87**) und Silylketenacetalen⁷⁷ (**89**) in der Aziridinierung mit PhI=N-Ts (**49**) die jeweiligen Aminierungsderivate (**88** und **90**) in Ausbeuten von 10 bis maximal 75% erhalten werden (Abb. 46 und 47).

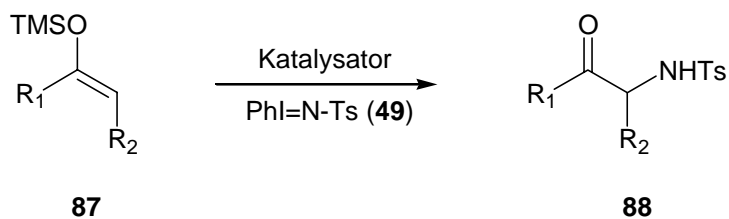


Abb. 46: Aziridiniierung von Enolsilanen (**87**) mit PhI=N-Ts (**49**)

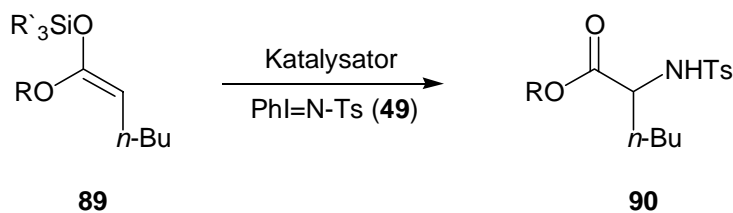


Abb. 47: Aziridiniierung von Silylketenacetalen (**89**) mit PhI=N-Ts (**49**)

Die zu aziridinierenden Olefine werden in diesem Reaktionstyp meist in großen Überschüssen eingesetzt (5-100 Moläquivalente bezogen auf die eingesetzte Menge an Nitrenquelle). In der Kupfer-katalysierten Aziridiniierung von Styrol konnten auch Lösungsmittel geringerer Polarität erfolgreich zum Einsatz gebracht werden. Eine Übertragbarkeit auf andere Olefine ist hierbei jedoch nur bedingt gegeben. Es ergeben sich - je nach Reaktivität der eingesetzten Alkene und der Polarität der verwendeten Lösungsmittel - längere Reaktionszeiten, um vollständige Umsätze zu erzielen. Dabei tritt - konkurrierend zu der Aziridiniierung - eine Zersetzung der Nitrenquelle ein, die eine Verminderung der Ausbeuten zur Folge hat.⁷⁷ Im Falle von Cyclohexen kann das entsprechende Aziridin-Derivat in der bei Raumtemperatur durchgeführten Aziridiniierung mit PhI=N-Ts (**49**) in Dichlormethan nach einer Reaktionsdauer von 2 h mit 45% Ausbeute erhalten werden, während unter die Umsetzung in Acetonitril nach 5 min Reaktionszeit eine Ausbeute 66% liefert. In dieser Reaktion haben sich sämtliche hydroxyliche Lösungsmittel als inkompatibel erwiesen, da diese eine Spaltung des sich intermediär bildenden Metall-Nitren-Komplexes bewirken. Tetrahydrofuran reagiert bereits in Abwesenheit von den einzusetzenden Katalysatoren zum α -Insertionsprodukt.⁷⁷

Auf der Basis löslicher Übergangsmetall-Komplexe hat sich insbesondere der Einsatz einwertiger und zweiwertiger Kupferkomplexen bewährt.

Zudem wird Rhodium in Form des zweiwertigen dimeren Rhodiumdiacetats $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ als effizienter Katalysator vorgestellt.⁷⁸ Neben den zweiwertigen Kupferkomplexen Kupfer(II)-acetylacetonat $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ und Kupfer(II)-trifluormethansulfonat $[\text{Cu}(\text{OTf})_2]$ spielen - in Analogie zu der Metall-katalysierten Cyclopropanierung - auch einwertige Kupferkomplexe wie Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Hemibenzolat $[\text{CuOTf} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6]$, Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-hexafluorophosphat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6]$ und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-perchlorat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$ eine bedeutende Rolle.

Die löslichen kationischen Kupfer(I)-Salze $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$ und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6]$ lassen sich nach literaturbekannten Verfahren darstellen.⁷⁹ Ausgehend von einer Suspension von Kupfer(I)-oxid in Acetonitril werden zusammen mit den jeweiligen Säuren (Perchlorsäure oder Hexafluorophosphorsäure) bei Reaktionstemperaturen von 80 °C und Reaktionszeiten von ca. 24 h die löslichen Kupfersalze in quantitativer Größenordnung gebildet. Es handelt sich in beiden Fällen um farblose Komplexe, die unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur lagerfähig sind und sich gegenüber kurzzeitigen Expositionen an der Luft als stabil erwiesen.

Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Hemibenzolat wird ebenfalls aus Kupfer(I)-oxid dargestellt.⁸⁰ Zu einer Suspension in Benzol erfolgt die Zugabe von Trifluormethansulfonsäureanhydrid. $[\text{CuOTf} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6]$ ist ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur lagerfähig. An der Luft verfärbt sich der farblose Komplex schnell orange-braun.

Als Nitrenquellen auf der Basis von Aryl-substituierten (*N*-Sulfonylimino)phenyliodinanen kommen neben dem bereits erwähnten $[\text{N}-(p\text{-Toluolsulfonyl})\text{imino}]\text{phenyliodinan}$ (**49**), auch $[\text{N}-(p\text{-Nitrobenzolsulfonyl})\text{imino}]\text{phenyliodinan}$ (**50**) erfolgreich zum Einsatz, letzteres insbesondere in der Rhodium-katalysierten Aziridinierungsreaktion⁷⁸.

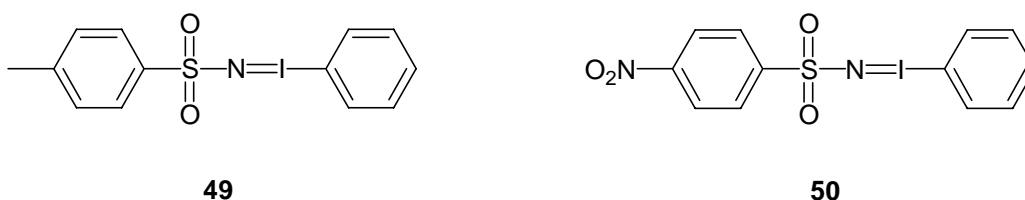
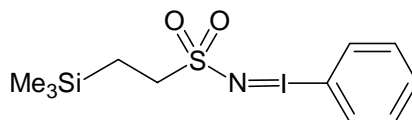


Abb. 48: $[\text{N}-(p\text{-Toluolsulfonyl})\text{imino}]\text{phenyliodinan}$ (**49**), $[\text{N}-(p\text{-Nitrobenzolsulfonyl})\text{imino}]\text{phenyliodinan}$ (**50**)

Von Dauban et al.⁸¹ wurde erstmals $[N-((\text{Trimethylsilyl})\text{ethansulfonyl})\text{imino}]\text{phenyliodinan}$ (**52**) als Nitrenquelle beschrieben. Der strukturelle Unterschied besteht in der Alkylsubstitution des (N -Sulfonylimino)phenyliodians.

**51****Abb. 49:** $[N-((\text{Trimethylsilyl})\text{ethansulfonyl})\text{imino}]\text{phenyliodinan}$ (**51**)

Von Untersuchungen, ob auch andere Atomgruppen als N -Sulfonyl auf Doppelbindungen in diesem Reaktionstyp übertragen werden können, wurde von Mansuy et al. berichtet. Ihnen gelang die Synthese und die Aziridinierungsreaktion von $[N-(\text{Trifluoracetimino})]\text{phenyliodinan}$ ($\text{PhI}=\text{N}-\text{COCF}_3$).⁸² Bedingt durch die begrenzte Reproduzierbarkeit in der Darstellung dieser Nitrenquelle, spielt diese in der aktuelleren Literatur jedoch keine bedeutende Rolle.

Ein Vorteil der $[(\text{Trimethylsilyl})\text{ethan}]\text{sulfonyl-}$ (Ses) und der (p -Nitrobenzol)sulfonyl- (Ns) Schutzgruppe ist die leichtere Abspaltbarkeit zur Synthese der freien Amine. Via Meisenheimer-Komplexe können die N -Nosyl-geschützten Derivate durch Behandeln mit Thiophenol oder Mercaptoessigsäure unter basischen Bedingungen zu freien Aminofunktionen in sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden.⁸³ Die Ses-Schutzgruppe lässt sich durch den Einsatz von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in Tetrahydrofuran, CsF in Dimethylformamid⁸⁴ oder laut aktuellster Literatur durch Tris(dimethylamino)sulfonium-trifluortrimethylsilicat (TAS-F) in Acetonitril oder Dimethylformamid entfernen⁸¹. Die Abspaltung der tosylischen Schutzgruppe (p -Tolylsulfonyl) kann unter reduktiven Bedingungen durch Bromwasserstoff in Eisessig erfolgen.^{85,86}

Über die mechanistischen Abläufe in der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierung mit Iminoverbindung **49** herrscht noch keine völlige Klarheit.

In Analogie zu der Übergangsmetall-katalysierten Epoxidierung und Cyclopropanierung von Alkenen mit Iodosylbenzol ($\text{PhI}=\text{O}$) bzw. mit Ethyldiazoacetat ($\text{N}_2\text{CHCOOEt}$), in denen hochvalente Metall-Oxo- bzw. Metall-Carbenoid-Intermediate⁸⁷ auftreten, werden in der Aziridinierung diskrete hochvalente Metall-Nitrenkomplexe⁸⁸ vermutet (Abb. 50). Alternativ wird allerdings auch eine weitere mechanistische Route formuliert. Im Falle des als CuPF_6 eingesetzten Katalysators wird der sich intermediär bildende Kupfer-Komplex als Lewis-Säure angenommen. Hierbei kommt dem Aryliodid-Segment im $\text{Ph-I}=\text{NTs}$ (**49**) eine differierende Rolle zu. Während in dem im Schema 50 formulierten Redoxmechanismus Iodbenzol (PhI) als vollkommen dissoziiert von der Aziridinierungszwischenstufe angesehen wird, bleibt es bei dem Lewis-Säure-Katalysemechanismus (Abb. 51) kovalent an das aktive Aziridinierungsintermediat gebunden.

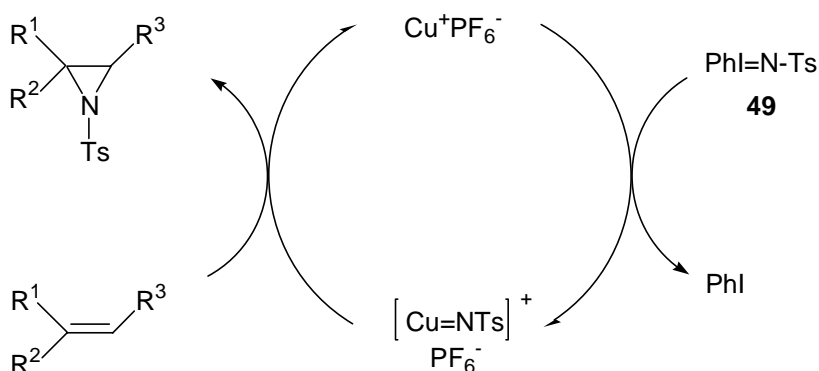


Abb. 50: Redoxmechanismus der Cu(I)-katalysierten Aziridinierung mit $\text{PhI}=\text{N-Ts}$ (**49**)

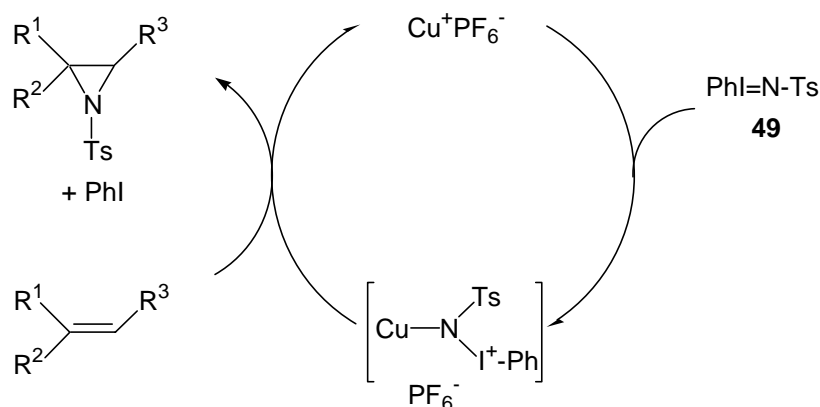


Abb. 51: Lewis-Säure-Mechanismus der Cu(I)-katalysierten Aziridinierung mit PhI=N-Ts (**49**)

2.3.4 Darstellung von *[N*-(Arylsulfonyl)imino]- und *[N*-(Alkylsulfonyl)imino]-phenyliodinanen

Methode A:

Für die Darstellung der *[N*-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodiane wird von Simándi et al. eine Syntheseroute vorgestellt, die auf dem Einsatz von Iodbenzoldimethoxid (**92**) beruht.⁸⁹ Sie eignet sich insbesondere für die *[N*-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodiane, die unter wässrigen Bedingungen nicht aufzureinigen sind. Iodbenzoldimethoxid (**92**) wird nach einer Methode von Schardt und Hill⁹⁰ aus Iodosobenzol (PhI=O, **91**) und Methanol durch Zugabe von aktiviertem Molsieb synthetisiert. Ohne weiteren Isolationschritt von **92** werden die jeweiligen Arylsulfonamide zu der Reaktionslösung hinzugefügt (Abb. 52). Durch die begrenzte Löslichkeit der *[N*-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodiane (**49**, **50**) fallen diese in hoher Reinheit und mit guten Ausbeuten aus der Reaktionslösung aus.

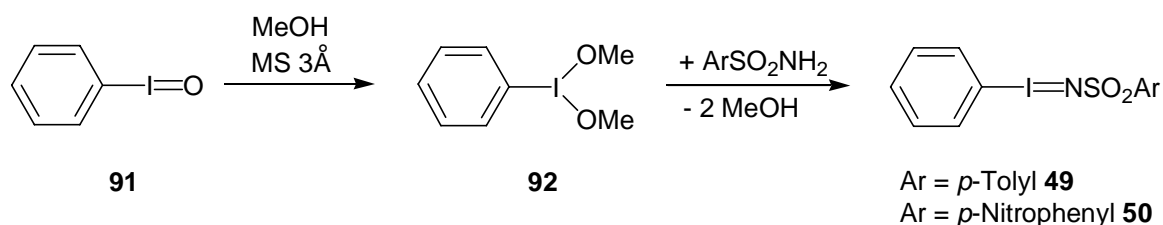


Abb. 52: Darstellung der *[N*-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodiane (**49**, **50**) nach Simándi et al.⁸⁹

Methode B:

Die Synthese von $[N-(p\text{-Toluolsulfonyl})\text{imino}]$ phenyliodinane (Ph-I=N-Ts, **49**) wurde erstmals von Yamada et al. im Jahr 1975 beschrieben.⁹¹ Die Darstellung erfolgt aus Diacetoxyiodobenzol (**93**) mit p -Toluolsulfonamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid in Methanol (Abb. 53). Das Reaktionsprodukt kann durch Zugabe von Eiswasser ausgefällt werden. Man erhält die Verbindung in hoher Reinheit durch Umkristallisieren aus Methanol.

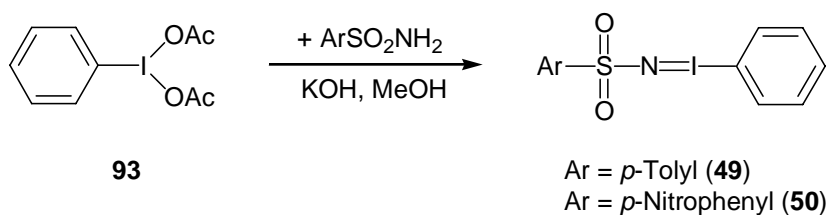


Abb. 53: Darstellung der $[N-(\text{Arylsulfonyl})\text{imino}]$ phenyliodinane (**49**, **50**) nach Yamada et al.⁹¹ und Andersson et al.⁹²

Die Ausgangsverbindung Iodbenzoldiacetat (**93**) kann nach literaturbekannten Verfahren aus Peroxyessigsäure und Iodbenzol dargestellt werden.⁹³

Für die Präparation unterschiedlich substituierter $[N-(\text{Arylsulfonyl})\text{imino}]$ phenyliodinane ergibt sich im Vergleich zum PhI=N-Ts (**49**) die Problematik, dass diese meist gegenüber einem wässrigen Aufarbeitungsprozess nur eine begrenzte Stabilität aufweisen. Hierbei werden oftmals die Hydrolyseprodukte gebildet. Eine leicht modifizierte Darstellungsvariante erlaubt die Synthese von $[N-(p\text{-Nitrosulfonyl})\text{imino}]$ phenyliodinane (**50**).⁹² Hierbei wird gänzlich auf einen wässrigen Aufarbeitungsschritt verzichtet. Bedingt durch die begrenzte Löslichkeit der Zielverbindung (**50**) genügt in diesem Fall ein Aufkonzentrieren der Reaktionslösung auf ca. ein Viertel des ursprünglichen Volumens, bis das Reaktionsprodukt auszufallen beginnt. Durch Waschen des gelblichen Feststoffes mit Methanol erhält man **50** in genügend hoher Reinheit.

Die für die Darstellung der Nitrenquelle PhI=N-Ses (**52**) benötigte Ausgangskomponente 2-(Trimethylsilyl)ethansulfonamid (**97**) wird in einer dreistufigen Synthese dargestellt (Abb. 54).^{81,94,95} Ausgehend von Vinyltrimethylsilan (**94**) wird in Gegenwart katalytischer Mengen *tert*-Butylperbenzoesäureester unter Verwendung von mit Bisulfitlauge das Sulfonat (**95**) erhalten.

Es folgt in der nächsten Stufe die Umsetzung von **95** mit Thionylchlorid zum Sulfonylchlorid (**96**). Nach destillativer Aufarbeitung wird das Sulfonsäurechlorid (**96**) als gelbliches Öl erhalten. Die Synthese des Sulfonamids (**97**) in nahezu quantitativer Ausbeute gelingt durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die Lösung des Sulfonsäurechlorids (**96**) in Dichlormethan.

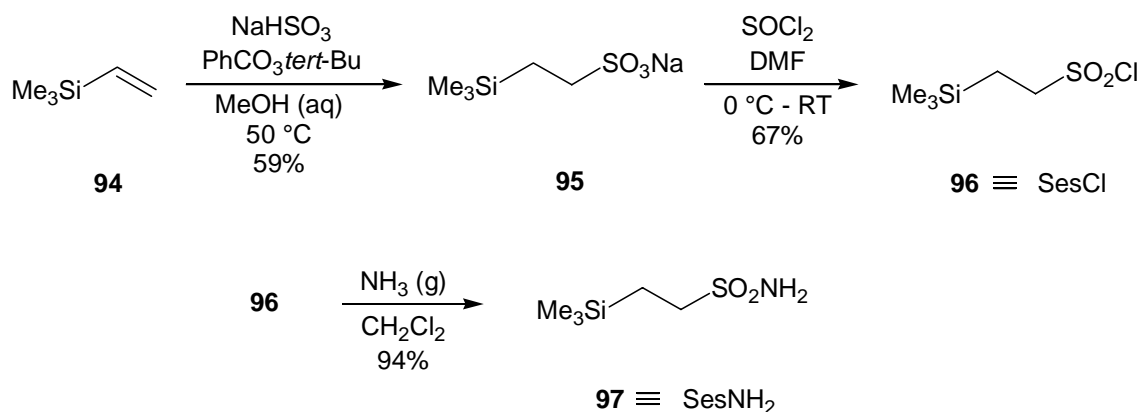


Abb. 54: Darstellung von Ses-NH₂ (**97**) nach Weinreb et al.^{94,95} und Dauban et al.⁸¹

Die Umsetzung von **97** zu dem entsprechenden Iminophenyliodinan **51** konnte nach der in der Literatur beschriebenen Weise (Abb. 55) nicht reproduziert werden. Für diese Umsetzung sollten Ausbeuten in einer Größenordnung von 95-100% erhalten werden.⁸¹ Nach einem wässrigen Aufarbeitungsschritt wurde lediglich das Hydrolyseprodukt Ses-Amid (**97**) isoliert.

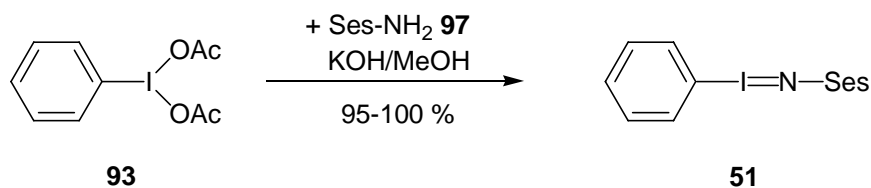
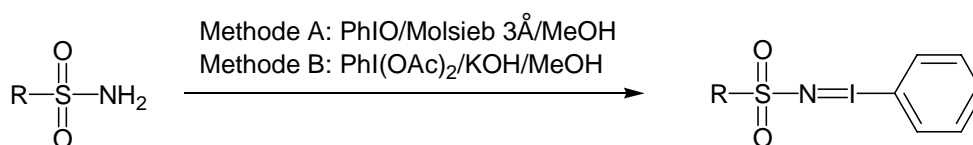


Abb. 55: Darstellung von [N-((Trimethylsilyl)ethansulfonyl)imino]phenyliodinan (**51**) nach Dauban et al.⁸¹

Die Problematik der schlechten Reproduzierbarkeit in der Darstellung der Verbindung **51** wird in folgenden Publikationen von Dauban et al.⁹⁶ ebenfalls beschrieben und führte zu einer abgewandelten Reaktionsführung in der Aziridinierungsreaktion, in der die hypervalenten Iodverbindungen in situ dargestellt werden (Kapitel 2.3.9).

Tabelle 3: Darstellung von (*N*-Sulfonylimino)phenyliodinanen

Eintrag	R	Methode	Ausb. [%]
1	<i>p</i> -Methylphenyl	A	76
2	<i>p</i> -Methylphenyl	B	69 ^{a)}
3	<i>p</i> -Nitrophenyl	A	83
4	<i>p</i> -Nitrophenyl	B	96
5	Trimethylsilylethyl	B	b)

- a) Ausbeute bestimmt nach Umkristallisieren.
 b) Zielverbindung konnte nicht isoliert werden.

2.3.5 Generelle Aspekte der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen mit hypervalenten Iodverbindungen

In der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierungsreaktion von 5-Methylen-4*H*-dioxinen (**36**) mit hypervalenten Iodverbindungen sind im wesentlichen zwei miteinander konkurrierende Reaktionsprodukte zu beobachten. In Abhängigkeit von dem Substituenten in 2-Position der eingesetzten Dioxine, dem eingesetzten Katalysator und den Reaktionsparametern wie Reaktionstemperatur, Katalysatorkonzentration und Lösungsmittel entstehen die nach dem Aziridinierungsschritt durch Umlagerung gebildeten 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**41**) mit variierenden Diastereomerenverhältnissen und/oder die Insertionsprodukte (**98**, Abb. 56). Die Umsetzungen verlaufen vermutlich über die jeweiligen Aziridin-Derivate (**48**), die jedoch nicht beobachtet und auch nicht isoliert werden konnten.

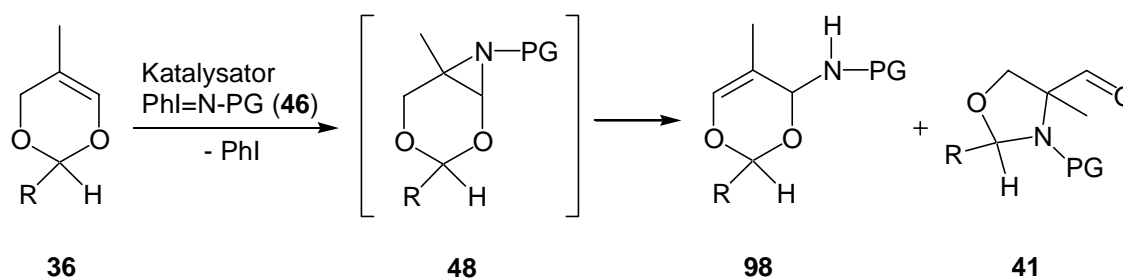


Abb. 56: Übergangsmetall-katalysierte Aziridinerung der 5-Methylen-4*H*-dioxine (**36**) mit PhI=N-PG (**46**)

Die in der Literatur für diesen Reaktionstyp aufgeführten stöchiometrischen Verhältnisse, die das zu aziridinerende Alken in bis zu 100fachen Moläquivalenten bezogen auf die Menge an eingesetzter Nitrenquelle vorschlagen, sind in der Aziridinerungsreaktion der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine nicht zu realisieren. Die Dioxine wurden daher unter der als Methode A bezeichneten Versuchsführung im zweifachen Überschuss - bezogen auf die eingesetzte Nitrenquelle - zusammen mit dem jeweiligen Katalysator vorgelegt. Eine Zugabe der Nitrenquelle in einer Portion führt zu einer starken Erwärmung des Reaktionsansatzes und - bedingt durch hohe Polymeranteile - zu geringen Ausbeuten. Um die Nitrenkonzentration gering zu halten, hat sich eine portionsweise Zugabe der jeweiligen Iodinane über einen Zeitraum von ca. 3 h in die Reaktionslösung als effizient erwiesen. Die Stickstoffkomponenten sind in den Reaktionsmedien unlöslich. Eine Homogenisierung, d. h. das Erhalten einer klaren Reaktionslösung, zeigt die vollständige Umsetzung der Nitrenquelle an. Mit PhI=N-Ts (**49**) als limitierende Komponente kommt insbesondere bei Reaktionen in weniger polaren Lösungsmitteln eine konkurrierende Abbaureaktion mit der Bildung von *p*-Toluolsulfonamid zum Tragen.

Für die Aufarbeitung empfiehlt sich eine säulenchromatographische Reinigung zur Isolierung der Aziridinerungsprodukte. Mit Kieselgel als stationärer Phase und Petrolether/Diethylether (5:1 bis 9:1) als mobiler Phase kann eine Trennung der Reaktionsprodukte erzielt werden. Zudem sind bei säulenchromatographischer Aufarbeitung die Diastereomere der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**41**) trennbar.

Eine wässrige Aufarbeitung ist ebenfalls möglich. Eine Abtrennung des Katalysators kann durch Ausschütteln der Reaktionslösung mit EDTA-Lösung (5%ige wässrige Lösung) erfolgen. Es bilden sich hierbei im Falle der Kupfer-Katalysatoren blaugrüne wasserlösliche Komplexe.

Durch mehrfaches Waschen ist gegen Ende keine Färbung mehr zu erkennen. Eine Abtrennung des als Abbauprodukt der Nitrenquelle PhI=N-Ts gebildeten *p*-Toluolsulfonamids kann durch Überführen in wasserlösliches Chloramin-T ($\text{Ts-NClNa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) mit Hypochlorit-Lösung erfolgen.⁹⁷ Dies führt allerdings auch zu Verlusten der gewünschten Produkte. Alternativ hierzu können nach Abtrennung des Katalysators und Aufkonzentrieren der Produktlösung die 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**41**) durch mehrfaches Extrahieren des öligen Rückstandes mit heißem Cyclohexan abgetrennt werden. Es folgt Umkristallisieren als letzter Aufreinigungsschritt.

Die isolierten 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**41**) fallen mit variierenden Diastereomerenverhältnissen an. Die Bestimmung der relativen Konfigurationen konnten im Falle der *N*-Tosyl-geschützten Carbaldehyde (**100b**, $\text{R} = \textit{tert}$ -Butyl) über NOE-Wechselwirkungen NMR-spektroskopisch ermittelt werden (Abb. 57). So ist im Diastereomer ($2\text{R}^*,4\text{S}^*$)-**100b** eine NOE-Wechselwirkung zwischen dem Proton am *N,O*-acetalischen Kohlenstoff C2 und den Protonen der Methylgruppe am quartären Kohlenstoff C4 zu finden. Im Diastereomer ($2\text{S}^*,4\text{S}^*$)-**100b** werden die NOE-Wechselwirkungen zwischen dem Proton am *N,O*-acetalischen Kohlenstoff C2 und dem Aldehyd-Proton beobachtet. Im Falle der diastereomeren Aldehyde **100a** ($\text{R} = \textit{Isopropyl}$) konnte die Bestimmung der relativen Konfiguration NMR-spektroskopisch nicht eindeutig ermittelt werden. Die Bestimmung der relativen Konfiguration des Hauptdiastereomers von **100a** gelang nach Überführen in die Verbindung **101**. Analog zum Hauptdiastereomer von **100b** ($2\text{R}^*,4\text{S}^*$) sind die NOE-Wechselwirkungen in **101** zwischen dem Proton am *N,O*-acetalischen Kohlenstoff C2 und den Protonen der Methylgruppe am quartären Kohlenstoff C4 zu finden (Abb. 57). Hieraus resultiert die relative Konfiguration ($2\text{R}^*,4\text{S}^*$) von **101**.

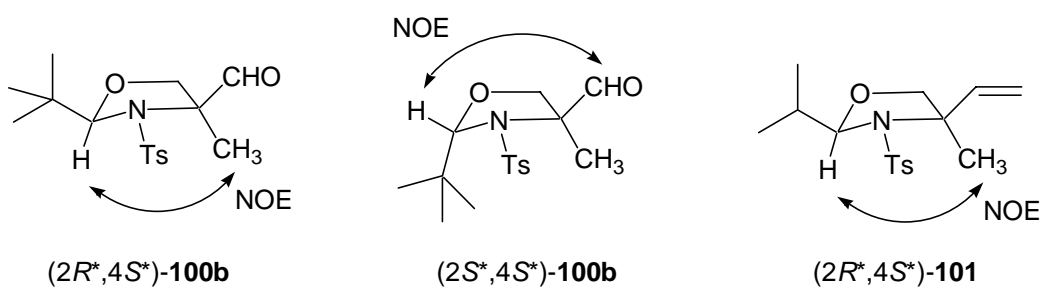


Abb. 57: Relative Konfigurationen der Diastereomeren von **100b** und des Hauptdiastereomers **101**

2.3.6 Kupfer(II)-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine mit PhI=N-Ts

In Umsetzungen der 5-Methyl-4*H*-dioxine mit PhI=N-Ts katalysiert durch zweiwertige Kupferkomplexe kamen Kupfer(II)-trifluormethansulfonat [Cu(OTf)₂] und Kupfer(II)-acetylacetonat [Cu(acac)₂] zum Einsatz.

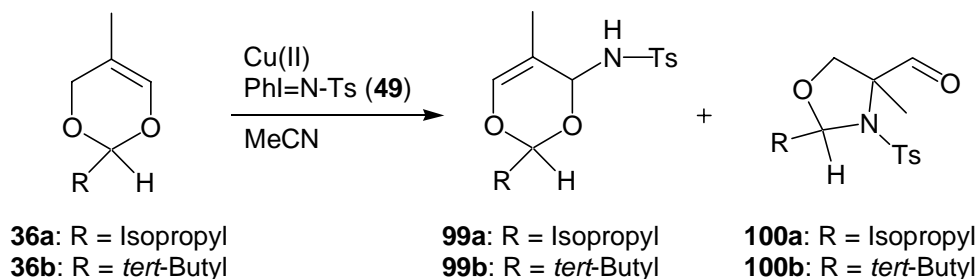


Abb. 58: Kupfer(II)-katalysierte Aziridinierung von **36** mit PhI=N-Ts (**49**)

Tiefe Reaktionstemperaturen von - 20 °C bis - 10 °C sind in der [Cu(OTf)₂]-katalysierten Reaktion der 5-Methyl-4*H*-dioxine (**36**) notwendig, da die Substrate bei höheren Temperaturen (> 5 °C) in Gegenwart des Katalysators polymerisieren (Tab. 4, Eintrag 2, 4). Im Falle des Substrats **36a** konnte der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100a**) mit moderaten Ausbeuten nach säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert werden (Tab. 4, Eintrag 1). Unter analogen Reaktionsbedingungen war für Substrat **36b** ein vergleichsweise begrenzter Umsatz zu erkennen. Einzig zu isolierendes Reaktionsprodukt war das Insertionsprodukt (**99b**, Tab. 4, Eintrag 3). Die wenig befriedigenden Ausbeuten sind hauptsächlich auf hohe Polymeranteile zurückzuführen.

Tabelle 4: [Cu(OTf)₂]-katalysierte Aziridinierung von **36** mit PhI=N-Ts (**49**) in MeCN

Eintrag a,b	36 R	Temp. [°C]	Zeit	99 Ausb. [%]	100 Ausb. [%]
1	Isopropyl	- 20 → - 10	2-3 h	d)	29 ^{c)}
2	Isopropyl	23	1 h	d)	d)
3	<i>tert</i> -Butyl	- 20 → - 10	3-5 h	16 ^{c)}	d)
4	<i>tert</i> -Butyl	23	1 h	d)	d)

- a) Reaktionsführung A: Dioxin (**36**) wurde im zweifachen Überschuss eingesetzt.
- b) Umsetzungen erfolgten mit 5 mol % Cu(OTf)₂ bezogen auf die eingesetzte Menge an PhI=N-Ts.
- c) Ausbeute bestimmt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Petrolether/Ether 4:1).
- d) Im Rohprodukt gaschromatographisch nicht detektiert.

[Cu(acac)₂] zeigte im Vergleich zu [Cu(OTf)₂] eine geringere Reaktivität. Als Folge hieraus ergaben sich längere Reaktionszeiten. Insbesondere bei Reaktionstemperaturen unterhalb Raumtemperatur war in polaren Lösungsmitteln eine konkurrierende Abbaureaktion des Stickstoffüberträgers zu beobachten, die durch die Bildung von *p*-Toluolsulfonamid zu erkennen ist. Dies führte zu der Überlegung, die stöchiometrischen Verhältnisse umzukehren, d. h. die Dioxine im Unterschuss einzusetzen (Methode B). Um vollständige Umsätze des Substrates zu erhalten, wurde eine Konzentrationen des Dioxins von 0.4 mol gewählt. Der Umsatz konnte durch gaschromatographische Reaktionskontrollen verfolgt werden. Die Überschüsse, die an PhI=N-Ts notwendig sind, um vollständige Umsätze zu erhalten, beliefen sich auf das 1.2 – 2 fache.

Bei tieferen Reaktionstemperaturen von - 20 °C waren für **36a** und **36b** bei begrenzten Umsätzen lediglich die jeweiligen Insertionsprodukte zu isolieren (Tab. 5, Einträge 1, 2, 7). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur zeigte für **36b** wiederum lediglich die Bildung des Insertionsprodukts (**99b**, Tab. 5, Einträge 9, 10). Für Substrat **36a** war unter diesen Bedingungen ausschließlic Umlagerungsprodukt **100a** zu erkennen (Tab. 5, Einträge 5, 6).

Eine leichte Steigerung der Ausbeuten konnte durch Umkehrung der stöchiometrischen Verhältnisse erzielt werden. Analog zu den [Cu(OTf)₂]-katalysierten Umsetzungen sind die begrenzten Ausbeuten beim Einsatz von [Cu(acac)₂] durch hohe Polymeranteile erklärbar.

Tabelle 5: [Cu(acac)₂]-katalysierte Aziridinierung von **36** mit PhI=N-Ts in MeCN

Eintrag ^{a)}	36 R	Temp. [°C]	Zeit	99 Ausb. [%] ^{b)}	100 Ausb. [%] ^{b)}
1 ^{c)}	Isopropyl	- 20	7 Tage	8	e)
2 ^{d)}	Isopropyl	- 20	7 Tage	12	e)
3 ^{c)}	Isopropyl	0	18 h	10	7
4 ^{d)}	Isopropyl	0	18 h	14	9
5 ^{c)}	Isopropyl	23	4-5 h	e)	17
6 ^{d)}	Isopropyl	23	4-5 h	e)	19
7 ^{c)}	<i>tert</i> -Butyl	- 20	7 Tage	4	e)
8 ^{c)}	<i>tert</i> -Butyl	0	18 h	4	e)
9 ^{c)}	<i>tert</i> -Butyl	23	7 h	9	e)
10 ^{d)}	<i>tert</i> -Butyl	23	7 h	11 ^{c)}	e)

a) Umsetzungen erfolgten mit 5 mol% Cu(acac)₂ bezogen auf die limitierte Komponente.

b) Ausbeute bestimmt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung.

c) Reaktionsführung A: Dioxin (**36**) wurde im zweifachen Überschuss eingesetzt.

d) Reaktionsführung B: Dioxin (**36**) wurde im Unterschuss eingesetzt (**36** : PhI=N-Ts 1: 1.5).

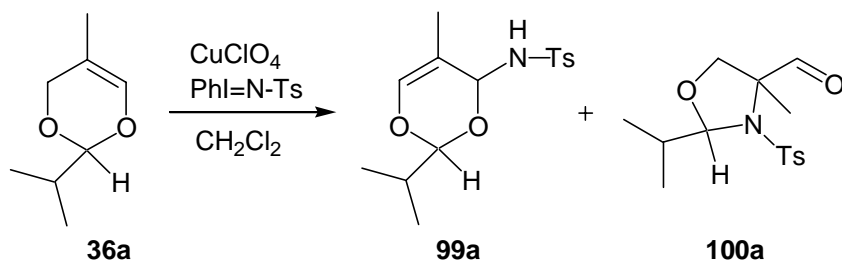
e) Im Rohprodukt gaschromatographisch nicht detektiert.

2.3.7 Kupfer(I)-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4H-1,3-dioxine mit PhI=N-Ts

Mit dem Einsatz des einwertigen kationischen Kupferkomplexes Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-perchlorat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$ konnten - im Vergleich zu den zweiwertigen löslichen Kupferkomplexen - in der Aziridinierungsreaktion der 5-Methyl-4H-1,3-dioxine Ausbeuten der Reaktionsprodukte in höheren Größenordnungen erzielt werden.

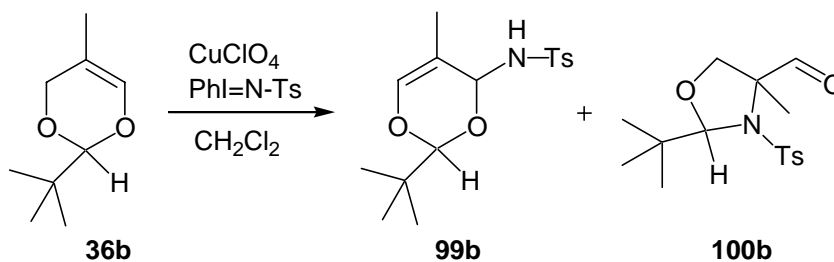
In unpolareneren Lösungsmitteln wie Dichlormethan sind die miteinander konkurrierenden Reaktionsverläufe, die zu dem Insertionsprodukt (**99**) oder zu den durch Umlagerung entstehenden 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyden (**100**) führen, zu beobachten. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der gewählten Katalysatorkonzentration sind hierbei signifikante Unterschiede zu erkennen. Die $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$ -katalysierten Umsetzungen in Dichlormethan mit Substrat **36a** (R = Isopropyl) sind in Tabelle 6 aufgeführt, die entsprechenden Umsetzungen mit Substrat **36b** (R = *tert*-Butyl) in Tabelle 7.

Bei geringen Katalysatorkonzentrationen werden bei Reaktionstemperaturen von - 20 °C und 0 °C als Hauptprodukte die Insertionsprodukte (**99**) gebildet (Tab. 6 und 7, Einträge 1, 4). Mit steigenden Katalysatorkonzentrationen tritt bereits bei diesen Temperaturen im Falle des Substrats **36a** eine deutliche Verschiebung zugunsten des Carbaldehyds (**100a**) ein (Tab. 6, Einträge 2, 3, 5, 6). Eine entsprechende Tendenz ist für Substrat **36b** in dieser Form erst in Umsetzungen bei Raumtemperatur mit hohen Katalysatorkonzentrationen zu beobachten (Tab. 7, Einträge 8, 9). Unter diesen Bedingungen liegen die prozentualen Anteile an den jeweiligen Insertionsprodukten **99** unter 10% (Tab. 6, 7, Einträge 8, 9).

Tabelle 6: [Cu(MeCN)₄ClO₄]-katalysierte Aziridinierung von **36a** mit PhI=N-Ts in CH₂Cl₂

Eintrag	Temp.	[Kat]	Zeit	99a	100a	100a	100a
^{a)}	[°C]	[mol%]		[%] ^{b)}	[%] ^{b)}	d.r. [%] ^{b)}	Ausb. [%]
1	- 20	2	9 d	67.0	33.0	70:30	9 ^{c)}
2	- 20	10	7 d	20.0	80.0	70:30	15 ^{c)}
3	- 20	20	7 d	13.4	86.6	74:26	17 ^{c)}
4	0	2	24 h	77.2	22.8	66:34	16 ^{c)}
5	0	10	12 h	27.6	72.4	71:29	27 ^{c)}
6	0	20	12 h	10.0	90.0	71:29	33 ^{c)}
7	23	2	16 h	29.0	71.0	68:32	28 ^{c)}
8	23	10	4 h	4.5	95.5	71:29	45 ^{d)}
9	23	20	4 h	^{e)}	100	70:30	48 ^{d)}

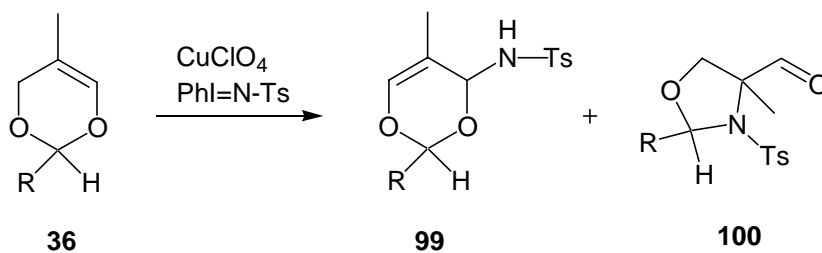
- a) Reaktionsführung A: Dioxin (**36a**) wurde im zweifachen Überschuss eingesetzt.
- b) Relative Verhältnisse aus dem Rohprodukt gaschromatographisch ermittelt.
- c) Ausbeute an **100a** bestimmt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung.
- d) Ausbeute an **100a** bestimmt nach Umkristallisieren.
- e) Im Rohprodukt gaschromatographisch nicht detektiert.

Tabelle 7: $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$ -katalysierte Aziridinierung von **36b** mit $\text{PhI}=\text{N-Ts}$ in CH_2Cl_2 

Eintrag	Temp.	[Kat]	Zeit	99b	100b	100b	100b
^{a)}	[°C]	[mol%]		[%] ^{b)}	[%] ^{b)}	d.r. [%] ^{b)}	Ausb. [%]
1	- 20	2	9 d	82.5	17.5	51:49	6 ^{c)}
2	- 20	10	8 d	60.0	40.0	69:31	14 ^{c)}
3	- 20	20	8 d	43.5	56.5	65:35	24 ^{c)}
4	0	2	24 h	80.9	19.1	68:32	6 ^{c)}
5	0	10	12 h	24.6	75.4	82:18	28 ^{c)}
6	0	20	12 h	19.1	80.9	85:15	33 ^{c)}
7	23	2	24 h	50.3	49.7	75:25	11 ^{c)}
8	23	10	12 h	8.6	91.4	83:17	33 ^{c)}
9	23	20	12 h	3.3	96.7	73:27	35 ^{d)}

- a) Reaktionsführung A: **36b** wurde im zweifachen Überschuss eingesetzt.
 b) Relative Verhältnisse aus dem Rohprodukt gaschromatographisch ermittelt.
 c) Ausbeute an **100b** bestimmt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung.
 d) Ausbeute an **100b** bestimmt nach Umkristallisieren.

Umsetzungen mit umgekehrten Stöchiometrien liefern auch in diesem Katalysatorsystem höhere Ausbeuten. Signifikante Ausbeutesteigerungen sind hier bei Substrat **36a** zu verzeichnen. In Acetonitril als Reaktionsmedium führen hohe Katalysatormengen nicht zu höheren Ausbeuten. Im unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan konnte allerdings die Ausbeute an isoliertem 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100a**) auf 62% d. Th. gesteigert werden (Tab. 8, Einträge 1, 4).

Tabelle 8: [Cu(MeCN)₄ClO₄]-katalysierte Aziridinierung von **36** mit PhI=N-Ts

Eintrag ^{a)}	36 R	LM	[Kat] [mol%]	Zeit	99 [%] ^{b)}	100 [%] ^{b)}	100 d.r. [%] ^{b)}	100 Ausb. [%]
1	Isopropyl	MeCN	5	2 h	2.4	97.6	90:10	60 ^{d)}
2	<i>tert</i> -Butyl	MeCN	5	2 h	69.7	30.3	51:49	9 ^{c)}
3	Isopropyl	CH ₂ Cl ₂	5	3 h	16.4	83.6	71:29	51 ^{c)}
4	Isopropyl	CH ₂ Cl ₂	20	6 h	^{f)}	100	69:31	62 ^{d),e)}
5	Isopropyl	CH ₂ Cl ₂	10	8 h	15.4	84.6	71:29	42 ^{c)}
6	<i>tert</i> -Butyl	CH ₂ Cl ₂	20	3 h	17.3	82.7	75:25	38 ^{c)}

- a) Reaktionsführung B: Dioxin (**36**) wurde als limitierte Komponente eingesetzt, die Umsetzungen erfolgten bei Raumtemperatur, soweit nicht anders gekennzeichnet.
- b) Relative Verhältnisse aus dem Rohprodukt gaschromatographisch ermittelt.
- c) Ausbeute an **100** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung.
- d) Ausbeute an **100** nach Umkristallisieren.
- e) Umsetzung erfolgte bei 0 °C.
- f) Gaschromatographisch im Rohprodukt nicht detektiert.

Kristalle des Insertionsproduktes *N*-(2-Isopropyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-benzolsulfonamid (**99a**) wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Müller röntgenographisch untersucht. Abbildung 59 zeigt die Ortep-Darstellung von **99a**.

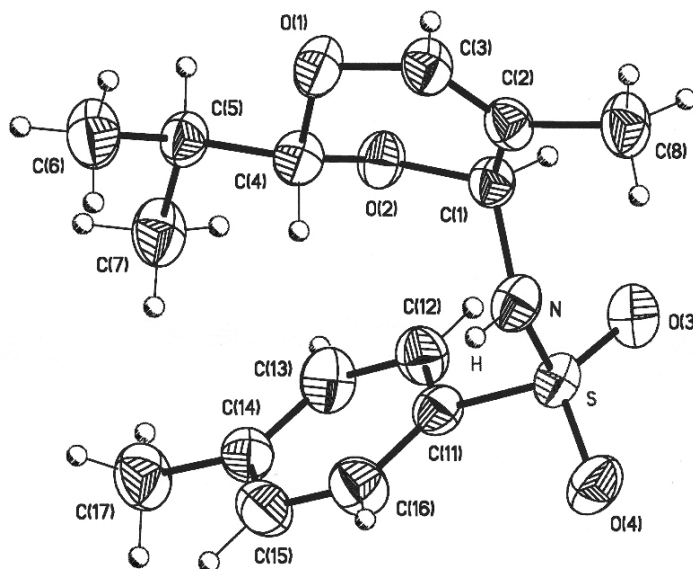


Abb. 59: *N*-(2-Isopropyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-methyl-benzolsulfonamid (**99a**)

In Umsetzungen der 5-Methyl-4*H*-dioxine mit $\text{PhI}=\text{N-Ts}$ katalysiert durch einwertige Kupferkomplexe kam neben $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$ auch Kupfer(I)-triflat-Hemibenzolat $[\text{CuOTf}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6]$ zum Einsatz. In Acetonitril sind durch eine hohe Katalysatorreaktivität kurze Reaktionszeiten die Folge. Die konkurrierend zu den Umlagerungsprodukten **100** gebildeten Insertionsprodukte **99** fallen nur in geringen Mengen an (Tab. 9).

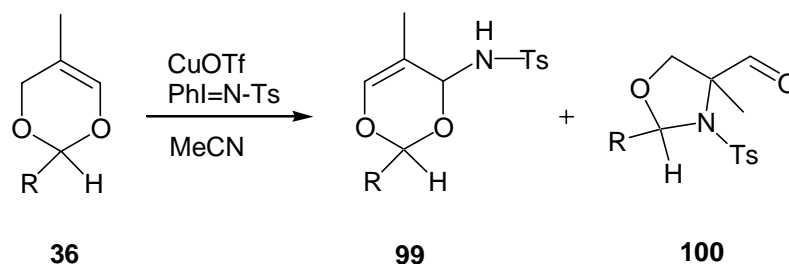


Abb. 60: $[\text{CuOTf}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6]$ -katalysierte Aziridinerung von **36** mit $\text{PhI}=\text{N-Ts}$

Tabelle 9: $[\text{CuOTf}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6]$ -katalysierte Aziridinerung von **36** mit $\text{PhI}=\text{N-Ts}$

Eintrag a),b)	36 R	Temp. [°C]	Zeit	99 [%] ^{c)}	100 [%] ^{c)}	100 d.r. [%] ^{c)}	100 Ausb. [%] ^{d)}
1	Isopropyl	23	0.5h	1.2	98.8	92:8	47
2	<i>tert</i> -Butyl	23	0.5h	2.1	97.9	68:32	29

- Umsetzungen erfolgten in MeCN mit 5 mol% $[\text{CuOTf}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6]$ bezogen auf **36**.
- Reaktionsführung B: Dioxin (**36**) wurde als limitierte Komponente eingesetzt.
- Relative Verhältnisse aus dem Rohprodukt gaschromatographisch ermittelt.
- Ausbeute an Oxazolidincarbaldehyd (**100**) bestimmt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung.

2.3.8 Kupfer(I)-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4H-1,3-dioxine mit PhI=N-Ns

Unter den für die Nitrenquelle [*N*-(*p*-Toluolsulfonyl)imino]phenyliodinan (**49**, PhI=N-Ts) optimierten Reaktionsbedingungen in der Kupfer(I)-katalysierten Aziridinierung der Dioxine wird für die Stickstoffkomponente [*N*-(*p*-Nitrobenzolsulfonyl)imino]phenyliodinan (**50**, PhI=N-Ns) ein vergleichsweise langsamerer Reaktionsverlauf beobachtet. In den Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril konnten selbst mit hohen Katalysatorkonzentrationen und verlängerten Reaktionszeiten keine vollständigen Umsätze erreicht werden. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurden die entsprechenden 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**103**) in Ausbeutegrößenordnungen von 10-15% isoliert. Die entsprechenden Insertionsprodukte (**102**) fallen in gleichen Größenordnungen an (Abb. 61).

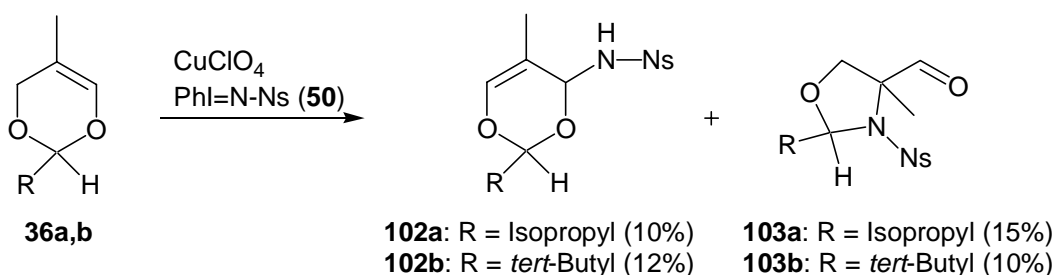


Abb. 61 : Kupfer-katalysierte Aziridinierung von 5-Methyl-4H-1,3-dioxinen (**36**) mit PhI=N-Ns (**50**)

2.3.9 Kupfer-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4H-1,3-dioxine mit in situ dargestellten hypervalenten Iodverbindungen

Basierend auf der Veröffentlichung von Dauban et al.⁹⁶ kann die Aziridinierungsreaktion der 5-Methyl-4H-1,3-dioxine (**36**) auch mit in situ dargestellten hypervalenten Iodverbindungen in Acetonitril durchgeführt werden. Hierbei erfolgt die Aziridinierung des Substrats in einer Eintopfreaktion mit Iodosobenzol (PhI=O) und der entsprechenden Sulfonamid-Komponente in Gegenwart von aktiviertem Molsieb und dem einzusetzenden Katalysator. Die auf diese Weise erfolgten Umsetzungen entsprechen in ihrem Reaktionsverlauf denen, die zuvor mit den jeweiligen isolierten [*N*-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodinanen (**49**, **50**) durchgeführt worden sind. Eine unter diesen Reaktionsbedingungen konkurrierende Epoxidierungsreaktion der 5-Methyl-4H-1,3-dioxine

(**36**), die Übergangsmetall-katalysiert in Gegenwart von Iodosobenzol stattfindet und dabei zu den 4-Methyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyden (**40**) führt³⁷, wird hierbei nicht beobachtet (Abb. 62, rechter Reaktionsverlauf).

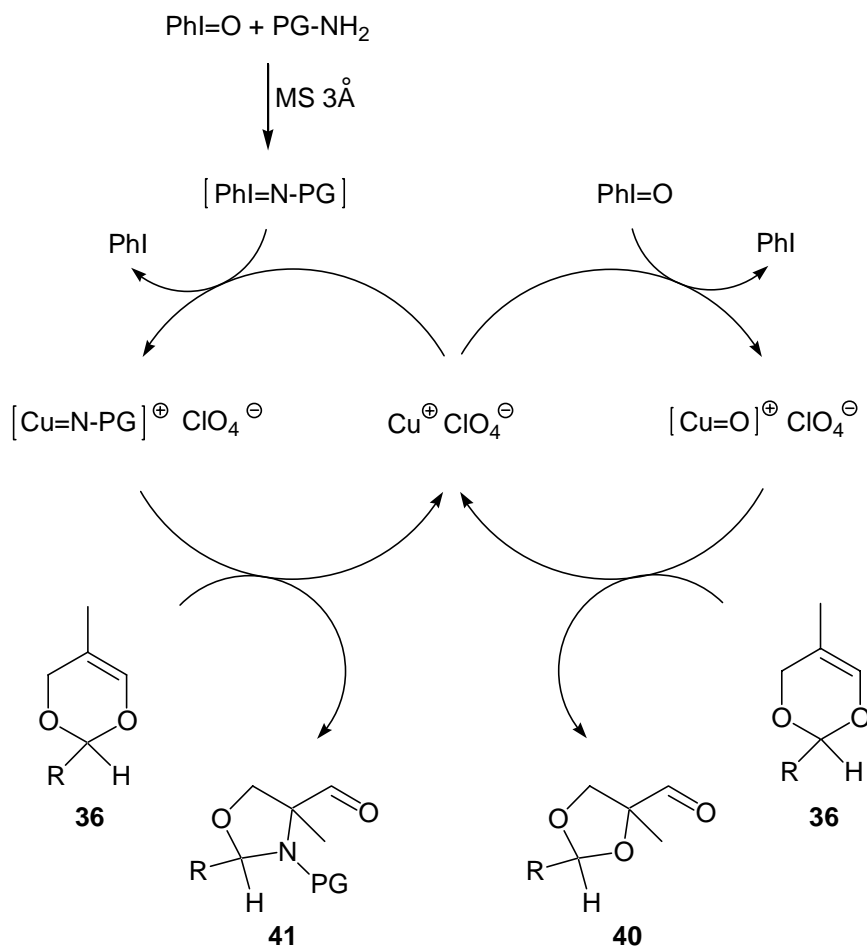


Abb. 62: Reaktionsverläufe der Kupfer-katalysierten Epoxidierung mit PhI=O zu **40** und Aziridinierung mit PhI=N-Ts und Sulfonamiden zu **41**

Nachdem die Synthese von **51** nach den in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Verfahren nicht gelang, konnte in wasserfreiem Acetonitril via in situ-Darstellung von **51** mit Substrat **36a** und den Aziridinierungskomponenten Ses-Amid (**97**) / PhI=O kupferkatalysiert der *N*-Ses-geschützte 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**104**) synthetisiert werden (Abb. 63). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird **104** mit 40% Ausbeute isoliert.

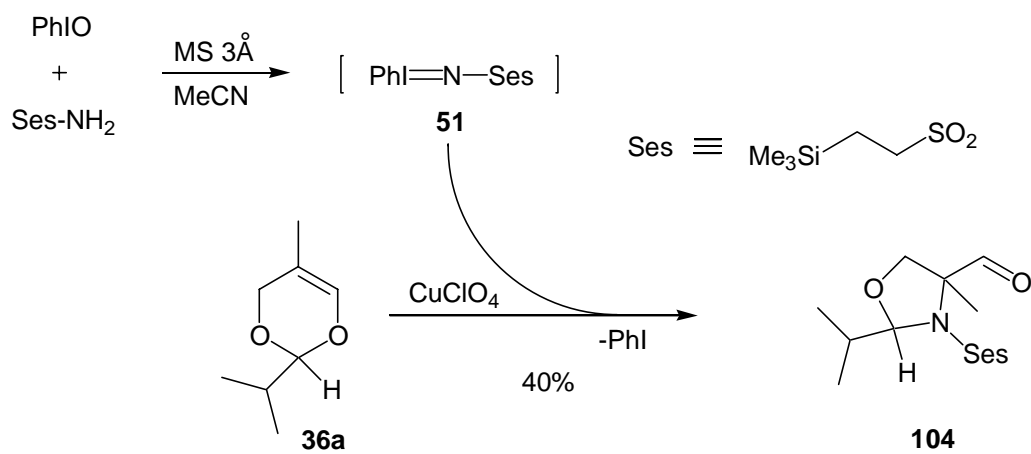


Abb. 63: Kupfer-katalysierte Synthese von **104** via in situ-Dargestellung von **51**

2.3.10 Kupfer(I)-katalysierte Aziridinierung der 5-Ethyl-4*H*-1,3-dioxine

In Zusammenarbeit mit C. Wattenbach wurde die Kupfer-katalysierte Aziridinierung mit [*N*-(*p*-Toluolsulfonyl)imino]phenyliodinan (**49**) von in 5-Position Ethyl-substituierten 4*H*-1,3-Dioxinen (**105**) untersucht (Tab.10). Unter nicht-optimierten Bedingungen konnten die jeweiligen 4-Ethyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**107**) mit moderaten Ausbeuten erhalten werden. Im Falle des Substrats **105b** wurde zudem das entsprechende Insertionsprodukt (**106b**) isoliert.³⁷

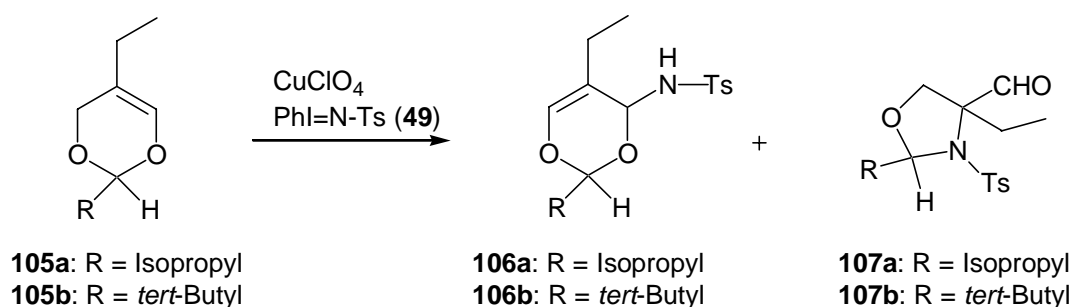


Tabelle 10: $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$ -katalysierte Aziridinierung von 5-Ethyl-4*H*-1,3-dioxinen (**105**) mit $\text{PhI}=\text{N-Ts}$ (**49**) in MeCN

Eintrag ^{a)}	105 R	Kat. [%]	Temp. [°C]	106 Ausb. [%] ^{b)}	107 Ausb. [%] ^{b)}
1	Isopropyl	10	0	^{c)}	22
2	<i>tert</i> -Butyl	10	0	23	9

a) Methode A: Dioxin **105** wurde als limitierte Komponente eingesetzt.

b) Ausbeute bestimmt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung.

c) Verbindung wurde nicht isoliert.

Bei den Insertionsprodukten handelt es sich um farblose bis gelbliche Feststoffe. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung fallen diese meist in kristalliner Form aus dem Eluentengemisch aus. Auf diese Weise konnten Kristalle der Verbindung **106b** erhalten werden, die im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Müller röntgenographisch untersucht wurden. Abbildung 64 zeigt die Ortep-Darstellung von **106b**.

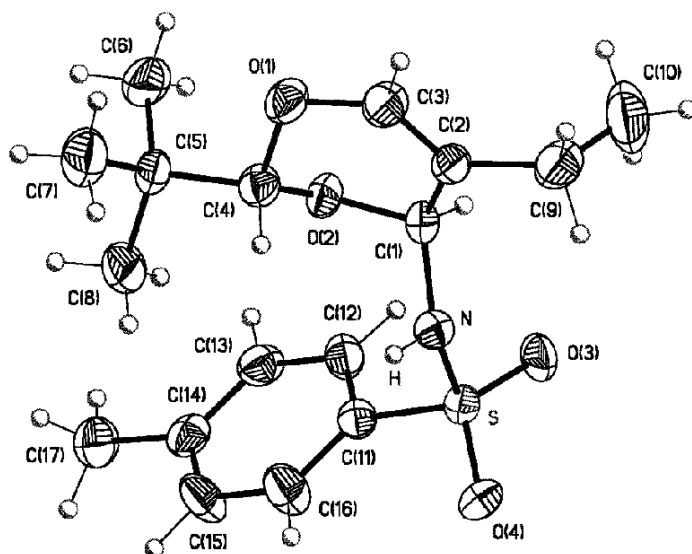


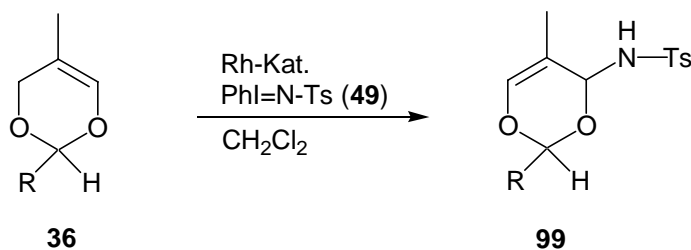
Abb. 64: *N*-(2-*tert*-Butyl-5-ethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-methyl-benzolsulfonamid (**106b**)

2.3.11 Rhodium-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine mit hypervalenten Iodverbindungen

Lösliche Rhodiumkomplexe, wie das dimere grüne Rhodium(II)-acetat ($\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$) und der rote Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-triflat-Komplex ($\text{Rh}(\text{cod})_2\text{OTf}$) wurden in der Aziridinierung der 5-Methyl-1,3-dioxine (**36**) eingesetzt. Als Nitrenquellen wurden $\text{PhI}=\text{N-Ts}$ (**49**, Tab. 11) und auch $\text{PhI}=\text{N-Ns}$ (**50**, Tab. 12) verwendet. Die Umsetzungen erfolgten in wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur. Das zu aziridinierende Dioxin (**36**) wird im zweifachen Überschuss, bezogen auf ein Moläquivalent an $\text{PhI}=\text{N-Ts}$, eingesetzt. Unter diesen Reaktionsbedingungen zeigt $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{OTf}$ nur geringe Umsätze (Tab. 11, 12, Einträge 3, 4), die durch Verlängerung der Reaktionszeiten und durch erhöhte Katalysatormengen nicht gesteigert werden können. Rhodium-(II)-acetat dagegen liefert sehr gute Ausbeuten an allylischen Insertionsprodukten (**99**, **102**) (Tab. 11, 12, Einträge 1, 2). Um festzustellen, ob durch einen kleineren Substituenten am C2-Kohlenstoff der Dioxine (**36**) ein Einfluss auf die Produktbildung Insertion (**102**) / Umlagerung (**103**) zu erzielen ist, wurde in Zusammenarbeit mit C. Wattenbach die Rhodium-katalysierte Aziridinierung von 2,5-Dimethyl-4*H*-1,3-dioxin (**36**, R = Methyl) mit $\text{PhI}=\text{N-Ns}$ (**50**) untersucht.

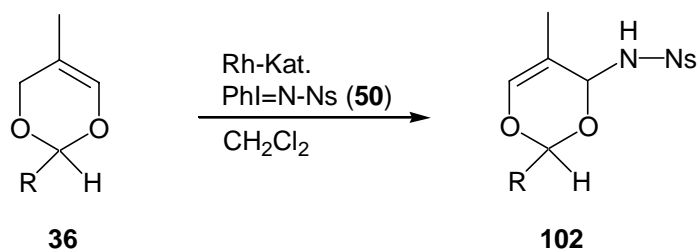
Hierbei ist wiederum das Insertionsprodukt *N*-(2,5-Dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-nitrobenzolsulfonamid (**102c**, R = Methyl) in guten Ausbeuten darstellbar (Tab. 12, Eintrag 5). Die Größe des Substituenten in 2-Position der Dioxine ist demnach für eine Begünstigung der Umlagerung zu **103** nicht relevant.

Tabelle 11: Rhodium-katalysierte Aziridinierung von **36** mit PhI=N-Ts



Eintrag ^{a)}	36 R	Katalysator	Temp.	Zeit	99 Ausb. [%]
1	Isopropyl	Rh ₂ (OAc) ₄ ^{a,b)}	23	12 h	79 ^{d)}
2	<i>tert</i> -Butyl	Rh ₂ (OAc) ₄ ^{b)}	23	12 h	83 ^{d)}
3	Isopropyl	Rh(cod) ₂ OTf ^{c)}	23	72 h	<5 ^{e)}
4	<i>tert</i> -Butyl	Rh(cod) ₂ OTf ^{c)}	23	72 h	<5 ^{e)}

- Reaktionsführung B : Dioxin (**36**) wurde als limitierte Komponente eingesetzt.
- 2,5 mol % Rh₂(OAc)₄ bezogen auf die eingesetzte Menge an Nitrenquelle.
- 5.0 – 20 mol % Rh(cod)₂OTf bezogen auf die eingesetzte Menge an Nitrenquelle.
- Ausbeute bestimmt nach Umkristallisieren aus Petrolether/Ether (4:1).
- Kein vollständiger Umsatz erzielbar, ungefähre Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt.

Tabelle 12: Rhodium-katalysierte Aziridinierung von **36** mit PhI=N-Ns

Eintrag ^{a)}	36 R	Katalysator	LM	Temperatur	Zeit	102 Ausb. [%]
1	Isopropyl	Rh ₂ (OAc) ₄ ^{b)}	CH ₂ Cl ₂	23	12 h	80 ^{d)}
2	<i>tert</i> -Butyl	Rh ₂ (OAc) ₄ ^{b)}	CH ₂ Cl ₂	23	12 h	82 ^{d)}
3	Isopropyl	Rh(cod) ₂ OTf ^{c)}	CH ₂ Cl ₂	23	72 h	<5 ^{e)}
4	<i>tert</i> -Butyl	Rh(cod) ₂ OTf ^{c)}	CH ₂ Cl ₂	23	72 h	<5 ^{e)}
5	Methyl	Rh ₂ (OAc) ₄ ^{b)}	CH ₂ Cl ₂	23	12 h	83 ^{d),f)}

- a) Reaktionsführung B: **36** wurde als limitierte Komponente eingesetzt, wenn nicht anders vermerkt.
- b) 2,5 mol % Rh₂(OAc)₄ bezogen auf die eingesetzte Menge an Nitrenquelle.
- c) 5.0 – 20 mol % Rh(cod)₂OTf bezogen auf die eingesetzte Menge an Nitrenquelle.
- d) Ausbeute bestimmt nach Umkristallisieren aus Petrolether/Ether (4:1).
- e) Kein vollständiger Umsatz erzielbar, ungefähre Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt.
- f) Reaktionsführung C: Dioxin **36c** (R=Methyl):PhI=N-Ns (1:1).

Von dem Insertionsprodukt **102c** wurden Kristalle gewonnen und eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Müller durchgeführt.

Abbildung 65 zeigt die Ortep-Darstellung von **102c**.

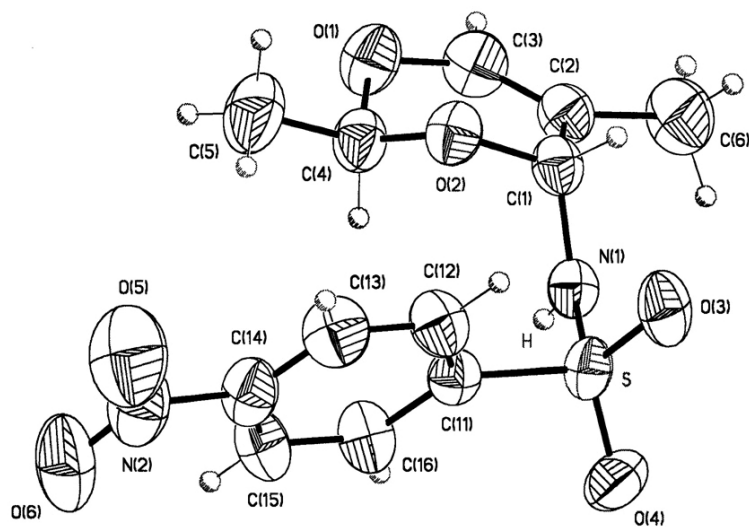


Abb. 65: *N*-(2,5-Dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-nitro-benzosulfonamid (**102c**)

2.3.12 Generelle Aspekte der Kupfer-katalysierten Aziridinierung von enantiomerenangereicherten 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen

Für die Darstellung optisch aktiver 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100**) wurden enantiomerenangereicherte 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) eingesetzt. Nach den in Kapitel 2.2.2 aufgeführten Methoden der asymmetrischen Doppelbindungsisomerisierung enthielten die zur Aziridinierung eingesetzten Dioxine (**36**) einen Enantiomerenüberschuss von 85-92% ee.

Von C. Wattenbach konnte erstmalig die Absolutkonfiguration des asymmetrisch substituierten acetalischen Kohlenstoffatoms C2 von (-)-2-*tert*-Butyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin (**36b**) ermittelt werden.³⁷ Die enantioselective Doppelbindungsisomerisierung von 2-*tert*-Butyl-5-methylen-1,3-dioxan (**35b**) mit dem Katalysatorsystem NiBr₂(-)-DIOP/LiBHET₃ liefert das (*S*)-(-)-Enantiomer **36b** mit einem Enantiomerenüberschuss von 92% (Abb. 66).

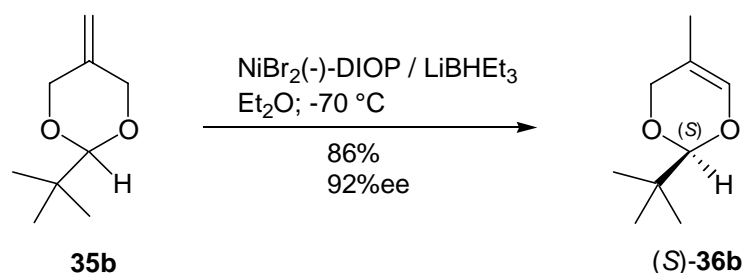


Abb. 66: Absolutkonfiguration von (*S*)-(-)-2-*tert*-Butyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin (**36b**)

Über die mechanistischen Abläufe, die bei der Aziridinierungsreaktion der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine auftreten, lassen sich keine konkreten Aussagen treffen, da bei diesem Substrattyp nicht Aziridine als Reaktionsprodukte erhalten werden. Es handelt sich hierbei um eine zweistufige Reaktion, nämlich der Aziridinierung und einer anschließenden Umlagerungsreaktion (Abb. 67). In einem ersten Reaktionsschritt, in dem - vermutlich über eine Metallnitren-Zwischenstufe verlaufend - eine elektrophile Addition des Stickstoffs an die Doppelbindung stattfindet, kommt es zu einer Ausbildung zweier neuer Stereozentren. Der elektrophile Angriff kann hierbei sowohl oberhalb als auch unterhalb der Ringebene stattfinden und führt dabei zu zwei diastereomeren Aziridin-Zwischenstufen [(*2S,5R*)-**108** und (*2S,5S*)-**108**].

Findet der elektrophile Angriff gleichberechtigt von beiden Seiten der Ringebene statt, führt dies unselektiv zu einem 1:1-Diastereomerenmisch der nicht isolierbaren Aziridin-Zwischenstufen (2*S*,5*R*)-**108** und (2*S*,5*S*)-**108**. Für den Erhalt der vorgegebenen Stereoinformation ist somit das Diastereomerenverhältnis im ersten Reaktionsschritt der Aziridinierung relevant, d. h. eine Bevorzugung einer Angriffsrichtung der Nitren-Zwischenstufe oberhalb oder unterhalb der Ringebene auf die Doppelbindung. Im Folgenden wird die für die Stereoinformation relevante Diastereoselektivität als „Aziridin_de“ bezeichnet.

Die möglicherweise über die ionische Zwischenstufen (5*R*)-**109** bzw. (5*S*)-**109** verlaufende Umlagerung, bei der eines der zwei neu gebildeten Stereozentren zerstört wird, führt zu den 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyden (2*RS*,4*R*)-**100** bzw. (2*RS*,4*S*)-**100**.

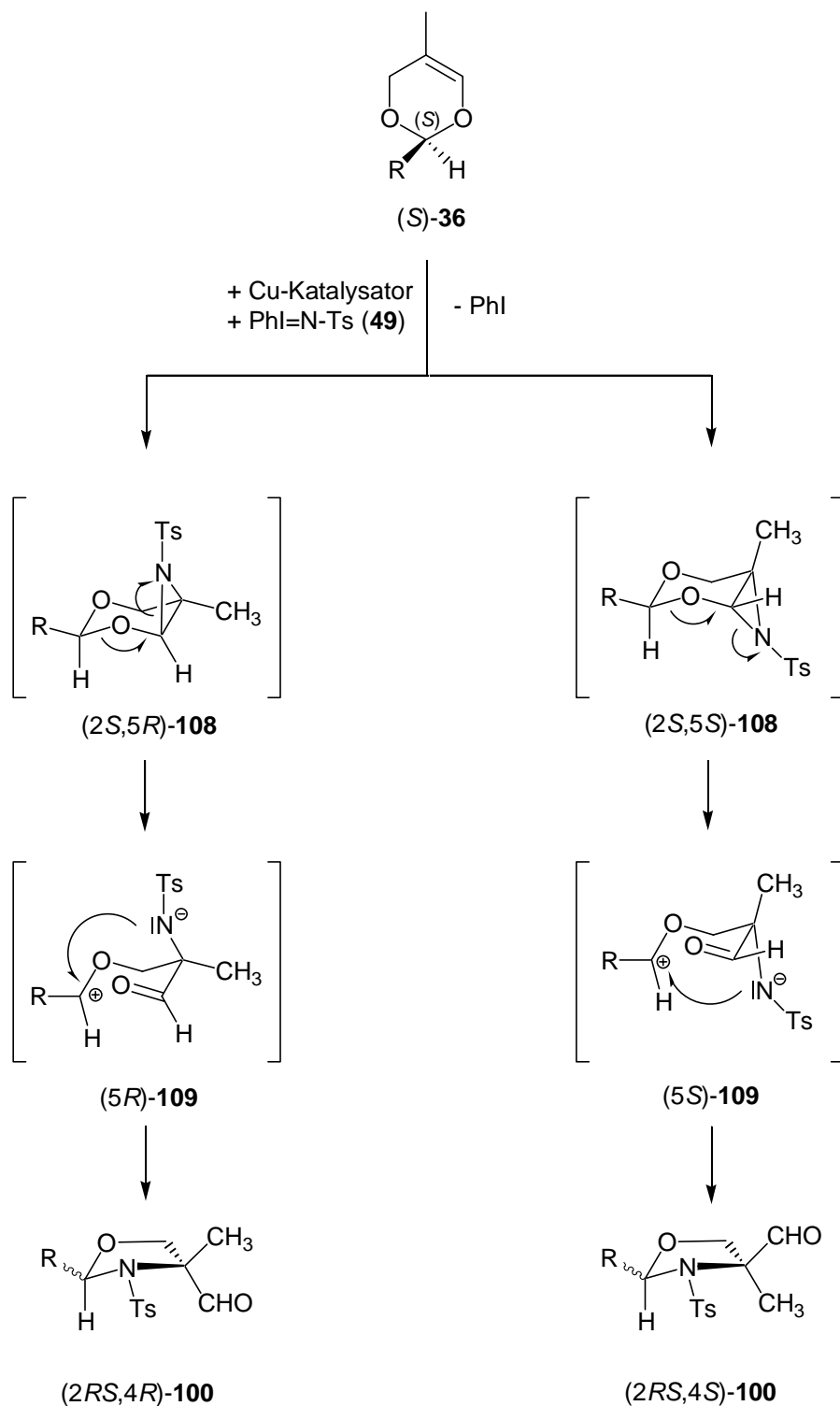


Abb. 67: Diastereomere Übergangsstufen (**108**, **109**) in der Bildung von **(2RS,4R)-100** bzw. **(2RS,4S)-100**

Das nach der Umlagerung neu gebildete Stereozentrum am *N,O*-acetalischen Kohlenstoff (C2) der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100**) kann durch die freie Drehbarkeit

um die C-O-Bindung auf der Stufe der Carboxoniumionen (**109**) sowohl *S*- als auch *R*-Konfiguration einnehmen, was zu den diastereomeren α -Methylserinalderivaten führt. Hieraus resultieren 4 mögliche Stereoisomere (Abb. 68).

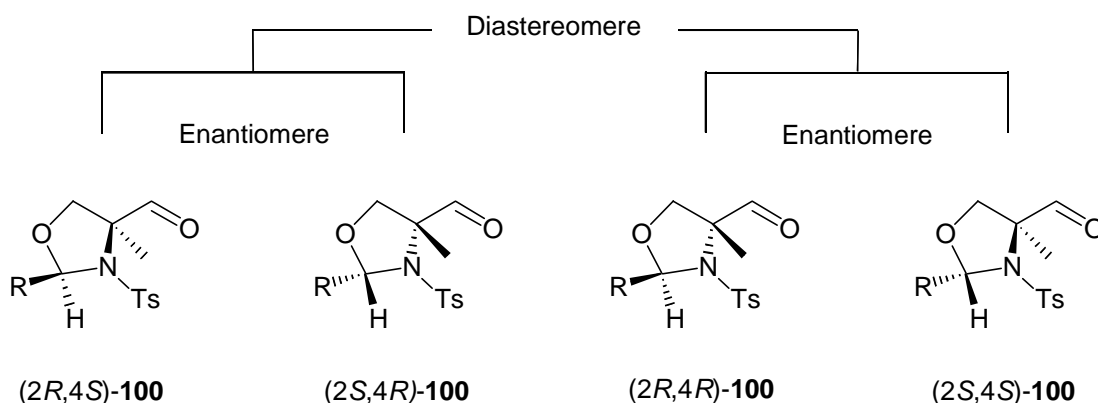


Abb. 68: Stereoisomere 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100**)

2.3.13 Bestimmung der optischen Reinheit der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde

Für die Bestimmung der optischen Reinheit der aus enantiomerenangereicherten Dioxinen (**36**) dargestellten 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100**) lieferten erste Untersuchungen zur Enantiomerentrennung mittels gaschromatographischer Verfahren an chiralen stationären Phasen keine eindeutigen Ergebnisse. Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse von **100** gelang durch Überführen in diastereomere Derivate via Acetalisierung von **100** mit enantiomerenreinen Diolen. Der Erfolg dieser Methode beruht auf der Tatsache, dass insbesondere im ^{13}C -NMR das Verhältnis der nach Derivatisierung erhaltenen Diastereomere zueinander und damit der Enantiomerenüberschuss exakt bestimmt werden kann.

Bei der Acetalisierung der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100**) wurde als Derivatisierungsreagens $(2R,3R)$ -(-)-2,3-Butandiol im dreifachen Überschuss, bezogen auf **100**, mit einer optischen Reinheit von 97-98% ee eingesetzt. Katalytische Mengen *p*-Toluolsulfonsäure (*p*TSS) dienten als Protonenquelle. Das bei der Acetalisierung entstehende Reaktionswasser wurde azeotrop aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt, als Schlepper fungierte Chloroform. Der Reaktionsverlauf kann hierbei gaschromatographisch

verfolgt werden. Die Ermittlung der Diastereomerenverhältnisse der Zielverbindung erfolgte nach vollständiger Umsetzung NMR-spektroskopisch aus dem Rohprodukt.

Interessanterweise fallen bei der Derivatisierung der enantiomerenangereicherten 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100**) die ringgeöffneten Verbindungen (**111**) an (Abb. 69). Die primär gebildeten Acetalisierungsprodukte (**110**) lassen sich gaschromatographisch oder bei einem vorzeitigen Abbruch der Reaktion NMR-spektroskopisch nachweisen.

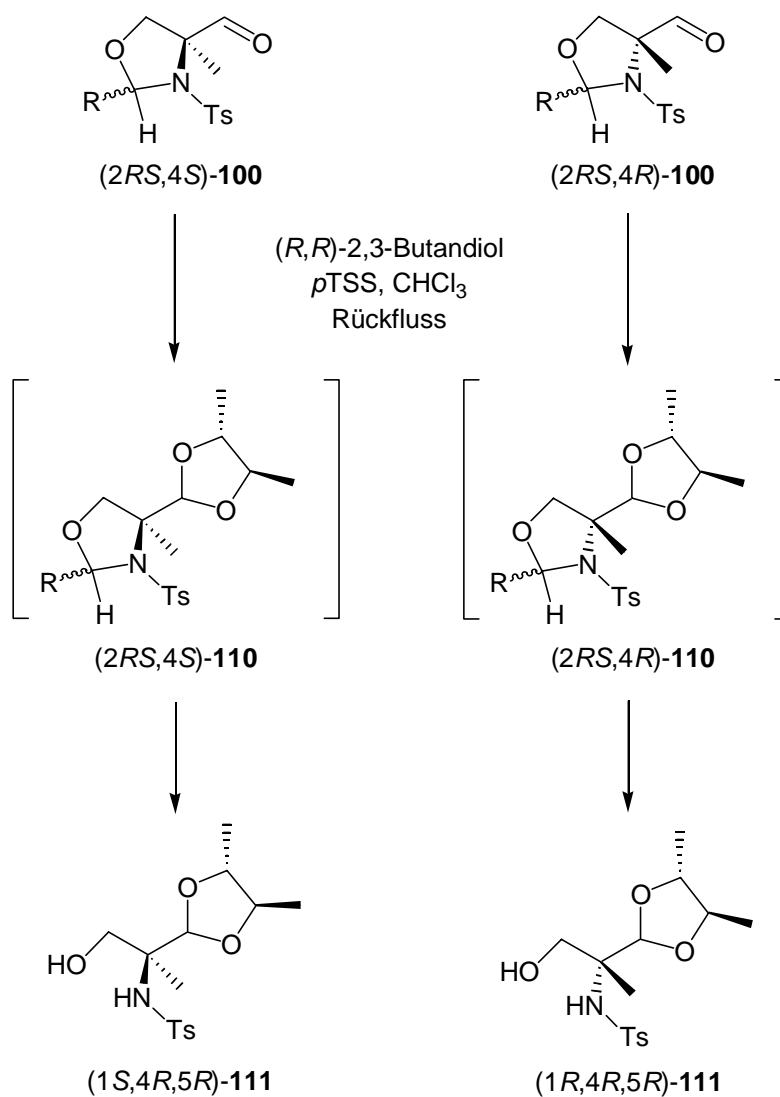


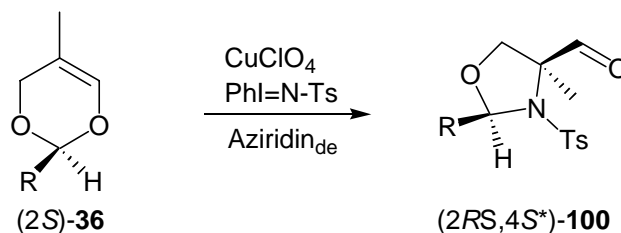
Abb. 69: Derivatisierung von $(2RS,4S)$ -**100** und $(2RS,4R)$ -**100** zu den Diastereomeren $(1S,4R,5R)$ -**111** und $(1R,4R,5R)$ -**111**

Ein Vorteil dieser Tatsache ist, dass auf diesem Wege - unabhängig vom Substituenten in 2-Position der eingesetzten α -Methylserinale (**100**) - gleiche Zielverbindungen (**111**) erhalten werden, die so einen direkten Vergleich zulassen. Zudem ist die Auswertung vereinfacht, da auf diese Weise nur zwei diastereomere Derivatisierungsprodukte gebildet werden. Durch die Spaltung des *N,O*-Acetal-Rings entsprechen die Diastereomerenverhältnisse der Derivatisierungsprodukte (**111**) den Enantiomerenverhältnissen der eingesetzten 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100**). Die Diastereoselektivität der Aziridinierungsreaktion in der nicht isolierbaren Zwischenstufe ergibt sich somit aus folgender Gleichung:

$$\text{Aziridin}_{\text{de}} = \text{Carbaldehyd}_{\text{ee}} / \text{Dioxin}_{\text{ee}}$$

2.3.14 Kupfer-katalysierte Aziridinierung der enantiomerenangereicherten 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine mit PhI=N-Ts

Die Oxazolidincarbaldehyde (**100a**), die in der Aziridinierungsreaktion in Acetonitril oder Dichlormethan bei Reaktionstemperaturen von 0 °C bzw. Raumtemperatur synthetisiert wurden (Kap. 2.3.6 und 2.3.7), liefern nach Acetalisierung die entsprechenden Derivatisierungsprodukte (**111**) in einem Diastereomerenverhältnis von 1:1 (Tab. 13, Einträge 1-3). Da die Diastereoselektivität in der nicht isolierbaren Aziridin-Zwischenstufe **108** möglicherweise von dem in der Aziridinierung eingesetzten Lösungsmittel abhängig ist, wurden bei Umsetzungen mit enantiomerenangereicherten 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**) hinsichtlich besserer Selektivitäten weitere Lösungsmittel untersucht. Die erstmalig in Reaktionen mit Aceton als Lösungsmittel erhaltenen 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde **100a**, die in Ausbeuten von 58 % isoliert wurden, zeigten hinsichtlich der Diastereoselektivität in der Aziridinierungsreaktion keine signifikanten Änderungen (Tab. 13, Eintrag 4). Deutlich höhere Selektivitäten in der Aziridinierung sind dagegen in *tert*-Butylmethylether (TBME) als Lösungsmittel zu erzielen. Hierbei wurden bei Raumtemperatur der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100a**) mit einer primären Diastereoselektivität von 30% de mit akzeptablen Ausbeuten erhalten (Tab. 13, Eintrag 5). 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd **100b** zeigt unter analogen Reaktionsbedingungen eine Diastereoselektivität von 70% de (Tab. 13, Eintrag 6).

Tabelle 13: [Cu(MeCN)₄ClO₄]-katalysierte Aziridinierung von (*S*)-**36** mit PhI=N-Ts

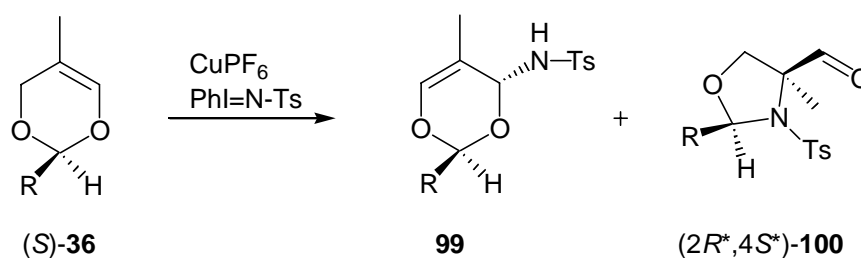
Eintrag	36 R	LM	Temp. [°C]	100 d.r. [%] ^{a)}	100 Ausb. [%] ^{c)}	Aziridin _{de} ^{b)} [%]
1	Isopropyl	MeCN	23	88:12	60	c)
2	Isopropyl	CH ₂ Cl ₂	23	70:30	60	c)
3	Isopropyl	CH ₂ Cl ₂	0	71:29	62	c)
4	Isopropyl	Aceton	23	87:13	58	c)
5	Isopropyl	TBME	23	65:35	44	30
6	<i>tert</i> Butyl	TBME	23	35:65	32	70

- a) Relative Verhältnisse gaschromatographisch bestimmt, Insertionsprodukt (**99**) <10%.
- b) Rechnerisch ermittelt aus NMR-spektroskopischen Diastereomerenverhältnissen der Derivatisierungsprodukte (**111**).
- c) Diastereomerenverhältniss der Derivatisierungsprodukte (**111**) liegt bei 1:1.

Die aufgeführten Ergebnisse zeigen eine deutliche Tendenz. Neben einer zu beobachtenden Lösungsmittelabhängigkeit der primären Diastereoselektivität der Aziridinierungsreaktion ist der Erhalt der Stereoinformation in größerem Maße bei dem Dioxin **36b** zu beobachten. Ursache hierfür ist vermutlich eine - im Vergleich zu Dioxin **37a** - höhere konformative Stabilität von **36b**, die eine Bevorzugung einer elektrophilen Angriffsrichtung der Übergangsmetall-Nitrenoid-Intermediate begünstigt. Im Folgenden wurden unterschiedliche Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Katalysatoren hinsichtlich ihrer Diastereoselektivität in der in TBME als Lösungsmittel verlaufenden Aziridinierung von **36b** untersucht.

[Cu(MeCN)₄PF₆]-katalysierte Umsetzungen der Dioxine **36** mit PhI=N-Ts und führen bei Raumtemperatur und hohen Katalysatorkonzentrationen nicht zu vollständigen Umsätzen der Substrate. Zudem sind hohe Anteile an den jeweiligen Insertionsprodukten **99** zu erkennen (Tab. 14, Einträge 1, 2). Die Reaktionsprodukte wurden in diesen Fällen nicht isoliert und nicht dem Derivatisierungsschritt unterzogen.

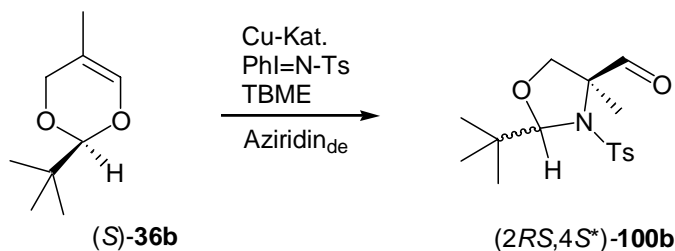
Tabelle 14: [Cu(MeCN)₄PF₆]-katalysierte Aziridinierung von (*S*)-**36** mit PhI=N-Ts



Eintrag a), b)	R	LM	Temp. [°C]	Zeit [h]	99 [%] ^{c)}	100 [%] ^{c)}	100 d.r. [%] ^{c)}	100 Ausb. [%] ^{d)}
1	Isopropyl	TBME	23	18	34.1	65.9	66:34	<10
2	<i>tert</i> -Butyl	TBME	23	24	52.7	47.3	48:52	<10

- a) Reaktionsführung A: Dioxin (**36**) wurde als limitierte Komponente eingesetzt.
 b) 20 mol % [Cu(MeCN)₄PF₆] bezogen auf die eingesetzte Menge an Dioxin (**36**).
 c) Relative Verhältnisse gaschromatographisch bestimmt.
 d) Kein vollständiger Umsatz erzielbar, ungefähre Ausb. an **100** gaschromatographisch bestimmt.

Während der durch Katalyse des zweiwertigen [Cu(acac)₂]-Komplexes dargestellte 4-methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd **100b** im Vergleich zu der [Cu(MeCN)₄ClO₄]-katalysierten Umsetzung mit einer geringfügig verminderten primären Diastereoselektivität in der Aziridinierung erhalten wurde (Tab. 15, Eintrag 2), verläuft die [CuOTf·½C₆H₆]-katalysierte Umsetzung hinsichtlich der Selektivität in einer mit [Cu(MeCN)₄ClO₄] vergleichbaren Größenordnung. Die etwas höhere Katalysatoraktivität erlaubt die Umsetzung bei tieferen Temperaturen von 0 °C, wodurch eine weitere Steigerung der Selektivität auf 73% de erzielt werden kann (Tab. 15, Eintrag 4).

Tabelle 15: Kupfer-katalysierte Aziridinierung von (*S*)-**36b** mit PhI=N-Ts in TBME

Eintrag a)	Kat. b)	Temp. [°C]	100b d.r. [%] ^{c)}	100b Ausb. [%] ^{d)}	Aziridin _{de} [%] ^{e)}
1	CuClO ₄	23	35:65	32	70
2	Cu(acac) ₂	23	49:51	23	65
3	CuOTf	23	33:67	34	70
4	CuOTf	0	40:60	29	73

- a) Methode A: Substrat (**36b**) wurde als limitierte Komponente eingesetzt.
- b) 10-20 mol % Katalysator bezogen auf die eingesetzte Menge an Dioxin (**36b**).
- c) Relative Verhältnisse gaschromatographisch bestimmt; Insertionsprodukt **99** unter 10 %.
- d) Ausbeute bestimmt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung.
- e) Nach NMR-spektroskopischer Quantifizierung der Diastereomere **111** rechnerisch ermittelt.

Beim Aufreinigen des diastereomeren 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyds **100b** durch Umkristallisieren kommt es zu einer Anreicherung des Hauptdiastereomers und zur spontanen Anreicherung des Hauptenantomers in reiner Form. Hinweise auf ein reines Enantiomer gab eine röntgenographisch ermittelte Kristallstrukturanalyse, die im Arbeitskreis Metallorganik von Prof. Dr. U. Siemeling erstellt wurde (Abb. 71).

Eine Bestätigung konnte NMR-spektroskopisch nach Derivatisierung zu der Verbindung **111** erbracht werden, die erwartungsgemäß nur ein diastereomeres Derivatisierungsprodukt zeigte. Abbildung 70 zeigt Ausschnitte aus dem ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des diastereomerenreinen Derivatisierungsproduktes **111**. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde das isoliert liegende Signal des Protons am *O,O*-acetalischen Kohlenstoff des Dioxolanrings (in Abb. 70 gekennzeichnet als H₁), im ¹³C-NMR-Spektrum die Signale des quartären Kohlenstoffs (gekennzeichnet als C₁) und des benachbarten 1. Kohlenstoffs der Seitenkette (in Abb. 70 gekennzeichnet als C₂) ausgewählt.

Zum Vergleich sind die entsprechenden Ausschnitte des aus racemischen 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd **100b** erhaltenen Derivatisierungsproduktes aufgeführt, die die zwei zu erwartenden diastereomeren Derivatisierungsprodukte (*1R,4R,5R*)-**111** und (*1S,4R,5R*)-**111** in gleichen Verhältnissen zeigen.

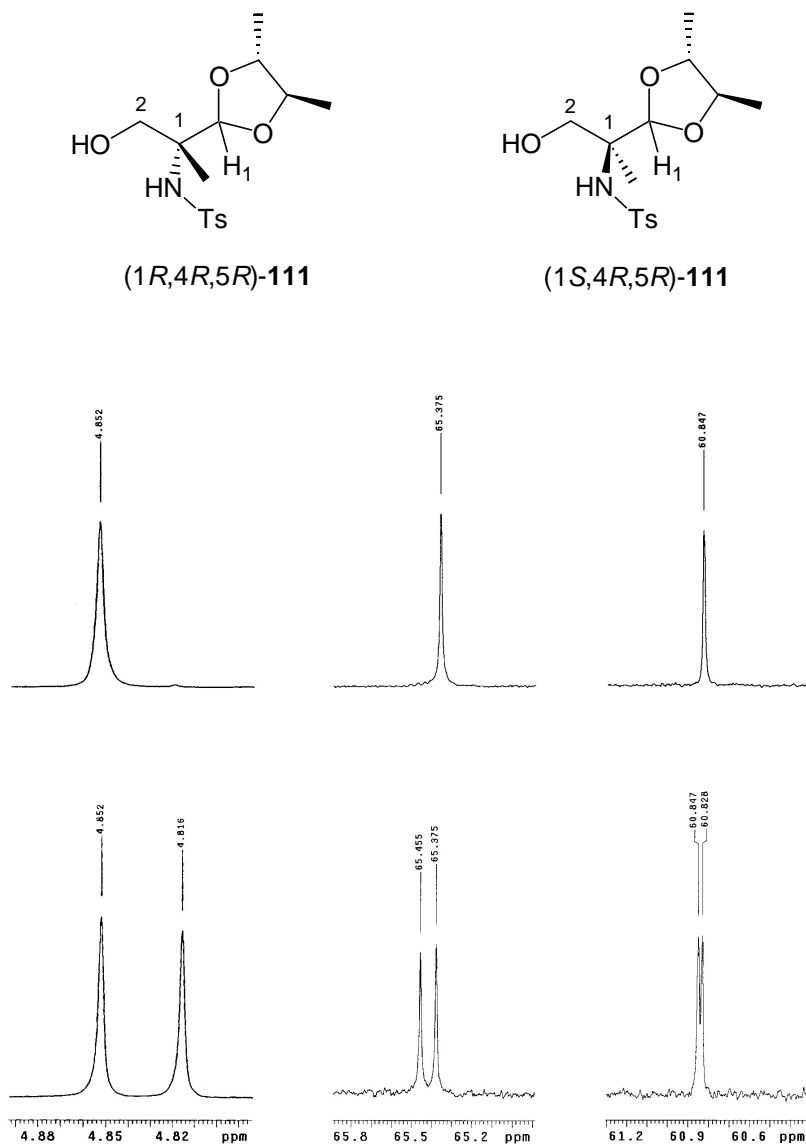


Abb. 70: Ausschnitte aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Derivatisierungsprodukte **111**

Obere Reihe: reines Diastereomer (*1S*,4R,5R*)-**111**

Untere Reihe: 1:1-Diastereomergemisch von (*1R,4R,5R*)-**111** und (*1S,4R,5R*)-**111**

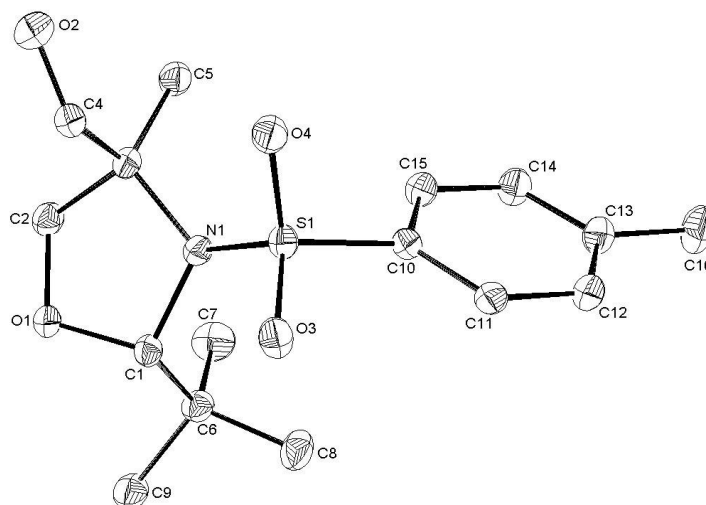


Abb. 71: (*S,S*)-(-)-2-*tert*-Butyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100b**)

Aus der Röntgenkristallstrukturanalyse kann die Absolutkonfiguration von **100b** abgeleitet werden. Es handelt sich beim Hauptenantiomer um die (*2S,4S*)-(-)-Konfiguration.

2.4 Reduktion der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde

Die Reduktion der Aldehydfunktion mit LiAlH_4 des 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyds **100a** gelingt in rückflusssiedendem Diethylether mit LiAlH_4 . Sie führt nach Hydrolyse des überschüssigen LiAlH_4 und einem Trocknungsschritt ohne weitere Reinigungsschritte zum Aminoalkohol **112** mit 85% Ausbeute (Abb. 72).

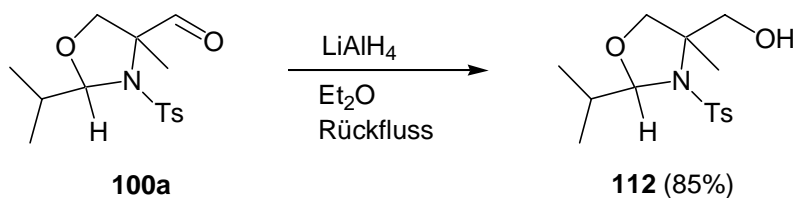


Abb. 72: Reduktion des α -Methylserinals (**100a**) zum α -Methyl-aminoalkohol (**112**)

2.5 Oxidation der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde

Für die Oxidation der Aldehydfunktion der α -Methylserinale **100** wurden unterschiedliche Verfahren untersucht. Die schonende Oxidation durch AgNO_3 im basischen Milieu gelingt im Falle der Verbindung **100a**. Die Zielverbindung 2-Isopropyl-4-methyl-3-toluol-4-sulfonyl-oxazolidin-4-carbonsäure (**113a**) kann hierbei mit Ausbeuten von 95% isoliert werden (Abb. 73). Unter analogen Reaktionsbedingungen wird für den Oxazolidincarbaldehyd **100b** kein entsprechender Umsatz erzielt. Für dieses Edukt wurde daraufhin die Ruthenium-katalysierte Oxidation mit Iodosylbenzol ($\text{PhI}=\text{O}$) untersucht, die sich für die Umwandlung von Aldehyden zu den entsprechenden Carbonsäure-Derivaten als effizientes Oxidationsverfahren etabliert hat.^{98,99} $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ zeigt in der Reaktion nur Teilumsätze, in denen das Diastereomer ($2S^*,4S^*$)-**100b** zu der entsprechenden Säure umgesetzt wird, während das Diastereomer ($2R^*,4S^*$)-**100b** nicht reagiert. Die Teilumsätze sind vermutlich durch sterische Hinderung zu begründen. Durch den Einsatz von RuCl_3 kann ein vollständiger Umsatz beider diastereomeren Oxazolidincarbaldehyde (**100b**) erreicht werden. Die entsprechenden diastereomeren Säure-Derivate werden in dieser Reaktion mit 5 mol% Katalysator in Aceton mit 73% Ausbeute erhalten.

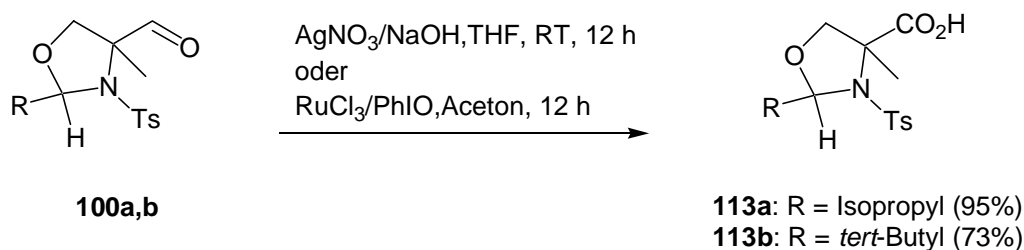


Abb. 73: Oxidation der α -Methylserinale (**100**) zum α -Methylserin-Derivat (**113**)

2.6 Wittig-Reaktion

Zusammen mit Phosphor-Yliden lassen sich Aldehyde oder Ketone in der Wittig-Reaktion in ungesättigte Derivate überführen. Ausgehend von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100a**) lässt sich über die Wittig-Olefinierung der Aldehydfunktion die Verbindung 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-oxazolidin (**101**) darstellen (Abb. 74).

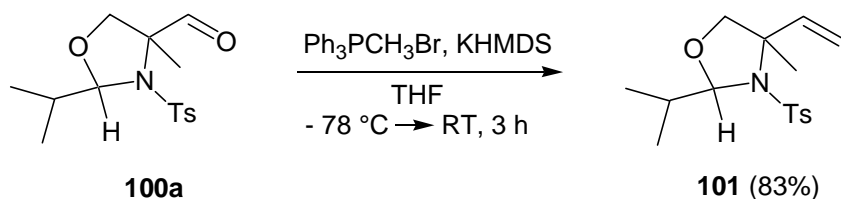


Abb. 74: Wittig-Reaktion von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100a**)

In der Wittig-Methylenierung hat sich ausgehend von Methyltriphenylphosphoniumbromid der Einsatz von Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amid (KHMDS) als Base bewährt.¹⁰⁰ Hierbei wird in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur das Phosphoniumsalz suspendiert. Es folgt die Zugabe der Base. Zu der resultierenden tiefgelben Suspension des Ylids wird bei - 78 °C der Carbaldehyd (**100a**) hinzugefügt und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Umsatz kann gaschromatographisch verfolgt werden. Nach wässriger und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung wird das Wittig-Derivat (**101**) mit 83% Ausbeute erhalten. Langsames Auskristallisieren des Produktes aus Cyclohexan/Diethylether (4:1) liefert das Produkt in kristalliner Form. Abbildung 75 zeigt die Ortep-Darstellung von **101** (Kristallstruktur-Analyse erstellt im Arbeitskreis von Prof. U. Müller).

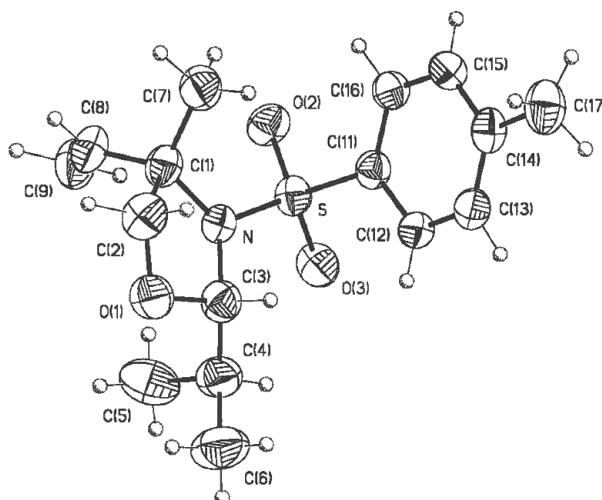


Abb. 75: 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-oxazolidin (**101**)

2.7 Darstellung von α -Vinylalanin aus 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd

Die Anwendbarkeit des durch Kupfer-katalysierte Aziridinierung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen mit hypervalenten Iodverbindungen darstellbaren α -Methylserinalderivats (**100a**) als „building blocks“ in der Synthese unnatürlicher Aminosäuren wurde mit folgender Syntheseroute demonstriert (Abb. 76). Die Aldehydfunktion von **100a** wurde durch Wittig-Reaktion (Kapitel 2.6) methenyliert. Es resultiert die Verbindung 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-oxazolidin (**101**) mit 83% Ausbeute. Durch Säure-katalysierte Acetalspaltung von **101** wird der Aminoalkohol (**114**) mit 90% Ausbeute als farbloses Öl erhalten. Die Oxidation der primären alkoholischen Funktion unter Jones-Bedingungen ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) liefert die *N*-geschützte Aminosäure (**115**) in 85% Ausbeute. Die Abspaltung der tosylischen Schutzgruppe am Stickstoff gelingt unter sauren Bedingungen mit Bromwasserstoff in Eisessig.⁸⁵ Die Aminosäure wird hierbei als HBr-Salz mit 50% Ausbeute isoliert. Die folgende Ionenaustausch-Chromatographie an DOWEX 50-Ionenaustauscherharz liefert die freie Aminosäure α -Vinylalanin (**14**) nach Elution mit wässriger Ammoniak-Lösung mit 40% Ausbeute.

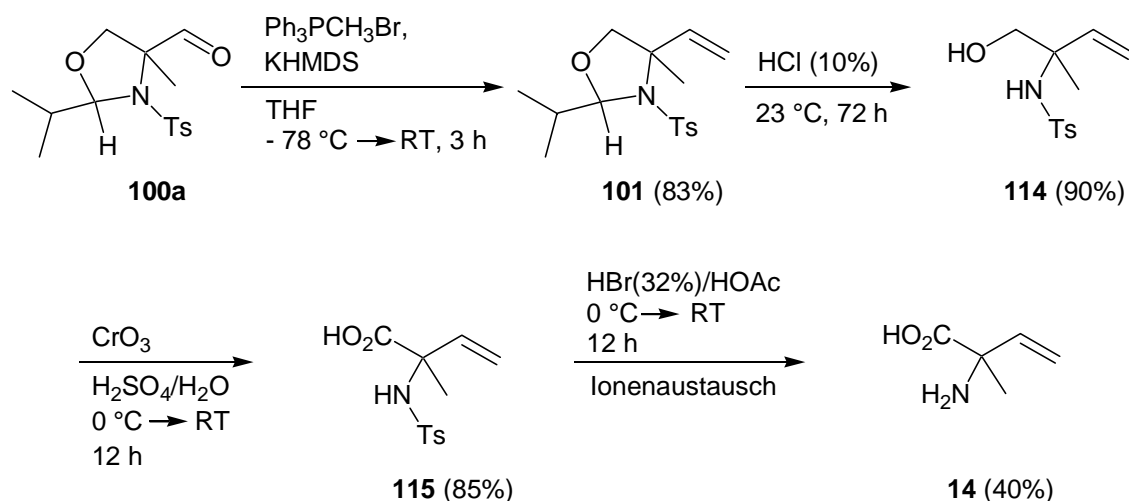


Abb. 76: Darstellung von α -Vinylalanin (**14**) aus 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100a**)

3 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, aus funktionalisierten Olefinen - den 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen - via Aziridinierung eine neue Methode zur Synthese von α -Aminoaldehyden mit α -quartären Zentren als Synthone unnatürlicher Aminosäuren zu entwickeln.

Ausgehend von 2-Methylen-1,3-propandiol (**57**) wurden zusammen mit Aldehyden in einer säurekatalysierten Acetalisierung die entsprechenden 5-Methylen-1,3-dioxane (**35**) synthetisiert (Abb. 77). Diese Allylacetale können durch basenkatalysierte oder durch Übergangsmetall-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung in die Vinylacetale (5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine, **36**) überführt werden (Abb. 77). Letztere Isomerisierungsvariante liefert unter Einsatz von chiral modifizierten Nickelhalogenkomplexen die Vinylacetale mit hohen Enantiomerenüberschüssen.

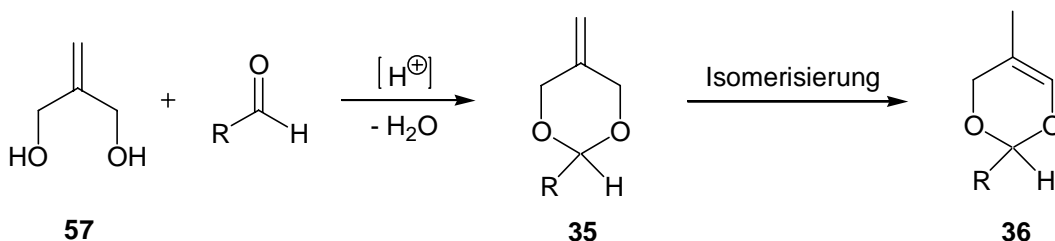


Abb. 77: Darstellung und Isomerisierung von 5-Methylen-1,3-dioxanen (**35**)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Verfahren der Aziridinierung ausgehend von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**) untersucht.

In Umsetzungen der Dioxine (**36**) mit *N*-Aminophthalimid (**76**) nach Oxidation mit Bleitetraacetat entstehen 4-Acetoxy-5-amino-*N*-phthalimido-5-methyl-1,3-dioxane (**81**) in sehr guten Ausbeuten (Abb. 78).

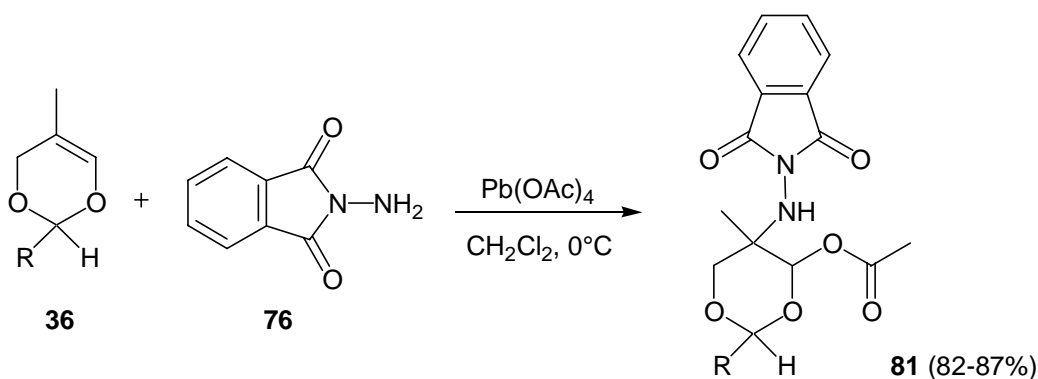


Abb. 78: Aziridinierung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen (**36**) mit *N*-Aminophthalimid (**76**)/Bleitetraacetat

Die Reaktionsprodukte (**81**) entstehen hierbei höchst diastereoselektiv. Ihre relativen Konfigurationen konnten NMR-spektroskopisch ermittelt werden und im Falle der Verbindung **81b** durch eine röntgenographisch-erstellte Kristallstrukturanalyse verifiziert werden.

Durch die Übergangsmetall-katalysierte Aziridinierung der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) mit hypervalenten Iodverbindungen lassen sich in einer neuartigen Ringverengungsreaktion, die vermutlich über eine Aziridin-Zwischenstufe (**48**) verläuft, die α -Methylserinal-Derivate **41** synthetisieren (Abb. 79). In dieser Reaktion werden in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator, der Katalysatorkonzentration und der Reaktionstemperatur konkurrierend zu den Umlagerungsprodukten **41** die Insertionsprodukte **98** gebildet (Abb. 79).

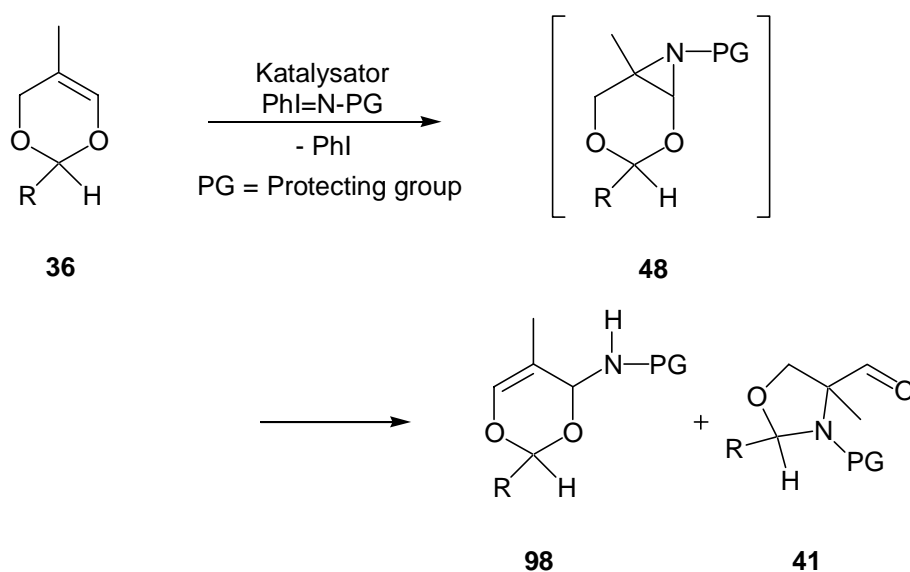


Abb. 79: Übergangsmetall-Katalysierte Aziridinierung von **36** mit hypervalenten Iodverbindungen (PhI=N-PG)

Durch Variation der Reaktionsbedingungen ist das Verhältnis der entstehenden Reaktionsprodukte zugunsten der erwünschten α -Methylserinal-Derivate **41** steuerbar. Unter optimierten Bedingungen kann durch den Einsatz von löslichen Kupfer-Katalysatoren die Bildung der Insertionsprodukte **98** vollkommen unterdrückt werden. Die α -Methylserinalderivate können in einer Ausbeutegrößenordnung von 62% d. Th. isoliert werden.

Durch Einsatz unterschiedlicher Nitrenquellen ($\text{PhI}=\text{N-PG}$) in der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierungsreaktion der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) konnten unterschiedlich *N*-substituierte α -Methylserinal-Derivate (Abb. 80) synthetisiert werden. Die Aufklärung ihrer Struktur gelang mittels NMR-spektroskopischer Methoden.

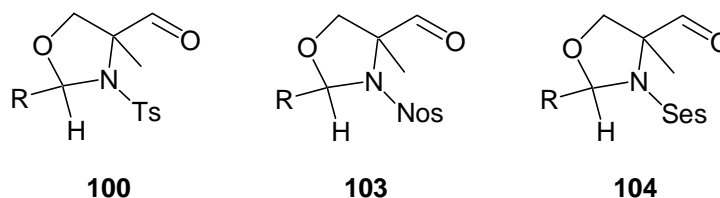


Abb. 80: Unterschiedlich *N*-substituierte α -Methylserinale

Die entstehenden α -Methylserinale fallen als diastereomere Verbindungen an. Ihre relativen Konfigurationen konnten mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden aufgeklärt werden. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen können sie höchst diastereoselektiv dargestellt werden.

Werden enantiomerenangereicherte 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) in der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierung eingesetzt, sind chirale α -Methylserinalderivate darstellbar. Der Erhalt der Stereoinformation wird durch einen primären Diastereomerenüberschuss in einer nicht isolierbaren Zwischenstufe der Aziridinierungsreaktion bestimmt. Der primäre Diastereomerenüberschuss ist in großem Maße abhängig von dem Substituenten in 2-Position der eingesetzten 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine (**36**) sowie vom eingesetzten Lösungsmittel in der Aziridinierungsreaktion. Im Falle des 2-*tert*-Butyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxins (**36b**) konnte in der $[\text{CuOTf} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6]$ -katalysierten Aziridinierungsreaktion mit $[N-(p\text{-Toluolsulfonyl)imino}]$ phenyliodinan als Nitrenquelle in *tert*-Butylmethylether bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C ein primärer Diastereomerenüberschuss von 73% erzielt werden (Abb. 81).

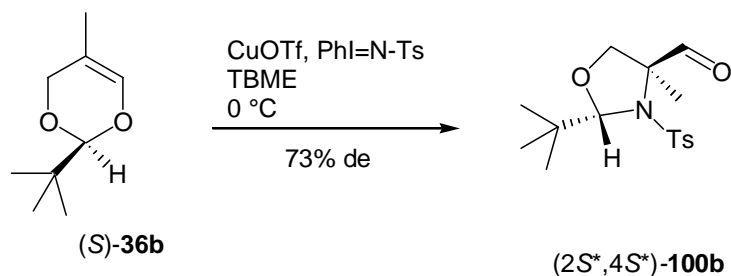


Abb. 81: Darstellung chiraler α -Methylserinale (**100b**)

Beim Aufreinigen der α -Methylserinale (**100b**) kommt es zu einer Anreicherung des Hauptdiastereomers und zur spontanen Kristallisation des Hauptenantiomers in reiner Form.

Die Bestimmung der Absolutkonfiguration für die 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100**) erfolgte im Falle der Verbindung (2*S*,4*S*)-2-*tert*-Butyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100b**) über eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse.

Der Einsatz der α -Methylserinale (**100**) als „building block“ in der Organischen Synthese konnte mittels Reduktion durch Überführen der Aldehydfunktion in die entsprechenden Aminoalkohole bzw. via Oxidation durch Transformation in die α -Methylserin-Derivate demonstriert werden (Abb. 82).

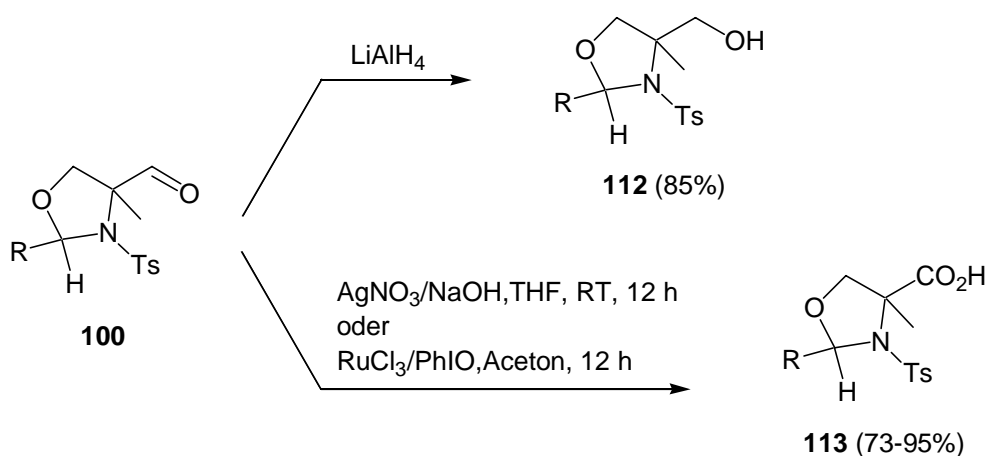


Abb. 82: Reduktion und Oxidation der α -Methylserinale (**100**) zum Aminoalkohol (**112**) und α -Methylserin-Derivat (**113**)

Der Einsatz der 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde (**100**) als mögliche Synthone in der Synthese weiterer α -methylsubstituierter Aminosäuren konnte durch die Synthese von α -Vinylalanin (**14**) gezeigt werden (Abb. 83).

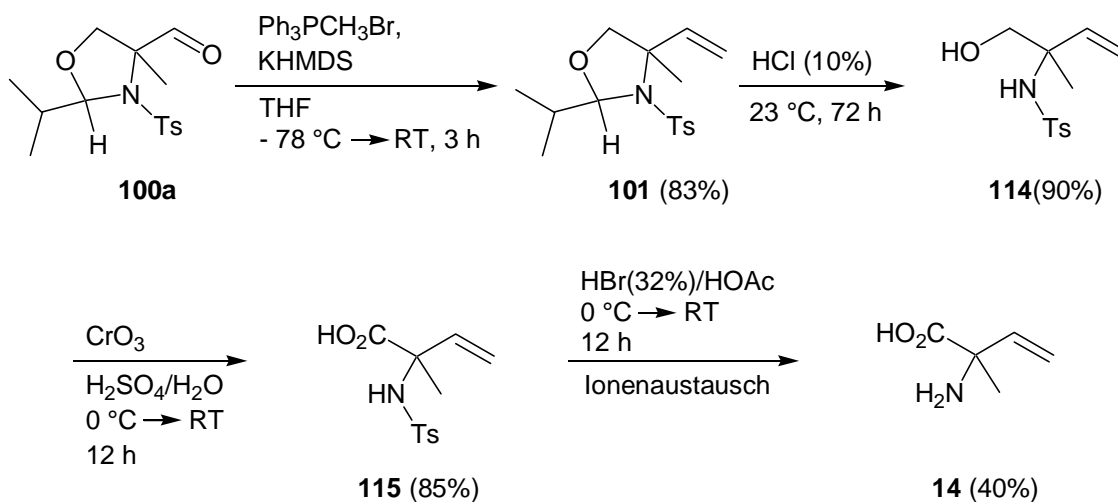


Abb. 83: Darstellung von α -Vinylalanin (**14**) aus 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100a**)

Wie jüngste Veröffentlichungen dokumentieren, wird alternativ zu den bereits etablierten Verfahren^{21,22} nach neueren Synthesestrategien²³⁻³² für die Verbindungsklasse der α,α -dialkylierten α -Aminosäuren gesucht. In der vorliegenden Arbeit konnten in einer einfachen und kurzen Synthese enantiomerenreine α -Methylserinale dargestellt werden, die sich als geeignete Startsubstanzen für die Darstellung einer Vielzahl α,α -dialkylierter α -Aminosäuren auszeichnen.

Für weitere Entwicklungen dieser Arbeiten wäre von Interesse, neue Nitrenquellen zu finden, die im Vergleich zu den hier eingesetzten bessere Löslichkeiten aufweisen. Damit könnte insbesondere die enantioselektive Aziridinierung unter homogenen Bedingungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden.

Darüber hinaus ist es von Interesse, ob die bei der Substanzklasse der 5-Methyl-4H-1,3-dioxine (**36**) in der Übergangsmetall-katalysierten Aziridinierungsreaktion auftretende neuartige Ringverengungsreaktion auch auf weitere funktionalisierte Olefine, beispielsweise den 4,5-Dihydro-1,3-dioxepinen (**38**), übertragbar ist. Hierbei ist die Synthese von Homoserinal-Derivaten denkbar.

4 Experimenteller Teil

4.1 Geräteparameter und Hilfsmittel

Kernresonanzspektroskopie:

Varian Unity INOVA 500; ^1H (500 MHz) mit Indirect Detection Probenkopf und TMS als internem Standard; ^{13}C (125 MHz) mit Breitband Probenkopf, referenziert auf das jeweilige Lösungsmittel. Chemische Verschiebungen in ppm.

Gaschromatographie

Umsatzbestimmung:

Fa. Varian, Star 3400C; Säule 25 m x 0.25 mm ID FS-OV-1-CB; Trägergas: N_2 ; Detektor: FID

Enantiomerenüberschußbestimmung:

Fa. CE Instruments; GC 8000 Top Serie; Säule 30 m x 0,32 mm ID, Rt- $\beta\text{DEXcst}^{\text{TM}}$, RESTEK GmbH; Trägergas H_2 ; Detektor: FID

Röntgen-Kristallstrukturanalyse

Messung: CAD4 Express (Enraf-Nonius, 1993; Datenreduktion: XCAD4 (Harms, 1993; Strukturlösung: SHELXS (Sheldrick, 1990); Strukturverfeinerung: SHELXL-93 (Sheldrick, 1993); Grafische Darstellung: SCHAKAL 92 (Keller, 1993), ORTEX (P. McArdle, 1993)

Infrarotspektroskopie:

Bio-Rad FTS 40-A; ATR-Aufsatz

Polarimetrie:

Perkin-Elmer Polarimeter 241; Glasküvetten 10 und 1 cm (temperierbar); Natriumlampe.

CHN-Analysen:

Vario EL; Elementar Analysensysteme GmbH

Kryomat:

Fa. Huber Kältemaschinenbau GmbH, Eintauchkühler TC 100E; Kühlmedium: Methanol.

Schmelzpunktbestimmung:

Apparatur nach Prof. Tottoli (Fa.Büchi).

Alle angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren gemessen und sind unkorrigiert.

Siedepunkte:

Alle angegebenen Siedepunkte wurden innerhalb der Apparaturen mit einem Quecksilberthermometer gemessen und sind unkorrigiert. Die Drücke wurden mit Quecksilbermanometern ermittelt.

Dünnschichtchromatographie:

Merck Kieselgel-Fertigplatten 60 F254, 5 x 10 cm; UV-Detektion ($\lambda = 254$ nm).

Säulenchromatographie:

Merck Kieselgel 60 Korngröße 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM).

Alle Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

Als Schutzgas wurde Stickstoff (5.0) verwendet.

4.2 Darstellung von 5-Methylen-1,3-dioxanen

4.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acetalisierung von Aldehyden

0.1 mol (8.8 g) 2-Methylen-1,3-propandiol werden zusammen mit 0.15 mol des Aldehyds und 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure (PTSS) versetzt. Je nach Siedepunkt des entsprechenden Aldehyds werden 50 ml Dichlormethan, Benzol oder Cyclohexan hinzugefügt und unter heftigem Rühren zur azeotropen Entfernung des Reaktionswassers am Wasserabscheider erhitzt. Nach Ablauf der Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und alkalisiert mit Triethylamin. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Reaktionsprodukt im Wasserstrahlvakuum destilliert.

4.2.2 Dargestellte 5-Methylen-1,3-dioxane

a) 5-Methylen-2-isopropyl-1,3-dioxan (**35a**)

Farblose Flüssigkeit; Ausb.: 12.51 g (88 mmol, 88%); Sdp.: 59 °C / 12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.96 (d, 6H, $J=6.7$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.82 (dsept, 1H, $J = 6.7$, $J = 5.0$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 4.28 (dt, 2H, $J = 12.5$, $J = 1.3$, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 4.34 (d, 1H, O-CHR-O); 4.36 (d, 2H, $J = 12.5$, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 4.90 (bs, 2H, C= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 17.1 (2C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 32.7 (1C; $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 70.7 (1C, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 105.5 (1C, O-CHR-O); 109.9 (1C, C= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 136.3 (1C, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$).

b) 2-*tert*-Butyl-5-methylen-1,3-dioxan (**35b**)

Farblose Flüssigkeit; Ausb.: 14.53 g (93 mmol, 93%); Sdp.: 60 °C / 12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 4.19 (s, 1H, O-CHR-O); 4.26 (dt, 2H, $J = 13.1$, $J = 1.0$, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 4.35 (d, 2H, $J = 13.1$, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 4.89 (m, 2H, C= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 24.0 (3C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 34.8 (1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 70.8 (2C, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 107.4 (1C, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 109.6 (1C, C= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 139.4 (1C, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$).

4.3 Darstellung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen

4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift der achiralen Isomerisierung mit Kalium-*tert*-butanolat / DMSO

Unter Schutzgasatmosphäre werden 0.1 mol 5-Methylen-1,3-dioxan in 150 ml abs. DMSO gelöst. Im Schutzgasgegenstrom werden unter Rühren 0.1 mol (11.2 g) Kalium-*tert*-butanolat portionsweise in die Reaktionslösung eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird ca. 8 h auf 80 °C erhitzt. Man gießt die Reaktionsmischung auf 125 g zerstoßenes Eis und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird solange mit Diethylether extrahiert, bis diese nur noch schwach gelb gefärbt ist. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung DMSO-frei gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird der Rückstand über eine Kurzwegdestillationsapparatur im Wasserstrahlvakuum destilliert.

4.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift der asymmetrischen Isomerisierung mit NiBr₂-(*R,R*)-DIOP / LiBHET₃

In 500 ml abs. Diethylether werden 1.6 mmol (1.15 g) NiBr₂-(*R,R*)-(-)-DIOP unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Man fügt 1.6 mmol (1.6 ml einer 0.1 molaren Lösung in THF) LiBHET₃ hinzu und lässt ca. 10 min rühren. Die Reaktionslösung wird auf -70°C gekühlt. Anschließend werden 32 mmol 5-Methylen-1,3-dioxan langsam hinzugefügt und der Ansatz gut verschlossen ca. 9 Tage bei -70 °C im Kryomaten belassen. Nach beendetem Umsatz (Reaktionskontrolle mittels Gaschromatographie) wird mit ges. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Wasserstrahlvakuum destilliert.

4.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift der asymmetrischen Isomerisierung mit NiI₂-*(R,R)*-Me-DuPHOS / LiBHEt₃

In 500 ml abs. THF werden 3.2 mmol (1.98 g) NiI₂-Me-DuPHOS unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Man fügt 3.2 mmol (3.2 ml einer 0.1 molaren Lösung in THF) LiBHEt₃ hinzu und lässt ca. 10 min rühren. Die Reaktionslösung wird auf -20 °C gekühlt. Anschließend werden 32 mmol 5-Methylen-1,3-dioxan langsam hinzugefügt und der Ansatz gut verschlossen ca. 9 Tage bei -20 °C im Kryomaten belassen. Nach beendetem Umsatz (Reaktionskontrolle mittels Gaschromatographie) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Diethylether aufgenommen. Es wird von den unlöslichen Katalysatorrückständen abfiltriert, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand über eine Kurzwegdestillationsapparatur im Wasserstrahlvakuum destilliert.

4.3.4 Dargestellte 5-Methylen-4*H*-1,4-dioxine

a) 2-Isopropyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin (**36a**)

Farblose Flüssigkeit; Ausb.: 73%; Sdp.: 52 °C / 13 Torr.

Isomerisierung nach Methode 4.3.3

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -98.6$ (neat); 89% ee.

Enantiomerenüberschussbestimmung: GC; Temperaturprogramm 60°C isotherm; carrier 80 kPa; Retentionszeiten: 8.93 und 9.45 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.97$ (d, 6H, CH(CH₃)₂); 1.51 (q, 3H, J = 1, CH=C-CH₃); 1.88 (dsept, 1H, J = 6.7, J = 5, CH(CH₃)₂); 4.03 (dq, 1H, J = 15.1, J = 1, O-CH₂); 4.29 (dqui, 1H, J = 15.1, J = 1.3, O-CH₂); 4.46 (d, 1H, J = 5, O-CHR-O); 6.33 (sext, 1H, J = 1.3, CH=C-CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.8$ (1C, CH=C-CH₃); 16.7 (1C, CH(CH₃)₂); 16.7 (1C, CH(CH₃)₂); 32.0 (1C, CH(CH₃)₂); 67.8 (1C, O-CH₂); 101.9 (1C, O-CHR-O); 109.6 (1C, C=CH); 138.3 (1C, C=CH).

b) 2-*tert*-Butyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin (**36b**)

Farblose Flüssigkeit; Ausb.: 85%; Sdp.: 56 °C / 12 Torr.

Isomerisierung nach Methode 4.3.2

$[\alpha]_D^{20} = -91.1$ (neat); 92% ee.

Enantiomerenüberschussbestimmung: GC; Temperaturprogramm: 60°C isotherm; carrier 80 kPa; Retentionszeiten: 10.50 und 12.37 min.

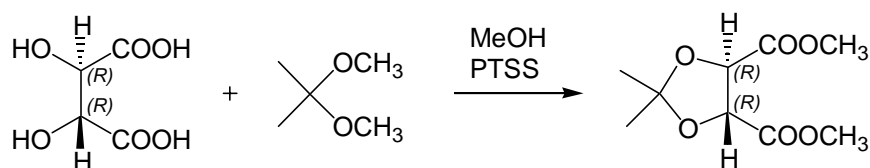
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.95$ (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.51 (q, 3H, J = 1.3, CH=CH₃); 4.03 (ddq, 1H, J = 14.9, J = 2.0, J = 1.0, O-CH₂); 4.24 (dq, 1H, J = 15.1, J = 1.3, O-CH₂); 4.33 (s, 1H, O-CHR-O); 6.34 (sext, 1H, J = 1.3, CH=C-CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.8$ (1C, CH-C=CH₃); 24.4 (3C, C(CH₃)₃); 34.3 (1C, C(CH₃)₃); 68.13 (1C, O-CH₂); 103.9 (1C, O-CHR-O); 109.51 (1C, C=CH); 138.45 (1C, C=CH).

4.4 Darstellung der Übergangsmetall-Katalysatoren der Doppelbindungsisomerisierung

4.4.1 Darstellung von NiBr₂-(*R,R*)-DIOP

a) (4*R*,5*R*)-4,5-Dicarbonsäuredimethylester-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan



1 mol (150.1 g) L-(+)-Weinsäure, 2.31 mol (240.6 g) 2,2-Dimethoxypropan, 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure und 75 ml Methanol werden 1.5 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei tiefrot, die Weinsäure geht in Lösung. Man gibt weitere 1.15 mol (119.8 g insgesamt 3.46 mol) 2,2-Dimethoxypropan und 700 ml Cyclohexan hinzu. Hierbei tritt eine Phasentrennung ein. Unter Rühren destilliert man langsam (über einen Zeitraum von ca. 48 h) über eine 80 cm- Vigreuxkolonne Methanol und Aceton azeotrop

mit Cyclohexan aus dem Gleichgewicht. Beim Erreichen einer Kopftemperatur von 80 °C wird die Destillation abgebrochen. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisiert mit 2.5 g Kaliumcarbonat. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer im Vakuum eingengt und der verbleibende Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Gelbliches Öl; Ausb.: 194.2 g (0.89 mol, 89%); Sdp.: 52 - 54 °C / 0.1 Torr;

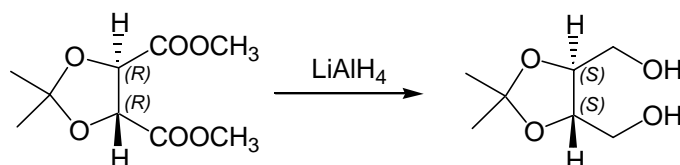
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -48.6$ (neat).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50$ (s, 6H, CH_3); 3.83 (s, 6H, COOCH_3); 4.82 (s, 2H, O-CH-COOR).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.0$ (2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 53.3 (2C, COOCH_3); 77.7 (2C, O-CH-COOR); 114.6 (1C, $\text{O-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O}$); 170.8 (1C, COOR).

IR (Film): $\nu = 3750 \text{ cm}^{-1}$, 3651, 3506, 2999, 2960, 2857, 2365, 2338, 2134, 1765, 1632, 1442, 1380, 1347, 1215, 1116, 1070, 861, 814, 779, 750, 703, 598, 515, 446.

b) (4*S*,5*S*)-2,2-Dimethyl-4,5-bis(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan



Zu einer Aufschlämmung von 1.02 mol (38.71 g) Lithiumaluminiumhydrid in 850 ml abs. Diethylether lässt man 0.85 mol (185.5 g) (4*R*,5*R*)-4,5-Dicarbonsäuredimethylester-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan in 225 ml abs. Tetrahydrofuran unter Rühren zutropfen. Die Verwendung zweier verschiedener Ether berücksichtigt die unterschiedlichen Löslichkeiten des Reduktionsmittels und des primär gebildeten Reduktionsproduktes. Lithiumaluminiumhydrid ist besser in Diethylether als in Tetrahydrofuran löslich, im Falle des Reduktionsproduktes liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die freigesetzte Reaktionswärme genügt, um den Ansatz zunächst selbsttätig zum Rückfluss zu erwärmen. Nach vollständiger Zugabe wird weitere 12 h zum Rückfluss erhitzt. Es wird mit 100 ml Wasser hydrolysiert, der Niederschlag abgesaugt, fünfmal mit je 650 ml Tetrahydrofuran/

Wasser (95:5) aufgekocht und erneut abgesaugt. Die vereinigten Extrakte werden am Rotationsverdampfer eingengt und mit 500 ml Toluol zur azeotropen Trocknung am Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand im Hochvakuum über eine Kurzwegdestille destilliert.

Gelbliches Öl; Ausb.: 102.2 g (0.63 mol, 74%); Sdp.: 90-93 °C / 0.02 Torr;

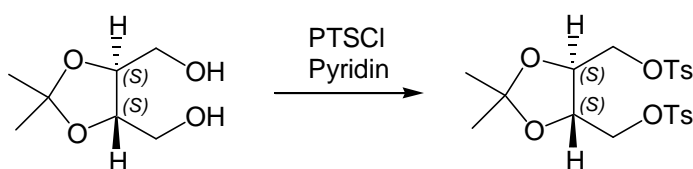
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4.73$ ($c = 5.2$; CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43$ (s, 6H, CH_3); 3.75 (m, 4H, CH_2OH); 3.98 (m, 2H, O- CH - CH_2 -OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.9$ (2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 62.0 (2C, CH_2OH); 78.2 (2C, O- CH - CH_2OH); 109.2 (1C, O- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -O).

IR (Film): $\nu = 3750 \text{ cm}^{-1}$, 3677, 3650, 3427, 2989, 2939, 2883, 2365, 2338, 1744, 1643, 1561, 1634, 1561, 1458, 1378, 1217, 1167, 1107, 1070, 987, 908, 849, 813, 676, 615, 515, 419.

c) (4*S*,5*S*)-2,2-Dimethyl-4,5-bis(tosyloxymethyl)-1,3-dioxolan



0.56 mol (91.0 g) (4*S*,5*S*)-2,2-Dimethyl-4,5-bis(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan werden in 550 ml absolutem Pyridin gelöst und mit Hilfe einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -15 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 3 h werden 1.39 mol (264.94 g) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 50 g Portionen hinzugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung sollte dabei zwischen -15 °C und -10 °C liegen. Nach beendeter Zugabe wird weitere 18 h gerührt, wobei der Ansatz langsam Raumtemperatur erreichen kann. Der Reaktionsansatz wird auf 1 l Eiswasser gegossen, wobei sich der Ester zunächst als rosafarbenes Öl abscheidet, welches durch Rühren mit einem Glasstab zur

Kristallisation gebracht werden kann. Der Feststoff wird abgesaugt, gemörsert, mit Wasser digeriert und erneut abgesaugt. Das Rohprodukt wird aus 700 ml Ethanol umkristallisiert.

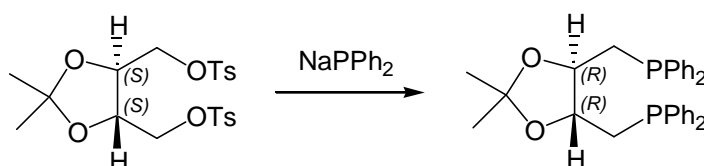
Farbloser Feststoff; Ausb.: 238.6 g (0.505 mol, 90%); Smp.: 90-92 °C;

$[\alpha]_D^{22} = -12.49$ ($c = 8.8$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 6H, $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$); 2.46 (s, 6H, $\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$); 4.01 (m, 2H, $\text{O}-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{O}$); 4.09 (m, 4H, $\text{O}-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{O}$); 7.36 (m, 4H, $J = 8.44$, $J = 0.68$, $\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$); 7.78 (m, 4H, $\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.7$ (2C, $\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$); 26.7 (2C, $\text{C}-\text{CH}_3$); 68.4 (2C, $\text{O}-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{O}$); 75.0 (2C, $\text{O}-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{O}$); 110.8 (1C, $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$); 128.0 (4C, $\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (*ortho* zu C-S)); 123.0 (4C, $\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (*meta* zu C-S)); 132.8 (2C, $\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (*ipso*)); 145.2 (2C, $\text{SO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (*para* zu C-S)).

d) (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphanomethyl)-1,3-dioxolan



Unter Stickstoff werden 0.66 mol (15.3 g) Natrium in 225 ml rückflusssiedendem, absolutem Dioxan mit Hilfe eines Hershberggrührers zu Natrium-Sand verrührt. In die siedende Suspension tropft man unter Rühren und Schutzgas 0.225 mol (49.6 g) Chlordiphenyl-phosphan vorsichtig zu und erhitzt weitere 2 h zum Rückfluss. Anschließend werden 190 ml abs. Tetrahydrofuran zugefügt und 0.106 mol (50.1 g) (4*S*,5*S*)-2,2-Dimethyl-4,5-bis(tosyloxymethyl)-1,3-dioxolan gelöst in 100 ml abs. THF so zu der Reaktionslösung zugetropft, dass diese unter Rückfluss bleibt. Man lässt weitere 12 h bei dieser Temperatur unter Schutzgas rühren. Die ursprünglich rote Lösung entfärbt sich. Nach Abkühlung werden 100 ml Isopropanol hinzugefügt und über einen Celitepfropfen abgesaugt. Der Filtrückstand wird mit 1 l kochendem Toluol extrahiert. Filtrat und Extrakt werden vereinigt und unter vermindertem Druck am

Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird unter Zusatz von Ethanol zur Kristallisation gebracht und aus 500 ml Ethanol umkristallisiert.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 25.5 g (0.051 mol, 48 %); Smp.: 85-88 °C;

$[\alpha]_D^{20} = -12.5$ (c = 4.7, Benzol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35$ (s, 6H, CH_3); 2.28 – 2.45 (m, 4H, P- CH_2); 3.86 – 3.96 (m, 2H, O- CH_2); 7.28 – 7.34 (m, 12H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.2$ (2C, CH_3); 32.3 (dd, 2C; $^1J_{\text{P-C}} = 16.0$ Hz, $^4J_{\text{P-C}} = 2.2$ Hz, P- CH_2); 108.8 (1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 79.6 (dd, 2C, $^2J_{\text{P-C}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{P-C}} = 7.3$ Hz, O-CH); 128.3 – 138.6 (P(C_6H_5) $_2$).

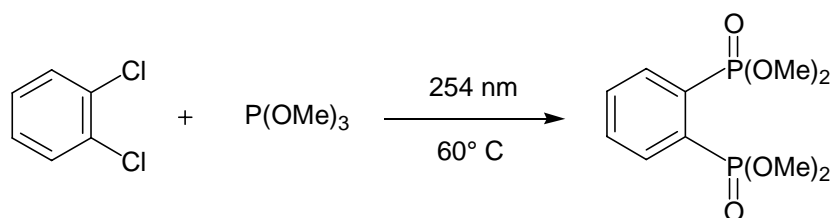
e) $\text{NiBr}_2(\text{R,R})\text{-DIOP}$

Unter Feuchtigkeitsausschluss werden 8.2 g (37.5 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 80 ml abs. Ethanol 30 min gerührt und anschließend von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Zu dem Filtrat werden 9.34 g (18.7 mmol) (-)- $(\text{R,R})\text{-DIOP}$ - gelöst in wenig abs. CH_2Cl_2 - langsam hinzuge tropft. Es tritt eine dunkle Färbung der Reaktionslösung auf und es fällt ein brauner Niederschlag aus. Nach 60 min Rühren wird der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Hochvakuum bei 100 °C (ca. 2 h).

Braune Kristalle; Ausb.: 11.0 g (15.3 mmol; 82 %).

4.4.2 Darstellung von $\text{NiI}_2\text{-Me-DuPHOS}$

a) Darstellung von 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol



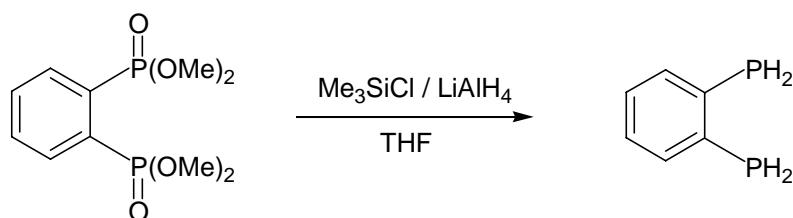
100 ml (105.2 g / 850 mmol) Trimethylphosphit und 30 ml (39.3 g / 270 mmol) 1,2-Dichlorbenzol werden in eine Bestrahlungsapparatur mit 140 ml Fassungsvermögen

gegeben. Der Kühlmantel der Apparatur wird mit Wasser gefüllt und anschließend der Durchfluss gestoppt. Anschließend wird unter Rühren für 5 Tage mit UV-Licht (Hg-Dampflampe) bestrahlt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf die erforderliche Temperatur von ca. 60 °C erwärmt.

Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck (60-70 Torr) eingeengt und der Rückstand (gelb-viskoses Öl) im Tiefkühlschrank (-18 °C) zur Kristallisation gebracht. Es wird aus einem Aceton-/Ether-Gemisch umkristallisiert.

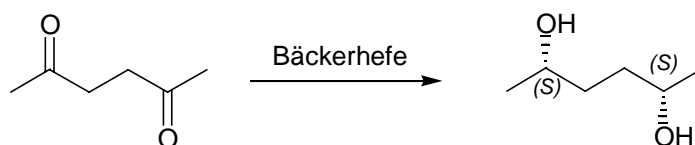
Farbloser Feststoff; Ausb.: 27.8 g (95 mmol, 35 %).

b) 1,2-Bis(phosphino)benzol



22.3 ml (22.3 g / 205 mmol) Trimethylsilylchlorid werden unter Rühren und N₂-Atmosphäre zu einer Lösung von 7.8 g LiAlH₄ in 100 ml THF bei -78 °C getropft. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wird auf -30 °C gekühlt und bei dieser Temperatur eine Lösung von 10.0 g (34 mmol) 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol in 100 ml THF zugetropft. Man lässt die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 36 h. Es wird auf 0 °C gekühlt, durch Zutropfen von 50 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert und anschließend werden 50 ml einer 1 N NaOH-Lösung hinzugefügt. Es wird 3 mal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand bei 0.5 Torr destilliert (Siedepunkt 55-60 °C). Die Apparatur wird unter Schutzgas (Stickstoff oder Argon) belüftet.

Luftempfindliches, farbloses Öl; Ausb.: 2.0 g (13.9 mmol, 41 %).

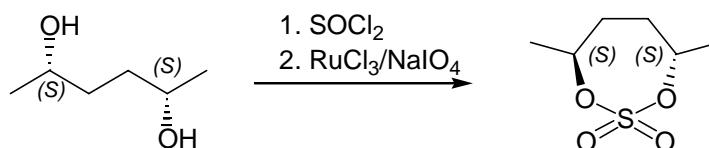
c) (2*S*,5*S*)-Hexandiol

60.0 g handelsübliche Bäckerhefe wird unter Rühren zu einer Lösung von 100.0 g Zucker in 520 ml Wasser gegeben. Nach einer Stunde werden 3.0 ml (25 mmol) Acetylaceton zugefügt. Nach 24 h werden weitere 75.0 g Zucker in 330 ml Wasser zugegeben, gefolgt von weiteren 3.0 ml (25 mmol) des Diketons ungefähr eine Stunde später.

Nach 72 h werden weitere 20.0 g Hefe und 40.0 g Zucker in 150 ml Wasser zugefügt und für 72 h gerührt. Die Lösung wird von der Hefe abdekantiert und am Rotationsverdampfer bei reduziertem Druck auf ca. die Hälfte eingengt. Die Lösung wird in einem Perforator für 8 h mit 300 ml Essigsäureethylester extrahiert. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert (Sdp.: 60-70 °C / 0.05 Torr). Das Destillat wird mit 20 ml Ether aufgenommen und im Tiefkühlschrank zur Kristallisation gebracht.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 3.55 g (30 mmol, 60 %); Smp.: 50-51 °C.

d) 4,7-Dimethyl-[1,3,2]dioxathiepan-2,2-dioxid

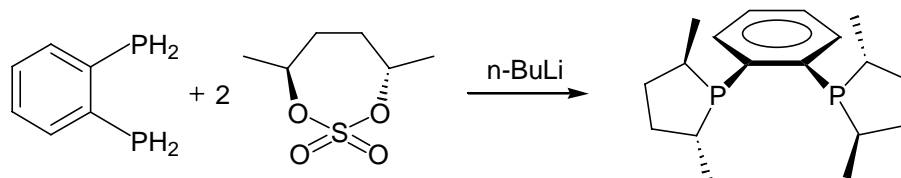


Ein 250ml-Dreihalskolben wird mit einem Tropftrichter und einem Gasauslass versehen und unter Stickstoff ausgeheizt. In dem Kolben löst man 20.0 g (170 mmol) (2*S*,5*S*)-Hexandiol in 100 ml Dichlormethan. Eine Lösung aus 24.2 g (203 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan wird innerhalb von 15 min unter Rühren zugetropft. Dabei wird ein schwacher Stickstoffstrom beibehalten. Nach 25 min wird auf dem Wasserbad auf 35 °C erwärmt und weitere 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer

abgezogen. In der Zwischenzeit wird eine Lösung aus 40 mg $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und 800 mg NaIO_4 in 1 ml Wasser angefertigt. Das cyclische Sulfit wird nun mit 100 ml Essigsäureethylester, 80 g Eis und 80 ml Wasser versetzt. Unter starkem Rühren wird die RuIO_4 -Lösung zugefügt. Insgesamt 43.0 g NaIO_4 werden in vier gleich großen Portionen innerhalb von 15 min zugefügt. Die Temperatur des Gemisches sollte dabei 20 °C nicht übersteigen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Etwa 8.0 g Na_2SO_3 werden zu der organischen Phase gegeben und so lange gerührt, bis die Lösung farblos ist. Mit Na_2SO_4 wird getrocknet. Anschließend wird unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt, wobei die Wasserbadtemperatur 50 °C nicht übersteigen sollte. Das cyclische Sulfat fällt aus und wird über einer Nutsche mit kaltem Ether gewaschen. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 24.0 g (133 mmol, 78 %).

e) (-)-Me-DuPHOS



Ein 2 l-Dreihalskolben wird mit 700 ml THF versetzt und 24.0 g (133 mmol) des cyclischen Sulfats zugefügt. In die Lösung wird für 20 min unter Rühren Stickstoff eingeleitet. Über ein Septum werden 9.0 g (63 mmol) 1,2-Bis(phosphino)benzol eingespritzt. Anschließend wird eine Lösung von 107 ml einer 2.5 N n-BuLi-Lösung in 230 ml Ether zugetropft. Die Innentemperatur sollte dabei 15 °C nicht übersteigen. Nach vollständiger Zugabe der n-BuLi-Lösung wird mit 2 ml Wasser gequencht. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 90 ml Wasser versetzt. Der pH-Wert wird mit verdünnter Salzsäure auf etwa 3 eingestellt und die wässrige Phase dreimal mit 50 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das dabei ausfallende Produkt über einer Nutsche abfiltriert und anschließend mit 50 ml kaltem Methanol gewaschen.

Die farblosen Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 11.6 g (38 mmol, 60 %).

f) Darstellung von $\text{NiI}_2[\text{Me-DuPHOS}]$

1.9 g (4.5 mmol) feingemörstertes $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in 60 ml abs. Ethanol unter Feuchtigkeitsausschluss und starkem Rühren für 30 min bis zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und anschließend werden 0.69 g (2.25 mmol) Me-DuPHOS, gelöst in 3 ml Dichlormethan zugetropft. Man lässt für 10 min rühren und filtriert den rotbraunen, feinen Niederschlag über einen großporigen Rundfilter ab. Mit 20 ml abs. Ethanol wird gewaschen. Man trocknet den Katalysator auf dem Rundfilter an der Luft vor. Anschließend wird für eine Stunde im Hochvakuum bei einer Ölbadtemperatur von maximal 100 °C getrocknet.

Rotbrauner Feststoff; Ausb.: 1.1 g (1.73 mmol, 77%).

4.5 Aziridinierung mit *N*-Aminophthalimid / $\text{Pb}(\text{OAc})_4$

4.5.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Aminophthalimid

Zu 4.40 g (88.0 mmol) Hydrazinhydrat in 80 ml 96% Ethanol werden 12.0 g (81.6 mmol) gemörstertes Phthalimid gegeben. Die Reaktionsmischung wird für ca. 2 min heftig bei Raumtemperatur gerührt und danach für ca. 5 min zum Rückfluss erhitzt. Es werden 50 ml Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben und diese dann auf 200 ml Wasser geschüttet. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt *N*-Aminophthalimid als gelblicher Feststoff aus. Es wird abgesaugt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Farblose Nadeln; Ausb.: 5.16 g (32 mmol, 39%); Schmelzpunkt 200-202°C (Lit.: 200-205°C)⁶⁵

4.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aziridinierung der 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxine mit *N*-Aminophthalimid / Pb(OAc)₄

10.5 mmol Dioxin werden zusammen mit 2.19 g (13.5 mmol) *N*-Aminophthalimid in 25 ml abs. Methylenchlorid unter Stickstoffatmosphäre gelöst bzw. suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Im Stickstoffgegenstrom werden 13.5 mmol (6.0 g) Pb(OAc)₄ in kleinen Portionen über einen Zeitraum von ca. 90 min in die Reaktionslösung eingetragen. Es wird weitere 30 min bei 0 °C gerührt, danach wird die Kühlung entfernt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt über einen Stempel Kieselgel mit Diethylether/Petrolether (1:1) als Eluenten filtriert. Das Rohprodukt wird aus Diethylether/Petrolether (1:2) umkristallisiert.

4.5.3 Dargestellte Aziridinierungsprodukte

a) 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-2-isopropyl-5-methyl-1,3-dioxan (**81a**)

Farbloser Feststoff; 3.27 g (9 mmol, 86 %); Smp.: 106-108 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (s, 3H, O-CH₂-C-CH₃); 0.95 (d, 3H, J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 0.96 (d, 3H, J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.83 (dq, 1H, J = 4.0; J = 6.8; J = 6.8; CH(CH₃)₂); 2.13 (s, 3H, O-CO-CH₃); 3.91 (d, 1H, J = 11.6, O-CH₂, ax); 4.0 (dd, 1H, J = 11.6; J = 1.6; O-CH₂, eq); 4.75 (d, 1H, J = 4.0; CH₂-O-CHR-O); 6.14 (d, 1H, J = 1.6; O-CHR-O-COCH₃); 7.75 (m, 2H, Aromat); 7.86 (m, 2H, Aromat).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 15.6; 16.0; 16.5 (je 1C; CH(CH₃)₂; O-CH₂-C-CH₃); 21.0 (1C, O-CO-CH₃); 56.2 (1C, O-CH₂-C-CH₃); 70.5 (1C, O-CH₂); 93.5 (1C, O-CHR-O-COCH₃); 98.4 (1C, CH₂-O-CHR-O); 123.5 (2C, Aromat); 130.1 (2C, Aromat); 134.3 (2C, Aromat); 167.5 (2C, N-CO-R); 168.8 (1C, O-CO-CH₃).

CHN-Analyse: C₁₈H₂₂N₂O₆ (362.38); ber.: C 59.66; H 6.12; N 7.73; gef.: C 59.84; H 6.13; N 7.76.

IR (ATR): 3326, 3300, 3218, 3081, 2993, 2971, 2922, 2884, 2453, 2258, 2128, 2084, 1989, 1960, 1859, 1789, 1743, 1725, 1613, 1592, 1466, 1379, 1322, 1280, 1239, 1206, 1108, 1082, 1063, 1022, 969, 907, 882, 774, 759, 710, 681, 653, 605, 569, 524, 485, 433.

b) 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-2-*tert*-butyl-5-methyl-1,3-dioxan (**81b**)

Farbloser Feststoff; 3.24 g (86 mmol; 82 %); Smp.: 109-112 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (s, 12H, O-CH₂-C-CH₃, C(CH₃)₃); 2.13 (s, 3H, O-CO-CH₃); 3.90 (d, 1H, J = 11.4, O-CH₂, ax); 4.02 (dd, 1H, J = 11.4; ⁴J = 1.7; O-CH₂, eq); 4.55 (s, 1H, CH₂-O-CHR-O); 6.13 (d, 1H, ⁴J = 1.7; O-CHR-O-COCH₃); 7.75 (m, 2H, CH arom); 7.86 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 15.8 (1C, O-CH₂-C-CH₃); 21.0 (1C, O-CO-CH₃); 24.3 (3C, C(CH₃)₃); 34.5 (1C, C(CH₃)₃); 56.3 (1C, O-CH₂-C-CH₃); 70.6 (1C, O-CH₂); 93.5 (1C, O-CHR-O-COCH₃); 100.5 (1C, CH₂-O-CHR-O); 123.6 (2C, arom); 130.2 (2C, CH arom); 134.4 (2C, CH arom); 167.5 (2C, N-CO-R); 168.7 (1C, O-CO-CH₃).

4.6 Darstellung der hypervalenten Iodverbindungen

4.6.1 Darstellung von Diacetoxyiodobenzol

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 104 ml Essigsäureanhydrid vorgelegt. 24 ml einer 30 % Wasserstoffperoxid-Lösung werden langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei 40 °C 4 Stunden gerührt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und tropft dann 82.9 mmol (16.91 g, 9.24 ml) Iodbenzol hinzu. Die resultierende Reaktionslösung wird bei 25-30 °C gerührt. Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (stationäre Phase: Kieselgel, mobile Phase: Petrolether). Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktionslösung im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeengt. Der farblose kristalline Feststoff wird in einer Glasfritte gesammelt und mit Cyclohexan mehrfach gespült und im Vakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 77.9 mmol (25.97 g, 94%); Smp.: 160-164 °C.

4.6.2 Darstellung von Iodosylbenzol

Zu 25.0 mmol (8.05 g) Iodbenzoldiacetat werden bei 0 °C 62.5 mmol (3.5 g) KOH gelöst in 80 ml Wasser über einen Zeitraum von 10 Minuten zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und die heterogene Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 90 Minuten gerührt. Das Reaktionsmedium wird mit 40 ml Wasser verdünnt und weiter 60 Minuten heftig gerührt. Der gelbliche Feststoff wird durch eine Glasfritte (D2) abgesaugt und zwei mal mit 100 ml Wasser und mit 100 ml Chloroform gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum.

Gelblicher Feststoff; Ausb.: 21.8 mmol (4.8 g, 85.6 %).

4.6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [N-(Arylsulfonyl)imino]-phenyliodinanen (Methode A)

5 mmol Iodosylbenzol (1.1 g) werden 15 min in 40 ml abs. Methanol unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Zu dieser Suspension werden 3 g aktiviertes Molsieb 3Å hinzugefügt und für 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wird durch eine Schutzgasfritte filtriert und das Filtrat erneut dem Trocknungsschritt unterzogen. Nach Abtrennen des Molsiebs werden 4.95 mmol des entsprechenden Sulfonamids in kleinen Portionen zu dem Filtrat beigefügt. Der größte Teil des Lösungsmittels wird im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt und dem verbleibenden Rückstand 5 ml Dichlormethan hinzugefügt. Der Niederschlag wird in einer Glasfritte gesammelt, mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4.6.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [N-(Arylsulfonyl)imino]-phenyliodinanen (Methode B)

0.1 mol Sulfonamid werden zusammen mit 0.25 mol (14.03 g) KOH in 400 ml abs. Methanol gerührt und auf 5-10 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 0.1 mol (32.05 g) Iodbenzoldiacetat portionsweise in die Reaktionslösung eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 10 °C steigen sollte. Bei dieser Temperatur wird für 30 min gerührt, es wird die Kühlung entfernt und für weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die

Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt.

Im Falle von PhI=N-Ts wird die Reaktionslösung auf 400 ml Eiswasser gegeben, um das Produkt auszufällen. Der gelbliche Feststoff wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Bei der Darstellung von PhI=N-Ns wird auf einen wässrigen Aufarbeitungsschritt verzichtet. Hierbei wird die Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingengt, bis das Reaktionsprodukt beginnt auszufallen. Der Niederschlag wird in einer Glasfritte gesammelt und mit kaltem Methanol gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

4.6.5 Dargestellte [N-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodinane

a) [N-(*p*-Toluolsulfonyl)imino]phenyliodinan (PhI=N-Ts, **49**)

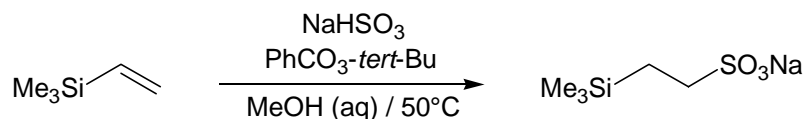
Gelblicher Feststoff; Ausb.: 78.0 % (Methode A); 60% (Methode B); Schmelzpunkt: 102-104 °C (Zersetzung).

b) [N-(*p*-Nitrobenzolsulfonyl)imino]phenyliodinan (PhI=N-Ns, **50**)

Gelblicher Feststoff; Ausb.: 84% (Methode A); 96% (Methode B).

4.6.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-(Trimethylsilyl)ethansulfonylamid

a) Natrium- β -trimethylsilyl-ethansulfonat (**95**)



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Gaseinlass, Innenthermometer und Rückflusskühler mit Blasenähler werden 181 mmol (18.2 g; 28.0 ml) Vinyltrimethylsilan zusammen mit 70 ml Methanol und 3.6 mmol (0.70 g, 0.70 ml) *tert*-Butylperbenzoat unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 75 ml (347 mmol NaHSO₃)

einer 37% Natriumhydrogensulfit-Lösung hinzugefügt und die entstehende Suspension 48 h auf 50 °C (Innentemperatur) erhitzt.

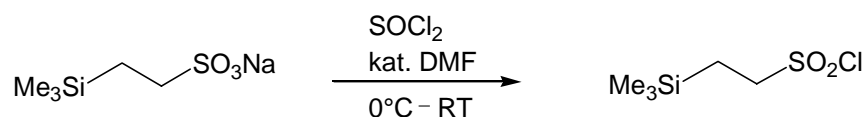
Die Suspension wird am Rotationsverdampfer unter leicht vermindertem Druck aufkonzentriert. Zum azeotropen Entfernen des Wassers wird zwei mal je 25 ml Methanol hinzugefügt und erneut eingengt. Der Rückstand wird mit 200 ml Methanol aufgenommen, die Suspension 10 min heftig gerührt und über einen Celite-Pfropfen filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt. Der verbleibende Filterkuchen wird in gleicher Weise weitere fünfmal extrahiert. Die vereinigten methanolischen Extrakte werden am Rotationsverdampfer aufkonzentriert und das verbleibende Produkt im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 106.4 mmol (21.74 g, 58.8 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -0.05$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.80 (m, 2H, Si-CH_2); 2.30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -1.7$ (3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 11.9 (1C, Si-CH_2); 46.5 (1C, $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$).

b) 2-Trimethylsilylethansulfonylchlorid (Ses-Cl) (**96**)



105 mmol (21.5g) Sulfonat (**95**) werden in einem 500 ml Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe einer Eis/Kochsalz-Mischung auf 0 °C gekühlt. 81.5 mol (60 ml) Thionylchlorid werden langsam über einen Tropftrichter mit Druckausgleich zutropft. Die Reaktionstemperatur sollte hierbei zwischen 0 °C und 10 °C liegen. Nach dem Zutropfen wird der Tropftrichter entfernt und durch ein Septum werden 3.85 mmol (0.3 ml) *N,N*-Dimethylformamid (DMF) mit einer Spritze langsam hinzutropft. Die Reaktionslösung wird für weitere 20 min bei 0 °C gerührt, es wird die Kühlung entfernt und über Nacht bei Raumtemperatur belassen.

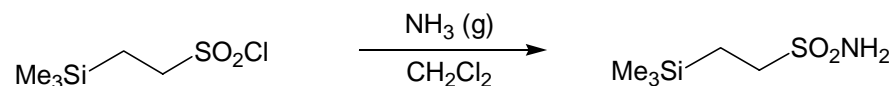
Überschüssiges Thionylchlorid wird über eine Kurzwegdestille unter vermindertem Druck abdestilliert. Der resultierende weiße Niederschlag wird mit 40 ml *n*-Hexan aufgenommen und es wird wiederum unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird mit 40 ml Hexan verdünnt und durch einen Celitepfropfen filtriert. Der Filterkuchen wird mit weiteren 40 ml Hexan gewaschen und die vereinigten Filtrate eingengt. Das resultierende Rohprodukt wird im Hochvakuum destilliert.

Gelbliches Öl; Ausb.: 14.0 g (70 mmol, 66.7 %); Sdp.: 50 °C / 1 x 10⁻³ Torr.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.12 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1.32 (m, 2H, Si-CH₂); 3.61 (m, 2H, CH₂-SO₂Cl).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = -2.0 (3C, Si (CH₃)₃); 11.9 (1C, Si-CH₂) ; 63.4 (1C, CH₂-SO₂Cl)

c) 2-Trimethylsilylethansulfonamid (Ses-NH₂, **97**)



70 mmol (14.0 g) Sulfonylchlorid (**96**) werden in 200 ml abs. Dichlormethan gelöst und NH₃ (g) wird solange durch die Reaktionslösung geleitet, bis der Umsatz vollständig ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels NMR. Nach Filtration wird das Filtrat unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält einen gelblichen Feststoff, der ohne weitere Aufreinigung in der Aziridinierungsreaktion eingesetzt werden kann.

Gelblicher Feststoff; Ausb.: 66 mmol (11.97 g, 94.3%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1.05 (m, 2H, Si-CH₂); 3.02 (m, 2H, CH₂-SO₂NH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = -2.0 (3C, Si (CH₃)₃); 10.8 (1C, Si-CH₂) ; 51.4 (1C, CH₂-SO₂NH₂).

4.7. Darstellung der Übergangsmetall-Katalysatoren der Aziridinierungsreaktion

4.7.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kupfer(I)-trifluormethansulfonat Hemibenzolat ($\text{CuOTf} \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schutzgaseinlass, Rückflusskühler und Septum werden unter Schutzgasatmosphäre 14.0 mmol (2.0 g) Cu_2O in 80 ml abs. Benzol suspendiert. 19.5 mmol (5.5 g; 3.3 ml) Trifluoromethansulfonsäureanhydrid werden mit einer Spritze durch das Septum hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird solange zum gelinden Rückfluss erhitzt, bis das rote Cu_2O in Lösung geht und eine klare Reaktionslösung entsteht. Die noch heiße Reaktionslösung wird im Stickstoffstrom mittels einer D2-Schutzgasfritte filtriert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Komplex aus. Der Niederschlag wird durch eine D3-Schutzgasfritte filtriert, zweimal mit je 10 ml abs. Benzol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Der farblose Cu(I)-Komplex verfärbt sich an der Luft schnell zu orange-braun und muss unter Schutzgas gelagert werden.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 21.9 mmol (5.5 g, 77%).

4.7.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-perchlorat und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schutzgaseinlass, Rückflusskühler mit Blasenähler und Tropftrichter werden 28 mmol (4.0 g) Cu_2O unter Schutzgasatmosphäre in 80 ml Acetonitril suspendiert. Über den Tropftrichter werden 10 ml 65% HPF_6 bzw. 70% HClO_4 (je ca. 113 mmol) in 2 ml Portionen hinzugefügt. Die Reaktionslösung erwärmt sich hierbei selbständig zum Rückfluss. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird weiter solange zum gelinden Rückfluss erhitzt bis die rote Farbe des Cu_2O verschwindet und eine klare Reaktionslösung entsteht. Die noch heiße Lösung wird durch eine D2-Schutzgasfritte unter Stickstoffatmosphäre filtriert. Kommt es bereits hierbei zu einem Auskristallisieren des farblosen Cu(I)-Komplexes wird der Rückstand zwei mal mit 10 ml MeCN gespült. Das Filtrat wird über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Der mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und sofort wieder in 100 ml MeCN gelöst. Es wird erneut filtriert, dem Filtrat 100 ml Diethylether hinzugefügt und für einige Stunden bei -20°C belassen. Der ausgefallene Cu(I)-Komplex wird in einer Schutzgasfritte isoliert, mit

abs. Diethylether gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6]$ und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$ sind unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur lagerfähig.

Die Ausbeuteverluste sind durch die Umkristallisationsprozesse zu erklären.

$[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4]$: farblose Kristalle; Ausb.: 6.87 g (21 mmol, 75%).

$[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6]$: gelbliche Kristalle; Ausb.: 7.45 g (20 mmol, 72%).

4.8 Übergangsmetall-katalysierte Aziridinierung von 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxinen mit *N*-(Arylsulfonyl)imino]phenyliodinanen

4.8.1 Allgemeine Versuchsführung (Versuchsführung A)

20 mmol Dioxin werden zusammen mit der jeweiligen Menge an Katalysator in 25 ml des absoluten Lösungsmittels unter Schutzgasatmosphäre gelöst. 10 mmol Iodinan werden in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 3 Stunden in die Reaktionslösung im Stickstoffgegenstrom eingetragen. Eine Homogenisierung der Reaktionslösung deutet auf vollständigen Umsatz.

Aufarbeitung A:

Die Reaktionslösung wird im Vakuum aufkonzentriert und säulenchromatographisch aufgereinigt. Stationäre Phase: Kieselgel; mobile Phase: Petrolether/Diethylether (5:1 für $\text{PhI}=\text{N-Ts}$ als Nitrenquelle; 9:1 für $\text{PhI}=\text{N-Ns}$).

Aufarbeitung B:

Die Reaktionslösung wird im Vakuum aufkonzentriert und mit 150 ml Dichlormethan verdünnt. Es folgt zum Entfernen des Katalysators ein wässriger Aufarbeitungsschritt durch Ausschütteln mit 5%iger EDTA-Lösung, solange bis die wässrige Phase nicht mehr gefärbt ist. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und flüchtige Bestandteile des Rohproduktes (Iodbenzol, 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxin) im Hochvakuum entfernt. Bei Anwesenheit von Polymeranteilen wird das resultierende Öl mehrfach (3-5 mal) mit heißem Cyclohexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Cyclohexan (für **100a**) oder aus TBME (für **100b**) umkristallisiert.

4.8.2 Allgemeine Versuchsführung (Versuchsführung B)

10 mmol Dioxin werden zusammen mit der jeweiligen Menge an Katalysator in 25 ml des jeweiligen absoluten Lösungsmittels unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur gelöst (entspricht einer Konzentration von 0.4 mol/l). Über einen Zeitraum von 3 h werden 12 - 15 mmol Nitrenquelle in kleinen Portionen im Stickstoffgegenstrom in die Reaktionslösung eingetragen. Die Umsatzkontrolle erfolgt gaschromatographisch.

Aufarbeitung A:

Die Reaktionslösung wird im Vakuum aufkonzentriert und säulenchromatographisch aufgereinigt. Stationäre Phase: Kieselgel, mobile Phase Petrolether/Diethylether (5:1 für PhI=N-Ts als Nitrenquelle; 9:1 für PhI=N-Ns).

Aufarbeitung B:

Die Reaktionslösung wird im Vakuum aufkonzentriert und mit 150 ml Dichlormethan verdünnt. Es folgt zum Entfernen des Katalysators ein wässriger Aufarbeitungsschritt durch Ausschütteln mit 5%iger EDTA-Lösung, solange bis die wässrige Phase nicht mehr gefärbt ist. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt und flüchtige Bestandteile des Rohproduktes (Iodbenzol, 5-Methyl-4*H*-1,3-dioxin) im Hochvakuum entfernt. Bei Anwesenheit von Polymeranteilen wird das resultierende Öl mehrfach (3-5 mal) mit heißem Cyclohexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Cyclohexan (für **100a**) oder aus TBME (für **100b**) umkristallisiert.

4.8.3 Aziridinierung via in situ dargestellter hypervalenter Iodverbindungen (Versuchsführung C)

Zu einer Lösung von 10 mmol Dioxin und Katalysator in 20 ml wasserfreiem Acetonitril (entspricht 0.5 mol/l) werden unter Schutzgasatmosphäre 10 g aktiviertes Molsieb hinzugefügt. 15 mmol des entsprechenden Sulfonamids und 15 mmol (3.3 g) Iodosylbenzol werden abwechselnd in fünf Portionen bei Raumtemperatur (eine Portion alle 30 Minuten) im Schutzgasgegenstrom in die Reaktionslösung eingetragen und es wird weitere 20 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Reaktionskontrolle mittels GC) wird das Molsieb mit Hilfe einer Glasfritte (D 3) abgetrennt und mit 100 ml

Essigsäureethylester gewaschen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingengt und säulenchromatographisch (Kieselgel; Petrolether/Diethylether 5:1) aufgereinigt.

4.8.4 Dargestellte 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyde

a) 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100a**)

Farbloser Feststoff; Smp.: 121 °C; Methode B (CuClO₄, 20 mol%, CH₂Cl₂, 0 °C, Aufarbeitung B); Ausb.: 62%; d.r.: 69:31.

Hauptdiastereomer:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (d, 3H, J = 6.9, CH(CH₃)₂); 1.02 (d, 3H, J = 6.9, CH(CH₃)₂); 1.43 (s; 3H, CH₃); 2.34 (dq, 1H, J = 6.9, J = 6.9, J = 2.8, CH(CH₃)₂); 2.45 (s, 3H, Ph-CH₃); 3.48 (d, 1H, ²J = 8.8, O-CH₂); 4.18 (d, 1H, ²J = 8.8, O-CH₂); 5.00 (d, 1H, J = 2.8, O-CHR-N); 7.34 (m, 2H, CH arom); 7.74 (m, 2H, CH arom); 9.74 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (1C, CH(CH₃)₂); 16.9 (1C, CH₃); 18.7 (1C, CH(CH₃)₂); 21.6 (1C, Ph-CH₃); 32.0 (1C, CH(CH₃)₂); 71.2 (1C, N-C-CH₃); 73.2 (1C, O-CH₂); 96.3 (1C, O-CHR-N); 127.5 (2C, C₂+6 arom); 129.8 (2C, C₃+5 arom); 137.6 (1C, C₁ arom); 144.2 (1C, C₄ arom); 198.5 (1C, CHO).

IR (ATR): ν = 2975 cm⁻¹; 2879; 2829; 1736; 1598; 1467; 1401; 1341; 1305; 1188; 1157; 1084; 1066; 933; 864; 821; 709; 665.

CHN-Analyse: C₁₅H₂₁NO₄S (311.4): ber.: C: 57.86; H: 6.80; N: 4.50; gef.: C: 57.37; H: 6.60; N: 4.51.

Nebendiastereomer:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.64 (d, 3H, J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 0.97 (d, 3H, J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂); 1.54 (s; 3H, CH₃); 2.11 (dq, 1H, J = 6.8, J = 6.8, J = 2.8, CH(CH₃)₂); 2.44 (s, 3H, Ph-CH₃); 3.78 (d, 1H, ²J = 9.3 Hz, O-CH₂); 4.02 (d, 1H, ²J = 9.3 Hz, O-CH₂); 5.29 (d, 1H, J = 2.5 Hz, O-CHR-N); 7.32 (m, 2H, CH arom); 7.74 (m, 2H, CH arom); 9.78 (s, 1H, CHO).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 18.3 (1C, CH_3); 18.5 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 21.5 (1C, Ph-CH_3); 31.3 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 71.5 (1C, $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$); 74.1 (1C, O-CH_2); 97.2 (1C, O-CHR-N); 127.4 (2C, C2+6 arom); 129.7 (2C, C3+5 arom); 138.0 (1C, C1 arom); 144.0 (1C, C4 arom); 197.4 (1C, CHO).

b) 2-*tert*-Butyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100b**)

Farbloser Feststoff, Smp.: 125-126 °C, Methode B (CuOTf, 20 mol%, TBME, 0 °C, Aufarbeitung A); 29%; d.r.: 60:40.

Hauptdiastereomer:

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -76.1$ ($c = 2.95$, CHCl_3).

IR (ATR): $\nu = 2962$ cm^{-1} ; 2927; 2852; 1737; 1451; 1334; 1259; 1160; 1090; 1012; 812; 705; 665; 594; 547.

CHN-Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$ (325.42): ber.: C: 59.05; H: 7.12; N: 4.30; gef.: C: 59.03; H: 7.07; N: 4.28.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.63 (s; 3H, CH_3); 2.44 (s, 3H, Ph-CH_3); 4.04 (d, 1H, $^2\text{J} = 10.0$, O-CH_2); 4.10 (d, 1H, $^2\text{J} = 10.0$, O-CH_2); 5.44 (s, 1H, O-CHR-N); 7.32 (m, 2H, CH arom); 7.76 (m, 2H, CH arom); 9.87 (s, 1H, CHO).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.6$ (1C, CH_3); 21.5 (1C, Ph-CH_3); 26.3 (3C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 38.0 (1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 71.9 (1C, $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$); 73.2 (1C, O-CH_2); 100.5 (1C, O-CHR-N); 127.5 (2C, C2+6 arom); 129.9 (2C, C3+5 arom); 138.0 (1C, C1 arom); 144.0 (1C, C4 arom); 198.4 (1C, CHO).

Nebendiastereomer:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.39 (s; 3H, CH_3); 2.45 (s, 3H, Ph-CH_3); 3.52 (dd, 1H, $^2\text{J} = 8.7$, $^4\text{J} = 0.8$, O-CH_2); 4.37 (d, 1H, $^2\text{J} = 8.7$, O-CH_2); 5.29 (s, 1H, O-CHR-N); 7.34 (m, 2H, CH arom); 7.80 (m, 2H, CH arom); 9.72 (s, 1H, CHO).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.0$ (1C, CH_3); 21.5 (1C, Ph- CH_3); 27.0 (3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 38.2 (1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 73.1 (1C, N- $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$); 75.9 (1C, O- CH_2); 101.0 (1C, O-CHR-N); 127.5 (2C, C2+6 arom); 129.9 (2C, C3+5 arom); 138.0 (1C, C1 arom); 144.0 (1C, C4 arom); 199.4 (1C, CHO).

c) 2-Isopropyl-4-methyl-3-(4-nitrobenzolsulfonyl)-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**103a**)

Farbloser Feststoff, Smp.: 155 °C, Methode B (CuClO_4 , 10 mol%, CH_2Cl_2 , RT, Aufarbeitung A, Ausb.: 15%), d.r.: 75:25.

Hauptdiastereomer:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95$ (d, 3H, $J = 6.9$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.04 (d, 3H, $J = 6.9$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.40 (s; 3H, CH_3); 2.47 (dq, 1H, $J = 6.9$, $J = 6.9$, $J = 2.8$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 3.67 (d, 1H, $^2J = 9.2$ Hz, O- CH_2); 4.29 (d, 1H, $^2J = 9.2$ Hz, O- CH_2); 5.18 (d, 1H, $J = 2.8$, O-CHR-N); 8.26 (m, 2H, CH arom); 8.49 (m, 2H, CH arom); 9.71 (s, 1H, CHO).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 18.1 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 19.4 (1C, CH_3); 32.5 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 72.0 (1C, N- $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$); 74.2 (1C, O- CH_2); 97.2 (1C, O-CHR-N); 125.4 (2C, C2+6 arom); 129.4 (2C, C3+5 arom); 145.5 (1C, C1 arom); 147.2 (1C, C4 arom); 198.6 (1C, CHO).

Nebendiastereomer:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.65$ (d, 3H, $J = 7.0$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.03 (d, 3H, $J = 7.0$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.22 (s; 3H, CH_3); 2.12 (dq, 1H, $J = 7.0$, $J = 7.0$, $J = 2.3$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 3.85 (d, 1H, $^2J = 9.4$ Hz, O- CH_2); 4.10 (d, 1H, $^2J = 9.4$ Hz, O- CH_2); 5.36 (d, 1H, $J = 2.3$, O-CHR-N); 8.08 (m, 2H, CH arom); 8.8.41 (m, 2H, CH arom); 9.79 (s, 1H, CHO).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.2$ (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 18.1 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 18.6 (1C, CH_3); 32.8 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 72.7 (1C, N- $\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$); 74.8 (1C, O- CH_2); 98.3 (1C, O-CHR-N); 125.1 (2C, C2+6 arom); 129.4 (2C, C3+5 arom); 145.5 (1C, C1 arom); 147.2 (1C, C4 arom); 197.2 (1C, CHO).

d) 2-*tert*-Butyl-4-methyl-3-(4-nitrobenzolsulfonyl)-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**103b**)

Gelblicher Feststoff; Smp.: 95 °C (Diastereomergemisch), Methode B (CuClO₄, 10 mol%, CH₂Cl₂, RT, Aufarbeitung A); Ausb.: 10%; d.r.: 55:45.

Hauptdiastereomer:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.38 (s; 3H, CH₃); 3.58 (d, 1H, ²J = 9.0, O-CH₂); 4.38 (d, 1H, ²J = 9.0, O-CH₂); 5.27 (s, 1H, O-CHR-N); 8.10 (m, 2H, CH arom); 8.38 (m, 2H, CH arom); 9.77 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 19.0 (1C, CH₃); 27.1 (3C, C(CH₃)₃); 38.2 (1C, C(CH₃)₃); 71.9 (1C, N-C-CH₃); 73.8 (1C, O-CH₂); 101.1 (1C, O-CHR-N); 124.6 (2C, C₂+6 arom); 128.6 (2C, C₃+5 arom); 147.7 (1C, C₁ arom); 150.2 (1C, C₄ arom); 198.8 (1C, CHO).

Nebendiastereomer:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.67 (s; 3H, CH₃); 4.06 (d, 1H, ²J = 9.9, O-CH₂); 4.14 (d, 1H, ²J = 9.9, O-CH₂); 5.47 (s, 1H, O-CHR-N); 8.06 (m, 2H, CH arom); 8.36 (m, 2H, CH arom); 9.83 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 17.5 (1C, CH₃); 26.3 (3C, C(CH₃)₃); 38.4 (1C, C(CH₃)₃); 73.6 (1C, N-C-CH₃); 76.0 (1C, O-CH₂); 101.6 (1C, O-CHR-N); 124.3 (2C, C₂+6 arom); 128.5 (2C, C₃+5 arom); 147.1 (1C, C₁ arom); 150.0 (1C, C₄ arom); 197.341 (1C, CHO).

e) 2-Isopropyl-4-methyl-3-(2-trimethylsilanyl-ethansulfonyl)-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**104**)

In situ Darstellung (4.8.3); Methode C (Katalysator:Cu(MeCN)₄ClO₄, 10 mol %)

Farbloser Feststoff; Ausb.: 40 %, d.r.: 79:21; Smp.(Hauptdiastereomer): 109 °C.

Hauptdiastereomer:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 0.95 (d, 3H, J = 6.8, CH(CH₃)₂); 1.02 (d, 3H, J = 6.8, CH(CH₃)₂); 1.05 (ddd, 1H, J = 13.8, J = 13.8, J = 4.1, CH₂-SiMe₃);

1.14 (ddd, 1H, J = 13.8, J = 13.8, J = 4.1, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-SiMe}_3$); 1.59 (s, 3H, CH_3); 2.25 (dq, 1H, J = 6.9, J = 3.0, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 2.93 (ddd, 1H, J = 4.3, J = 13.7, J = 13.7, $\text{SO}_2\text{-CH}_2$); 3.07 (ddd, 1H, J = 4.3, J = 13.7, J = 13.7, $\text{SO}_2\text{-CH}_2$); 3.66 (d, 1H, J = 8.8, O-CH_2); 4.19 (d, 1H, J = 8.8, O-CH_2); 5.05 (d, 1H, J = 3.0, O-CHR-N); 9.65 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = - 2.0 (3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 10.2 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 14.7 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 17.9 (1C, CH_3); 18.7 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 32.0 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 51.5 (1C, $\text{SO}_2\text{-CH}_2$); 70.6 (1C, $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$); 73.4 (1C, O-CH_2); 93.3 (1C, $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{HR-N}$); 198.5 (1C, CHO).

Nebendiastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.04 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.96 (d, 3H, J = 6.9, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.04 (d, 3H, J = 6.8, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.25 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-SiMe}_3$); 1.51 (s, 3H, CH_3); 2.13 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.9 (m, 1H, $\text{SO}_2\text{-CH}_2$); 3.07 (m, 1H, $\text{SO}_2\text{-CH}_2$); 3.81 (d, 1H, J = 9.4, O-CH_2); 4.05 (d, 1H, J = 9.4, O-CH_2); 5.32 (d, 1H, J = 2.2, O-CHR-N); 9.74 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = - 2.1 (3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 10.1 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 14.5 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 18.3 (1C, CH_3); 18.6 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 31.8 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 52.9 (1C, $\text{SO}_2\text{-CH}_2$); 71.0 (1C, $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$); 74.6 (1C, O-CH_2); 97.1 (1C, O-CHR-N); 197.8 (1C, CHO).

CHN-Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{SSi}$ (321.51): ber.: C: 48.56; H: 8.46; N: 4.36; gef.: C: 48.58; H: 8.35; N: 4.30.

4.8.5 Dargestellte Insertionsprodukte

a) *N*-(2-Isopropyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-methyl-benzolsulfonamid (**99a**)

Farbloser Feststoff; Smp.: 111-113 °C; Methode B (Rh₂(OAc)₄, 2.5 mol%, CH₂Cl₂, RT, Aufarbeitung A); Ausb.: 79%.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.64 (d, 3H, ³J = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂); 0.72 (d, 3H, ³J = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂); 1.61 (dd, ⁴J = 0.8 Hz; ⁴J = 1.3 Hz; CH₃); 1.62 (dq, 1H, ³J = 6.9 Hz, ³J = 6.9 Hz, ³J = 4.7 Hz, CH(CH₃)₂); 2.44 (s, 3H, Ph-CH₃); 4.29 (d, 1H, ³J = 4.7 Hz, O-CHR-O); 5.34 (dq, 1H, ³J = 9.4 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, O-CH-NH); 5.57 (d, 1H, ³J = 9.4 Hz, NH-SO₂); 6.41 (q, 1H, ⁴J = 1.3 Hz, O-CH=C); 7.31 (m, 2H, CH arom); 7.81 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 (1C, CH₃); 16.1 (2C, CH(CH₃)₂); 21.5 (1C, Ph-CH₃); 31.2 (1C, CH(CH₃)₂); 78.9 (1C, O-CH-NH); 95.8 (1C, O-CHR-O); 107.0 (1C, C=C-CH₃); 127.1 (2C; C2+6 arom); 129.5 (2C, C3+5 arom); 139.0 (1C, C1 arom); 141.8 (1C, O-CH=C-CH₃); 143.5 (1C, C4 arom).

b) *N*-(2-*tert*-Butyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-methyl-benzolsulfonamid (**99b**)

Farbloser Feststoff; Smp: 115-117 °C; Methode B (Rh₂(OAc)₄, 2.5 mol%, CH₂Cl₂, RT, Aufarbeitung A); Ausb.: 83%.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.65 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.59 (dd, ⁴J = 1.0; ⁴J = 1.4; CH₃); 2.40 (s, 3H, Ph-CH₃); 4.15 (s, 1H, O-CHR-O); 5.31 (ddq, 1H, ³J = 9.5, ⁴J = 1.4, ⁴J = 1.9, O-CH-NH); 5.70 (dq, 1H, ³J = 9.5 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, NH-SO₂); 6.39 (ddq, 1H, ⁴J = 1.9, ⁴J = 1.1, ⁴J = 0.6 Hz, O-CH=C); 7.28 (m, 2H, CH arom); 7.80 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.7 (1C, CH₃); 21.4 (1C, Ph-CH₃); 23.9 (3C, C(CH₃)₃); 33.7 (1C, C(CH₃)₃); 78.9 (1C, O-CH-NH); 97.8 (1C, O-CHR-O); 106.9 (1C, C=C-CH₃); 127.0 (2C; C2+6 arom); 129.6 (2C, C3+5 arom); 138.9 (1C, C1 arom); 141.8 (1C, O-CH=C-CH₃); 143.5 (1C, C4 arom).

IR (ATR): $\nu = 3256 \text{ cm}^{-1}$; 2963; 2871; 1726; 1678; 1441; 1329; 1159; 1071; 1029; 912; 893; 864; 808; 671; 570; 548.

c) *N*-(2-Isopropyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-nitrobenzolsulfonamid (**102a**)

Gelblicher Feststoff; Smp.: 157-160 °C; Methode B ($\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, 2.5 mol%, CH_2Cl_2 , RT, Aufarbeitung A); Ausb.: 80%.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 0.45$ (d, 3H, $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 0.54 (d, 3H, $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.35 (dq, 1H, $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 6.8 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 4.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 1.49 (d, $^4\text{J} = 1.3 \text{ Hz}$; CH_3); 4.37 (d, 1H, $^3\text{J} = 4.7 \text{ Hz}$, O-CHR-O); 5.18 (d, 1H, $^3\text{J} = 9.4 \text{ Hz}$, O- $\underline{\text{C}}\text{H-NH}$); 6.52 (q, 1H, $^4\text{J} = 1.3 \text{ Hz}$, O-CH=C); 8.08 (m, 2H, CH arom); 8.41 (m, 2H, CH arom); 9.45 (d, 1H, $^3\text{J} = 9.4 \text{ Hz}$, NH-SO₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.6$ (1C, CH_3); 15.9 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 16.0 (1C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 30.6 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 78.6 (1C, O- $\underline{\text{C}}\text{H-NH}$); 95.3 (1C, O-CHR-O); 107.3 (1C, C= $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$); 124.6 (2C; C2+6 arom); 128.1 (2C, C3+5 arom); 141.0 (2C, O- $\underline{\text{C}}\text{H=C-CH}_3$); ; 148.4 (1C, C1 arom); 149.5 (1C, C4 arom).

d) *N*-(2-*tert*-Butyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-nitrobenzolsulfonamid (**102b**)

Gelblicher Feststoff; Smp.: 160-163 °C; Methode B ($\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, 2.5 mol%, CH_2Cl_2 , RT, Aufarbeitung A); Ausb.: 82%.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.62$ (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 1.65 (dd, $^4\text{J} = 0.8 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.3 \text{ Hz}$, CH_3); 4.10 (s, 1H, O-CHR-O); 5.40 (dq, 1H, $^3\text{J} = 9.5 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 0.8 \text{ Hz}$, O- $\underline{\text{C}}\text{H-NH}$); 5.61 (d, 1H, $^3\text{J} = 9.5 \text{ Hz}$, NH-SO₂); 6.44 (q, 1H, $^4\text{J} = 1.3 \text{ Hz}$, O-CH=C); 8.13 (m, 2H, CH arom); 8.35 (m, 2H, CH arom).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7$ (1C, CH_3); 23.8 (3C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 33.8 (1C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 79.2 (1C, O- $\underline{\text{C}}\text{H-NH}$); 97.9 (1C, O-CHR-O); 106.3 (1C, C= $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$); 124.3 (2C;

C2+6 arom); 128.4 (2C, C3+5 arom); 142.3 (2C, O-CH=C-CH₃, C1 arom); 147.5 (1C, C4 arom).

4.9 Darstellung von *N*-[1-(4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-hydroxy-1-methyl-ethyl]-4-methyl-benzolsulfonamid

0.352 mmol Oxazolidincarbaldehyd (**100**) werden zusammen mit 1.056 mmol (95 mg) (2*R*,3*R*)-(-)-2,3-Butandiol in 15 ml abs. Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 0.032 mmol (6 mg) *p*-Toluolsulfonsäure wird die Reaktionslösung solange am Wasserabscheider (gefüllt mit aktiviertem Molsieb 4Å) zum Rückfluss erhitzt, bis der Umsatz vollständig ist (Reaktionskontrolle mittels Gaschromatographie). Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und verdünnt mit 85 ml Chloroform. Es wird mit 10%iger Kaliumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase über K₂CO₃ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer wird der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet. Zur Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse von **111** wird ohne weitere Aufarbeitungsschritte das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht.

(1*R*,4*R*,5*R*)-**111**:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 (s, 3H, CH₂-C-CH₃); 1.12 (d, 3H, J = 5.9, O-CH-CH₃); 1.21 (d, 3H, J = 5.9, O-CH-CH₃); 2.36 (s, 3H, Ph-CH₃); 2.87 (dd, 1H, J = 8.4, J = 5.2, CH₂-OH); 3.45 (dd, 1H, J = 12.0, J = 8.4, HO-CH₂-C); 3.53 (m, 2H, O-CHCH₃-CHCH₃-O); 3.66 (dd, 1H, J = 12.0, J = 5.2, HO-CH₂-C); 4.87 (s, 1H, O-CHR-O); 5.30 (s, 1H, NH); 7.23 (m, 2H, CH arom); 7.75 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 16.1; 16.3; 16.9 (je ein 1C, CH₃); 21.4 (1C, Ph-CH₃); 60.8 (1C, HO-CH₂-C-CH₃); 65.5 (1C, CH₂-OH); 78.8 (1C, O-CH-CH₃); 80.0 (1C, O-CH-CH₃); 104.4 (1C, O-CHR-O); 126.9 (2C, C arom); 129.4 (2C, C arom); 139.8 (1C, C arom); 143.1 (1C, C arom).

(1*S*,4*R*,5*R*)-**111**:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (s, 3H, CH₂-C-CH₃); 1.19 (d, 3H, J = 5.7, O-CH-CH₃); 1.26 (d, 3H, J = 5.7, O-CH-CH₃); 2.42 (s, 3H, Ph-CH₃); 2.92 (dd, 1H, J = 8.4, J = 5.0, CH₂-OH); 3.49 (dd, 1H, J = 11.8; J = 8.4, HO-CH₂-C); 3.58 (m, 2H, J = 5.7, O-CHCH₃-CHCH₃-O); 3.74 (dd, 1H, J = 11.8; J = 5.0, HO-CH₂-C); 4.96 (s, 1H, O-CHR-O); 5.35 (s, 1H, NH); 7.29 (m, 2H, CH arom); 7.80 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 16.2; 16.4 ; 17.1 (je 1C, CH₃); 21.4 (1C, Ph-CH₃); 60.9 (1C, HO-CH₂-C-CH₃); 65.4 (1C, CH₂-OH); 79.1 (1C, O-CH-CH₃); 79.9 (1C, O-CH-CH₃); 104.5 (1C, O-CHR-O); 126.9 (2C, C arom); 129.4 (2C, C arom); 139.9 (1C, C arom); 143.1 (1C, C arom).

4.10 Darstellung von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbinol (**112**)

Zu einer Suspension von 3.6 mg (0.095 mmol) LiAlH₄ in 5 ml abs. Diethylether werden langsam bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre 0.35 mmol Carbaldehyd (**100a**) gelöst in 3 ml abs. Diethylether getropft. Es wird 2 Stunden zum gelinden Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Umsetzung (Reaktionskontrolle mittels GC) wird die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt. Zur Hydrolyse des überschüssigen LiAlH₄ wird tropfenweise unter Rühren Wasser hinzugefügt, bis die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Farbloser Feststoff, Smp.: 103-105 °C; Ausb.: 94 mg (0.3 mmol, 85%).

Hauptdiastereomer:

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-D₆): δ = 0.90 (d, 3H, J = 6.8, CH(CH₃)₂); 1.00 (d, 3H, J = 6.8, CH(CH₃)₂); 1.30 (s; 3H, CH₃); 2.40 (dq, 1H, J = 6.8, J = 6.8, J = 3.2, CH(CH₃)₂); 2.43 (s, 3H, Ph-CH₃); 3.36 (dd, 1H, ²J = 8.8, ⁴J = 1.2, O-CH₂); 3.64 (dd, 1H, ²J = 10.6, ³J = 6.0,

CH₂OH); 3.68 (ddd, 1H, ³J = 5.5, ²J = 10.6, ⁴J = 1.2, CH₂OH); 4.11 (d, 1H, ²J = 8.8, O-CH₂); 4.93 (d, 1H, ³J = 3.2, O-CHR-N); 7.42 (m, 2H, CH arom); 7.79 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-D₆): δ = 15.1 (1C, CH₃); 18.9 (2C, CH(CH₃)₂); 21.2 (1C, Ph-CH₃); 32.1 (1C, CH(CH₃)₂); 66.9 (1C, CH₂OH); 67.1 (1C, N-C-CH₃); 75.1 (1C, O-CH₂); 97.1 (1C, O-CHR-N); 128.1 (2C, C₂+6 arom); 130.3 (2C, C₃+5 arom); 140.2 (1C, C₁ arom); 144.1 (1C, C₄ arom).

IR (ATR): ν = 3855 cm⁻¹; 3839; 3749, 3675; 3651; 2363; 1735; 1718; 1700; 1685; 1653; 1636; 1559; 1541; 1522; 1508; 1473; 1458; 1398; 1261; 1153; 800; 708; 668; 631; 580; 549; 418.

4.11 Darstellung von 4-Methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbonsäuren

4.11.1 Darstellung von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbonsäure (113a)

Zu einer Lösung von 1.20 g (30.0 mmol) Natriumhydroxid in 70 ml Wasser wird unter heftigem Rühren ein Lösung von 2.55 g (15 mmol) Silbernitrat in 70 ml Wasser hinzugegeben. In die entstandene Suspension tropft man 5 mmol 4-Methyl-1,3-oxazolidin-4-carbaldehyd (**100a**) gelöst in 70 ml Tetrahydrofuran langsam zu. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende wässrige Phase filtriert. Die Silbersalze werden mit warmem Wasser gewaschen. Nach Ansäuern des alkalischen Filtrats mit 2 molarer Salzsäure wird die Carbonsäure durch Ausschütteln mit Diethylether extrahiert (2 mal mit je 100 ml). Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die Carbonsäure als farblosen Feststoff.

Farbloser Feststoff; Smp.: 105-107 °C; Ausb.: 1.55g (4.75 mmol, 95%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (d, 3H, ³J = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂); 0.98 (d, 3H, ³J = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂); 1.71 (s, 3H, CH₃); 2.00 (dq, 1H, ³J = 6.9 Hz, ³J = 6.9 Hz, ³J = 3.0 Hz, CH(CH₃)₂); 2.44 (s, 3H, Ph-CH₃); 3.70 (d, 1H, ²J = 8.4 Hz, O-CH₂); 4.37 (d, 1H, ²J = 8.4

Hz, O-CH₂); 5.04 (d, 1H, ³J = 3.0 Hz, O-CHR-N); 7.32 (m, 2H, CH arom); 7.82 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (1C, CH(CH₃)₂); 18.7 (1C, CH(CH₃)₂); 20.2 (1C, CH₃); 21.6 (1C, Ph-CH₃); 31.7 (1C, CH(CH₃)₂); 68.1 (1C, O-CH₂); 76.8 (1C, N-C-CH₃); 96.8 (1C, O-CHR-N); 127.7 (2C, C2+6 arom); 129.5 (2C, C3+5 arom); 137.8 (1C, C1 arom); 144.2 (1C, C4 arom); 175.4 (1C, COOH).

4.11.2 Darstellung von 2-*tert*-Butyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbonsäure (113b)

Zu einer Lösung von 2 mmol (650 mg) 2-*tert*-Butyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd und 22 mg RuCl₃ · x H₂O (5 mol%) in 16 ml abs. Aceton werden in kleinen Portionen 4 mmol (880 mg) Iodosylbenzol in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach vollständigem Umsatz (Reaktionskontrolle mittels Gaschromatographie) wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und mit Diethylether aufgenommen. Es wird filtriert und die Rückstände mit Diethylether gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase wird der Rückstand aus Petrolether/Diethylether (2:1) umkristallisiert.

Ausb.: 1.46 mmol (498 mg, 73 %).

Hauptdiastereomer: Farbloser Feststoff; Smp.: 155-157 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.86 (s; 3H, CH₃); 2.41 (s, 3H, Ph-CH₃); 4.04 (d, 1H, ²J = 9.5, O-CH₂); 4.24 (d, 1H, ²J = 9.5, O-CH₂); 5.35 (s, 1H, O-CHR-N); 7.28 (m, 2H, CH arom); 7.76 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 (1C, CH₃); 21.5 (1C, Ph-CH₃); 26.0 (3C, C(CH₃)₃); 38.1 (1C, C(CH₃)₃); 69.3 (1C, O-CH₂); 77.3 (1C, N-C-CH₃); 101.3 (1C, O-CHR-N); 127.1 (2C, C2+6 arom); 129.4 (2C, C3+5 arom); 139.5 (1C, C1 arom); 143.4 (1C, C4 arom); 177.8 (1C, COOH).

CHN-Analyse: C₁₆H₂₃NO₅S (341.42): ber.: C: 56.29; H: 6.79; N: 4.10; gef.: C: 56.26; H: 6.86; N: 4.10.

Nebendiastereomer: Farbloses Öl

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.60 (s; 3H, CH₃); 2.42 (s, 3H, Ph-CH₃); 3.69 (d, 1H, ²J = 8.7, O-CH₂); 4.57 (d, 1H, ²J = 8.7, O-CH₂); 5.31 (s, 1H, O-CHR-N); 7.31 (m, 2H, CH arom); 7.90 (m, 2H, CH arom).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 21.5 (1C, CH₃); 21.6 (1C, Ph-CH₃); 26.6 (3C, C(CH₃)₃); 37.9 (1C, C(CH₃)₃); 68.7 (1C, O-CH₂); 76.4 (1C, N-C-CH₃); 101.2 (1C, O-CHR-N); 127.5 (2C, C₂₊₆ arom); 129.8 (2C, C₃₊₅ arom); 138.7 (1C, C₁ arom); 144.3 (1C, C₄ arom); 174.4 (1C, COOH).

4.12 Darstellung von α-Vinylalanin

4.12.1 Darstellung von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-oxazolidin (101)

Zu einer Suspension von 11.5 mmol (4.10 g) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml trockenem THF werden unter Stickstoffatmosphäre 11 mmol KHMDS (22 ml einer 0.5 m Lösung in Toluol) hinzugefügt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 6.55 mmol 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd **100a** (2.04 g) gelöst in 20 ml trockenem THF hinzugesetzt. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird mit 10 ml Methanol gequenchet und auf 200 ml einer 1:1 Mischung von ges. Kalium-Natriumtartrat-Lösung und Wasser gegeben. Es wird zwei mal mit je 100 ml Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten Extrakte über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der resultierende Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ether 4:1) aufgereinigt.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 1.68 g (5.44 mmol, 83%); Smp.: 75 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.80 (d, 3H, J = 6.9, $\text{C}(\text{CS}_3)_2$); 1.00 (d, 3H, J = 6.9, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.56 (s, 3H, CH_3); 2.23 (dq, 1H, J = 6.9, J = 2.8, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.42 (s, 3H, Ph-CH_3); 3.57 (d, 1H, J = 8.4, O- CH_2); 3.86 (d, 1H, J = 8.4, O- CH_2); 5.08 (d, 1H, J = 2.8, O-CHR-N); 5.21 (d, 1H, J_{cis} = 10.8, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.29 (d, 1H, J_{trans} = 17.4, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.02 (dd, 1H, J_{cis} = 10.8, J_{trans} = 17.4, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.28 (m, 2H, CH arom); 7.72 (m, 2H, CH arom).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 15.0 (1C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 18.7 (1C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 21.4 (1C, CH_3); 21.5 (1C, Ph-CH_3); 32.0 (1C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 66.6 (1C, N-C- CH_3); 78.4 (1C, O- CH_2); 96.2 (1C, O-CHR-N); 115.1 (1C, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 127.5 (2C, C arom); 129.4 (2C, C arom); 138.9 (1C, C arom); 140.4 (1C, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 143.2 (1C, C arom).

IR (ATR): ν = 2977 cm^{-1} , 2933, 2879, 1738, 1598, 1466, 1338, 1301, 1266, 1200, 1156, 1084, 1052, 1009, 942, 914, 822, 750, 709, 662.

CHN-Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$ (309.43): ber.: C 62.11; H 7.49; N 4.53; gef.: C 62.25; H 7.27; N 4.43.

4.12.2 Darstellung von *N*-(1-Hydroxymethyl-1-methyl-allyl)-4-methylbenzolsulfonamid (114)

Zu einer Lösung von 5 mmol Wittig-Produkt **101** in 10 ml THF werden 30 ml einer 10%igen Salzsäure hinzugefügt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 12 h heftig gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Umsatzkontrolle mittels GC) wird das Lösungsmittel im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende wässrige Phase drei mal mit je 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das resultierende farblose Öl kristallisiert in der Kälte.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 1.15 g (4.5 mmol, 90%); Smp.: 50°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.23 (s, 3H, CH_3); 2.43 (s, 3H, Ph-CH_3); 3.48 (d, 1H, J = 11.3, O- CH_2); 3.55 (d, 1H, J = 11.3, O- CH_2); 5.13 (d, 1H, J_{cis} = 10.8, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.20 (d, 1H, J_{trans} = 17.3, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.74 (dd, 1H, J_{cis} = 10.8, J_{trans} = 17.3, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.29 (m, 2H, CH arom); 7.77 (m, 2H, CH arom).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (1C, CH_3); 21.5 (1C, Ph- CH_3); 61.0 (1C; N- $\underline{\text{C}}$ - CH_3); 68.9 (1C, HO $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$); 115.8 (1C; $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 127.2 (2C, C arom); 129.5 (2C, C arom); 139.6 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$); 139.7 (1C, C arom); 143.2 (1C, C arom).

IR (ATR): $\nu = 3435\text{ cm}^{-1}$, 3126, 2990, 2917, 1601, 1414, 1317, 1152, 1092, 1057, 974, 925, 809, 705.

CHN-Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (255.33): ber.: C 56.45; H 6.71; N 5.49; gef.: C 56.48; H 6.62; N 5.49.

4.12.3 Darstellung von 2-Methyl-2-(toluol-4-sulfonylamino)-but-3-ensäure (115)

15.16 mmol des Aminoalkohols **114** werden in 350 ml Aceton gelöst und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird langsam eine Lösung von 6.3 g CrO_3 in 6.3 ml konzentrierter Schwefelsäure und 20 ml Wasser hinzugegeben. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktionslösung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die Reaktionsmischung im Vakuum am Rotationsverdampfer eingedunstet und die resultierende wässrige Phase mit Diethylether (3 mal mit je 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 3.47 g (12.89 mmol, 85%); Smp.: 116-118°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (s, 3H, CH_3); 2.42 (s, 3H, Ph- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 5.24 (dd, 1H, $J_{cis} = 10.8$, $J = 1.2$, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 5.38 (dd, 1H, $J_{trans} = 17.3$, $J = 1.2$, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 5.86 (dd, 1H, $J_{cis} = 10.6$, $J_{trans} = 17.3$, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$); 7.28 (m, 2H, CH arom); 7.76 (m, 2H, CH arom).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.5$ (1C, Ph- CH_3); 22.1 (1C, CH_3); 62.8 (1C; N- $\underline{\text{C}}$ -COOH); 117.3 (1C; $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 127.1 (2C, C arom); 129.5 (2C, C arom); 137.0 (1C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$); 139.2 (1C, C arom); 143.4 (1C, C arom); 176.8 (1C, COOH).

IR (ATR): $\nu = 3356\text{ cm}^{-1}$, 3256, 1707, 1597, 1526, 1430, 1322, 1302, 1154, 1092, 969, 925, 886, 813, 704, 665, 555.

CHN-Analyse: C₁₂H₁₅NO₄S (269.32): ber.: C 53.52; H 5.61; N 5.20; gef.: C 53.42; H 5.56; N 5.18.

4.12.4 Darstellung von α -Vinylalanin

3.9 mmol (1.050 g) der *N*-geschützten Aminosäure **115** werden in 20 ml Essigsäureethylester gelöst und langsam zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (150 ml, 32%) getropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C werden 150 ml Eiswasser hinzugefügt, die wässrige Phase wird mit Essigester und Diethylether gewaschen und im Vakuum eingengt. Das verbleibende HBr-Salz der Aminosäure wird an 20 g sauren Ionenaustauscherharz (Dowex 50 WX 8; H⁺-Form, 200-400 mesh) adsorbiert. Das Ionenaustauscherharz wird mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und die Aminosäure mit 1.3 N wässriger Ammoniaklösung eluiert.

Farbloser Feststoff; Ausb.: 180 mg (1.56 mmol, 40 %).

¹H-NMR^{22c, 31}- und ¹³C-NMR-Daten¹⁰¹ sind identisch mit Literaturangaben

CHN-Analyse: C₅H₉NO₂ (115.13): ber.: C 52.16; H 7.88; N 12.17; gef.: C 52.09; H 7.83; N 11.96.

5 Anhang

5.1 Röntgenstrukturbericht von 4-Acetoxy-5-(amino-*N*-phthalimido)-2-*tert*-butyl-5-methyl-1,3-dioxan (81b)

Summenformel	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₆	
Molmasse	376.40	
Temperatur	193(2) K	
Diffraktometer	Enraf Nonius CAD4	
Monochromator	Graphit	
Abtastmodus	Ω – scans	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1(2)	
Gitterparameter	a = 592.20(10) pm	α = 95.8°
	b = 833.60(10) pm	β = 96.6°
	c = 1986.4(2) pm	γ = 100.1°
Zellvolumen	951.6(2) x 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	1.314 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.098 mm ⁻¹	
F(000)	400	

Kristallgröße	0.475 x 0.325 x 0.075
Gemessener Theta-Bereich	3.12 – 25.02°
Index-Bereich	$-6 \leq h \leq 7$; $-9 \leq k \leq 9$; $-23 \leq l \leq 0$
Messsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1993)
Zahl der gemessenen Reflexe	3433
Symmetrieunabhängige Reflexe	3331 [R(int) = 0.0386]
Beobachtete Reflexe	1884
Absorptionskorrektur	Psi-scans
Max. und min Transmission	0.9979 und 0.8566
Lösungsweg	direkt
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares on F^2

Tabelle 1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **81b**.

$U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{(eq)}$
O1	-3757(4)	-2857(3)	1070(1)	39(1)
O2	3386(4)	248(3)	1040(1)	39(1)
O3	4522(4)	661(3)	2658(1)	29(1)
O4	1470(4)	1197(3)	3237(1)	26(1)
O5	922(4)	-1315(3)	3668(1)	33(1)
O6	-2379(6)	-1165(5)	4088(2)	79(1)
N1	-32(5)	-1292(3)	1246(2)	28(1)
N2	-124(5)	-521(4)	1906(2)	28(1)
C1	-1252(6)	-2722(4)	182(2)	29(1)
C2	-2415(7)	-3747(5)	-386(2)	36(1)
C3	-1322(8)	-3846(5)	-963(2)	39(1)
C4	868(8)	-2943(5)	-978(2)	43(1)
C5	2035(8)	-1891(5)	-405(2)	38(1)
C6	938(6)	-1793(4)	174(2)	30(1)
C7	1702(6)	-804(4)	844(2)	29(1)
C8	-1948(6)	-2345(4)	867(2)	29(1)
C9	935(6)	-1332(4)	2462(2)	26(1)
C10	-151(8)	-3133(5)	2377(3)	35(1)
C11	288(6)	-455(4)	3101(2)	27(1)
C12	3570(6)	-1071(4)	2525(2)	28(1)
C13	3946(6)	1363(4)	3272(2)	25(1)
C14	4948(6)	3203(4)	3378(2)	28(1)
C15	4055(8)	4004(5)	2777(2)	42(1)
C16	7591(7)	3393(5)	3429(2)	35(1)
C17	4294(9)	3960(6)	4038(3)	46(1)
C18	-515(8)	-1545(5)	4136(2)	40(1)
C19	525(11)	-2344(8)	4695(3)	58(1)

Tabelle 2: Torsionswinkel [°] von **81b**

C8-N1-N2-C9	101.0(4)	N1-N2-C9-C10	-54.3(4)
C7-N1-N2-C9	-95.2(4)	N1-N2-C9-C11	-171.6(3)
C6-C1-C2-C3	1.1(6)	N1-N2-C9-C12	71.7(4)
C8-C1-C2-C3	179.6(4)	C13-O4-C11-O5	65.1(3)
C1-C2-C3-C4	-0.4(6)	C13-O4-C11-C9	-53.8(4)
C2-C3-C4-C5	-0.3(7)	C18-O5-C11-O4	99.4(3)
C3-C4-C5-C6	0.4(6)	C18-O5-C11-C9	-139.2(3)
C4-C5-C6-C1	0.3(6)	N2-C9-C11-O4	-69.1(4)
C4-C5-C6-C7	-179.5(4)	C10-C9-C11-O4	173.7(3)
C2-C1-C6-C5	-1.1(6)	C12-C9-C11-O4	51.3(4)
C8-C1-C6-C5	-179.9(3)	N2-C9-C11-O5	171.3(2)
C2-C1-C6-C7	178.8(4)	C10-C9-C11-O5	54.2(4)
C8-C1-C6-C7	-0.1(4)	C12-C9-C11-O5	-68.2(3)
C8-N1-C7-O2	170.8(4)	C13-O3-C12-C9	61.1(4)
N2-N1-C7-O2	5.7(6)	N2-C9-C12-O3	59.4(4)
C8-N1-C7-C6	-7.5(4)	C10-C9-C12-O3	-175.5(3)
N2-N1-C7-C6	-172.6(3)	C11-C9-C12-O3	-54.1(4)
C5-C6-C7-O2	6.1(7)	C12-O3-C13-O4	-61.6(4)
C1-C6-C7-O2	-173.7(4)	C12-O3-C13-C14	-178.6(3)
C5-C6-C7-N1	-175.8(4)	C11-O4-C13-O3	58.1(4)
C1-C6-C7-N1	4.4(4)	C11-O4-C13-C14	176.7(3)
C7-N1-C8-O1	-174.2(4)	O3-C13-C14-C15	57.3(4)
N2-N1-C8-O1	-8.6(6)	O4-C13-C14-C15	-62.0(4)
C7-N1-C8-C1	7.4(4)	O3-C13-C14-C17	179.3(4)
N2-N1-C8-C1	173.0(3)	O4-C13-C14-C17	60.0(4)
C2-C1-C8-O1	-1.4(7)	O3-C13-C14-C16	-61.7(4)
C6-C1-C8-O1	177.3(4)	O4-C13-C14-C16	179.0(3)
C2-C1-C8-N1	177.0(4)	C11-O5-C18-O6	4.9(6)
C6-C1-C8-N1	-4.3(4)	C11-O5-C18-C19	-176.2(4)

Tabelle 3: Bindungslängen [pm] von **81b**

O1-C8	121.2(4)	C1-C8	148.7(5)
O2-C7	120.4(4)	C2-C3	138.2(5)
O3-C13	140.3(4)	C3-C4	138.5(6)
O3-C12	144.1(4)	C4-C5	139.5(6)
O4-C11	141.5(4)	C5-C6	138.7(5)
O4-C13	144.1(4)	C6-C7	147.0(5)
O5-C18	133.7(4)	C9-C10	151.0(5)
O5-C11	144.4(4)	C9-C11	152.1(5)
O6-C18	119.7(5)	C9-C12	152.6(5)
N1-C8	139.5(4)	C13-C14	152.8(5)
N1-C7	140.2(4)	C14-C15	151.3(6)
N1-N2	141.3(4)	C14-C17	151.7(6)
N2-C9	148.6(5)	C14-C16	153.6(5)
C1-C2	137.6(5)	C18-C19	148.0(7)
C1-C6	139.2(5)		

Tabelle 4: Bindungswinkel [°] von **81b**

C13-O3-C12	111.5(3)	O1-C8-N1	126.3(3)
C11-O4-C13	113.1(3)	O1-C8-C1	128.4(3)
C18-O5-C11	118.8(3)	N1-C8-C1	105.3(3)
C8-N1-C7	112.1(3)	N2-C9-C10	109.9(3)
C8-N1-N2	121.8(3)	O4-C11-C9	111.8(3)
C7-N1-N2	124.3(3)	O5-C11-C9	107.7(3)
N1-N2-C9	113.3(3)	O3-C12-C9	109.4(3)
C2-C1-C6	121.4(3)	O3-C13-O4	110.3(3)
C2-C1-C8	130.7(3)	O3-C13-C14	109.2(3)
C6-C1-C8	107.9(3)	O4-C13-C14	106.7(3)
C1-C2-C3	117.8(4)	C15-C14-C17	110.9(4)
C2-C3-C4	121.6(4)	C15-C14-C13	110.2(3)
C3-C4-C5	120.5(4)	C17-C14-C13	109.0(3)
C6-C5-C4	117.9(4)	C15-C14-C16	109.5(3)
C5-C6-C1	120.8(4)	C17-C14-C16	110.0(4)
C5-C6-C7	130.5(3)	C13-C14-C16	107.1(3)
C1-C6-C7	108.7(3)	O6-C18-O5	123.2(4)
O2-C7-N1	123.8(3)	O6-C18-C19	126.5(4)
O2-C7-C6	130.3(3)	O5-C18-C19	110.2(4)
N1-C5-C6	105.4(3)		

Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **81b**

Der Exponent des ab anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$-2 \pi [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	27(2)	42(2)	42(2)	-4(1)	8(1)	-5(1)
O2	32(2)	29(2)	50(2)	5(1)	8(1)	-7(1)
O3	25(1)	20(1)	42(2)	1(1)	9(1)	6(1)
O4	19(1)	19(1)	40(2)	1(1)	4(1)	4(1)
O5	33(2)	34(1)	38(2)	15(1)	8(1)	10(1)
O6	57(2)	134(3)	71(3)	53(2)	35(2)	48(2)
N1	27(2)	24(2)	32(2)	2(1)	4(1)	1(1)
N2	29(2)	21(2)	32(2)	0(1)	2(1)	3(1)
C1	28(2)	23(2)	35(2)	3(2)	3(2)	4(2)
C2	37(2)	30(2)	38(2)	1(2)	-1(2)	3(2)
C3	49(3)	37(2)	29(2)	-4(2)	-1(2)	15(2)
C4	54(3)	43(3)	41(3)	7(2)	19(2)	18(2)
C5	37(2)	37(2)	43(3)	9(2)	12(2)	8(2)
C6	32(2)	24(2)	36(2)	9(2)	4(2)	9(2)
C7	23(2)	25(2)	40(2)	8(2)	7(2)	4(2)
C8	26(2)	24(2)	34(2)	3(2)	1(2)	1(2)
C9	27(2)	19(2)	31(2)	4(2)	-1(2)	6(2)
C10	34(3)	21(2)	49(3)	5(2)	5(2)	6(2)
C11	20(2)	21(2)	37(2)	5(2)	3(2)	0(2)
C12	28(2)	19(2)	36(2)	0(2)	7(2)	5(2)
C13	17(2)	27(2)	30(2)	-1(2)	3(2)	5(2)
C14	22(2)	21(2)	41(2)	3(2)	2(2)	4(2)
C15	35(3)	32(2)	58(3)	13(2)	2(2)	6(2)
C16	22(2)	33(2)	49(3)	8(2)	0(2)	3(2)
C17	34(3)	38(3)	61(3)	-12(3)	7(2)	2(2)
C18	49(3)	41(2)	32(2)	7(2)	10(2)	7(2)
C19	70(4)	65(4)	39(3)	19(3)	3(3)	9(3)

Tabelle 6: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **81b**

Atom	x	y	z	$U(eq)$
H21	830(7)	540(5)	1940(2)	54(13)
H2	-3990(7)	-4360(5)	-420(2)	43(11)
H3	-1870(6)	-4490(4)	-1360(2)	33(10)
H4	1590(7)	-3040(5)	-1390(2)	50(12)
H5	3590(7)	-1350(5)	-410(2)	46(12)
H10C	60(6)	-3600(4)	1946(19)	28(10)
H10B	-1860(7)	-3260(4)	2343(19)	39(11)
H10A	420(6)	-3630(5)	2770(2)	34(11)
H11	-1390(6)	-400(4)	3056(16)	21(9)
H12A	4180(6)	-1560(4)	2951(19)	34(10)
H12B	4020(6)	-1430(4)	2076(19)	31(10)
H13	4550(5)	4550(5)	830(4)	11(8)
H15A	2150(8)	3780(5)	2680(2)	60(13)
H15B	4410(6)	3620(6)	2310(2)	38(11)
H15C	4800(8)	5210(6)	2820(2)	74(15)
H16A	7870(6)	2990(4)	2940(2)	35(10)
H16B	8390(7)	4610(5)	3550(2)	46(11)
H16C	8120(6)	2930(5)	3790(2)	31(11)
H17A	2580(8)	3890(5)	3990(2)	61(13)
H17B	4720(7)	3460(2)	4400(2)	36(13)
H17C	5120(7)	5080(5)	4140(2)	49(12)
H19A	-410(11)	-2550(7)	5020(3)	110(2)
H19B	1710(12)	-1560(9)	4990(3)	120(2)
H19C	1320(13)	-3250(9)	4560(4)	140(3)

5.2 Röntgenstrukturbericht für *N*-(2-Isopropyl-5-methyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-methyl-benzolsulfonamid (99a)

Summenformel	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄ S
Molmasse	311.39
Habitus, Farbe	Quarderförmig, farblos
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.14 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/a
Gitterparameter	a = 18.064(3) Å b = 9.491(8) Å c = 18.695(2) Å
Zellvolumen	V = 3155.6(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8
Röntgendichte (berechnet)	1.311 g cm ⁻³
F(000)	1328
Messtemperatur	213(2) K
Diffraktometertyp	Enraf-Nonius CAD4
Monochromator	Graphit
Wellenlänge	1.54184 Å
Abtastmodus	Ψ-Scans

Messzeit pro Reflex	variabel, max. 30 s
Gemessener Theta-Bereich	4.81 bis 69.93°
Index-Bereich	$-27 \leq h \leq 28, 0 \leq k \leq 11, -22 \leq l \leq 221$
Kontrollreflexe, Intensitätsabfall	2 Standardreflexe (alle 120 min), 0%
Messsoftware, Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4
Anzahl der gemessenen Reflexe	4506
Symmetrieunabhängige Reflexe	2923 [$R_{\text{int}} = 0.1023$]
Beobachtete Reflexe	2515
Extinktionskoeffizient	0.0005(9)
Absorptionskoeffizient	19.57 cm^{-1}
Absorptionskorrektur	empirisch
Transmission	$T_{\text{min}} = 0.591, T_{\text{max}} = 0.771$
Restelektronendichte	0.740 und $-0.440 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Lösungsweg	Direkte Methoden Differenz-Fouriersynthese
Verfeinerung	Minimierung von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ Vollmatrix least-squares-Methode an F^2
Gewichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0968 P)^2 + 0.4020 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$

Behandlung der H-Atome	Teils gefunden, teils berechnet; Isotrope Verfeinerung
Anzahl der Daten/Parameter	2923/259
Goodness of fit an F^2	1.054
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	0.0635
R-Wert (sämtliche Daten)	0.1709
Benutzte Programme	SHELXS-97 SHELXL-97 SHELXTL+

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von **99a**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
S	0.4421(4)	0.2149(9)	-0.0031(4)	0.037(3)
O1	0.6419(1)	0.2736(3)	0.2383(1)	0.046(6)
O2	0.5251(1)	0.3106(2)	0.1662(1)	0.039(5)
O3	0.4302(1)	0.3551(3)	-0.0294(1)	0.047(6)
O4	0.4419(1)	0.1004(3)	-0.0543(1)	0.50(6)
N	0.5246(1)	0.2043(3)	0.0486(2)	0.040(7)
C1	0.5530(2)	0.3171(3)	0.0990(2)	0.036(7)
C2	0.6380(2)	0.3142(3)	0.1128(2)	0.038(7)
C3	0.6744(2)	0.3034(4)	0.1788(2)	0.042(8)
C4	0.5666(2)	0.2214(4)	0.2174(2)	0.038(7)
C5	0.5311(2)	0.2169(4)	0.2853(2)	0.041(8)
C6	0.5771(2)	0.1224(6)	0.3425(2)	0.057(1)
C7	0.4500(2)	0.1645(5)	0.2666(2)	0.052(9)
C8	0.6767(2)	0.3409(5)	0.0493(2)	0.050(9)
C11	0.3739(2)	0.1772(4)	0.0505(2)	0.037(7)
C12	0.3296(2)	0.2849(4)	0.0713(2)	0.044(8)
C13	0.2769(2)	0.2526(4)	0.1138(2)	0.048(9)
C14	0.2678(4)	0.1172(4)	0.1383(2)	0.042(8)
C15	0.3123(2)	0.0112(4)	0.1170(2)	0.050(9)
C16	0.3654(2)	0.0399(4)	0.0734(2)	0.049(9)
C17	0.2122(2)	0.0853(5)	0.1870(2)	0.058(1)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **99a**

S-O3	1.423(3)	O4-S-C11	107.7(2)
S-O4	1.447(3)	N-S-C11	108.0(1)
S-N	1.632(3)	C3-O1-C4	111.7(2)
S-C11	1.755(3)	C4-O2-C1	113.5(2)
O1-C3	1.375(4)	C1-N-S	121.3(2)
O1-C4	1.437(4)	O2-C1-N	113.3(2)
O2-C4	1.393(4)	O2-C1-C2	110.5(2)
O2-C1	1.435(3)	N-C1-C2	109.2(3)
N-C1	1.458(4)	C3-C2-C8	122.5(3)
C1-C2	1.512(4)	C3-C2-C1	119.7(3)
C2-C3	1.296(5)	C8-C2-C1	117.5(3)
C2-C8	1.501(4)	C2-C3-O1	124.7(3)
C4-C5	1.519(4)	O2-C4-O1	110.2(3)
C5-C6	1.520(5)	O2-C4-C5	109.9(2)
C5-C7	1.526(5)	O1-C4-C5	107.7(3)
C11-C16	1.388(5)	C4-C5-C6	110.4(3)
C11-C12	1.295(5)	C4-C5-C7	110.4(3)
C12-C13	1.378(5)	C6-C5-C7	111.0(3)
C13-C14	1.384(5)	C16-C11-C12	120.2(3)
C14-C15	1.389(5)	C16-C11-S	119.6(2)
C14-C17	1.501(4)	C12-C11-S	120.2(3)
C15-C16	1.389(5)	C13-C12-C11	119.0(3)
		C12-C13-C14	122.1(3)
		C13-C14-C15	118.1(3)
O3-S-O4	119.4(2)	C13-C14-C17	121.3(3)
O3-S-N	109.3(2)	C15-C14-C17	120.7(3)
O4-S-N	104.0(2)	C14-C15-C16	121.3(4)
O3-S-C11	108.0(2)	C11-C16-C15	119.3(3)

Tabelle 3: Torsionswinkel [°] von **99a**

O3-S-N-C1	39.8(3)	O1-C4-C5-C6	-58.2(4)
O4-S-N-C1	168.3(2)	O2-C4-C5-C7	58.6(4)
C11-S-N-C1	-77.4(3)	O1-C4-C5-C7	178.6(3)
C4-O2-C1-N	84.9(3)	O3-S-C11-C16	169.8(3)
C4-O2-C1-C2	-38.1(3)	O4-S-C11-C16	39.6(3)
S-N-C1-O2	82.1(3)	N-S-C11-C16	-72.1(39)
S-N-C1-C2	-154.2(2)	O3-S-C11-C12	-11.5(3)
O2-C1-C2-C3	1.6(4)	O4-S-C11-C12	-141.7(3)
N-C1-C2-C3	-123.8(3)	N-S-C11-C12	106.5(3)
O2-C1-C2-C8	-171.5(3)	C16-C11-C12-C13	-0.9(5)
N-C1-C2-C8	63.2(4)	S-C11-C12-C13	-179.5(3)
C8-C2-C3-O1	-177.4(3)	C11-C12-C13-C14	1.7(6)
C1-C2-C3-O1	9.9(5)	C12-C13-C14-C15	-1.8(5)
C4-O1-C3-C2	14.5(5)	C12-C13-C14-C17	177.6(3)
C1-O2-C4-O1	64.0(3)	C13-C14-C15-C16	1.0(5)
C1-O2-C4-C5	-177.5(3)	C17-C14-C15-C16	-178.3(3)
C3-O1-C4-O2	-50.5(3)	C12-C11-C16-C15	0.1(5)
C3-O1-C4-C5	-170.3(3)	S-C11-C16-C15	178.8(3)
O2-C4-C5-C6	-178.3(3)	C14-C15-C16-C11	-0.2(6)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter von **99a**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	0.036(4)	0.046(5)	0.028(4)	0.004(3)	0.004(3)	0.001(3)
O1	0.034(1)	0.072(2)	0.032(1)	-0.005(1)	0.005(8)	0.003(1)
O2	0.041(1)	0.045(1)	0.035(1)	0.005(9)	0.013(9)	0.001(1)
O3	0.048(1)	0.049(1)	0.045(1)	0.005(1)	0.013(1)	0.007(1)
O4	0.063(2)	0.053(2)	0.036(1)	0.006(1)	0.011(1)	-0.008(1)
N	0.038(1)	0.049(2)	0.034(2)	0.004(1)	0.008(1)	-0.001(1)
C1	0.040(2)	0.037(2)	0.033(2)	-0.001(1)	0.012(1)	-0.000(1)
C2	0.037(2)	0.037(2)	0.041(2)	-0.001(1)	0.013(1)	0.002(1)
C3	0.031(2)	0.054(2)	0.042(2)	-0.003(1)	0.010(1)	0.002(2)
C4	0.030(1)	0.048(2)	0.037(2)	0.001(1)	0.006(1)	0.002(1)
C5	0.042(2)	0.049(2)	0.034(2)	-0.001(1)	0.011(1)	0.000(1)
C6	0.044(2)	0.079(3)	0.048(2)	-0.007(2)	0.005(2)	0.016(2)
C7	0.036(2)	0.074(3)	0.048(2)	-0.000(2)	0.015(2)	0.007(2)
C8	0.043(2)	0.067(3)	0.043(2)	-0.004(2)	0.017(2)	0.007(2)
C11	0.034(1)	0.042(2)	0.033(2)	0.001(2)	0.001(1)	-0.001(1)
C12	0.047(2)	0.040(2)	0.046(2)	0.004(1)	0.009(1)	0.006(2)
C13	0.041(2)	0.056(2)	0.049(2)	0.010(2)	0.015(2)	0.004(2)
C14	0.032(1)	0.052(2)	0.041(2)	-0.006(1)	0.003(1)	0.004(2)
C15	0.054(2)	0.043(2)	0.056(2)	-0.007(2)	0.015(2)	0.001(2)
C16	0.052(2)	0.041(2)	0.059(2)	0.003(2)	0.019(2)	-0.001(2)
C17	0.046(2)	0.073(3)	0.057(2)	-0.009(2)	0.017(2)	0.006(2)

Tabelle 5: Koordinaten der Wasserstoffatome und isotope Auslenkungsparameter von **99a**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}
H	0.546(2)	0.144(5)	0.064(2)	0.07(1)
H1	0.532(2)	0.406(3)	0.073(2)	0.02(7)
H3	0.725(2)	0.311(4)	0.194(2)	0.04(9)
H4	0.568	0.126	0.197	0.05
H5	0.532(2)	0.311(4)	0.305(2)	0.04(9)
H6A	0.628(2)	0.148(4)	0.353(2)	0.06(1)
H6B	0.556(3)	0.111(5)	0.384(3)	0.08(2)
H6C	0.579(2)	0.032(5)	0.323(3)	0.07(2)
H7A	0.429(2)	0.154(5)	0.311(2)	0.07(1)
H7B	0.449(2)	0.067(5)	0.248(2)	0.07(1)
H7C	0.421(3)	0.238(5)	0.232(3)	0.08(1)
H8A	0.672(2)	0.262(5)	0.021(3)	0.07(1)
H8B	0.656(2)	0.432(5)	0.020(3)	0.08(1)
H8C	0.726(2)	0.357(5)	0.066(2)	0.07(1)
H12	0.333(2)	0.372(5)	0.056(2)	0.05(1)
H13	0.244(3)	0.325(5)	0.125(3)	0.08(1)
H15	0.305(2)	-0.083(5)	0.133(2)	0.06(1)
H16	0.397(2)	-0.032(5)	0.063(2)	0.07(1)
H17A	0.186	0.171	0.196	0.09
H17B	0.238	0.048	0.233	0.09
H17C	0.176	0.017	0.164	0.09

5.3 Röntgenstrukturbericht von *N*-(2-*tert*-Butyl-5-ethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-methyl-benzolsulfonamid (106b)

Habitus, Farbe	Stäbchenförmig, farblos
Summenformel	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄ S
Molmasse	339.44
Temperatur	243(2) K
Diffraktometer	Enraf Nonius CAD4
Monochromator	Graphit
Abtastmodus	Ω – scans
Kristallsystem	Monoklin
Abmessungen	0.32 x 0.15 x 0.10 mm ³
Raumgruppe	P12 ₁ /c1
Gitterparameter	a = 9.532(7) Å α = 90.0° b = 10.661(2) Å β = 93.7(8)° c = 18.153(2) Å γ = 90°.
Zellvolumen	1840.9(4) x Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Zellbestimmung	25 reflections, Theta 15.6 bis 24.2°
Dichte (berechnet)	1.225 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.717 mm ⁻¹
F(000)	728

Wellenlänge	1.54178 Å
Gemessener Theta-Bereich	4.65 – 60.03°
Index-Bereich	$0 \leq h \leq 10$; $0 \leq k \leq 11$; $-20 \leq l \leq 20$
Kontrollreflexe, Int.-Abfall	2 Refl. alle 120 min., 0%
Messsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)
Zahl der gemessenen Reflexe	2905
Symmetrieunabhängige Reflexe	2730 [R(int) = 0.0368]
Vollständigkeit für Theta = 60.03°	99.7%
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1666
Verwendete Reflexe	2730
Extinktionskoeffizient	$X = 0.00084(19)$
Absorptionskorrektur	empirisch aus Psi-scans
Max. und min Transmission	0.8470 und 0.6095
Größtes e-Max. und Min. diff. peak and hole	0.287 und $-0.256e \text{ \AA}^{-3}$
Lösungsweg	Patterson Methode
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares on F^2
Behandlung der H-Atome	gefunden, isotrope Verfeinerung

Benutzte Programme	SHELXS-90 (Sheldrick, 1990) SHELXS-98 (Sheldrick, 1997) SHELXTL
Graphik	XP in SHELXTL Version 5.06 G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1990-96.
Daten / Parameter	2730 / 309
Goodness-of-fit on F^2	1.025
wR2 (alle Reflexe)	0.1353
R1[$I > 2\sigma(I)$]	0.0586

Tabelle 1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **106b**

$U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
S	-706(11)	6878(10)	9533(6)	30(3)
N	-35(4)	586(3)	8985(18)	29(9)
O1	2837(3)	5063(3)	7672(15)	42(8)
C15	2468(5)	8045(5)	10930(2)	46(13)
O4	-1314(3)	6130(3)	10097(15)	38(8)
C3	1481(5)	4778(5)	7429(3)	41(13)
C14	2893(5)	9150(4)	10615(2)	36(11)
C6	4809(7)	7110(6)	8048(3)	52(15)
O2	1957(3)	6655(2)	8376(14)	32(7)
C11	661(4)	7778(4)	9968(2)	28(10)
O3	-1575(3)	7701(3)	9077(15)	38(3)
C16	1356(5)	7353(5)	10604(3)	46(14)
C13	2167(5)	9556(4)	9972(2)	39(12)
C2	357(5)	5236(4)	7724(2)	36(11)
C12	1066(5)	8883(4)	9649(2)	36(12)
C5	4389(5)	6087(4)	8583(2)	37(11)
C4	2893(4)	5640(4)	8381(2)	34(11)
C1	526(5)	6256(4)	8290(2)	32(11)
C17	4113(7)	9886(7)	10951(3)	55(16)
C9	-1102(6)	4889(6)	7436(3)	57(16)
C10	-1868(8)	5923(9)	7019(5)	82(2)
C8	4423(6)	6600(6)	9369(3)	52(16)
C7	5381(7)	4966(7)	8555(4)	61(17)

Tabelle 2: Torsionswinkel [°] von **106b**

O3-S-N-C1	43.6(4)	S-C11-C12-C13	-177.4(3)
O4-S-N-C1	172.2(3)	C1-O2-C4-O1	67.4(4)
C11-S-N-C1	-72.9(4)	C1-O2-C4-C5	-172.0(3)
C4-O1-C3-C2	14.9(6)	C3-O1-C4-O2	-51.8(5)
C16-C15-C14-C13	0.9(7)	C3-O1-C4-C5	-172.9(4)
C16-C15-C14-C17	-178.5(5)	C7-C5-C4-O2	-178.0(4)
O3-S-C11-C16	158.2(4)	C8-C5-C4-O2	63.6(5)
O4-S-C11-C16	27.1(4)	C6-C5-C4-O2	-56.7(5)
N-S-C11-C16	-86.1(4)	C7-C5-C4-O1	-57.1(5)
O3-S-C11-C12	-24.5(4)	C8-C5-C4-O1	-175.5(4)
O4-S-C11-C12	-155.6(3)	C6-C5-C4-O1	64.2(5)
N-S-C11-C12	91.2(4)	C4-O2-C1-N	83.0(4)
C12-C11-C16-C15	0.4(7)	C4-O2-C1-C2	-41.8(5)
S-C11-C16-C15	177.7(4)	S-N-C1-O2	85.9(4)
C14-C15-C16-C11	-0.8(8)	S-N-C1-C2	-149.4(3)
C15-C14-C13-C12	-0.6(7)	C3-C2-C1-O2	4.9(6)
C17-C14-C13-C12	178.7(5)	C9-C2-C1-O2	-166.9(4)
O1-C3-C2-C1	8.5(7)	C3-C2-C1-N	-121.0(5)
O1-C3-C2-C9	-179.9(5)	C9-C2-C1-N	67.2(6)
C14-C13-C12-C11	0.2(7)	C3-C2-C9-C10	-107.6(6)
C16-C11-C12-C13	-0.1(7)	C1-C2-C9-C10	64.0(7)

Tabelle 3: Bindungsabstände [pm] von **106b**

S-O3	143.2(3)	C6-C5	153.0(7)
S-O4	144.7(3)	O2-C4	140.2(5)
S-N	162.9(3)	O2-C1	142.8(5)
S-C11	176.4(4)	C11-C16	137.1(6)
N-C1	146.3(5)	C11-C12	137.9(6)
O1-C3	137.3(5)	C13-C12	137.3(6)
O1-C4	142.5(5)	C2-C1	149.8(6)
C15-C14	138.1(6)	C2-C9	150.0(6)
C15-C16	139.2(6)	C5-C4	152.6(6)
C3-C2	132.1(6)	C5-C7	152.6(7)
C14-C13	138.6(6)	C5-C8	152.7(6)
C14-C17	150.0(6)	C9-C10	149.9(9)

Tabelle 4: Bindungswinkel [°] von **106b**

O3-S-O4	120.2(18)	C12-C13-C14	121.6(5)
O3-S-N	106.8(18)	C3-C2-C1	119.4(4)
O4-S-N	104.8(18)	C3-C2-C9	121.8(4)
O3-S-C11	108.0(18)	C1-C2-C9	118.3(4)
O4-S-C11	107.5(18)	C13-C12-C11	119.6(4)
N-S-C11	109.1(19)	C4-C5-C7	108.6(4)
C1-N-S	121.1(3)	C4-C5-C8	107.4(4)
C3-O1-C4	111.4(3)	C7-C5-C8	109.6(5)
C14-C15-C16	120.8(4)	C4-C5-C6	110.4(4)
C2-C3-O1	124.1(4)	C7-C5-C6	110.5(5)
C15-C14-C13	118.1(4)	C8-C5-C6	110.3(5)
C15-C14-C17	121.1(5)	O2-C4-O1	109.9(3)
C13-C14-C17	120.8(5)	O2-C4-C5	110.2(4)
C4-O2-C1	112.0(3)	O1-C4-C5	109.3(4)
C16-C11-C12	120.3(4)	O2-C1-N	112.9(3)
C16-C11-S	120.0(3)	O2-C1-C2	110.6(4)
C12-C11-S	119.7(3)	N-C1-C2	110.8(4)
C11-C16-C15	119.7(5)	C10-C9-C2	113.9(6)

Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **106b**

Der Exponent des ab anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$-2 \pi [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	24(6)	36(6)	29(5)	-1.9(5)	1(4)	-1(6)
N	30(2)	27(2)	27(19)	-2.5(17)	3(17)	-2(18)
O1	32(2)	54(2)	40(18)	-14(16)	8(15)	-3(17)
C15	51(3)	53(3)	32(3)	1(3)	-15(2)	-7(3)
O4	31(19)	46(19)	38(17)	3.7(15)	11(14)	-5(16)
C3	37(3)	49(3)	37(3)	-13(2)	5(2)	-8(3)
C14	31(3)	42(3)	35(2)	-15(2)	9(2)	-4(2)
C6	40(4)	68(4)	49(3)	-4(3)	6(3)	-22(4)
O2	23(17)	35(17)	38(16)	-3(14)	3(13)	-4(14)
C11	28(3)	28(2)	28(2)	-5(18)	2(2)	2(2)
O3	28(18)	46(18)	40(17)	0.3(15)	-6(14)	11(15)
C16	49(3)	44(3)	42(3)	7(3)	-12(3)	-11(3)
C13	39(3)	42(3)	36(3)	-2(2)	7(2)	-8(2)
C2	28(3)	52(3)	28(2)	-8(2)	2(2)	-6(2)
C12	30(3)	40(3)	36(3)	-3(2)	-3(2)	3(2)
C5	22(3)	50(3)	38(3)	-4(2)	2(2)	2(2)
C4	32(3)	36(3)	34(3)	-4(2)	3(2)	2(2)
C1	22(3)	43(3)	32(2)	-1(2)	-2(2)	-2(2)
C17	39(4)	79(5)	45(3)	-8(3)	-2(3)	-19(4)
C9	40(3)	92(5)	42(3)	-27(3)	8(3)	-17(4)
C10	43(4)	123(7)	76(5)	-25(5)	-20(4)	9(5)
C8	40(4)	76(5)	39(3)	-15(3)	-5(3)	-4(3)
C7	39(4)	83(5)	62(4)	-7(4)	1(3)	9(4)

Tabelle 6: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **106b**.

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
H9A	-1650(4)	4760(4)	7850(2)	40(13)
H6B	4780(4)	6790(4)	7550(2)	46(13)
H8B	4150(5)	5930(4)	9700(2)	56(16)
H7C	5030(5)	4220(5)	8850(3)	70(18)
H3	1450(5)	4100(4)	7030(2)	66(15)
H15	2940(4)	7760(4)	11380(2)	48(13)
H17C	4240(6)	9900(5)	11490(3)	90(2)
H4	2650(4)	4960(3)	8740(2)	33(12)
H1	20(4)	7000(4)	8130(2)	39(13)
H10A	-2080(6)	6630(6)	7330(3)	100(2)
H13	2480(5)	10320(4)	9710(2)	62(15)
H8A	5370(5)	6870(4)	9520(2)	43(13)
H12	530(4)	9160(4)	9210(2)	43(13)
H17B	4979(7)	9510(6)	10880(4)	110(3)
H10B	-2660(6)	5660(5)	6790(3)	90(2)
H6A	4250(6)	7900(5)	8050(3)	77(19)
H	420(4)	5240(4)	9210(2)	39(14)
H6C	5750(6)	7340(5)	8170(3)	90(2)
H9B	-1070(5)	4090(4)	7120(2)	63(15)
H7A	5420(5)	4570(4)	8090(3)	57(16)
H7B	6270(5)	5220(4)	8710(3)	61(17)
H17A	4270(7)	10650(6)	10700(3)	120(3)
H8C	3890(5)	7430(5)	9410(3)	72(18)
H16	1130(5)	6620(4)	10870(2)	53(15)
H10C	-1310(6)	6300(5)	6630(3)	80(2)

5.4 Röntgenstrukturbericht von *N*-(2,5-Dimethyl-4*H*-1,3-dioxin-4-yl)-4-nitrobenzolsulfonamid (102c)

Habitus, Farbe	Stäbchenförmig, gelb
Summenformel	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₆ S
Molmasse	314.31
Temperatur	296(2) K
Diffraktometer	Enraf Nonius CAD4
Monochromator	Graphit
Abtastmodus	Ω – scans
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Abmessungen	0.32 x 0.15 x 0.10 mm ³
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 1128.4(1) pm α = 90.0° b = 1009.3(1) pm β = 100.202(10)° c = 1275.6(1) pm γ = 90°.
Zellvolumen	1429.8(2) x 10 ⁻³⁰ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4

Zellbestimmung	25 reflections, Theta 10.0 bis 13.4°
Dichte (berechnet)	1.460 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.255 mm ⁻¹
F(000)	656
Kristallgröße	0.47 x 0.20 x 0.20 mm ³
Gemessener Theta-Bereich	2.59 – 36.33°
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12; -9 ≤ k ≤ 11; -14 ≤ l ≤ 14
Kontrollreflexe, Int.-Abfall	2 Refl. alle 120 min., 0%
Messsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)
Zahl der gemessenen Reflexe	10401
Symmetrieunabhängige Reflexe	2794 [R(int) = 0.0503]
Vollständigkeit für Theta = 36.33°	40.3%
Beobachtete Reflexe mit I > 2σ(I)	1809
Verwendete Reflexe	2794

Extinktionskoeffizient	$X = 0.0005(7)$
Absorptionskorrektur	empirisch aus Psi-scans
Max. und min Transmission	0.9507 und 0.8894
Größtes e-Max. und Min. diff. peak and hole	0.210 und $-0.254e.\text{\AA}^{-3}$
Lösungsweg	direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares on F^2
Behandlung der H-Atome	gefunden, isotrope Verfeinerung
Benutzte Programme	SHELXS-90 (Sheldrick, 1990) SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL
Graphik	XP in SHELXTL Version 5.06 G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1990-96.
Daten / Parameter	2794 / 247
Goodness-of-fit on F^2	1.142
wR2 (alle Reflexe)	0.0955
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0451

Tabelle 1 : Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **102c**.
 $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{(eq)}$
S	7668(5)	1426(6)	22063(5)	45(2)
O2	4883(13)	2278(14)	1675(12)	47(4)
O1	3911(15)	4246(17)	1936(14)	61(5)
O3	7322(15)	131(15)	2491(12)	58(5)
N1	6857(18)	2447(2)	2734(14)	40(5)
O4	8881(15)	1848(18)	2493(13)	63(5)
C11	7266(19)	1561(2)	802(17)	42(5)
C1	5574(2)	2239(2)	2717(17)	43(6)
C16	7567(3)	2696(2)	307(2)	54(6)
C3	4333(2)	4107(3)	2997(2)	56(7)
C2	5127(2)	3231(2)	3426(18)	47(6)
N2	6396(2)	1869(3)	-2526(18)	72(2)
C4	4641(2)	3584(2)	1308(18)	50(6)
O6	6732(2)	2854(2)	-2927(15)	90(7)
C14	6674(2)	1778(3)	-1345(18)	54(7)
C13	6371(3)	647(3)	-870(2)	62(7)
C15	7263(3)	2804(3)	-783(2)	58(7)
C12	6663(2)	543(3)	218(2)	55(7)
O5	5861(2)	953(3)	-3014(16)	104(8)
C6	5562(4)	3120(4)	4597(2)	72(9)
C5	3990(4)	3537(4)	189(3)	75(9)

Tabelle 2: Torsionswinkel [°] von **102c**

O4-S-N1-C1	-172.4(17)	N1-C1-C2-C3	115.2(2)
O3-S-N1-C1	-42.7(19)	O2-C1-C2-C6	166.5(3)
C11-S-N1-C1	72.0(2)	N1-C1-C2-C6	-68.1(3)
O4-S-C11-C12	134.2(2)	C1-O2-C4-O1	-64.5(2)
O3-S-C11-C12	3.7(2)	C1-O2-C4-C5	176.1(2)
N1-S-C11-C12	-110.4(2)	C3-O1-C4-O2	48.6(3)
O4-S-C11-C16	-45.7(2)	C3-O1-C4-C5	168.1(2)
O3-S-C11-C16	-176.1(19)	O6-N2-C14-C15	1.2(4)
N1-S-C11-C16	69.7(2)	O5-N2-C14-C15	-179.3(3)
C4-O2-C1-N1	-80.2(2)	O6-N2-C14-C13	-176.2(3)
C4-O2-C1-C2	43.3(2)	O5-N2-C14-C13	3.3(4)
S-N1-C1-O2	-65.1(2)	C15-C14-C13-C12	0.5(4)
S-N1-C1-C2	170.4(15)	N2-C14-C13-C12	177.8(2)
C12-C11-C16-C15	-0.2(4)	C13-C14-C15-C16	0.2(4)
S-C11-C16-C15	179.7(2)	N2-C14-C15-C16	-177.2(2)
C4-O1-C3-C2	-15.8(4)	C11-C16-C15-C14	-0.3(4)
O1-C3-C2-C6	180.0(3)	C14-C13-C12-C11	-1.0(4)
O1-C3-C2-C1	-3.6(4)	C16-C11-C12-C13	0.9(4)
O2-C1-C2-C3	-10.2(3)	S-C11-C12-C13	-179.0(2)

Tabelle 3: Bindungsabstände [pm] von **102c**

S-O4	141.9(17)	C16-C15	137.6(3)
S-O3	142.8(16)	C16-H16	95(2)
S-N1	160.4(19)	C3-C2	130.8(3)
S-C11	177.3(2)	C2-C6	149.2(4)
O2-C4	140.9(3)	N2-O6	120.9(3)
O2-C1	141.8(3)	N2-O5	121.4(3)
O1-C3	136.0(3)	N2-C14	148.6(3)
O1-C4	141.5(3)	C4-C5	148.7(4)
N1-C1	146.0(3)	C14-C15	136.4(3)
C11-C12	137.7(3)	C14-C13	136.5(4)
C11-C16	137.9(3)	C13-C12	137.3(4)
C1-C2	149.5(3)		

Tabelle 4: Bindungswinkel [°] von **102c**

O4-S-O3	120.2(10)	C2-C3-O1	125.4(2)
O4-S-N1	107.1(11)	C3-C2-C6	123.3(2)
O3-S-N1	106.2(11)	C3-C2-C1	118.6(2)
O4-S-C11	107.4(10)	C6-C2-C1	118.0(2)
O3-S-C11	107.1(1)	O6-N2-O5	125.1(3)
N1-S-C11	108.1(10)	O6-N2-C14	117.0(3)
C4-O2-C1	112.2(16)	O5-N2-C14	118.0(3)
C3-O1-C4	112.2(19)	O2-C4-O1	110.6(19)
C1-N1-S	122.6(16)	O2-C4-C5	108.8(2)
C12-C11-C16	120.7(2)	O1-C4-C5	108.7(2)
C12-C11-S	120.1(18)	C15-C14-C13	122.6(2)
C16-C11-S	119.2(18)	C15-C14-N2	118.8(2)
O2-C1-N1	112.9(18)	C13-C14-N2	118.5(2)
O2-C1-C2	111.1(18)	C14-C13-C12	118.6(2)
N1-C1-C2	109.5(18)	C14-C15-C16	118.8(2)
C15-C16-C11	119.4(2)	C13-C12-C11	119.8(2)

Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **102c**
 Der Exponent des ab anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:
 $-2 \pi [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	52(4)	40(3)	41(3)	5(3)	3(3)	9(3)
O2	52(10)	41(9)	43(9)	-7(7)	-1(8)	-4(7)
O1	64(12)	56(10)	61(11)	1(9)	3(9)	14(9)
O3	84(13)	36(9)	56(10)	11(7)	16(9)	15(9)
N1	50(13)	30(12)	39(11)	-1(8)	3(9)	-2(9)
O4	43(10)	83(13)	59(11)	3(9)	-3(8)	6(9)
C11	45(13)	39(13)	42(12)	-1(10)	9(10)	7(11)
C1	52(16)	35(13)	40(13)	1(10)	6(11)	-4(11)
C16	76(18)	41(15)	45(15)	-2(12)	11(13)	-1(13)
C3	63(18)	55(16)	52(17)	-10(13)	13(14)	5(14)
C2	51(15)	48(15)	45(13)	-3(10)	10(11)	-1(12)
N2	92(19)	78(19)	45(15)	-4(13)	8(13)	23(14)
C4	53(15)	48(15)	45(13)	3(12)	-2(12)	-4(13)
O6	135(2)	86(15)	48(12)	11(11)	19(12)	29(15)
C14	63(16)	61(17)	38(13)	-5(12)	9(12)	15(13)
C13	72(19)	59(18)	52(17)	-13(14)	4(14)	-8(15)
C15	83(2)	45(16)	50(16)	8(13)	19(14)	4(15)
C12	68(19)	46(15)	49(15)	-1(12)	11(14)	-5(13)
O5	142(2)	112(18)	51(13)	-21(12)	-4(13)	-9(16)
C6	83(3)	93(3)	4(16)	-7(16)	17(17)	7(2)
C5	76(2)	84(3)	55(19)	3(18)	-15(17)	-1(2)

Tabelle 6: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **102c**.

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
H4	5412(19)	4091(19)	1398(15)	40(6)
H6C	5100(3)	3600(3)	5010(3)	95(10)
H1	5486(17)	1350(2)	2958(16)	40(16)
H5B	3780(2)	4430(3)	-70(2)	79(9)
H16	7990(2)	3380(2)	732(19)	56(7)
H6A	6440(3)	3300(3)	4800(2)	87(10)
H	7071(19)	3150(2)	2714(16)	33(7)
H3	3940(2)	4720(2)	3413(19)	68(8)
H5C	4470(3)	3100(3)	-230(3)	99(13)
H6B	5420(3)	2240(3)	4780(2)	92(12)
H13	6000(2)	-30(2)	-1270(2)	74(9)
H15	7460(2)	3530(2)	-1056(19)	56(7)
H5A	3280(3)	3020(3)	150(2)	88(11)
H12	6450(2)	-210(3)	568(19)	73(9)

5.5 Röntgenstrukturbericht von (2*S*,4*S*)-2-*tert*-Butyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-oxazolidin-4-carbaldehyd (100b)

Summenformel	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ S	
Molmasse	325.41	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Gitterkonstanten	a = 8.5175(6) Å b = 11.3011(8) Å c = 17.0503(13) Å	α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Zellvolumen	1641.2(2) x Å ³	
Abmessungen	0.300 x 0.200 x 0.10 mm	
Z, kalkulierte Dichte	4, 1.317 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.214 mm ³	
F(000)	656	
Gemessener Theta-Bereich	2.16 – 26.96°	
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14; -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected / unique	9743 / 3518 [R(int) = 0.0289]	
Vollständigkeit für Theta = 26.96	98.6%	
Absorptionskorrektur	Integration	

Verfeinerung	Vollmatrix least-squares on F^2
Max. und min. Transmission	0.9796 und 0.9234
Größtes e-Max. und Min. diff. peak and hole	0.210 und $-0.254e \text{ \AA}^{-3}$
Daten / restraints / Parameter	3518 / 0 / 205
Goodness-of-fit on F^2	0.954
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 0.0254, WR2 = 0.0576
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0292, WR2 = 0.0588
Extinktionskoeffizient	0.0103 (10)
Largest diff. peak and hole	0.224 und $-0.270e \text{ \AA}^{-3}$

Tabelle 1 : Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **100b**.
 $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(4)	-223(2)	1579(1)	6300(1)	20(1)
C(5)	1719(2)	2272(1)	5278(1)	23(1)
C(6)	4106(2)	3732(1)	7383(1)	21(1)
C(9)	4963(2)	3270(1)	8112(1)	27(1)
C(8)	3766(2)	5051(1)	7507(1)	29(1)
C(7)	5125(2)	3562(1)	6660(1)	32(1)
C(1)	2524(2)	3070(1)	7334(1)	17(1)
O(1)	2700(1)	1813(1)	7348(1)	20(1)
C(2)	2605(2)	1375(1)	6569(1)	21(1)
C(3)	1382(1)	2151(1)	6151(1)	18(1)
O(2)	-828(1)	907(1)	5847(1)	28(1)
N(1)	1586(1)	3275(1)	6600(1)	17(1)
S(1)	156(1)	4252(1)	6586(1)	17(1)
O(3)	-265(1)	4559(1)	7377(1)	22(1)
O(4)	-1014(1)	3778(1)	6068(1)	22(1)
C(10)	909(2)	5540(1)	6132(1)	18(1)
C(11)	418(2)	6629(1)	6425(1)	19(1)
C(12)	875(2)	7658(1)	6040(1)	22(1)
C(13)	1795(2)	7615(1)	5369(1)	23(1)
C(14)	2295(2)	6508(1)	5094(1)	24(1)
C(15)	1848(2)	5472(1)	5470(1)	22(1)
C(16)	2259(2)	8737(1)	4949(1)	33(1)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°] von **100b**

C4-C3	1.533(2)	O1-C1-C6	112.96(11)
C5-C3	1.521(2)	N1-C1-C6	115.74(11)
C6-C7	1.521(2)	C2-O1-C1	108.93(10)
C6-C8	1.533(2)	O1-C2-C3	105.90(11)
C6-C9	1.534(2)	N1-C3-C5	113.78(11)
C6-C1	1.543(2)	N1-C3-C4	112.18(11)
C1-O1	1.4277(15)	C5-C3-C4	111.6(12)
C1-N1	1.5031(18)	N1-C3-C2	99.69(11)
O1-C2	1.4205(18)	C5-C3-C2	112.15(12)
C2-C3	1.5371(19)	C4-C3-C2	106.65(11)
C3-N1	1.4927(17)	C3-N1-C1	110.98(10)
N1-S1	1.6446(11)	C3-N1-S1	118.53(9)
S1-O4	1.4361(11)	C1-N1-S1	120.62(9)
S1-O3	1.4277(10)	O4-S1-O3	119.61(6)
S1-C10	1.7680(14)	O4-S1-N1	105.79(6)
C10-C15	1.386(2)	O3-S1-N1	109.48(6)
C10-C11	1.3933(18)	O4-S1-C10	106.84(6)
C11-C12	1.392(2)	O3-S1-C10	107.60(6)
C12-C13	1.387(2)	N1-S1-C10	106.88(6)
C13-C14	1.403(2)	C15-C10-C11	120.95(12)
C13-C16	1.507(2)	C15-C10-S1	121.35(10)
C14-C15	1.388(2)	C11-C10-S1	117.49(11)
O2-C4-C3	122.90(14)	C12-C11-C10	119.03(13)
C7-C6-C8	110.04(13)	C13-C12-C11	121.21(13)
C7-C6-C9	110.05(13)	C12-C13-C14	118.62(14)
C8-C6-C9	108.02(12)	C12-C13-C16	120.49(13)
C7-C6-C1	113.14(12)	C14-C13-C16	120.89(14)
C8-C6-C1	108.34(12)	C15-C14-C13	120.97(15)
C9-C6-C1	107.08(12)	C10-C15-C16	119.20(13)
O1-C1-N1	102.91(10)		

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **100b**

Der Exponent des ab anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$-2 \pi [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C4	23(1)	17(1)	20(1)	2(1)	-4(1)	0(1)
C5	30(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C6	19(1)	20(1)	23(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
C9	26(1)	23(1)	31(1)	-1(1)	-10(1)	-1(1)
C8	27(1)	19(1)	40(1)	1(1)	-11(1)	-4(1)
C7	22(1)	41(1)	33(1)	-1(1)	3(1)	-9(1)
C1	20(1)	14(1)	18(1)	0(1)	0(1)	2(1)
O1	25(1)	14(1)	20(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
C2	22(1)	16(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C3	22(1)	14(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
O2	31(1)	24(1)	30(1)	-2(1)	-6(1)	-6(1)
N1	19(1)	14(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
S1	17(1)	15(1)	18(1)	1(1)	1(1)	1(1)
O3	26(1)	20(1)	21(1)	2(1)	5(1)	4(1)
O4	19(1)	20(1)	27(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
C10	19(1)	16(1)	18(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
C11	21(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C12	25(1)	17(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C13	24(1)	18(1)	26(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C14	28(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C15	23(1)	19(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
C16	42(1)	19(1)	37(1)	3(1)	10(1)	-1(1)

Tabelle 4: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **100b**.

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
H4	-750	1761	6762	24
H5A	918	2747	5038	34
H5B	1730	1502	5041	34
H5C	2722	2644	5206	34
H9A	5161	2438	8054	40
H9B	4322	3400	8568	40
H9C	5941	3682	8172	40
H8A	4736	5468	7584	43
H8B	3111	5150	7961	43
H8C	3238	5362	7054	43
H7A	4542	3783	6200	48
H7B	5432	2747	6621	48
H7C	6045	4049	6701	48
H1	1881	3304	7784	21
H2A	2278	553	6568	25
H2B	3616	1435	6310	25
H11	-207	6668	6872	22
H12	559	8389	6236	26
H14	2935	6468	4653	29
H15	2175	4741	5280	26
H16A	1522	9353	5082	49
H16B	2228	8605	4393	49
H16C	3289	8968	5105	49

Tabelle 5: Torsionswinkel [°] von **100b**

C7-C6-C1-O1	67.43(16)	C6-C1-N1-S1	-97.41(13)
C8-C6-C1-O1	-170.28(12)	C3-N1-S1-O4	-3.19(12)
C9-C6-C1-O1	-53.99(16)	C1-N1-S1-O4	-145.87(10)
C7-C6-C1-N1	-50.85(16)	C3-N1-S1-O3	126.95(10)
C8-C6-C1-N1	71.45(16)	C1-N1-S1-O3	-15.73(12)
C9-C6-C1-N1	-172.27(11)	C3-N1-S1-C10	-116.79(10)
N1-C1-O1-C2	26.07(14)	C1-N1-S1-C10	100.53(11)
C6-C1-O1-C2	-99.46(14)	O4-S1-C10-C15	-70.55(13)
C1-O1-C2-C3	-36.08(14)	O3-S1-C10-C15	159.85(12)
O2-C4-C3-N1	156.63(13)	N1-S1-C10-C15	42.34(14)
O2-C4-C3-C5	27.59(18)	O4-S1-C10-C11	104.24(12)
O2-C4-C3-C2	-95.22(16)	O3-S1-C10-C11	-25.37(13)
O1-C2-C3-N1	29.01(13)	N1-S1-C10-C11	-142.88(11)
O1-C2-C3-C5	149.76(11)	C15-C10-C11-C12	0.4(2)
O1-C2-C3-C4	-87.78(12)	S1-C10-C11-C12	-174.38(11)
C5-C3-N1-C1	-133.07(13)	C10-C11-C12-C13	0.6(2)
C4-C3-N1-C1	99.03(13)	C11-C12-C13-C14	-1.6(2)
C2-C3-N1-C1	-13.52(14)	C11-C12-C13-C16	178.63(15)
C5-C3-N1-S1	80.90(14)	C12-C13-C14-C15	1.7(2)
C4-C3-N1-S1	-47.00(15)	C16-C13-C14-C15	-178.55(15)
C2-C3-N1-S1	-159.55(10)	C11-C10-C15-C14	-0.3(2)
O1-C1-N1-C3	-6.33(14)	S1-C10-C15-C14	174.26(12)
C6-C1-N1-C3	117.37(12)	C13-C14-C15-C10	-0.7(2)
O1-C1-N1-S1	138.89(9)		

5.6 Röntgenstrukturbericht von 2-Isopropyl-4-methyl-3-(toluol-4-sulfonyl)-4-vinyl-oxazolidin (101)

Summenformel	$C_{16}H_{23}NO_3S$
Molmasse	309.41
Habitus, Farbe	Stäbchenförmig, farblos
Kristallgröße	1.24 x 0.45 x 0.27 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterparameter	$a = 7.604(1)\text{Å}$ $b = 11.531(2)\text{Å}$ $c = 18.420(2)\text{Å}$
Zellvolumen	$V = 1615.1(2)\text{Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$
Röntgendichte (berechnet)	1.272 g cm ⁻³
F(000)	664
Messtemperatur	213(9) K
Diffraktometertyp	Enraf-Nonius CAD4
Monochromator	Graphit
Wellenlänge	1.54178 Å
Abtastmodus	Ψ-Scans

Messzeit pro Reflex	variabel, max. 30 s
Gemessener Theta-Bereich	4.52 bis 62.48°
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 5$, $-4 \leq k \leq 14$, $-6 \leq l \leq 22$
Kontrollreflexe, Intensitätsabfall	2 Standardreflexe (alle 120 min), 0%
Messsoftware, Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4
Anzahl der gemessenen Reflexe	4494
Symmetrieunabhängige Reflexe	2547 [$R_{\text{int}} = 0.0571$]
Beobachtete Reflexe	2415
Extinktionskoeffizient	0.0062(9)
Absorptionskoeffizient	18.60 cm^{-1}
Absorptionskorrektur	nicht durchgeführt
Transmission	$T_{\text{min}} = 0.206$, $T_{\text{max}} = 0.634$
Restelektronendichte	0.740 und $-0.440 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Flack-Parameter	-0.01(3)
Lösungsweg	Direkte Methoden Differenz-Fouriersynthese
Verfeinerung	Minimierung von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ Vollmatrix least-squares-Methode an F^2

Gewichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0968 P)^2 + 0.4020 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
Behandlung der H-Atome	Teils gefunden, teils berechnet; Isotrope Verfeinerung
Anzahl der Daten/Parameter	2547/250
Goodness of fit an F^2	1.057
Konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	0.0532
R-Wert (sämtliche Daten)	0.1424
Benutzte Programme	SHELXS-97 SHELXL-97 SHELXTL+

Tabelle 1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von **101**.

$U_{(eq)}$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{(eq)}$
S	0.1378(1)	0.4431(7)	0.7474(4)	0.042(3)
O1	0.4402(3)	0.2587(2)	0.8668(2)	0.056(7)
O2	0.1878(3)	0.5597(2)	0.7275(1)	0.050(6)
O3	-0.0248(3)	0.4237(2)	0.7850(1)	0.052(6)
N	0.2919(4)	0.3919(2)	0.7993(1)	0.040(7)
C1	0.4861(4)	0.4167(3)	0.7880(2)	0.045(8)
C2	0.5630(6)	0.3008(4)	0.8151(2)	0.055(1)
C3	0.2728(5)	0.2756(3)	0.8364(2)	0.050(9)
C4	0.1380(6)	0.2667(4)	0.8953(2)	0.060(1)
C5	0.1583(8)	0.3569(5)	0.9540(2)	0.080(1)
C6	0.1442(8)	0.1429(4)	0.9366(3)	0.085(2)
C7	0.5456(5)	0.4345(5)	0.7105(2)	0.057(1)
C8	0.5479(5)	0.5154(4)	0.8337(2)	0.055(9)
C9	0.4560(6)	0.5918(4)	0.8678(2)	0.062(1)
C11	0.1304(4)	0.3595(3)	0.6674(2)	0.040(7)
C12	0.0606(5)	0.2463(3)	0.6698(2)	0.044(8)
C13	0.0740(5)	0.1777(3)	0.6097(2)	0.046(8)
C14	0.1507(5)	0.2160(3)	0.5464(2)	0,046(8)
C15	0.2091(5)	0.3326(3)	0.5441(2)	0.047(8)
C16	0.1999(5)	0.4024(3)	0.6036(2)	0.043(7)
C17	0.1801(6)	0.1366(4)	0.4826(2)	0.063(1)

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **101**

S-O3	1.434(3)	N-S-C11	108.4(2)
S-O2	1.445(2)	C3-O1-C2	106.4(3)
S-N	1.626(3)	C3-N-C1	109.0(3)
S-C11	1.761(3)	C3-N-S	121.4(2)
O1-C3	1.404(5)	C1-N-S	123.3(2)
O1-C2	1.419(5)	C8-C1-C7	109.6(3)
N-C3	1.508(5)	C8-C1-N	112.0(3)
N-C1	1.519(4)	C7-C1-N	116.6(3)
C1-C8	1.491(5)	C8-C1-C2	111.0(3)
C1-C7	1.511(5)	C7-C1-C2	108.1(3)
C1-C2	1.543(5)	N-C1-C2	99.1(3)
C3-C4	1.496(6)	O1-C2-C1	105.3(3)
C4-C5	1.508(7)	O1-C3-C4	108.8(3)
C4-C6	1.540(6)	O1-C3-N	102.5(3)
C8-C9	1.288(6)	C4-C3-N	117.1(3)
C11-C16	1.367(5)	C3-C4-C5	113.8(4)
C11-C12	1.410(5)	C3-C4-C6	108.3(4)
C12-C13	1.365(5)	C5-C4-C6	111.6(4)
C13-C14	1.377(5)	C9-C8-C1	128.8(4)
C14-C15	1.416(5)	C16-C11-C12	120.3(3)
C14-C17	1.506(5)	C16-C11-S	120.1(3)
C15-C16	1.366(5)	C12-C11-S	119.5(3)
		C13-C12-C11	118.9(3)
		C12-C13-C14	122.2(3)
O3-S-C11	106.9(2)	C13-C14-C15	117.5(3)
O2-S-C11	107.8(2)	C13-C14-C17	121.9(3)
O3-S-O2	119.6(2)	C15-C14-C17	120.5(3)
O3-S-N	106.3(2)	C16-C15-C14	121.3(3)
O2-S-N	107.4(2)	C15-C16-C11	119.6(3)

Tabelle 3: Torsionswinkeln [°] von **101**

O3-S-N-C3	44.3(3)	N-C3-C4-C5	-53.9(5)
O2-S-N-C3	173.5(3)	O1-C3-C4-c6	-63.1(5)
C11-S-N-C3	-70.3(3)	N-C3-C4-C6	-178.6(4)
O3-S-N-C1	-166.5(3)	C7-C1-C8-C9	115.9(5)
O2-S-N-C1	-37.4(3)	N-C1-C8-C9	-15.1(6)
C11-S-N-C1	78.9(3)	C2-C1-C8-C9	-124.8(5)
C3-N-C1-C8	-112.0(3)	O3-S-C11-C16	142.0(3)
S-N-C1-C8	95.5(3)	O2-S-C11-C16	12.2(3)
C3-N-C1-C7	120.6(4)	N-S-C11-C16	-103.9(3)
S-N-C1-C7	-31.8(4)	O3-S-C11-C12	-41.2(3)
C3-N-C1-C2	5.1(3)	O2-S-C11-C12	-171.0(3)
S-N-C1-C2	-147.3(3)	N-S-C11-C12	73.0(3)
C3-O1-C2-C1	43.8(4)	C16-C11-C12-C13	4.3(5)
C8-C1-C2-O1	89.7(4)	S-C11-C12-C13	-172.6(3)
C7-C1-C2-O1	-150.1(3)	C11-C12-C13-C14	-1.1(5)
N-C1-C2-O1	-28.2(4)	C12-C13-C14-C15	-3.0(5)
C2-O1-C3-C4	-163.3(3)	C12-C13-C14-C17	174.2(3)
C2-O1-C3-N	-38.6(4)	C13-C14-C15-C16	4.0(5)
C1-N-C3-O1	19.5(3)	C17-C14-C15-C16	-173.2(4)
S-N-C3-O1	172.6(2)	C14-C15-C16-C11	-0.9(5)
C1-N-C3-C4	138.5(3)	C12-C11-C16-C15	-3.3(5)
S-N-C3-C4	-68.5(4)	S-C11-C16-C15	173.6(3)
O1-C3-C4-C5	61.6(5)		

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter von **101**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	0.039(4)	0.044(4)	0.043(4)	0.004(3)	-0.001(3)	-0.003(3)
O1	0.049(1)	0.059(2)	0.061(2)	0.007(1)	-0.006(1)	0.010(1)
O2	0.056(1)	0.033(1)	0.062(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	0.001(1)
O3	0.042(1)	0.065(2)	0.049(1)	0.010(1)	0.002(1)	0.000(1)
N	0.036(1)	0.042(2)	0.043(1)	-0.002(1)	-0.003(1)	-0.002(1)
C1	0.034(2)	0.050(2)	0.051(2)	0.000(2)	-0.001(1)	-0.005(2)
C2	0.044(2)	0.051(2)	0.071(3)	0.011(2)	-0.001(2)	0.000(2)
C3	0.048(2)	0.050(2)	0.053(2)	0.002(2)	-0.006(2)	0.003(2)
C4	0.048(2)	0.068(2)	0.065(2)	-0.001(2)	-0.003(2)	0.020(2)
C5	0.089(3)	0.086(3)	0.064(3)	0.013(3)	0.024(3)	0.008(2)
C6	0.082(3)	0.076(3)	0.098(3)	-0.011(3)	0.005(3)	0.032(3)
C7	0.045(2)	0.074(3)	0.053(2)	-0.001(2)	0.002(2)	-0.002(2)
C8	0.041(2)	0.060(2)	0.064(2)	-0.008(2)	-0.005(2)	-0.011(2)
C9	0.059(2)	0.067(2)	0.058(2)	-0.005(2)	-0.006(2)	-0.016(2)
C11	0.038(2)	0.040(2)	0.043(2)	0.001(2)	-0.005(1)	0.000(1)
C12	0.040(2)	0.049(2)	0.042(2)	-0.006(2)	-0.004(2)	0.006(1)
C13	0.044(2)	0.045(2)	0.049(2)	-0.002(2)	-0.006(2)	-0.002(1)
C14	0.043(2)	0.045(2)	0.051(2)	0.004(2)	-0.011(2)	-0.006(1)
C15	0.047(2)	0.055(2)	0.039(2)	-0.003(2)	-0.002(2)	0.004(1)
C16	0.040(2)	0.046(2)	0.044(2)	-0.001(2)	-0.004(1)	0.005(1)
C17	0.060(2)	0.067(3)	0.062(2)	0.004(2)	-0.006(2)	-0.023(2)

Tabelle 5: Koordinaten der Wasserstoffatome von **101**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{iso}</i>
H2A	0.679(6)	0.318(4)	0.839(2)	0.06(1)
H2B	0.563(6)	0.243(5)	0.776(3)	0.07(1)
H3	0.252(5)	0.214(4)	0.979(2)	0.50(1)
H4	0.032(8)	0.266(5)	0.876(3)	0.09(2)
H5A	0.163	0.433	0.932	0.12
H5B	0.266	0.343	0.981	0.12
H5C	0.059	0.353	0.987	0.12
H6A	0.258	0.130	0.949	0.13
H6B	0.052	0.134	0.963	0.13
H6C	0.126	0.087	0.888	0.13
H7A	0.517(6)	0.371(4)	0.676(3)	0.07(1)
H7B	0.504(5)	0.501(3)	0.690(2)	0.04(9)
H7C	0.676(7)	0.450(5)	0.708(3)	0.09(2)
H8	0.666(6)	0.525(4)	0.830(2)	0.06(1)
H9A	0.519(5)	0.658(4)	0.901(2)	0.06(1)
H9B	0.330(1)	0.604(6)	0.855(3)	0.13(2)
H12	0.014(4)	0.218(3)	0.709(2)	0.03(8)
H13	0.011(5)	0.109(3)	0.617(2)	0.04(9)
H15	0.259(5)	0.361(4)	0.505(2)	0.05(1)
H16	0.250(7)	0.487(5)	0.603(2)	0.08(1)
H17A	0.090	0.077	0.482	0.09
H17B	0.174	0.181	0.438	0.09
H17C	0.295	0.101	0.487	0.09

6 Literaturstellen

- 1 Wirth, T. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 235.
- 2 a) Cativiela, C.; Diaz-de-Villegas, M. D. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3517.
b) Altmann, K.-H.; Altmann, E.; Mutter, M. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1198.
- 3 Toniolo, C. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4004.
- 4 Rose, G. D.; Gierasch, J. A. *Adv. Protein Chem.* **1985**, *37*, 1.
- 5 Koshla, A.; Stachowiak, K.; Sunby, R. R.; Bumpus, F. G.; Pirion, F.; Lintner, K.; Femandjian, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 757.
- 6 Neugebauer, J.; Morant, J. *Arzneimittel-Kompendium der Schweiz* **1985**, Band 1, Documed, Basel **1984**, 1255.
- 7 Di Blasio, B.; Pavone, V.; Lombardi, A.; Pedone, C.; Benedetti, E. *Biopolymers*, **1993**, *33*, 1037.
- 8 Abshire, C. J.; Ostiguy, M. *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 965.
- 9 Bellier, B.; McCort-Tranchepain, I.; Ducos, B.; Danascimento, S.; Meudal, H.; Noble, F.; Garbay, C.; Roques, B. P. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3947.
- 10 Mayr, W.; Jung, G.; Strähle, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 715.
- 11 a) Flynn, E. H.; Hinman, J. W.; Caron, E. L.; Woolf, Jr., D. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5867.
b) Hanessian, S.; Haskell, T. H. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2451.
- 12 Banfi, L.; Beretta, M. G.; Colombo, L.; Gennai, C.; Scolastico, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 1613.
- 13 Chugh, J. K.; Wallace, B. A. *Biochem. Soc. Trans.* **2001**, *29*, 565.
- 14 Carmeli, S.; Moore, E.; Patterson, G. M. L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2593.

- 15 Jansen, R.; Kunze, B.; Reichenbach, H.; Jurkiewicz, E.; Hunsmann, G.; Höfle, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 357.
- 16 Fukayama, T.; Xu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8449.
- 17 Urech, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1872**, 164, 255.
- 18 a) Tiemann, F.; Friedländer, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 14, 1970.
b) Tiemann, F.; Köhler, K. *ibid.* **1881**, 14, 1976.
- 19 Ehrlich, F.; Wendel, A. *Biochem. Z.* **1908**, 8, 438.
- 20 a) Fischer, E.; von Grävenitz, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1914**, 406, 1.
b) Tristram, E. W.; ten Böcke, J.; Reinhold, D. F.; Sletzinger, M.; Williams, D. E. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2053.
- 21 a) Groth, U.; Chiang, Y.; Schöllkopf, U. *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1756.
b) Schöllkopf, U.; Busse, U.; Lonsky, R.; Hinrichs, R. *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 2150.
c) Schöllkopf, U.; Hinrichs, R.; Lonsky, R. *Angew. Chem.* **1987**, 99, 137.
d) Schöllkopf, U.; Hupfeld, B.; Küper, S.; Egert, E.; Dyrbusch, M. *ibid* **1988**, 100, 438.
e) Schöllkopf, U.; Pettig, D.; Schulze, E.; Klinge, M.; Egert, E.; Benecke, E.; Noltemeyer, M. *ibid* **1988**, 100, 1238.
- 22 a) Seebach, D.; Aebi, J. D.; Naef, R.; Weber, T. *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 144.
b) Seebach, D.; Fadel, A. *ibid* **1985**, 68, 1243.
c) Seebach, D.; Weber, T.; Aeschmann, R.; Maetzke, T. *ibid* **1986**, 69, 1365.
d) Seebach, D.; Aebi, J. D.; Gander-Coquoz, M.; Naef, R. *ibid* **1987**, 70, 1194.
e) Seebach, D.; Gander-Coquoz, M. *ibid* **1988**, 71, 2243.
- 23 a) O'Donnel, M. J.; Wu, S. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 591.
b) Lygo, B.; Crosby, J.; Peterson, J. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8671.
c) Ooi, T.; Takeuchi, M.; Kameda, M.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5228.

- 24 a) Kazmeier, U. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1046.
b) Kazmeier, U.; Meier, S. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 941.
c) Kazmeier, U. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4080.
- 25 Ferey, V.; Toupet, L.; Le Gall, T.; Mioskowski, C. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 475.
- 26 Bucher, C. B.; Linden, A.; Heimgartner H. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 935.
- 27 Alias, M.; Cativiela, C.; Diaz-de-Villegas, M. D. ; Galvez, J. A. ; Lapena, Y. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14963.
- 28 a) Garner, P.; Park, J. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2361.
b) Garner, P.; Park, J. M. *Org. Synth.* **1992**, *70*, 18.
- 29 a) Kozikowski, A. P.; Ding, Q.; Spiegel, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3279.
b) Avenoza, A.; Cativiela, C.; Peregrina, J. M.; Zurbano, M. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1555.
c) Marshall, J. A.; Beaudoin, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 581.
d) Ravi kumar, J. S.; Datta, A. . *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 473.
e) Avenoza, A.; Cativiela, C.; Peregrina, J. M.; Zurbano, M. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 863.
f) Villard, R.; Fotiadu, F.; Buono, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 607.
g) Takikawa, H.; Muto, S.; Mori, K *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3141.
- 30 Avenoza, A.; Cativiela, A.; Corzana, F.; Peregrina, J. M.; Zurbano, M. M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8220.
- 31 Avenoza, A.; Cativiela, C.; Peregrina, J. M.; Sucunza, D.; Zurbano, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4653.
- 32 Avenoza, A.; Cativiela, A.; Corzana, F.; Peregrina, J. M.; Zurbano, M. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2195.
- 33 Hatakeyama, S.; Matsumoto, H.; Fukuyama, H.; Mukugi, Y.; Irie, H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2275.
- 34 Frauenrath, H.; Reim, S.; Wiesner, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 91103.

- 35 Frauenrath, H.; Brethauer, D.; Reim, S.; Maurer, M.; Raabe, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 177.
- 36 Wattenbach, C.; Maurer, M.; Frauenrath, H. *Synlett* **1999**, *3*, 303.
- 37 Wattenbach, C. Dissertation, Universität Kassel, **2000**.
- 38 Atkinson, R. S.; Malpass, J. R. ; Skinner, K. L. ; Woodthorpe, K. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1984**, 1905.
- 39 Atkinson, R. S.; Tughan, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1987**, 2787.
- 40 Atkinson, R. S.; Tughan, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1987**, 2797.
- 41 Atkinson, R. S.; Darrah, C. M. ; Kelly, B. J. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1711.
- 42 Atkinson, R. S.; Tughan, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1987**, 2803.
- 43 Evans, D. A.; Faul, M. M.; Bilodeau, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2742.
- 44 Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *119*, 460.
- 45 Corey, E. J.; Suggs, J. W. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *44*, 3775.
- 46 Weiss, F.; Isard, A.; Bensa, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1355.
- 47 Kaulard, M. Dissertation, RWTH Aachen **1994**.
- 48 Price, C. C.; Snyder, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1773.
- 49 Reim, S. Dissertation, Universität Kassel, **1999**.
- 50 Davies, S. *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- 51 Cornils, B., Herrmann, W. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Weinheim, Volume 2, **1996**.
- 52 Kagan, H. B.; Dang, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6428.

- 53 Carmack, M.; Kelly, C. J. *J. Org. Chem.* **1928**, 25, 460.
- 54 Murrer, R. C.; Brown, J. N.; Chaloner, P. A.; Nicholson, P. N.; Parker, D. *Synthesis* **1979**, 350.
- 55 Rubin, L. J.; Landy, H. A.; Fischer, H. O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 425.
- 56 Kyba, E.P.; Liu, S.-T.; Harris, R. L. *Organometallics* **1983**, 2, 1877.
- 57 Lieser, J. K. *Synthetic Communications* **1983**, 13, 765.
- 58 Burk, M. J.; Feaster, J. E.; Nugent, W. A.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10125.
- 59 Brethauer, D. unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Kassel.
- 60 Lwowski, W. Nitrenes, Ed.; Interscience: New York, **1970**.
- 61 Rudchenko, V. F.; Ignatov, S. M.; Kostyanovsky, R. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 261.
- 62 Vedejs, E.; Sano, H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3261.
- 63 Kwart, H.; Kahn, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1951.
- 64 Anderson, D. J.; Gilchrist, T. L.; Horwell, D. C.; Rees, C, W. *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 576.
- 65 Drew, H. D. K.; Hatt, H. H. *J. Chem. Soc.* **1937**, 16.
- 66 Atkinson, R. S.; Darrah, C. M.; Kelly, B. J. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1711.
- 67 Atkinson, R. S.; Darrah, C. M.; Kelly, B. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1362.
- 68 Atkinson, R. S.; Darrah, C. M.; Kelly, B. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1989**, 1515.

- 69 Atkinson, R. S.; Grimshire, M. J.; Kelly, B. J. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2275.
- 70 Kuznetsov, M. A.; Kuznetsova, L. M.; Schantl, J. G.; Wurst, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1909.
- 71 Enders, D.; Tiebes, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 173.
- 72 Enders, D.; Nübling, C.; Schubert, H. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1089.
- 73 Enders, D.; Reinhold, U. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1332.
- 74 Enders, D.; Reinhold, U. *Liebigs Ann.* **1996**, 11.
- 75 Serckx-Poncin, B.; Hesbain-Frisque, A.-M. ; Ghosez, J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3261.
- 76 Boucher, M.; Macikenas, D.; Ren, T.; Prostasiewicz, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9366.
- 77 Evans, D. A.; Faul, M. M.; Bilodeau, M. T. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6744.
- 78 Müller, P.; Baud, C.; Jacquier, Y. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1543.
- 79 Kubas, G. J. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90.
- 80 Salomon, R. G.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300.
- 81 Dauban, P.; Dodd, R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5304.
- 82 Mansuy, D.; Mahy, J.-P.; Dureault, A.; Bedi, G.; Battioni, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1161.
- 83 Fukuyama, T.; Jow, C.-K.; Cheung, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6373.
- 84 Ward, D. E.; Gai, Y.; Kaller, B. F. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5498.
- 85 Roemmele, R. C.; Rapoport, H. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2367.

- 86 Burgaud, B. G. M.; Horwell, D. C.; Padova, A.; Pritchard, M., C. *Tetrahedron* **1996**, 52, 13035.
- 87 Yang, Y.; Diederich, F.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7195.
- 88 Li, Z.; Quan, R. W.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5889.
- 89 Besenyei, G.; Németh, S.; Simándi, L. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6105.
- 90 Schardt, B. C.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1563.
- 91 Yamada, Y.; Yamamoto, T.; Okawara, M. *Chem. Lett.* **1975**, 361.
- 92 Södergren, M. J.; Alonso, D. A.; Bedekar, A. V.; Andersson, P. G. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6897.
- 93 Macikenas, D.; Skrzypczak-Jankum, E.; Protasiewicz, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7164.
- 94 Weinreb, S. M.; Demko, D. M.; Lessen, T. A.; Demers, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2099.
- 95 Weinreb, S. M.; Chase, C. E.; Wipf, P.; Venkatraman, S. *Org. Synth.* **1998**, 75, 161.
- 96 Dauban, P.; Sanière, L.; Tarrade, A.; Dodd, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7707.
- 97 Herranz, E.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2544.
- 98 Müller, P.; Godoy, J. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2361.
- 99 Sharpless, K. B.; Akashi, K.; Oshima, K. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 29, 2503.
- 100 McKillop, A.; Taylor, R. J. K.; Watson, R. J.; Lewis, N. *Synthesis* **1994**, 31.
- 101 Colson, P.-J.; Hegedus, L. S. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5918.

7 Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
Ac	Acetyl
Acac	Acetylacetonat
Aib	α -Aminoisobuttersäure
Ausb.	Ausbeute
ax	axial
B	Base
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
cod	1,5-Cyclooctadien
d	Dublett
de	Diastereomerenüberschuss
d.r.	Diastereomerenverhältnis
δ	chemische Verschiebung
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminium-hydrid
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DIOP	4,5-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-(1,3)-dioxolan
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DuPHOS	1,2-Bis(2,5-dimethylphospholanyl)benzol
eq	äquatorial
EDTA	Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraacetat
Et	Ethyl
et al.	und andere
Et ₂ O	Diethylether
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMPA	Hexamethylphosphoramid
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
Iva	2-Ethylalanin
J	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
KHMDS	Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amid
L*	chiraler Ligand

LDA	Lithium diisopropylamid
<i>m</i> CPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
m	Multipllett
<i>m</i>	meta
Me	Methyl
mol%	Molprozent
MOM	Methoxymethyl
MS	Molsieb
NOE	Nuclear Overhauser Effect
Ns	<i>p</i> -Nitrobenzolsulfonyl
OTf	Trifluormethansulfonat
PG	protecting group
Ph	Phenyl
ppm	relative chemische Verschiebung
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
sept.	Septett
Ses	2-(Trimethylsilyl)ethansulfonyl
Sext.	Sextett
Smp.	Schmelzpunkt
<i>tert</i>	tertiär
t	Tripllett
TASF	Tris-(dimethylamino)-sulfonium-difluortrimethylsilicat
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
TPP	Tetraphenylporphyrin
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Kassel, den 09.06.2003
