

Studien zu helicalen Polyisocyanaten als phenolische Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl. Chem. Sebastian Dörr
aus Karlsruhe

Berichterstatter:	Prof. Reggelin
Mitberichterstatter:	Prof. Rehahn
Tag der Einreichung:	16.10.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	08.12.2003

Darmstadt 2003

Schreibe einen klugen Satz und dein Name wird ewig leben.

(Anonym)

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Reggelin am Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Januar 1999 - Oktober 2000) und dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt (seit November 2000) angefertigt.

Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. Michael Reggelin für die Überlassung des sehr interessanten und facettenreichen Themas. Besonders danke ich ihm für die Unterstützung und die angenehme Form der Betreuung. Er gewährte Freiheit zu eigenständiger Arbeit und nahm sich bei Bedarf immer Zeit für Diskussionen.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanke ich mich für die freundschaftliche Zusammenarbeit in einer anregenden Atmosphäre. Insbesondere meinem Laborkollegen Martin Klußmann gilt mein Dank für viele interessante Unterhaltungen, das gemeinschaftliche Laborklima und die gewährte Teilhabe an ungewöhnlicher Musik.

Den Service- und Analytik-Abteilungen und den Werkstätten in Mainz und Darmstadt danke ich für ihre Unterstützung, auch bei manchen nicht alltäglichen Aufträgen.

Viele Studenten haben in Fortgeschrittenen- und Vertiefungspraktika für diese Arbeit Präparate hergestellt, auch ihnen gilt mein Dank.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit in Form eines Kekulé-Stipendiums möchte ich mich beim Fonds der chemischen Industrie bedanken.

Meiner Familie, besonders meinen Eltern Margit und Henning, und meinen Freunden danke ich für die fortwährende Unterstützung und auch für die gelegentliche Ablenkung von der Chemie.

Bei Simone möchte ich mich bedanken für ihre Geduld, die engagierte Hilfe bei dieser Arbeit und für alles andere.

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</u>	<u>1</u>
1.1	Bedeutung chiraler Wirkstoffe	1
1.2	Synthese homochiraler Verbindungen	3
1.3	Asymmetrische Katalysatoren mit helicalen Strukturelementen	6
1.4	Zielsetzung	8
<u>2</u>	<u>STAND DER FORSCHUNG</u>	<u>9</u>
2.1	Synthetische Polymere mit helicaler Überstruktur	9
2.2	Polyisocyanate – Stand der Forschung	12
2.2.1	Isocyanat-Synthesen	13
2.2.2	Polymerisation von Isocyanaten	15
2.2.3	Struktur der Polyisocyanate	18
2.2.4	Helicale Polyisocyanate	19
2.3	Phenolische Liganden in der Übergangsmetallkatalyse	28
2.3.1	Synthese von BINOL	29
2.3.2	Asymmetrische Katalysen mit BINOL als Liganden	30
2.3.3	Derivate von BINOL	31
2.3.4	Polymere BINOL-Derivate	32
<u>3</u>	<u>POLYALKYLISOCYANATE</u>	<u>35</u>
3.1	Vorversuche zur Polymerisation von Isocyanaten mit NaCN als Initiator	35
3.2	Synthese und Polymerisation von Alkylisocyanaten	38

3.3	Einsatz der Polyalkylisocyanate in Katalysetesten	43
3.4	Schlussfolgerungen	48
<u>4</u>	<u>POLYARYLISOCYANATE</u>	<u>51</u>
4.1	Molecular Modelling von Oligo(phenylisocyanaten)	51
4.2	Synthese und Polymerisation von Arylisocyanaten	53
4.2.1	Vorversuche zur Polymerisation von Isocyanaten mit Lithium-Piperidid als Initiator	53
4.2.2	Darstellung von <i>poly</i> -(3HOPIC) p86	56
4.2.3	Darstellung von Copolymeren aus 3MOMOPIC 100 mit chiralen Isocyanat-Sergeants	67
4.3	Einsatz der Polyarylisocyanate in Katalysetesten	82
<u>5</u>	<u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u>	<u>93</u>
<u>6</u>	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	<u>98</u>
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen und Analysengeräte	98
6.2	Darstellung von Ausgangsverbindungen	103
6.2.1	Darstellung von Azidotrimethylsilan (TMS-N ₃)	103
6.2.2	Darstellung von Chlormethylmethylether (MOM-Cl) 97	104
6.2.3	Darstellung von Titandichloriddiisopropylat (TiCl ₂ (O <i>i</i> Pr) ₂)	105
6.2.4	Darstellung von <i>N</i> -Crotonyl-oxazolidin-2-on 115	105
6.3	(<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat ((<i>R</i>)-DMHIC) 15	105
6.3.1	Darstellung von (<i>R</i>)-3,7-Dimethyl-oct-6-ensäure 74	105
6.3.2	Darstellung von (<i>R</i>)-3,7-Dimethyl-octansäure	107
6.3.3	Darstellung von (<i>R</i>)-3,7-Dimethyl-octansäurechlorid 75	108
6.3.4	Darstellung von (<i>R</i>)-3,7-Dimethylheptylisocyanat ((<i>R</i>)-DMHIC) 15	109

6.4	2-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-ethylisocyanat (3TMSOPEIC) 81	110
6.4.1	Darstellung von 3-(3-Hydroxy-phenyl)-propionsäure 79	110
6.4.2	Darstellung von 3-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-propionsäure- trimethylsilylester 80	111
6.4.3	Darstellung von 2-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-ethylisocyanat (3TMSOPEIC) 81	112
6.5	Polymerisation mit Natriumcyanid als Initiator	113
6.5.1	AAV 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anionischen Polymerisation mit Natriumcyanid als Initiator	113
6.5.2	Copolymerisation von HexIC 37 und (<i>R</i>)-DMHIC 15	114
6.5.3	Polymerisation von (<i>R</i>)-DMHIC 15	116
6.5.4	Copolymerisationsversuch von PhIC 39 und (<i>R</i>)-DMHIC 15	118
6.5.5	Copolymerisationsversuch von BnIC 76 und (<i>R</i>)-DMHIC 15	118
6.5.6	Polymerisation von 3TMSOPEIC 81	119
6.5.7	Copolymerisation von 3TMSOPEIC 81 und (<i>R</i>)-DMHIC 15	120
6.5.8	AAV 2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Abspaltung säurelabiler Schutzgruppen mit TFA/H ₂ O	122
6.5.9	Abspaltung der TMS-Schutzgruppe von <i>poly</i> -(3TMSOPEIC- <i>co</i> - (<i>R</i>)-DMHIC) p(81-co-15) zu <i>poly</i> -(3HOPEIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-DMHIC) p(77-co-15)	123
6.5.10	Komplexierung von <i>poly</i> -(3TMSOPEIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-DMHIC) p(81-co-15) mit TiCl ₄	124
6.6	Katalysetests mit Titankomplexen der Polyalkylisocyanate	125
6.6.1	Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien 83 und Methacrolein 64 ^[147]	125
6.6.2	Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von <i>E</i> -1-Acetoxy-1,3-butadien 63 und Methacrolein 64 ^[122]	126
6.6.3	Katalyse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 66	127
6.7	3-Methoxy-phenylisocyanat (3MeOPIC) 40	129
6.7.1	Darstellung von 3-Methoxy-phenylisocyanat (3MeOPIC) 40	129

6.8	3-Trimethylsilyloxy-phenylisocyanat (3TMSOPIC) 90	129
6.8.1	Darstellung von 3-Trimethylsilyloxy-phenylamin 89	129
6.8.2	Darstellung von 3-Trimethylsilyloxy-phenylisocyanat (3TMSOPIC) 90	130
6.9	3-Benzoyloxy-phenylisocyanat (3BnOPIC) 93	131
6.9.1	Darstellung von 3-Benzoyloxy-benzoesäure 92	131
6.9.2	Darstellung von 3-Benzoyloxy-phenylisocyanat (3BnOPIC) 93	131
6.10	3-(Methoxymethoxy)-phenylisocyanat (3MOMOPIC) 100	132
6.10.1	Darstellung von 1-Methoxymethyl-3-nitro-phenol	132
6.10.2	Darstellung von 1-Methoxymethyl-3-amino-phenol 99	133
6.10.3	Darstellung von 3-(Methoxymethoxy)-phenylisocyanat (3MOMOPIC) 100	134
6.11	3-[<i>N</i>-(<i>S</i>)-(1-Phenyl-ethyl)amido]-phenylisocyanat ((<i>S</i>)-3PEAPIC) 48	136
6.11.1	Darstellung von 3-Benzoxycarbonyl- <i>N</i> -(<i>S</i>)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid	136
6.11.2	Darstellung von <i>N</i> -(<i>S</i>)-(1-phenyl-ethyl)-isophthalsäure 105	137
6.11.3	Darstellung von 3-Nitro- <i>N</i> -(<i>S</i>)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid 107	138
6.11.4	Darstellung von 3-Amino- <i>N</i> -(<i>S</i>)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid 108	139
6.11.5	Darstellung von 3-[<i>N</i> -(<i>S</i>)-(1-Phenyl-ethyl)amido]-phenylisocyanat ((<i>S</i>)-3PEAPIC) 48	141
6.12	3-[(<i>R</i>)-1-sec-Butoxy]-phenylisocyanat ((<i>R</i>)-3BOPIC) 49	143
6.12.1	Darstellung von (<i>S</i>)-Toluol-4-sulfonsäure-sec-butylester 109	143
6.12.2	Darstellung von (<i>R</i>)-1-sec-Butoxy-3-nitro-benzol 110	144
6.12.3	Darstellung von (<i>R</i>)-3-sec-Butoxy-phenylamin 111	145
6.12.4	Darstellung von 3-[(<i>R</i>)-1-sec-Butoxy]-phenylisocyanat ((<i>R</i>)-3BOPIC) 49	147
6.13	Polymerisation mit Lithiumpiperidid als Initiator	148
6.13.1	AAV 3: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anionischen Polymerisation mit Lithiumpiperidid als Initiator	148
6.13.2	Polymerisation von (<i>R</i>)-DMHIC 15	150

6.13.3	Copolymerisationsversuch von PhIC 39 und (<i>R</i>)-DMHIC 15	151
6.13.4	Polymerisation von 3MeOPIC 40	152
6.13.5	Abspaltungsversuch der Methyl-Schutzgruppe von <i>poly</i> - (3MeOPIC) p40	154
6.13.6	Polymerisationsversuch von 3TMSOPIC 90	154
6.13.7	Polymerisationsversuch von 3TMSOPIC 90 mit Natriumcyanid als Initiator	156
6.13.8	Polymerisationsversuch von 3BnOPIC 93	156
6.13.9	Polymerisation von 3BnOPIC 93 mit Natriumcyanid als Initiator	157
6.13.10	Versuch der Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe von <i>poly</i> -(3BnOPIC) p93	158
6.13.11	Polymerisation von 3MOMOPIC 100	159
6.13.12	Basischer Abbau von <i>poly</i> -(3MOMOPIC) p100 zum Trimeren	161
6.13.13	Abspaltung der MOM-Schutzgruppe von <i>poly</i> -(3MOMOPIC) p100 zu <i>poly</i> -(3HOPIC) p86	162
6.13.14	Copolymerisationsversuch von 3MOMOPIC 100 und (<i>R</i>)-DMHIC 15	164
6.13.15	Copolymerisation von 3MOMOPIC 100 und (<i>S</i>)-3PEAPIC 48	165
6.13.16	Abspaltung der MOM-Schutzgruppe von <i>poly</i> -(3MOMOPIC- <i>co</i> -(<i>S</i>)- 3PEAPIC) p(100-<i>co</i>-48) zu <i>poly</i> -(3HOPIC- <i>co</i> -(<i>S</i>)-3PEAPIC) p(86-<i>co</i>-48)	167
6.13.17	Polymerisation von (<i>R</i>)-3BOPIC 49	169
6.13.18	Copolymerisation von 3MOMOPIC 100 und (<i>R</i>)-3BOPIC 49	170
6.13.19	Basischer Abbau von <i>poly</i> -(3MOMOPIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-3BOPIC) p(100-<i>co</i>-49) zu Trimeren	175
6.13.20	Ermittlung der Basen-Stabilität der Polyarylisocyanate	177
6.13.21	Abspaltung der MOM-Schutzgruppe von <i>poly</i> -(3MOMOPIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)- 3BOPIC) p(100-<i>co</i>-49) zu <i>poly</i> -(3HOPIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-3BOPIC) p(86-<i>co</i>-49)	178
6.13.22	Versuche zur chiralen Induktion in Polyarylisocyanate	182
6.14	Komplexierungsversuche mit Polyarylisocyanaten	186

6.14.1	Komplexierung von <i>poly</i> -(3HOPIC-co-(<i>R</i>)-3BOPIC) p(86-co-49) mit Ti(O <i>i</i> Pr) ₄	186
6.14.2	Komplexierung von <i>poly</i> -(3MOMOPIC) p100 mit TiCl ₄ ·2THF	187
6.14.3	Komplexierung von <i>poly</i> -(3MOMOPIC-co-(<i>R</i>)-3BOPIC) p(100-co-49) mit TiCl ₄ ·2THF	187
6.15	Katalysetests mit Titankomplexen der Polyarylisocyanate	189
6.15.1	Katalyse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 66	189
6.15.2	Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien 83 und Methacrolein 64	191
6.15.3	Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von <i>E</i> -1-Acetoxy-1,3-butadien 63 und Methacrolein 64	192
6.15.4	Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien 83 und Dimethylfumarat 113	192
6.15.5	Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien 83 und <i>N</i> - Crotonyl-oxazolidin-2-on 115	194
7	<u>LITERATUR UND ANMERKUNGEN</u>	199
8	<u>ANHANG</u>	205
8.1	Liste der Isocyanat-Bausteine	205

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	SciFinder-Recherche nach chiralen Wirkstoffen (Suchbegriffe: drug AND enantio OR diastereo OR chiral OR optically active).....	1
Abbildung 1.2	Limonen und Thalidomid als Beispiele für die unterschiedlichen physiologischen Eigenschaften von Enantiomeren.....	2
Abbildung 1.3	Katalysator-Zentren ([Kat]), angebunden an ein Polymer mit unregelmäßiger Überstruktur.....	5
Abbildung 1.4	Schematische Darstellung eines Komplexes aus einem helicalen Polymer mit Übergangsmetallzentren.	7
Abbildung 2.1	Beispiele helicaler Polymere mit hoher Helix-Inversionsbarriere.	10
Abbildung 2.2	Beispiele helicaler Polymere mit niedriger Helix-Inversionsbarriere.	10
Abbildung 2.3	Donor-substituierte helicale Polymethacrylate. ^[44, 45]	11
Abbildung 2.4	Schematischer Ausschnitt eines Polyisocyanates.	12
Abbildung 2.5	Beispiele polymerisierbarer Isocyanate.....	16
Abbildung 2.6	Blick entlang der Helix-Achse von Poly- <i>n</i> -butylisocyanat. ^[76] Die Helixparameter sind eingezeichnet. ^[75]	18
Abbildung 2.7	Beispiele chiraler Isocyanat-Monomere.	20
Abbildung 2.8	Strukturformeln und spezifische Drehwerte von Poly-(<i>R</i>)-1-deuterio- <i>n</i> -hexylisocyanat p50 und Poly-(<i>R</i>)-2-deuterio- <i>n</i> -hexylisocyanat p51	21
Abbildung 2.9	Spezifische Drehwerte der Copolymere aus 3MeOPIC 40 und (<i>S</i>)-3PEAPIC 48 . ^[70]	23
Abbildung 2.10	Copolymer aus beiden Enantiomeren des 2,6-Dimethylheptylisocyanates 15	24
Abbildung 2.11	CD-Spektren eines Homopolymers von 2,6-(<i>R</i>)-Dimethylheptylisocyanat 15 , eines <i>R/S</i> -Copolymers mit einem ee von 2.8% des <i>S</i> -Enantiomers und eines <i>R/S</i> /Achiral-Terpolymers mit nur 1.6% Anteil an chiralen Bausteinen (mit 2.8% ee) und 98.4% 2-Butylhexylisocyanat 38 . ^[98]	24
Abbildung 2.12	Struktur von Poly-3-carboxy-phenylisocyanat p54	27
Abbildung 2.13	Wichtige hydroxyl-funktionalisierte Liganden.	28
Abbildung 2.14:	Bis[5]helicendiol-Ligand ([5]HELOL) 68 . ^[127]	32
Abbildung 2.15	Anknüpfung von BINOL-Derivaten an Polystyrol-Festphasen. ^[130, 131]	32
Abbildung 2.16	Binaphthylidiol-Polyarylene. ^[116, 132]	33
Abbildung 3.1	Schematische Zeichnung denkbarer 3-(Hydroxyphenyl)isocyanatbausteine mit 0 (Polyarylisocyanat), 1 (Polybenzylisocyanat) oder mehr (Polyalkylisocyanat) Methylengruppen als Spacer.	37

Abbildung 3.2	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <i>poly</i> -(3TMSOPEIC-co-(R)-DMHIC) p(81-co-15) (300 MHz, 298 K, CDCl_3).....	41
Abbildung 3.3	CD-Spektren von <i>poly</i> -(3TMSOPEIC-co-(R)-DMHIC) p(81-co-15) und <i>poly</i> -(3HOPEIC-co-(R)-DMHIC) p(77-co-15)	42
Abbildung 3.4	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <i>poly</i> -(3HOPEIC-co-(R)-DMHIC) p(77-co-15) (300 MHz, 298 K, THF-d_8).....	43
Abbildung 3.5	Komplexe aus dem polymeren Liganden p(77-co-15) mit R = Cl oder R = O <i>i</i> Pr.....	48
Abbildung 3.6	Modelle für die Abschirmung des Titanzentrums durch die flexiblen Ligand-Seitenketten bei <i>poly</i> -(3HOPEIC) p82	48
Abbildung 3.7	Mögliche Polymere als Ersatz für <i>poly</i> -(3HOPEIC) p77 : p85 oder p86	49
Abbildung 4.1	Schematische Darstellung von <i>poly</i> -(3HOPIC) p86	51
Abbildung 4.2	GPC-Elugramme von p15 polymerisiert mit NaCN bzw. Li-Piperidid als Initiator.....	54
Abbildung 4.3	^1NMR -Spektren von 3MOMOPIC 100 und <i>poly</i> -3MOMOPIC p100 (300 MHz, 298 K, CDCl_3).....	62
Abbildung 4.4	A ^1NMR -Spektrum von <i>poly</i> -(3HOPIC) p86 , B ^1NMR -Spektrum von <i>poly</i> -(3HOPIC) p86 nach Zugabe von D_2O (300 MHz, 298 K, THF-d_8).....	63
Abbildung 4.5	Drehwert-Zeit-Diagramm von <i>poly</i> -(3HOPIC) p86 mit 0.4 bzw. 1.0 äq (bezüglich der Bausteine) (+)-PMP 86 (c = 0.2 in THF, 25°C).....	65
Abbildung 4.6	Beispiele chiraler 3-substituierter Phenylisocyanate. ^[70, 89, 90]	69
Abbildung 4.7	CD-Spektren von <i>poly</i> -(3MOMOPIC-co-(S)-3PEAPIC) p(100-co-48) und <i>poly</i> -(3HOPIC-co-(S)-3PEAPIC) p(86-co-48)	73
Abbildung 4.8	Molpeaks aus dem FD-Massenspektrum des Abbauproduktes von <i>poly</i> -(3MOMOPIC-co-(R)-3BOPIC) p(100-co-49)	78
Abbildung 4.9	CD-Spektren von <i>poly</i> -(3MOMOPIC-co-(R)-3BOPIC) p(100-co-49) und <i>poly</i> -(3HOPIC-co-(R)-3BOPIC) p(86-co-49) mit einem 49 -Anteil von jeweils 25 mol%.....	80
Abbildung 4.10	Drehwert-Zeit-Diagramm von <i>poly</i> -(3HOPIC-co-(R)-3BOPIC) p(86-co-49) mit 0.4 und 1.0 äq (bezüglich der OH-Gruppen) (+)-PMP 101 (c = 0.985 in THF).....	81
Abbildung 4.11	Entschützende Komplexierung von <i>poly</i> -(3MOMOPIC) p100 mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$	84
Abbildung 4.12	A ^1NMR -Spektren von <i>poly</i> -(3MOMOPIC-co-(R)-3BOPIC) p(86-co-49) , B ^1NMR -Spektren nach der entschützenden Komplexierung mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ zu p(112-co-49)·TiCl₂ (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 mit 10% THF-d_8).....	86

Abbildung 5.1	Copolymere aus den Bausteinen 3HOPIC und (S)-3PEAPIC p(86-co-48) bzw. (R)-3BOPIC p(86-co-49)	94
Abbildung 5.2	Vorschläge für Isocyanat-Bausteine, die durch lange Alkylketten löslichkeitsvermittelnd wirken: 118 und 119	96
Abbildung 5.3	Vorschlag für einen Isocyanat-Baustein mit zwei phenolischen Hydroxylgruppen	96

Verzeichnis der Schemata

Schema 1.1	Methanolyse von Methylphenylketen 1 , katalysiert durch China-Alkaloide.	5
Schema 1.2	Enantioselektive Hydrierung von Methylenbernsteinsäure-dimethylester 7 mit dem helicalen Phosphan 9 . ^[33]	7
Schema 2.1	Asymmetrische allylische Substitution katalysiert durch einen Palladiumkomplex des Polymethacrylates p(10-co-17)	11
Schema 2.2	Darstellung von Isocyanaten aus Carbonsäurederivaten.	13
Schema 2.3	Darstellung von Isocyanaten aus Aminen mit Phosgen 26 bzw. <i>N,N'</i> -Carbonyl-diimidazol 28	14
Schema 2.4	Darstellung von Isocyanaten aus Aminen 25 und hochsiedendem Isocyanat 31	14
Schema 2.5	Anionische Polymerisation bzw. Trimerisierung eines Isocyanates 20 mit NaCN als Initiator.	15
Schema 2.6	Mechanismus der Titan-vermittelten Polymerisation von Isocyanaten.	17
Schema 2.7	Polymerisation von (R)-2-Phenylpropylisocyanat nach Goodman et al. ^[85]	20
Schema 2.8	<i>Trans</i> - und <i>cis</i> -Struktur des azochromophorhaltigen Polyisocyanates p(37-co-52)	25
Schema 2.9	Induktion von Chiralität durch Bestrahlung mit circular polarisiertem Licht.	26
Schema 2.10	Oligomerisierung von 3-Methoxy-phenylisocyanat 40 mit Lithium-(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin 55	28
Schema 2.11	Synthese und Racematspaltung von BINOL 58 . ^[120]	29
Schema 2.12	Enantioselektive Synthese von (S)-BINOL (S)- 58 . ^[121]	30
Schema 2.13	Addition von Methacrolein 63 an <i>E</i> -1-Acetoxy-1,3-butadien 64 , katalysiert durch (R)-BINOL (R)- 58 . ^[122]	30
Schema 2.14	Enantioselektive Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 66 , katalysiert durch (S)-BINOL (S)- 58 . ^[124, 125]	31
Schema 3.1	Synthese von (R)-DMHIC 15 entsprechend den Literaturangaben.	36
Schema 3.2	Copolymerisation von HexIC 37 und (R)-DMHIC 15	36

Schema 3.3	Copolymerisationsversuch von PhIC 39 mit (<i>R</i>)-DMHIC 15	37
Schema 3.4	Copolymerisationsversuch von BnIC 76 mit (<i>R</i>)-DMHIC 15	38
Schema 3.5	Plan zu Realisierung eines helicalen <i>poly</i> -phenolischen Liganden durch <i>poly</i> -(3HOPEIC) p77	39
Schema 3.6	Syntheseweg zu 3TMSOPEIC 81	39
Schema 3.7	Homopolymerisation von 3TMSOPEIC 81	40
Schema 3.8	Copolymerisation von 3TMSOPEIC 81 und (<i>R</i>)-DMHIC 15	41
Schema 3.9	Komplexierung von <i>poly</i> -(3TMSOPEIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-DMHIC) p(81-co-15) mit TiCl ₄	44
Schema 3.10	Katalysetest mit p(82-co-15) -TiCl ₂ : Reaktion von Cyclopentadien 83 mit Methacrolein 64	44
Schema 3.11	Herstellung eines BINOL-TiCl ₂ -Komplexes nach Mikami et al. ^[122, 148]	45
Schema 3.12	Diels-Alder-Reaktion von <i>E</i> -1-Acetoxy-1,3-butadien 63 und Methacrolein 64 , katalysiert durch p(82-co-15) -TiCl ₂	45
Schema 3.13	Addition von Diethylzink an Benzaldehyd, katalysiert durch p(82-co-15) -Ti(O <i>i</i> Pr) ₂	46
Schema 4.1	Monte-Carlo-Simulation (MM3*) eines Hexadecameren von (3HOPIC) 86 ₁₆	52
Schema 4.2	Monte-Carlo-Simulation (MM3*) von (<i>R</i>)-BINOL (<i>R</i>)- 58	52
Schema 4.3	Polymerisation von (<i>R</i>)-DMHIC 15 mit Lithiumpiperidid als Initiator	53
Schema 4.4	Copolymerisationsversuch von Phenylisocyanat 39 und (<i>R</i>)-DMHIC 15 mit Li-Piperidid als Initiator	55
Schema 4.5	Retrosynthese von <i>poly</i> -(3HOPIC) p86	56
Schema 4.6	Versuch zur Abspaltung der Methylgruppen von <i>poly</i> -(3MeOPIC) p40	57
Schema 4.7	Synthese von 3TMSOPIC 90	57
Schema 4.8	Polymerisationsversuche von 3TMSOPIC 90 mit A Li-Piperidid bzw. B NaCN als Initiator.....	57
Schema 4.9	Synthese von 3BnOPIC 93	58
Schema 4.10	Polymerisationsversuch von 3BnOPIC 93 mit A Li-Piperidid bzw. B NaCN als Initiator.....	59
Schema 4.11	Synthese von Methoxymethylchlorid (MOM-Cl) 97	60
Schema 4.12	Synthesewege zu 3MOMOPIC 100	61
Schema 4.13	Polymerisation von 3MOMOPIC 100 mit Li-Piperidid als Initiator	61
Schema 4.14	Abspaltung der Schutzgruppen von <i>poly</i> -(3MOMOPIC) p100 mit TFA/H ₂ O 9/1	63
Schema 4.15	NMR-Versuche zum basischen Abbau von <i>poly</i> -(3MOMOPIC) p100 in CDCl ₃	66

Schema 4.16	Copolymerisationsversuch von 3MOMOPIC 100 und (<i>R</i>)-DMHIC 15 mit Li-Piperidid als Initiator.	68
Schema 4.17	Synthese von (<i>S</i>)-3PEAPIC 48 entsprechend der Literaturvorschrift. ^[70]	70
Schema 4.18	Synthese von (<i>S</i>)-3PEAPIC 48 ausgehend von 3-Nitrobenzoylchlorid 104	70
Schema 4.19	Copolymerisation von 3MOMOPIC 100 und (<i>S</i>)-3PEAPIC 48 und Abspaltung der MOM-Schutzgruppen	71
Schema 4.20	Synthese von (<i>R</i>)-3BOPIC 49	74
Schema 4.21	Polymerisation von (<i>R</i>)-3BOPIC 49	75
Schema 4.22	Wahrscheinlicher Mechanismus des Methanolat-induzierten Abbaus eines Polyisocyanates mit Acetyl-Endcapping	77
Schema 4.23	Entschützende Komplexierung von <i>poly</i> -(3MOMOPIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-3BOPIC) mit TiCl ₄ ·2THF	85
Schema 4.24	Katalysetest mit p(112-co-49) ·TiCl ₂ : Reaktion von Cyclopentadien 83 mit Methacrolein 64	86
Schema 4.25	Diels-Alder-Reaktion von <i>E</i> -1-Acetoxy-1,3-butadien 63 und Methacrolein 64 , als Testkatalyse für p(112-co-49) ·TiCl ₂	87
Schema 5.1	Copolymerisation von 3TMSOPEIC 81 und (<i>R</i>)-DMHIC 15	93
Schema 5.2	Addition von Diethylzink an Benzaldehyd, katalysiert durch p(77-co-15) und Ti(O <i>i</i> Pr) ₄	93
Schema 5.3	Darstellung von <i>poly</i> -(3HOPIC) p86 aus 3MOMOPIC 100	94
Schema 5.4	Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien 83 und Dimethylfumarat 113 bzw. <i>N</i> -Crotonyl-oxazolidin-2-on 115 katalysiert durch p(112-co-49) ·TiCl ₂	95

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1:	Spezifische Drehwerte der Copolymere aus 2,6-(<i>R</i>)-Dimethylheptyl-isocyanat 15 und <i>n</i> -Hexylisocyanat 37 . ^[43]	22
Tabelle 3.1:	Ergebnisse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd, katalysiert durch den Komplex aus p(77-co-15) und Ti(O <i>i</i> Pr) ₄	47
Tabelle 4.1	Polymerisation von 3MeOPIC 40	55
Tabelle 4.2	Stabilität von <i>poly</i> -(3MOMOPIC) p100 gegen Basen.	67
Tabelle 4.3	Analysendaten der Polymere <i>poly</i> -(3MOMOPIC- <i>co</i> -(<i>S</i>)-3PEAPIC) p(100-co-48) und <i>poly</i> -(3HOPIC- <i>co</i> -(<i>S</i>)-3PEAPIC) p(86-co-48)	72
Tabelle 4.4	Copolymerisation von 3MOMOPIC 100 und (<i>R</i>)-3BOPIC 49	76
Tabelle 4.5	Abspaltung der MOM-Schutzgruppe von <i>poly</i> -(3MOMOPIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-3BOPIC) p(100-co-49)	79

Tabelle 4.6:	Ergebnisse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd.....	83
Tabelle 4.7:	Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien 83 und Dimethylfumarat 113	88
Tabelle 4.8:	Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien 83 und <i>N</i> -Crotonyl- oxazolidin-2-on 115 , katalysiert mit einem Komplex aus p(100-co-49) und TiCl ₄ ·2THF.....	89
Tabelle 4.9:	Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien 83 und <i>N</i> -Crotonyl- oxazolidin-2-on 115 , katalysiert durch Komplexe aus TiCl ₂ (<i>OiPr</i>) ₂	91
Tabelle 6.1	Spezifische Drehwerte von <i>poly</i> -(3HOPIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-3BOPIC) (25/75) nach Zugabe von (+)-PMP.....	183
Tabelle 6.2	Spezifische Drehwerte von <i>poly</i> -(3HOPIC) nach Zugabe von 0.4 äq (+)-PMP.....	184
Tabelle 6.3	Spezifische Drehwerte von <i>poly</i> -(3HOPIC) nach Zugabe von 1.0 äq (+)-PMP.....	185
Tabelle 6.4:	Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien 83 und <i>N</i> -Crotonyl-oxazolidin-2-on 115	198

Abkürzungen und Akronyme

<i>AAV</i>	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut(iert)
aliphat.	aliphatisch
äq	Äquivalent(e)
aromat.	aromatisch
ber.	berechnet
BINOL	1,1'-Binaphthalen-2,2'-diol
BINAP	1,1'-Binaphthalen-2,2'-bis(diphenylphosphan)
Bn	Benzyl
BnIC	Benzylisocyanat
3BnOPIC	3-Benzyloxy-phenylisocyanat
(<i>R</i>)-3BOPIC	3-[(<i>R</i>)-1- <i>sec</i> -Butoxy]-phenylisocyanat
<i>t</i> BuLi	<i>tert.</i> -Butyllithium
CD	Circulardichroismus
cp	Cyclopentadien
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
(<i>R</i>)-DMHIC	(<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat
DP	Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)
E	Diethylether
EE	Ethylacetat (Essigester)
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EG	Endgruppe
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
FD	Feld-Desorption
g	Gramm
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
H	Hexan
HexIC	<i>n</i> -Hexylisocyanat
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
3HOPEIC	2-(3-Hydroxy-phenyl)-ethylisocyanat-Baustein
3HOPIC	3-Hydroxy-phenylisocyanat-Baustein
HPLC	High performance liquid chromatography
HSQC	Heteronuclear single-quantum coherence
Init	Initiator

IR	Infrarotspektroskopie
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
Lsg.	Lösung
m	Multipllett
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
MDI	4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan
[M]/[I]	Molverhältnis von Monomer zu Initiator
Me	Methyl
3MeOPIC	3-Methoxy-phenylisocyanat
MeOTf	Methyltriflat
Min.	Minute(n)
ml	Milliliter
MOM	Methoxymethyl
3MOMOPIC	3-(Methoxymethoxy)-phenylisocyanat
MS	Massenspektrometrie
n.a.	nicht angegeben
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernmagnetische Resonanz)
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
(S)-3PEAPIC	3-[N-(S)-(1-Phenyl-ethyl)amido]-phenylisocyanat
PG	Protection group (Schutzgruppe)
PhIC	Phenylisocyanat
Pip	Piperidyl
(+)-PMP	(S)-(+)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin
q	Quartett
quant.	quantitativ
<i>rac</i>	racemisch
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
TADDOL	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
t	Triplett
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan bzw. Trimethylsilyl-
3TMSOPEIC	2-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-ethylisocyanat
3TMSOPIC	3-Trimethylsilyloxy-phenylisocyanat
Tos	<i>para</i> -Tolyl-sulfonyl

1 Einleitung und Zielsetzung

Die asymmetrische Synthese ist ein Gebiet von stark zunehmender Bedeutung. Erkennbar ist dies beispielsweise an der Vergabe des Chemie-Nobelpreises 2001 an Knowles, Noyori und Sharpless^[1] für ihre Arbeiten auf den Gebieten der asymmetrischen Hydrierungen bzw. Oxidationen.

1.1 Bedeutung chiraler Wirkstoffe

Ein wichtiger Grund für das Interesse an asymmetrischen Synthesen ist der zunehmende Einsatz chiraler, enantiomerenreiner Wirkstoffe in Medikamenten und Pflanzenschutzmitteln. Dies wird beispielsweise durch die steigende Anzahl an Literaturzitationen zu chiralen Wirkstoffen aufgezeigt (Abbildung 1.1).

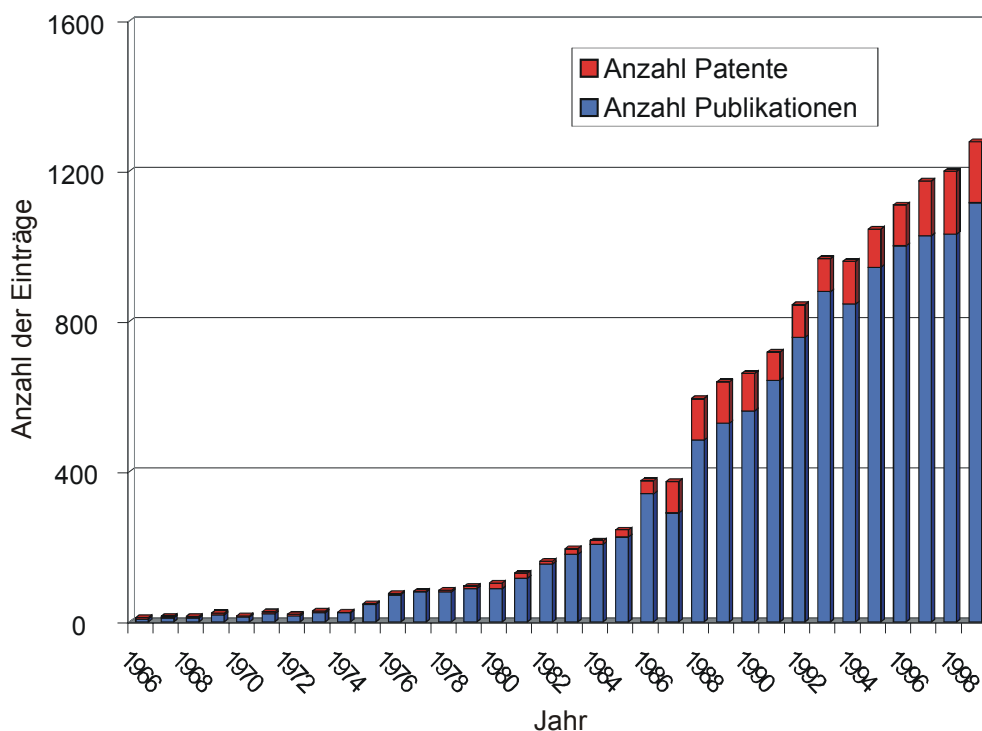


Abbildung 1.1 SciFinder-Recherche nach chiralen Wirkstoffen (Suchbegriffe: drug AND enantio OR diastereo OR chiral OR optically active).

Das Marktvolumen für chirale, enantiomerenreine Wirkstoffe hat im Jahr 2000 die 100 Mrd. US-\$-Grenze überschritten; der Verkaufsanteil dieser Medikamente betrug bereits 32%.^[2, 3]

Laut einer aktuellen Analyse der Unternehmensberatung Frost & Sullivan wird das Umsatzvolumen im Markt für Chiraltechnologie weltweit von derzeit 7.7 Mrd. US-\$ (2003) auf 14.9 Mrd. im Jahr 2009 anwachsen.^[4, 5]

Der Bedarf an chiralen Wirkstoffen und damit auch die Bedeutung asymmetrischer Synthesen hat ihre Ursache in der homochiralen Natur biologischer Systeme. Beide Enantiomere einer chiralen Substanz sind in fast allen physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch. Die physiologischen Auswirkungen der Enantiomere können dagegen völlig verschieden sein. Beispielsweise riecht das (*S*)-konfigurierte Enantiomer von Limonen nach Zitrone, wohingegen das (*R*)-konfigurierte Enantiomer nach Orange riecht (Abbildung 1.2).

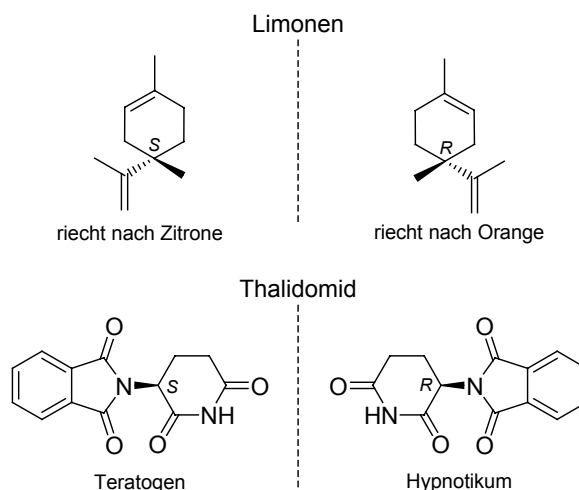


Abbildung 1.2 Limonen und Thalidomid als Beispiele für die unterschiedlichen physiologischen Eigenschaften von Enantiomeren.

Diese unterschiedlichen physiologischen Eigenschaften der Enantiomere können folgenschwere Konsequenzen nach sich ziehen: der unter dem Handelsnamen Contergan in den 1950er Jahren verkaufte Wirkstoff Thalidomid verursachte bei mehreren tausend Kindern starke Wachstumsstörungen an den Gliedmaßen (Phocomelie), wenn das Medikament von Frauen zwischen dem 20. und 35. Tag der Schwangerschaft eingenommen wurde.^[6] Das (*R*)-konfigurierte Enantiomer des Wirkstoffes hat den gewünschten Effekt als Schlafmittel, wohingegen das (*S*)-konfigurierte Enantiomer teratogen wirkt. Diese Katastrophe hat dazu geführt, dass chirale Wirkstoffe jetzt nur noch zugelassen werden, wenn sie enantiomerenrein vorliegen. Ausserdem wird darauf hingearbeitet, dass bereits zugelassene Racemate durch das in gewünschter Weise wirk-

same Enantiomer ersetzt werden (racemic switch).^[3] Es besteht also ein großer Bedarf an Methoden zur Generierung enantiomerenreiner Verbindungen.

1.2 Synthese homochiraler Verbindungen

Prinzipiell sind enantiomerenreine, chirale Verbindungen auf verschiedenen Wegen zugänglich, durch:^[7]

- Spaltung von Racematen
- Derivatisierung chiraler Naturstoffe („chiral pool“)
- Asymmetrische Synthese.

Bei der Racematspaltung verliert man mindestens 50% des Produktes; die Synthese ausgehend von enantiomerenreinen Naturstoffen erfordert häufig eine Vielzahl von Syntheseschritten. Deshalb wird die asymmetrische Synthese, entweder als asymmetrische Katalyse oder als Auxiliar-gesteuerte Reaktion, oft als geeignete Methode zur Synthese einer chiralen Zielverbindung ausgewählt. Dabei bieten die asymmetrischen Katalysen gegenüber Auxiliar-gesteuerten Reaktionen den großen Vorteil, dass die Menge des Trägers chiraler Information nur einen Bruchteil der Menge der herzustellenden Verbindung beträgt. Aus Gesichtspunkten der vielseitigen Einsetzbarkeit, Wirtschaftlichkeit und Atomökonomie geht der Trend mittlerweile zum Einsatz chiraler Katalysatoren für die Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen.

Klassische asymmetrische Katalysatoren sind enantiomerenreine niedermolekulare Verbindungen, die entweder direkt oder als Ligand in aktiven Metallkomplexen die Bildung enantiomerenreiner Produkte beschleunigen. Ein wesentliches Problem ist häufig die Abtrennung und Zurückgewinnung des teuren chiralen Katalysators.^[8] Unter diesen Aspekten bietet die heterogene (zweiphasige) Katalyse Vorteile gegenüber den homogenen (einphasigen) Katalysesystemen. Allerdings berichteten demgegenüber Kagan et al. bereits 1973, dass die Anknüpfung Diphosphan-haltiger Katalysator-Liganden (Rh-DIOP) an quervernetztes Polystyrol einen Einbruch an Reaktivität und Selektivität zur Folge hatte.^[9] Vermutlich werden durch den Träger die katalytisch aktiven Zentren beeinflusst, diese sind für Substrate im Allgemeinen nur schlecht zugänglich, woraus häufig geringe Ausbeuten und geringe Enantiomerenüberschüsse resultieren.^[10] Ferner ist die Entwicklung und Optimierung heterogener Katalysatoren

weitaus problematischer als bei den analytisch wesentlich besser zugänglichen homogenen Systemen.^[11]

Die Immobilisierung von Katalysatoren an löslichen polymeren Trägern oder die Verwendung löslicher polymerer Liganden oder Katalysatoren vereint die Vorteile von heterogener und homogener Katalyse.^[12-15] Dadurch kann eine Reaktion im homogenen Medium unter Beibehaltung aller kinetischen und analytischen Vorteile dieser Reaktionsführung erreicht werden, wobei gleichzeitig die unproblematische Katalysator-Rückgewinnung durch Ausfällen, Dialyse oder Ultrafiltration gewährleistet bleibt. Neben diesen Prozeßvorteilen bieten solche Katalysatoren im Vergleich zu den monomeren Analoga vielfältige Variationsmöglichkeiten an polymerspezifischen Eigenschaften, so ist z.B. die mittlere Kettenlänge einstellbar oder es können Copolymere aufgebaut werden.

Für asymmetrische Synthesen wurden katalytisch aktive, chirale Bausteine in lösliche Polymere eingebaut.^[14, 15] Als eines der erfolgreicherer Konzepte erwies sich die Verwendung der an Polyethylenglycolmonomethylether (MeO-PEG) gebundenen chiralen Liganden zur asymmetrischen Dihydroxylierung.^[16-19] Dabei enthält allerdings jede Polymerkette nur eine katalytisch aktive Einheit, weiterhin ist die Löslichkeit des Polymers in der Kälte begrenzt. Auch lösliche Polystyrole werden als Träger chiraler Katalysatoren erprobt.^[20] Der Vorteil gegenüber dem MeO-PEG-Konzept ist die Anknüpfung mehrerer aktiver Zentren an jedes Makromolekül, wodurch die Reaktivität im Vergleich zu den Polymeren mit nur einer aktiven Stelle steigt. Trotzdem bringt die Anbindung eines Katalysators an ein Polymer, verglichen mit analogen niedermolekularen Systemen, häufig eine Abnahme sowohl der Reaktivität als auch der Selektivität mit sich; Verbesserungen konnten lediglich in Einzelfällen beobachtet werden.^[21, 22]

Als Grund für die Verschlechterung der Selektivität wird die uneinheitliche Mikroumgebung an den katalytisch aktiven Zentren, hervorgerufen durch die zufällige, konformativ nicht definierte Überstruktur der meisten Polymere, angegeben (Abbildung 1.3).^[23]

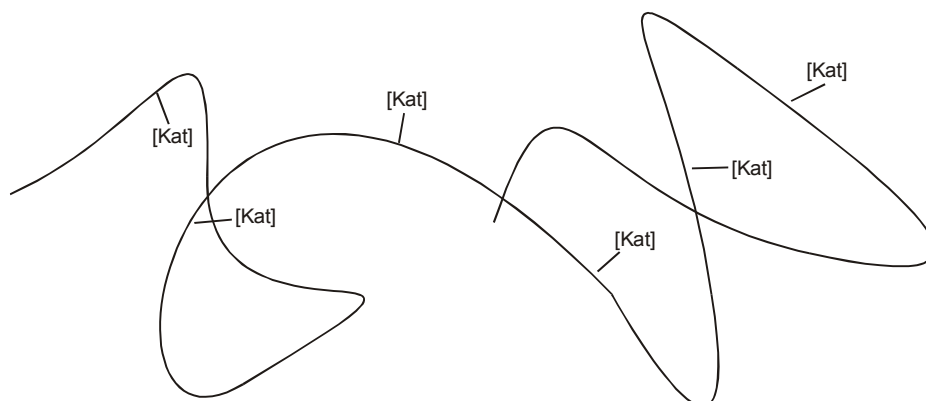
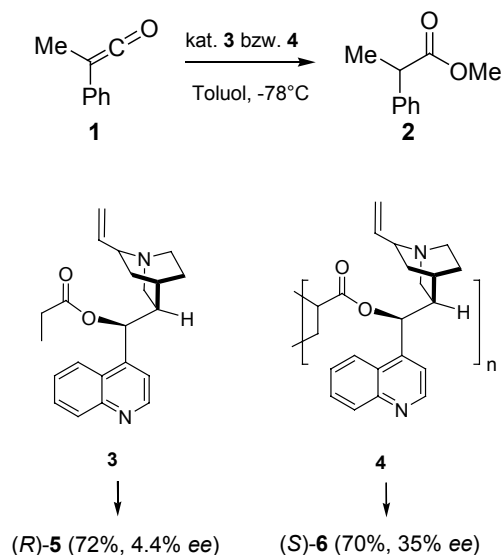


Abbildung 1.3 Katalysator-Zentren ([Kat]), angebunden an ein Polymer mit unregelmäßiger Überstruktur.

Die bisherigen Ansätze zur Herstellung immobilisierter Katalysatoren, die Anknüpfung bewährter niedermolekularer Liganden an ein polymeres Rückgrat, hat also den Nachteil der ungesteuerten Beeinflussung durch die makromolekulare Überstruktur. Es wurden teilweise sehr starke Effekte durch den polymeren Träger festgestellt. Beispiel hierfür sind Experimente von Yamashita et al., bei denen die Methanolyse von Phenylmethylketen **1** durch Derivate basischer China-Alkaloide katalysiert wurde (Schema 1.1).^[24, 25]



Schema 1.1 Methanolyse von Methylphenylketen **1**, katalysiert durch China-Alkaloide.

Interessanterweise ergab ein monomeres Alkaloid-Derivat einen wesentlich geringeren Enantiomerenüberschuss ($ee = 4.4\%$) als sein polymeres Analogon ($ee = 35\%$). Weiterhin entstand das Produkt **2** in umgekehrter absoluter Konfiguration. Diese

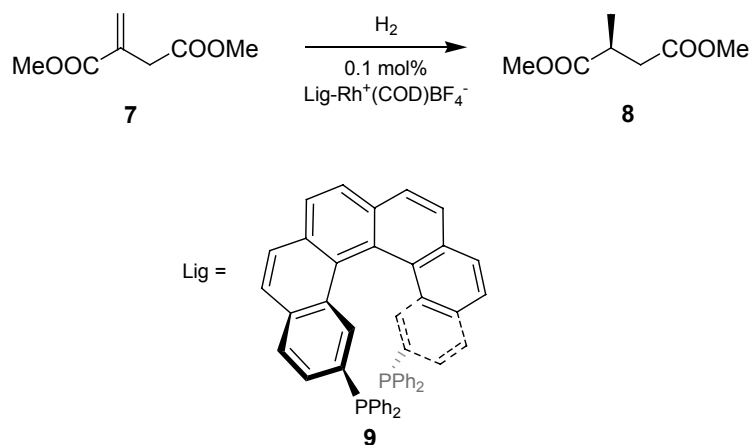
Effekte kann man so interpretieren, dass das Rückgrat des Polymers einen starken Einfluss auf die Katalyse ausübt und damit der Einfluss der stereogenen Zentren sogar überkompensiert werden kann. Wahrscheinlich wird dieser Effekt durch die Übertragung chiraler Information, die in der Überstruktur des Polymers gespeichert ist, erreicht. Diese Übertragung ist allerdings nicht vollständig und durch die unklare Überstruktur auch nicht gezielt steuerbar.

1.3 Asymmetrische Katalysatoren mit helicalen Strukturelementen

Julia und Colonna konnten feststellen, dass die peptidkatalysierte, asymmetrische Epoxidierung von Chalconen stark von der Überstruktur der Peptide abhängt.^[26-28] Peptide, die keine helicale Sekundärstruktur ausbilden, eigneten sich nicht als Katalysatoren.^[29] Auch Oligopeptide, die zu wenige Bausteine enthielten, um eine stabile α -Helix zu formen, lieferten nur geringe Enantiomerenüberschüsse. Generell kann eine Peptid-Helix erst ab ca. 10 Bausteinen stabil vorliegen; Decapeptide zeigen eine deutliche chirale Induktion.^[30] Problematisch an den beschriebenen Systemen ist die geringe Substratbreite (nur Chalcone sind oxidierbar) und die Basenlabilität der Peptide; der Katalysator wird während der Reaktion zersetzt.

Gilbertson et al. versuchten, mit Hilfe phosphanmodifizierter, helicaler Dodekapeptide asymmetrische Hydrierungen durchzuführen.^[31, 32] Das weitgehende Versagen dieser Systeme ist vermutlich auf eine kontraproduktive Wechselwirkung der Zentrochiralität der unterschiedlichen Monomerbausteine mit der Sekundärstruktur zurückzuführen. Offensichtlich ist es wichtig, ein stereoreguläres Polymer aufzubauen, um eine identische Mikroumgebung der katalytisch aktiven Positionen zu erreichen.

Um herauszufinden, ob die Helix einen Einfluss auf asymmetrische Katalysen haben kann, musste zunächst eine Verbindung mit einem helicalen Strukturelement ohne axiale, planare oder zentrale Chiralität als Katalyseligand eingesetzt werden. Der erste Versuch zur Realisierung dieser strukturellen Anforderungen wurde von Reetz et al. unternommen (Schema 1.2).^[33]



Schema 1.2 Enantioselektive Hydrierung von Methylbernsteinsäuredimethylester **7** mit dem helicalen Phosphan **9**.^[33]

Dabei wurde Rhodium(I) mit dem enantiomerenreinen Bis(diphenylphosphan)hexahelicen **9** komplexiert und zur enantioselektiven Hydrierung von Methylbernsteinsäuredimethylester **7** zu (*S*)-2-Methylbernsteinsäuredimethylester **8** eingesetzt. Die Ausbeute betrug 54% bei einem Enantiomerenüberschuss von 39%. Das vorgestellte System ist nicht geeignet zur breiten Anwendung in der Synthese; es zeigt sich allerdings deutlich, daß die chirale Information einer Helix bei einer asymmetrischen Synthese prinzipiell auf ein Substrat übertragen werden kann.

Im Arbeitskreis Reggelin wurde die Idee entwickelt, Polymere mit einer definierten chiralen (z.B. helicalen) Überstruktur als Träger chiraler Information und als chiralen Induktor bei Katalysen einzusetzen.^[12] Das Polymer soll also nicht nur als Träger des Katalysators dienen, sondern den stereochemischen Verlauf der Katalyse steuern. Durch Einbau eines großen Anteils komplexierender Bausteine sollte somit ein stereoregulärer, mehrkerniger („multiple-site“) Ligand entwickelt werden (Abbildung 1.4).

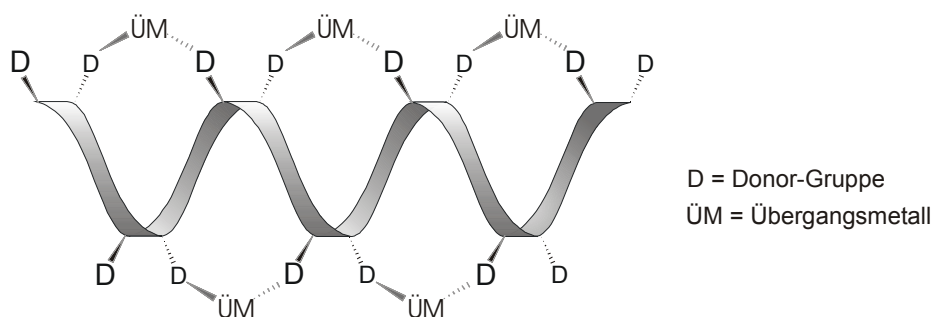


Abbildung 1.4 Schematische Darstellung eines Komplexes aus einem helicalen Polymer mit Übergangsmetallzentren.

1.4 Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Erschließung einer neuartigen Klasse asymmetrischer Katalysatoren: Polymere mit niedriger Helix-Inversionsbarriere sollten als Metall-Liganden eingesetzt werden. Dazu war der Einfluss der helicalen Sekundärstruktur auf den Chiralitätstransfer bei asymmetrischen Katalysen zu erforschen. Als helical-chirale Polymere mit niedriger Helix-Inversionsbarriere sollten Polyisocyanate erprobt werden.

Es waren Liganden-funktionalisierte Isocyanate herzustellen und diese sollten durch Copolymerisation mit chiralen, dirigierenden Isocyanat-Monomeren in helicale Polymere überführt werden. Die Polyisocyanate waren zu charakterisieren und als Komplexe mit Übergangsmetallen in asymmetrischen C-C-verknüpfenden Modell-Katalysen auf ihre Fähigkeit zur chiralen Induktion zu überprüfen.

Als Donor-Funktionalitäten waren phenolische Hydroxyl-Gruppen vorgesehen, diese sind Bestandteil wichtiger chiraler Katalyseligenen (z.B. BINOL). Parallel zu dieser Arbeit sollten von Martin Klußmann in seiner Dissertation Phosphan-modifizierte Polyisocyanate als chirale Liganden synthetisiert werden.

Damit sollte eine neuartige Klasse asymmetrischer Katalysatoren gefunden werden, die die helicale Chiralität als Quelle der asymmetrischen Induktion erschließt. Dies soll die Grundlage zu einer Erweiterung der Möglichkeiten auf dem Gebiet der asymmetrischen Synthese darstellen.

2 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird kurz die Synthese helical-chiraler Polymere beschrieben. Weiterhin soll eine vertiefende Beschreibung der Klasse der Polyisocyanate gegeben werden. Anschließend wird die Bedeutung phenolischer Liganden in der Übergangsmetallkatalyse aufgezeigt.

2.1 Synthetische Polymere mit helicaler Überstruktur

In der Literatur ist eine Vielzahl synthetisch hergestellter, optisch aktiver Polymere mit helicaler Überstruktur beschrieben.^[34] Helical-chirale Polymere sind auf verschiedenen Wegen herstellbar:^[35]

- Asymmetrische, gangselektive Polymerisation (screw-sense selective polymerisation)
- Polymerisation optisch aktiver Monomere
- Polymerisation achiraler oder prochiraler Monomere mit chiralen Initiatoren.

Die synthetischen helicalen Polymere lassen sich weiterhin bezüglich ihrer Dynamik in zwei Klassen einteilen:^[36]

- Polymere mit hoher Helix-Inversionsbarriere
- Polymere mit niedriger Helix-Inversionsbarriere.

Typische Vertreter der Polymere mit hoher Helix-Inversionsbarriere sind in Abbildung 2.1 aufgezeigt, es handelt sich um Polymethacrylate **p10**,^[37] Polyisocyanide **p11**^[38] und Poly(2,3-chinoxazoline) **p12**.^[39]

Bei diesen Polymeren wird die Stabilität der helicalen Überstruktur durch eine hohe Helix-Inversionsbarriere verursacht, d.h. die Umkehr des Helix-Drehsinns ist bei Raumtemperatur kinetisch gehemmt.^[40] Zu ihrer Herstellung wird im Allgemeinen die asymmetrische, gangselektive Polymerisation eingesetzt.

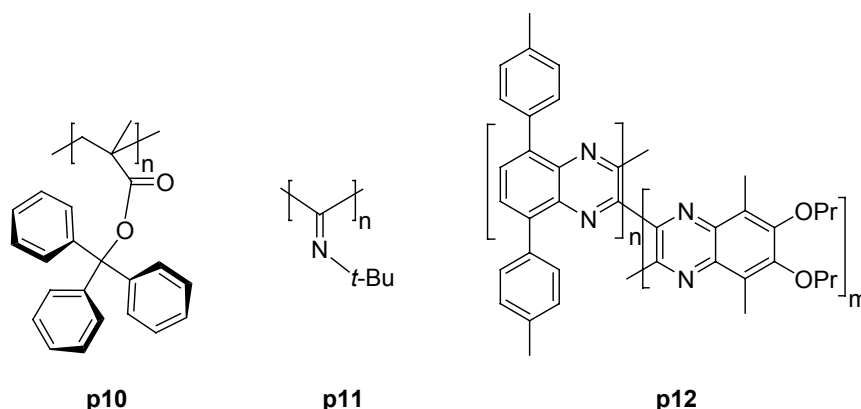


Abbildung 2.1 Beispiele helicaler Polymere mit hoher Helix-Inversionsbarriere.

Bei Makromolekülen mit niedriger Inversionsbarriere (Polymere mit dynamischer Helix) besteht die Sekundärstruktur aus langen alternierenden Bereichen mit rechts- und linksgängigen Helices. Die Wendepunkte zwischen den helicalen Bereichen „wandern“ bei Raumtemperatur durch die Kette, eine gangselektive Polymerisation ist daher nicht möglich. Chirale Polymere dieses Typs werden unter Verwendung chiraler Bausteine oder (selten) Initiatoren synthetisiert. Die Gängigkeit der Bereiche kann dabei entweder durch chirale Seitengruppen oder am Polymer verbleibende chirale Startgruppen gesteuert werden. Beispiele für Polymere, deren dynamische helicale Überstruktur durch zentrochirale Seitengruppen bestimmt wird, sind die in Abbildung 2.2 gezeigten Polyacetylene **p13**,^[35] Polysilane **p14**^[41] und Polyisocyanate **p15**.^[42, 43]

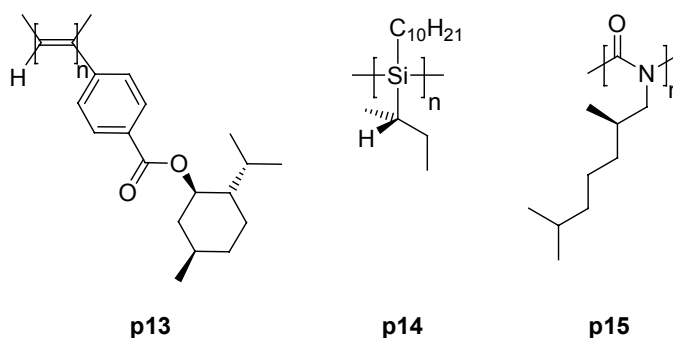


Abbildung 2.2 Beispiele helicaler Polymere mit niedriger Helix-Inversionsbarriere.

Beide Polymerklassen (Polymere mit hoher und niedriger Inversionsbarriere) kommen prinzipiell als Träger und Überträger chiraler Information bei Katalysen in Betracht. Um die jeweiligen Vor- und Nachteile zu ermitteln, sollten daher im Arbeitskreis

Reggelin helicale Polymere beider Klassen auf ihre Eignung als chirale Liganden überprüft werden.

Als Beispiel für Polymere mit hoher Helix-Inversionsbarriere wurden, teilweise zeitgleich zu dieser Arbeit, Polymethacrylate als Liganden eingesetzt. Von Melanie Schultz wurden im Rahmen ihrer Dissertation Phosphan-substituierte helicale Polymethacrylate wie **p16** erstmals hergestellt und als Liganden für Rhodium und Palladium eingesetzt (Abbildung 2.3).^[44]

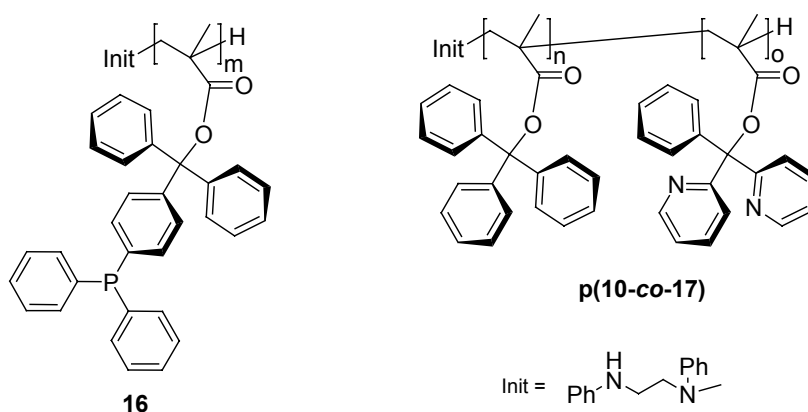
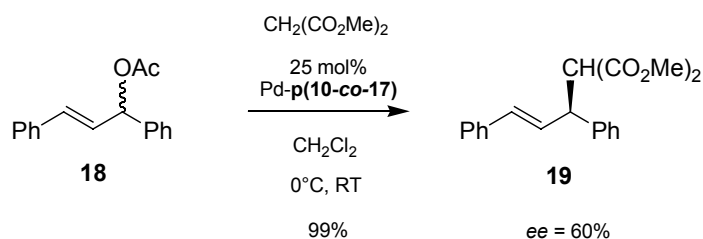


Abbildung 2.3 Donor-substituierte helicale Polymethacrylate.^[44, 45]

Die Komplexe erwiesen sich als katalytisch aktiv in asymmetrischen Hydrierungen und allylischen Substitutionen, die erreichten Enantiomerenüberschüsse lagen allerdings unter 5%. Parallel dazu hat Michael Holbach Pyridyl-substituierte Polymethacrylate synthetisiert und auf katalytische Aktivität in allylischen Substitutionen getestet.^[45, 46] Beispielsweise wiesen Palladium-Komplexe des Copolymers **p(10-co-17)** eine hohe Aktivität bei der Alkylierung von Diphenylpropenylacetat **18** mit Dimethylmalonat auf, der höchste bisher erzielte Enantiomerenüberschuss betrug 60% (Schema 2.1).



Schema 2.1 Asymmetrische allylische Substitution katalysiert durch einen Palladiumkomplex des Polymethacrylates **p(10-co-17)**.

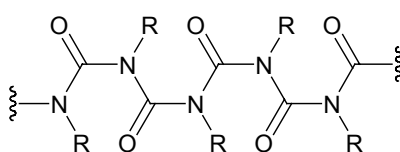
Die Polymethacrylate weisen allerdings einige Nachteile auf:

- Die Variation der Bausteine ist nur in engem Rahmen möglich (der hohe sterische Anspruch der Seitengruppen darf die Polymerisation nicht verhindern, muss aber die Helix stabilisieren). Dies ist problematisch im Hinblick auf die Optimierung als Katalyse-Liganden.
- Es werden nur geringe Polymerisationsgrade erreicht.
- Viele Polymethacrylate racemisieren in Lösung, dieser Vorgang ist irreversibel.

Bei Polymeren mit niedriger Helix-Inversionsbarriere wird die helicale Überstruktur durch chirale Einflüsse (z.B. durch chirale Seitengruppen) induziert, daher sind keine sterisch anspruchsvollen Seitengruppen nötig. Dies lässt eine große konstitutionelle Breite der Bausteine und die Herstellung hochmolekularer Polymere zu. Eine Racemisierung ist nicht möglich, da die Überstruktur flexibel ist und durch chirale Induktion eine Helix-Vorzugskonformation etabliert wird. Diese Vorteile machen Polymere mit niedriger Helix-Inversionsbarriere interessant für die Erprobung als chirale Katalyseligenanden.

2.2 Polyisocyanate – Stand der Forschung

Polyisocyanate **p20** sind eine Klasse synthetischer Polymere des Nylon-Typs, des sogenannten *N*-substituierten Nylon-1 (Abbildung 2.4).^[47-49]



p20

Abbildung 2.4 Schematischer Ausschnitt eines Polyisocyanates.

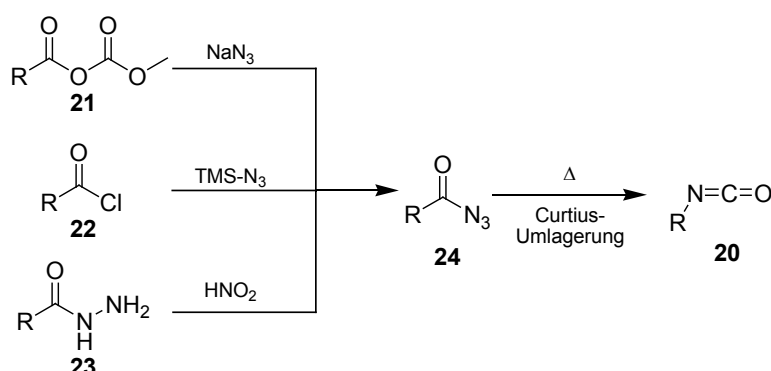
In diesem Kapitel soll ein Überblick über die relevanten Aspekte der Monomer-Synthesen, Polymerisationstechniken und Polymerstruktur gegeben werden. Weiterhin wird die Klasse der helical-chiralen Polyisocyanate detailliert beschrieben.

2.2.1 Isocyanat-Synthesen

Zur Synthese von Isocyanaten wurde bereits eine Vielzahl an Methoden veröffentlicht.^[50] Im Folgenden sollen die wichtigsten Wege, d.h. im Labor- und Technikmaßstab häufig eingesetzte Synthesen, kurz skizziert werden.

Darstellung von Isocyanaten aus Carbonsäure-Derivaten

Ausgehend von aktivierten Carbonsäurederivaten sind Carbonsäureazide **24** darstellbar; diese lassen sich durch Erwärmen über eine Curtius-Umlagerung in entsprechende Isocyanate **20** überführen (Schema 2.2).



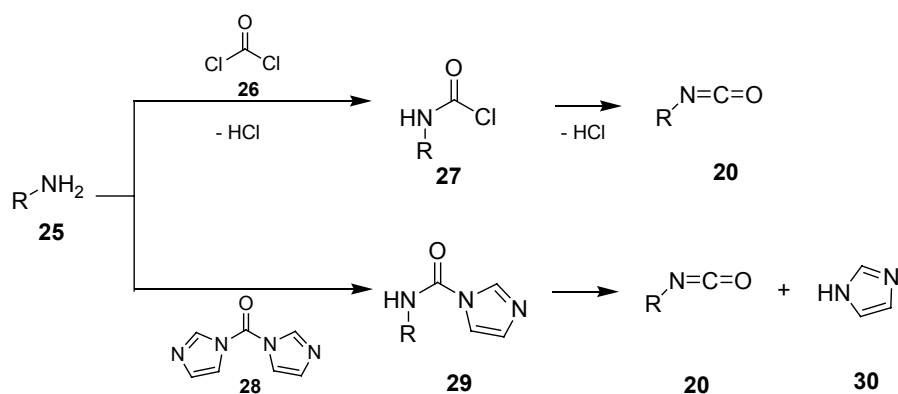
Schema 2.2 Darstellung von Isocyanaten aus Carbonsäurederivaten.

Beispiele sind die Umsetzung von Carbonsäureanhydriden **21** mit Natriumazid^[51, 52] und von Carbonsäurechloriden **22** mit Azidotrimethylsilan.^[53] Letzere Reaktion kann vollständig in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden und ist daher auch für solvolyseempfindliche Verbindungen geeignet. Carbonsäurehydrazide **23**, die leicht durch Umsetzung entsprechender Ester mit Hydrazin erhältlich sind, lassen sich unter sauren Bedingungen mit Natriumnitrit in Carbonsäureazide **24** überführen.^[54]

Ein Nachteil der Darstellung von Isocyanaten über Carbonsäureazide ist deren Neigung zu explosionsartiger Zersetzung. Daher wird das Azid **24** im Allgemeinen nicht isoliert, sondern direkt durch kontrolliertes Erwärmen einer verdünnten Lösung in das Isocyanat **20** überführt.

Darstellung von Isocyanaten aus Aminen

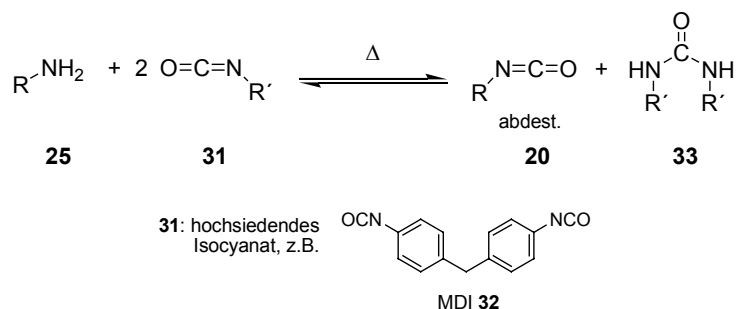
Die Herstellung von Isocyanaten aus Aminen wird sowohl im großtechnischen als auch im Labormaßstab häufig angewendet. Besonders wichtig ist die Umsetzung von Aminen **25** mit dem preisgünstigen Phosgen^[55] **26** (Schema 2.3).^[50, 56, 57]



Schema 2.3 Darstellung von Isocyanaten aus Aminen mit Phosgen **26** bzw. *N,N'*-Carbonyldiimidazol **28**.

Die Methode ist anwendbar bei aliphatischen und aromatischen Aminen und wird im Allgemeinen unter basischen Bedingungen durchgeführt, um den entstehenden Chlorwasserstoff abzufangen. Da Phosgen flüchtig und sehr giftig ist, werden auch verschiedene Analoga wie Diphosgen eingesetzt, diese weisen allerdings oftmals zu geringe Reaktivitäten auf.^[58] Ein erfolgreiches Phosgen-Substitut ist *N,N'*-Carbonyldiimidazol (CDI) **28**.^[59, 60] Die Reaktion kann im neutralen Medium durchgeführt werden, statt HCl entsteht als einziges Nebenprodukt das chemisch relativ inerte Imidazol **30**. Da CDI **28** erheblich teurer ist als Phosgen, eignet sich diese Methode allerdings nur für den Einsatz im Labor.

Eine interessante Alternative zur Herstellung flüchtiger Isocyanate ist die Umsetzung des Amin-Vorläufers mit einem Überschuss eines anderen, hochsiedenden Isocyanates **31**.^[61] Ein preisgünstiges, hochsiedendes Isocyanat (z.B. 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan **32** (MDI)), wird als Schmelze vorgelegt, das Amin **25** zugesetzt und das Produkt **20** direkt aus dem Gleichgewicht der Reaktionsmischung abdestilliert (Schema 2.4).



Schema 2.4 Darstellung von Isocyanaten aus Aminen **25** und hochsiedendem Isocyanat **31**.

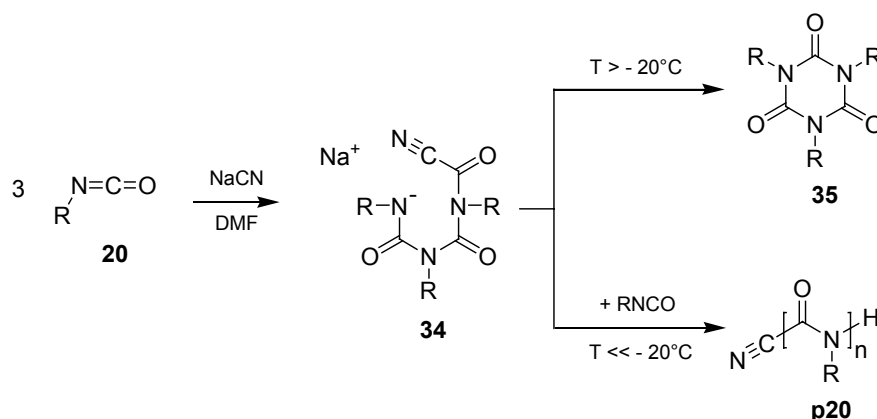
Auf diese Weise können kleine bis mittlere Mengen flüchtiger Isocyanate relativ einfach aus den entsprechenden Aminen gewonnen werden.

Eine generelle Empfehlung für eine Methode zur Darstellung von Isocyanaten kann nicht gegeben werden. Die Wahl hängt jeweils von unterschiedlichen Faktoren wie Verfügbarkeit der Edukte, thermische und chemische Stabilität der Verbindungen und von der Ansatzgröße ab.

2.2.2 Polymerisation von Isocyanaten

Anionische Polymerisation

Die erste Polymerisation eines Isocyanates wurde Ende der 50er Jahre von Shashoua et al. mit einer Natrium-Suspension in Dimethylformamid durchgeführt.^[47, 62] Kurze Zeit später zeigte sich, dass auch andere Basen die Polymerisation bei tiefen Temperaturen initiieren, als besonders geeignet erwies sich eine Lösung von Natriumcyanid in DMF (Schema 2.5).^[63]



Schema 2.5 Anionische Polymerisation bzw. Trimerisierung eines Isocyanates **20** mit NaCN als Initiator.

Bei Temperaturen über -20°C bildet sich hauptsächlich das thermodynamisch stabile, cyclische Trimer **35**, wohingegen bei tieferen Temperaturen ein lineares Polymer **p20** entsteht. Die höchsten Ausbeuten an Polymer werden zwischen -50 und -70°C erzielt. Zum Abbruch der Reaktion muss das anionische Kettenende in der Kälte protoniert werden, dies wird im Allgemeinen durch Zugabe von Methanol erreicht.

Das Polymer kann auch nach Abbruch der Polymerisation durch Deprotonierung zum Trimer abgebaut werden. Dabei wird das Kettenende durch Basenzugabe deprotoniert,

das entstehende Anion greift die dritte Carbonyl-Gruppe der Hauptkette nucleophil an („back-biting“). Statt des Abbruchs mit Methanol wurden auch Experimente zum „Capping“ des anionischen Kettenendes mit Acetyl-Gruppen durchgeführt.^[64, 65] Dadurch kann die Basenstabilität der Polyisocyanate erhöht werden.

Neben der Initiierung durch NaCN in DMF haben sich auch anderen Systeme als vorteilhaft erwiesen, da sie eine bessere Kontrolle über die Polydispersität und Kettenlänge des Polymers bieten. Die Polydispersitätsindizes (PDI) bei der klassischen Methode in DMF liegen häufig bei Werten über 5; ein Beispiel für eine verbesserte Methode ist die Initiierung durch NaCN in Toluol (PDI um 2).^[66] Die Arbeitsgruppe um Lee entwickelte Methoden zur Verhinderung des „back-biting“ während der Polymerisation. Dazu wurde mit einem sterisch anspruchsvollen Kronenether-Komplex von Natrium-Naphthalenid initiiert^[67, 68] bzw. Natriumtetraphenylborat zur Abschirmung des ionischen Kettenendes zugegeben.^[69] Es konnten Polydispersitätsindizes von 1.1 erreicht werden.

Als Monomere sind diverse Alkyl- und Arylisocyanate geeignet, Beispiele sind in Abbildung 2.5 angegeben.

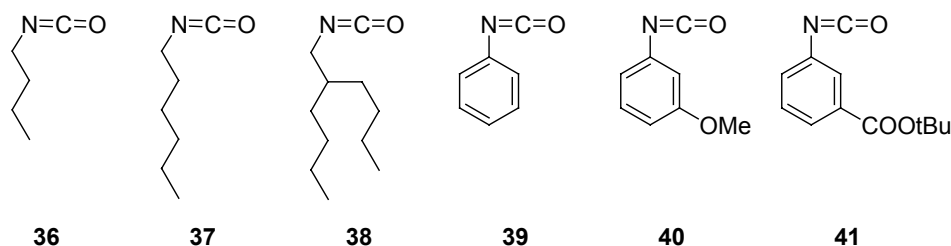


Abbildung 2.5 Beispiele polymerisierbarer Isocyanate.

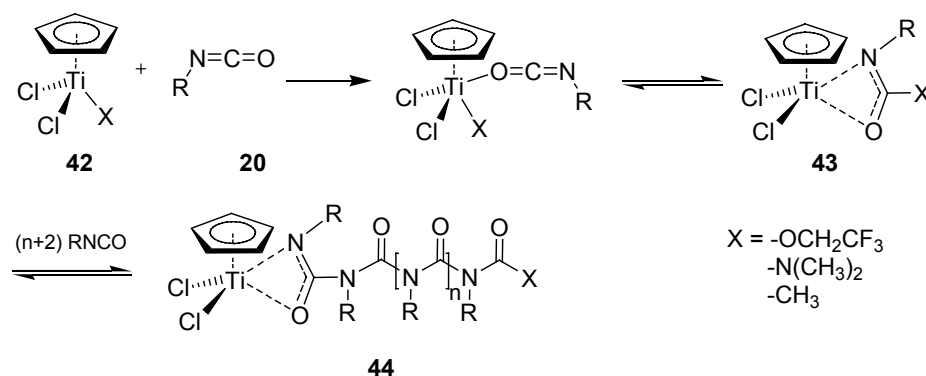
Der sterische Anspruch im Bereich der Isocyanat-Funktionalität darf nicht zu groß sein: sekundäre Alkylisocyanate und *ortho*-substituierte Arylisocyanate sind im Allgemeinen nicht polymerisierbar. Die meisten Polymerisationsmethoden wurden für Alkylisocyanate entwickelt, wobei *n*-Butylisocyanat **36** und *n*-Hexylisocyanat **37** die am häufigsten eingesetzten Monomere sind.

Speziell zur kontrollierten Polymerisation von Arylisocyanaten wie **40** und **41** führte die Arbeitsgruppe um Okamoto die Initiierung mit dem Lithium-Amid des Piperidins ein.^[70-72] Durch Variation des Mengen-Verhältnisses von Initiator zu Monomer

([M]/[I]) wurden Kettenlängen von 50 bis 1000 gezielt hergestellt, der Polydispersitätsindex lag jeweils im Bereich um 2.

Titan-vermittelte Polymerisation

Die durch Titan-Komplexe wie z.B. cpTiCl_2X ($\text{X} = \text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3) **42** initiierte Polymerisation von Isocyanaten unterscheidet sich wesentlich von der anionischen Polymerisation, sie verläuft nach einem völlig anderen Mechanismus (Schema 2.6).^[48, 65]



Schema 2.6 Mechanismus der Titan-vermittelten Polymerisation von Isocyanaten.

Die Reaktion kann vollständig bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da keine Trimerisierung durch „back-biting“ möglich ist. Die Polymerisation verläuft lebend, es können also Blockcopolymer hergestellt werden, indem man nach vollständigem Umsatz des ersten Monomers ein zweites Monomer hinzugibt. Die Reaktion wird meist in Substanz durchgeführt, es sind Ausbeuten bis 95% erreichbar. Beim Verdünnen mit einem aprotischen Lösungsmittel depolymerisiert das Polyisocyanat **44** zu den Monomeren, Trimere werden nicht gefunden.^[73]

Die erzielten PDI liegen im Falle von Homopolymeren des Hexylisocyanates zwischen 1.05 und 1.2,^[65] bei Copolymeren wurden Werte um 1.4 erreicht.^[74] Zum Abbruch der Polymerisation kann, analog zur anionischen Polymerisation, das Kettenende durch Zugabe protischer Lösungsmittel protoniert oder es kann mit Acetanhydrid acetyliert werden. Die Titan-vermittelte Polymerisation eignet sich nicht zur Herstellung von Polyarylisocyanaten, da die Titankomplexe durch Arylisocyanate zersetzt werden.

Die Ceiling-Temperatur, d.h. die Temperatur, oberhalb der keine Polymerisation stattfindet, sondern Depolymerisation einsetzt, liegt verhältnismäßig tief; dadurch ist die Anwendbarkeit der Methode beschränkt. Es können nur Isocyanate polymerisiert

werden, die bei Raumtemperatur flüssig sind oder sich in einer minimalen Menge Lösungsmittel wie Toluol lösen lassen. Weiterhin ist die Polymerisierbarkeit noch stärker vom geringen sterischen Anspruch der Monomere abhängig als bei der anionischen Initiierung.^[49] Daher ist die Anzahl an Beispielen der mittels Titan-Katalyse polymerisierter Isocyanate bisher gering.

2.2.3 Struktur der Polyisocyanate

Polyisocyanate nehmen sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine helicale Überstruktur an. Durch Röntgenstruktur-Untersuchungen an Poly-*n*-butylisocyanat **p36** konnte eine 8/3-Helix festgestellt werden, d.h. 8 Monomerbausteine befinden sich in 3 Windungen (Abbildung 2.6).^[75]

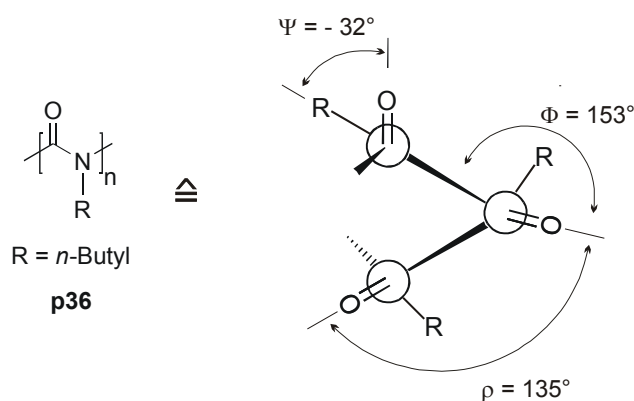


Abbildung 2.6 Blick entlang der Helix-Achse von Poly-*n*-butylisocyanat.^[76] Die Helixparameter sind eingezeichnet.^[75]

Berechnungen bestätigen die resultierende *trans-gauche*-Konformation des Rückgrates auch für gelöste Polyisocyanate.^[77] Ursache für die helicale Konformation ist ein Kompromiss zwischen zwei entgegengesetzten Effekten: Durch Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit der Carbonylgruppe entsteht die Tendenz, alle Atome der Amid-Bindung in einer Ebene zu halten. Die sterische Abstoßung der Carbonylgruppen und der Reste R führt jedoch zu einer Verdrillung, aus der die helicale Überstruktur resultiert.^[49]

Die Helix kann entweder im rechtshändigen (*P*-Helix) oder im linkshändigen (*M*-Helix) Zustand vorliegen.^[29] Ohne weiteren Einfluss einer Chiralitätsquelle sind die beiden Helices Enantiomere und liegen daher gleich häufig vor. Längere Polyisocyanat-Ketten können Helix-Umkehrpunkte („helix-reversals“) enthalten, an denen sich der Gang der

Helix umkehrt.^[43, 78] Da diese Wendepunkte energetisch ungünstig sind ($\Delta G_r \approx 15.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Poly-*n*-hexylisocyanat **p37**), kommen sie bei Raumtemperatur nur etwa einmal pro 600 Bausteinen vor.^[43] Die Umkehrpunkte können sich entlang der Helix bewegen, wie durch Berechnungen^[79, 80] und NMR-Experimente mit Poly-2-butylhexylisocyanat **p38**^[81] nachgewiesen wurde. Die Bewegung der Wendepunkte entlang des Rückgrates ist, in Bezug auf die Zeitskala des NMR-Experimentes, bei 20°C langsam und bei 140°C schnell.

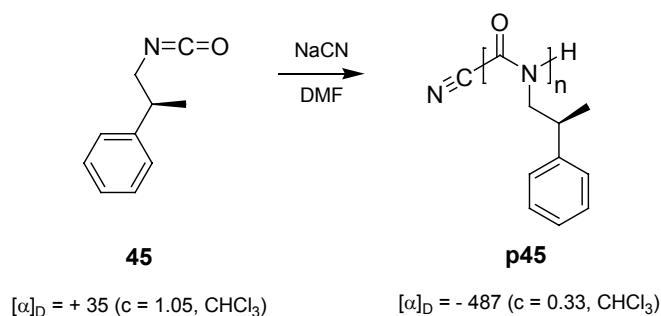
Das Verhalten der Polymere in Lösung hängt stark von der Kettenlänge ab, bei einer Kette mit weniger als 700 bis 1000 Monomereinheiten verhalten sich Polyalkylisocyanate wie stabförmige Teilchen; oberhalb dieser Grenze nehmen sie die Eigenschaften wurmartiger („coiled“) Makromoleküle an.^[47, 82]

2.2.4 Helicale Polyisocyanate

Unter dem Einfluss eines chiralen Mediums oder eines Chiralitätselementes sind die rechtshändigen (*P*)- oder linkshändigen (*M*)-Helices Diastereomere, d.h. sie sind energetisch nicht mehr entartet. Daher liegt eine der beiden Gängigkeiten im Überschuss vor, Anzeichen dafür sind das Auftreten einer optischen Rotation $[\alpha]$ und einer molaren Elliptizität $[\Theta]$ in Circular-Dichroismus-(CD)-Messungen. Da $[\alpha]$ durch diverse interferierende Effekte beeinflusst wird, ist die Messung des Cotton-Effektes eine wichtige Ergänzung zur Charakterisierung der Polymere. Die CD-Spektroskopie ist abhängig von der UV-Absorption eines Chromophors, durch Messung des Cotton-Effektes ist somit die Chiralität direkt an dem Chromophor bestimmbar.^[83, 84] Die optische Aktivität der Polyisocyanate ist häufig um ein Vielfaches höher als bei den Monomeren, verursacht wird dieser Effekt durch kooperative Verstärkung (siehe unten).^[42]

Homopolymere aus chiralen Isocyanaten

Die erste Polymerisation eines chiralen Isocyanates wurde bereits 1970 von Goodman et al. durchgeführt (Schema 2.7).^[85] Das Polymer **p45** von (*R*)-2-Phenylpropylisocyanat **45** wies einen 13-fach höheren spezifischen Drehwert auf als das Monomer, darüber hinaus änderte sich dessen Vorzeichen. Die Effekte wurden als Einfluss der Chiralität der Seitengruppen auf die Konformation des Polymers gedeutet.



Schema 2.7 Polymerisation von (*R*)-2-Phenylpropylisocyanat nach Goodman et al.^[85]

Seitdem wurden eine Vielzahl von chiralen Isocyanaten polymerisiert, typische Beispiele sind in Abbildung 2.7 angegeben.

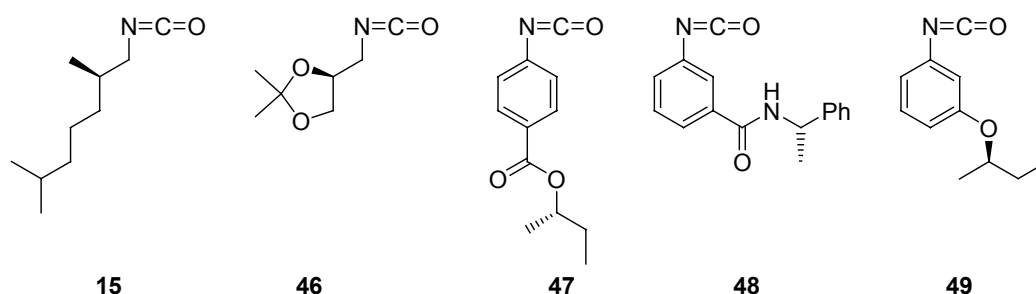


Abbildung 2.7 Beispiele chiraler Isocyanat-Monomere.

Die Polymerisation erfolgte nach den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Methoden, für **15**^[86, 87] und **46**^[88] z.B. mit NaCN als Initiator. Die aromatischen Isocyanate **47**,^[89] **48**^[70] und **49**^[90] wurden von Okamoto et al. mit Lithium-Piperidid in THF polymerisiert. Interessanterweise scheint der Abstand des chiralen Zentrums einen wesentlichen Einfluss auf den Überschuss einer Helix-Drehrichtung zu haben: Die spezifischen Drehwerte steigen vom Polymer aus dem *para*-substituierten **p47** ($[\alpha]_D^{25} = -1684$) über **p48** ($[\alpha]_D^{25} = -1969$) zu **p49** ($[\alpha]_D^{25} = -3129$) deutlich an. Weiterhin scheint der Drehwert bei Arylisocyanaten für kurze Polymere ($n = 50 - 1000$) unabhängig von der Kettenlänge zu sein.^[70]

In weiteren Arbeiten stellte die Arbeitsgruppe um Green Polymere aus Isocyanaten her, deren einziges Chiralitätselement mittels Substitution eines Wasserstoffatoms durch Deuterium an einem Kohlenstoff-Atom erzeugt wurde (Poly-(*R*)-1-deuterio-*n*-hexylisocyanat **p50** und Poly-(*R*)-2-deuterio-*n*-hexylisocyanat **p51** in Abbildung 2.8).^[78, 86, 91, 92]

Die entsprechenden Polymere wiesen hohe spezifische Drehwerte auf, der Absolutbetrag war über 600-fach höher als der des jeweiligen Monomeren.

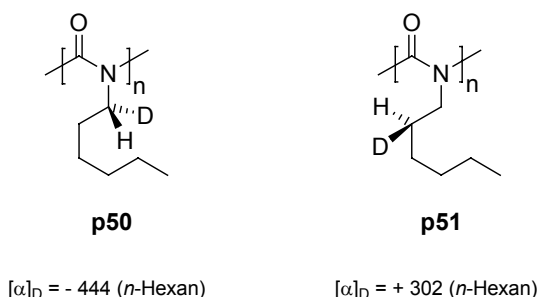


Abbildung 2.8 Strukturformeln und Drehwerte von Poly-(*R*)-1-deuterio-*n*-hexylisocyanat **p50** und Poly-(*R*)-2-deuterio-*n*-hexylisocyanat **p51**.

Der Energieunterschied zwischen *P*- und *M*-Helix ist sehr gering, dennoch belegen die hohen spezifischen Drehwerte und Banden im CD-Spektrum die Bevorzugung einer Helix-Gängigkeit. Dieser Effekt kann nur durch kooperative Verstärkung der einzelnen kleinen Einflüsse zustande kommen.^[42] Eine quantitative Interpretation wurde mit Einführung des eindimensionalen Ising-Modells möglich.^[42, 78] Diese Überlegungen aus der statistischen Thermodynamik führten zu den folgenden Gleichungen für kurze (1) und lange (2) Polymerketten:

$$[\alpha] = [\alpha]_{\max} \tanh(\Delta G_h DP / RT) \quad (1)$$

$$[\alpha] = [\alpha]_{\max} (L \Delta G_h / RT) / ((L \Delta G_h / RT)^2 + 1)^{1/2} \quad \text{mit } L = \exp(\Delta G_r / RT) \quad (2)$$

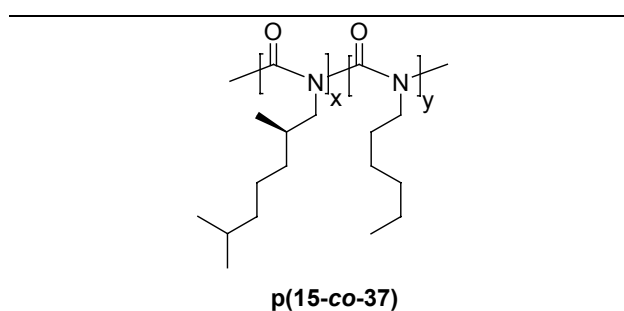
($[\alpha]_{\max}$: Grenzwert des spezifischen Drehwertes für ein Polymer mit einer Helixgängigkeit, DP : Polymerisationsgrad, ΔG_r : Energieaufwand pro Helix-Umkehrpunkt, $2\Delta G_h$: Energieunterschied zwischen *P*- und *M*-Helix pro Wiederholungseinheit)

In Gleichung (1) für kurze Ketten ist ΔG_r nicht enthalten, da die Helix-Umkehr erst bei längeren Polymeren eine Rolle spielt (siehe Absatz 2.2.3). Der Energieunterschied $2\Delta G_r$ beträgt bei den deuterierten Polyisocyanaten nur ca. 4 Joule pro mol und Monomer,^[91, 92] dies entspricht ca. 1/600 der Umgebungsenergie.^[43] Daraus wird deutlich, dass nur das kooperative Zusammenwirken der einzelnen Beiträge den Gang der Helix bestimmen kann. Analoge Effekte bei der Bildung einer Helix durch kooperative Verstärkung wurden beispielsweise bei peptidischen Nukleinsäuren (PNA) gefunden.^[93]

Copolymere

Zur weiteren Bestimmung des Einflusses chiraler Seitengruppen auf den Gang der Helix wurden Copolymere aus chiralen und achiralen Isocyanaten hergestellt. Zum Beispiel wurden 2,6-(*R*)-Dimethylheptylisocyanat **15** und *n*-Hexylisocyanat **37** mit der Natriumcyanid-Methode anionisch polymerisiert und die chiroptischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Einbauverhältnisses analysiert (Tabelle 2.1).^[43, 94]

Tabelle 2.1: Spezifische Drehwerte der Copolymere aus 2,6-(*R*)-Dimethylheptylisocyanat **15** und *n*-Hexylisocyanat **37**[a],[b].^[43]



#	x	y	$[\alpha]_D^{-20}$	$[\alpha]_D^{+20}$
1	0	100	0	0
2	0.5	99.5	-140	-66
3	2.3	97.7	-379	-231
4	15	85	-532	-480
5	100	0	-514	-500

[a] In CHCl_3 ($c = 0.5$) [b] $x = \text{Mol-\% 2,6-(R)-Dimethylheptylisocyanat 15}$, $y = \text{Mol-\% n-Hexylisocyanat 37}$.

Es zeigte sich, dass bereits ein Anteil von 15 Mol-% des chiralen Bausteins (Tabelle 2.1, #4) ungefähr zur gleichen optischen Aktivität führt wie ein Polymer aus rein chiralen Einheiten (#5). Selbst ein Anteil von nur 0.5 Mol-% ergab ein Polymer, bei dem eine Drehrichtung in deutlichem Überschuss vorliegt (#2). Die höhere optische Aktivität bei tieferer Temperatur kommt durch die geringere Zahl an Wendepunkten in der Helix zustande. Green et al. nannten diese Untersuchungen „Sergeants and Soldiers“-Experimente, da eine Minderheit chiraler „Sergeants“ die Mehrheit achiraler, indifferenter „Soldiers“ in eine Konformation zwingen kann.^[94, 95] Um ein Polymer mit einheitlicher Gangrichtung der Überstruktur herzustellen, ist es also nicht nötig, die

Kette ausschließlich mit chiralen Bausteinen aufzubauen, ein Anteil chiraler Gruppen genügt.

Bei den Arylisocyanaten gibt es nur wenige literaturbekannte Beispiele für helicale Copolymere. Die wesentlichen Ergebnisse wurden in der Arbeitsgruppe um Okamoto erzielt, die als „Sergeants“ eingesetzten chiralen Bausteine verfügten über eine chirale Seitengruppe, welche über eine Ester- oder Amidbindung an den Aromaten geknüpft wurde.^[70, 89] In Abbildung 2.9 sind die Drehwertes des Copolymers aus 3MeOPIC **40** und (*S*)-3PEAPIC **48** in Abhängigkeit von der Zusammensetzung angegeben.^[70]

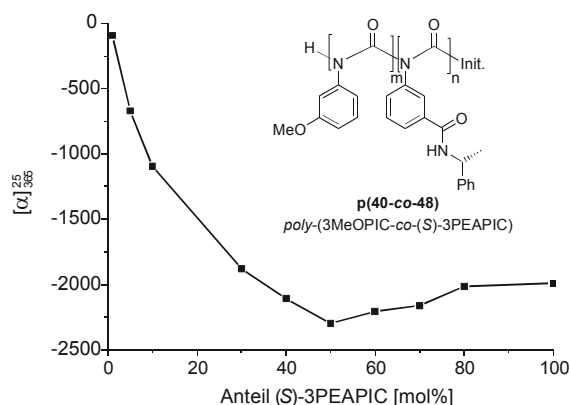


Abbildung 2.9 Spezifische Drehwerte der Copolymere aus 3MeOPIC **40** und (*S*)-3PEAPIC **48**.^[70]

Es ist klar erkennbar, dass bei den Copolymeren der Arylisocyanate ebenfalls ein „Sergeants and Soldiers“-Effekt gefunden wird, dieser aber schwächer ausfällt als bei den vorher beschriebenen Polyalkylisocyanaten. Ein Polymer mit einem Sergeant-Anteil von 10% erreicht etwa nur die Hälfte des spezifischen Drehwertes, der mit einem Homopolymer aus Sergeant-Bausteinen erhalten werden konnte. Ein Drehwert von vergleichbarem Betrag wird erst durch den Einbau von 30% Sergeant-Monomeren erzielt. Interessanterweise erreicht der Drehwert sein Maximum bei 50% an eingebautem „Sergeant“ und liegt um ca. 15% über dem Wert für eine Helix aus homochiralen Bausteinen. Darüber sinkt der Betrag des Drehwertes mit weiterem Einbau von „Sergeant“-Monomeren wieder ab. Dies wird so gedeutet, dass eine einhändige Helix aus dem achiralen Isocyanat 3MeOPIC **40** einen größeren spezifischen Drehwert hätte als ein Polymer aus (*S*)-3PEAPIC **48**.

Ein Copolymer aus den beiden Enantiomeren eines chiralen Isocyanates zeigt interessante Effekte, falls beide Enantiomere nicht exakt im gleichen Verhältnis zueinander

vorliegen. Zur Untersuchung wurden scalemische Mischungen^[96] von 2,6-Dimethylheptylisocyanat **15** polymerisiert (Abbildung 2.10).

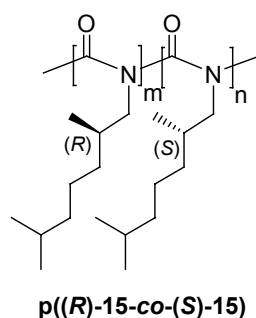


Abbildung 2.10 Copolymer aus beiden Enantiomeren des 2,6-Dimethylheptylisocyanates **15**.

Bei einem *ee* der Bausteine von 12% ergeben sich chiroptische Eigenschaften wie bei einem Homopolymer (*ee* = 100%). Bereits ein *ee* von 2-3% bewirkt, dass der Drehwert ein Drittel des Wertes des Homopolymers beträgt (Abbildung 2.11).^[97]

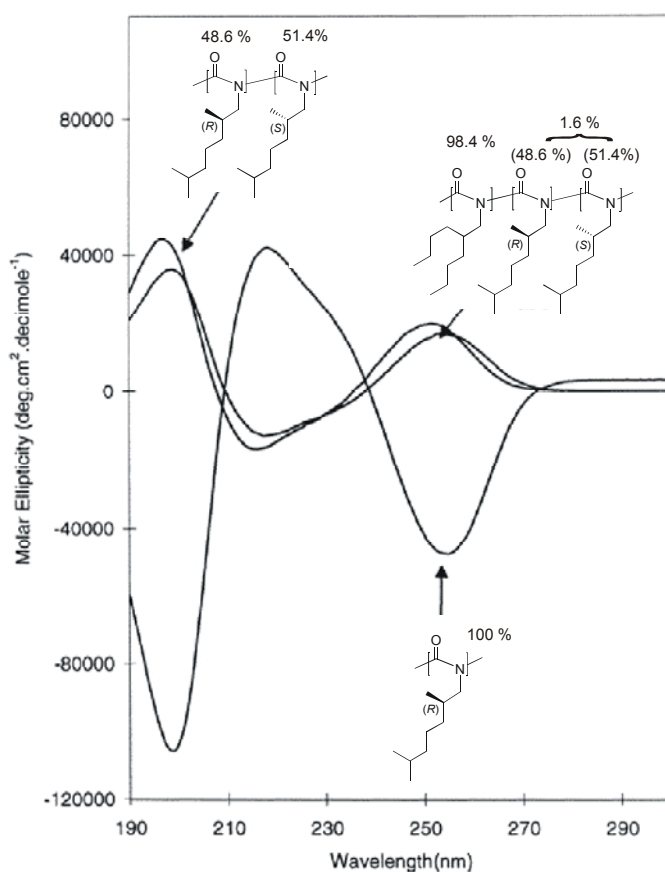


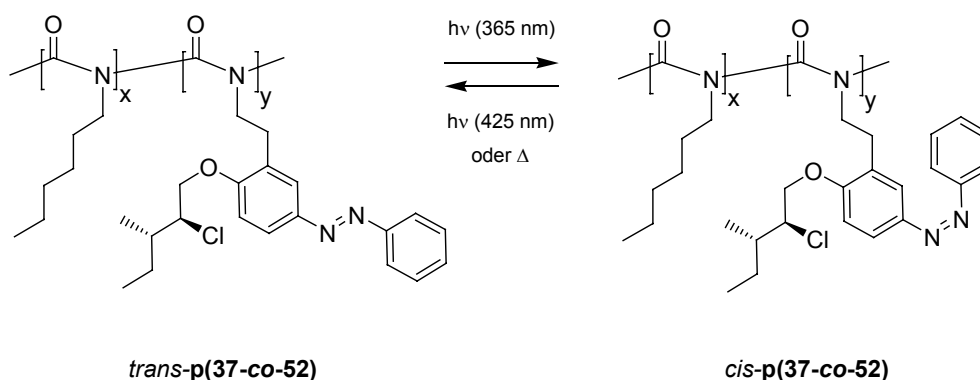
Abbildung 2.11 CD-Spektren eines Homopolymers von 2,6-(*R*)-Dimethylheptylisocyanat **15**, eines *R/S*-Copolymers mit einem *ee* von 2.8% des *S*-Enantiomers und eines *R/S*-Achiral-Terpolymers mit nur 1.6% Anteil an chiralen Bausteinen (mit 2.8% *ee*) und 98.4% 2-Butylhexylisocyanat **38**.^[98]

Der Drehsinn des Copolymers wird durch die Mehrheit der dirigierenden Gruppen festgelegt, da sich die Anzahl der Wendepunkte verringert, wenn alle Bausteine die Helixkonformation übernehmen.^[97] Dieses Phänomen nennt man „majority rules“.^[43]

Selbst wenn man zusätzlich achirale Bausteine im Überschuss einpolymerisiert, also ein Terpolymer herstellt, findet man den Effekt der chiralen Verstärkung „diluted majority rules“.^[98] Das Terpolymer aus 98.4 Mol-% achiralem 2-Butylhexylisocyanat **38** und 1.6 Mol-% 2,6-Dimethylheptylisocyanat **15** mit einem *ee* von 2.8% des *S*-Enantiomeren zeigt noch eine starke Bevorzugung einer Helix-Drehrichtung, dies wird im CD-Spektrum erkennbar (Abbildung 2.11).

Durch gezielte Copolymerisation von Bausteinen, die temperaturabhängig rechts- bzw. linksgängige Helices induzieren, gelang es Green et al. Polymere herzustellen, deren Drehsinn sich durch Variation der Temperatur gezielt schalten lässt.^[99, 100] Es ist möglich, bei einer bestimmten Temperatur („compensation temperature“) beide Gangrichtungen gleich häufig vorliegen zu lassen, der Drehwert ist dann null.

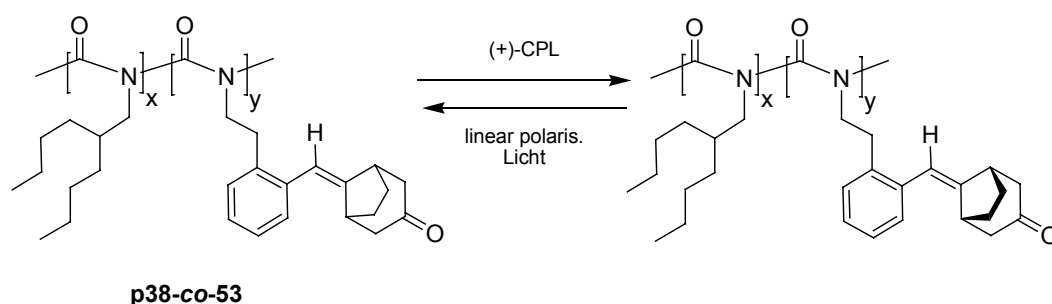
Die gezielte Beeinflussung des Helix-Drehsinns durch Konfigurationsumkehr in den Seitenketten von Polyisocyanaten wurde von der Arbeitsgruppe um Prof. Zentel untersucht. Dazu wurden chirale Monomere mit azochromophoren Seitengruppen wie **52** hergestellt und mit *n*-Hexylisocyanat **37** copolymerisiert.^[76, 101-103] Durch Bestrahlen von **p(37-co-52)** mit Licht (365 nm) wird die Diazogruppe vom *trans*- in das *cis*-Isomer überführt, die Rückreaktion erfolgt durch Erwärmen oder Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 425 nm (Schema 2.8).



Schema 2.8 *Trans*- und *cis*-Struktur des azochromophorhaltigen Polyisocyanates **p(37-co-52)**.

Durch die Isomerisierung können Änderungen der chiroptischen Eigenschaften induziert werden, bei dem Copolymer **p(37-co-52)** wird sogar der Helix-Drehsinn invertiert.^[104]

Einen Beweis für die kooperative Verstärkung lieferten auch die Versuche von Green et al. zum Einfluss von circular polarisiertem Licht auf die Überstruktur neu entwickelter Polyisocyanate. Axial-chirale Bicyclooctanon-Derivate von Alkylisocyanaten wurden in racemischer Form hergestellt und mit einem großen Überschuss 2-Butylhexylisocyanat **38** copolymerisiert. Die Copolymere wie z.B. **p(38-co-53)** wurden mit circular polarisiertem Licht (CPL) bestrahlt (Schema 2.9).

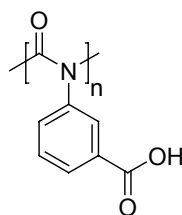


Schema 2.9 Induktion von Chiralität durch Bestrahlung mit circular polarisiertem Licht.

Es waren deutliche Banden im CD-Spektrum erkennbar, die auf eine Verstärkung des erzeugten Enantiomerenüberschusses in der Seitengruppe durch die Induktion einer Helix-Vorzugskonformation hinweisen. Mittels Bestrahlung mit entgegengesetzt circular polarisiertem Licht konnte der Helix-Überschuss hin- und hergeschaltet werden, linear polarisiertes Licht bewirkte dagegen eine Racemisierung. Bei analogen Bestrahlungen niedermolekularer Verbindungen konnte keine chirale Induktion festgestellt werden, erst die Kooperation im Polymer machte den Effekt sichtbar. Es handelt sich hierbei um einen „diluted majority rules“-Effekt.

Induzierte Helix in Polymeren aus achiralen Bausteinen

Solange keine chirale Störung auftritt, liegen Polyisocyanate ohne chirale Seitengruppen racemisch, d.h. gleich häufig als *P*- und *M*-Helix vor. Chirale Störungen sind beispielsweise über Säure-Base-Wechselwirkungen induzierbar. Das achirale Poly-3-carboxy-phenylisocyanat **p54** (Abbildung 2.12) wurde mit diversen enantiomerenreinen Aminen umgesetzt.^[71]



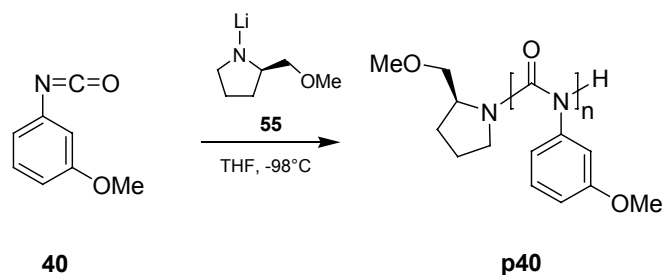
p54

Abbildung 2.12 Struktur von Poly-3-carboxy-phenylisocyanat **p54**.

Dadurch entstanden starke Signale im CD-Spektrum, die auf die Induktion einer Helix-Vorzugsrichtung schließen lassen. Das Signal nahm im Verlauf einiger Stunden wieder deutlich ab, da die Amine einen baseninduzierten Abbau des Polymers zu Trimeren verursachten.

Ein weiteres Beispiel für die Verstärkung minimaler Effekte ist die Induktion einer Helix-Vorzugskonformation durch ein chirales Lösungsmittel. Lösungen von Poly-*n*-hexylisocyanat **p37** in enantiomerenreinen chlorierten Kohlenwasserstoffen zeigen deutliche CD-Signale.^[105, 106] Der Energieunterschied $2\Delta G_h$ der chiralen Solvation wurde mit 0.16 J mol^{-1} pro Baustein (für 2-Chlorbutan als Lösungsmittel) berechnet. Dieser winzige Einfluss könnte ohne kooperative Verstärkung keinesfalls nachgewiesen werden.

Die Polymerisation achiraler Isocyanate mit einem chiralen Initiator führt zu nur sehr geringen Drehwerten und Cotton-Effekten.^[65] Der Grund dafür ist die dynamische Natur der Helix, d.h. die chirale Information kann nicht in der Überstruktur gespeichert werden. Der geringe Drehwert wird durch eine am Kettenende verbleibende chirale Startgruppe induziert. Okamoto et al. gelang die selektive Herstellung und Auftrennung von Oligo-Arylisocyanaten mit einer chiralen Initiatorgruppe.^[107] Dazu wurde z.B. 3-Methoxy-phenylisocyanat (3MeOPIC) **40** mit dem Lithiumsalz von (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin **55** umgesetzt und das resultierende Gemisch durch überkritische Flüssigkeitschromatographie nach der Anzahl der Bausteine (*n*) aufgetrennt (Schema 2.10).^[72]



Schema 2.10 Oligomerisierung von 3-Methoxy-phenylisocyanat **40** mit Lithium-(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin **55**.

Es zeigte sich, dass der spezifische Drehwert für kleine Kettenlängen mit der Zahl der Repetiereinheiten n zunahm und sein Maximum bei $n = 14$ hatte. Mit weiter steigenden Werten für n fand man eine stetige Abnahme der spezifischen Rotation. Dies legt nahe, dass die Reichweite des Einflusses chiraler Startgruppen stark begrenzt ist und die Verwendung eines chiralen Initiators sich nicht dazu eignet weitgehend einhändig helicale Polymere herzustellen.

2.3 Phenolische Liganden in der Übergangsmetallkatalyse

Phenole und Phenolderivate sowie Weinsäurederivate sind wichtige Vertreter der Klasse hydroxyl-funktionalisierter Katalyseliganden. Beispiele von Liganden dieser Klasse sind Tartrate **56**, aus Weinsäure abgeleitete Verbindungen wie TADDOL-Derivate **57** und axial-chirale Binaphthyl-Derivate wie z.B. BINOL **58** (Abbildung 2.13).^[108-110]

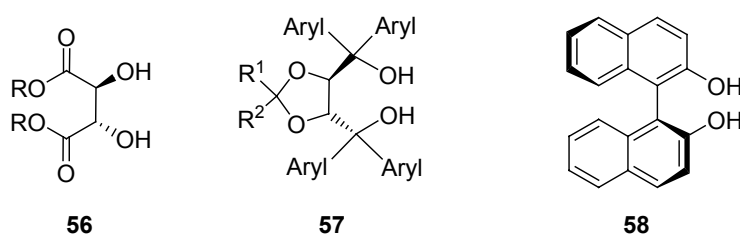


Abbildung 2.13 Wichtige hydroxyl-funktionalisierte Liganden.

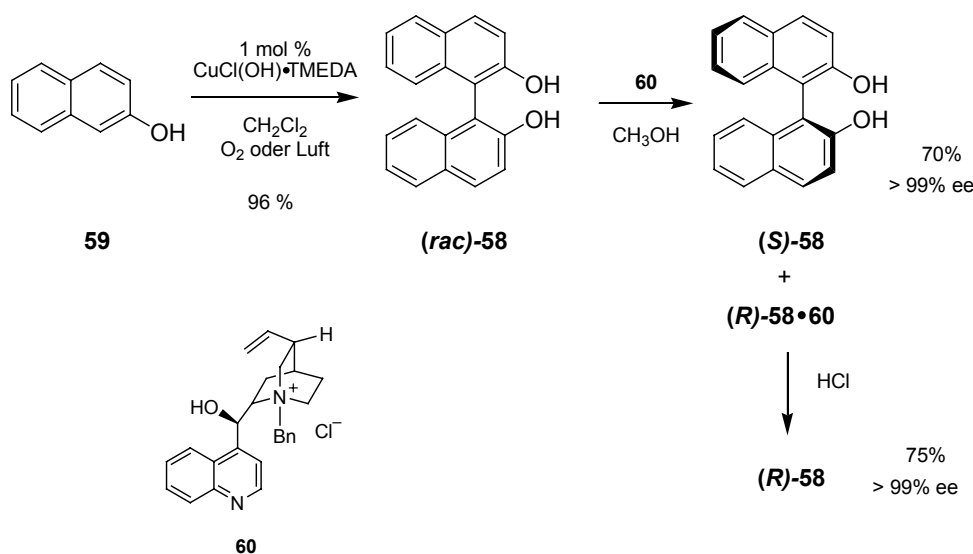
Tartrate **56** werden vor allem als Liganden für asymmetrische Oxidationen wie z.B. die Epoxidierung von Allylalkoholen (Sharpless-Epoxidierung)^[111] eingesetzt. TADDOL-Derivate **57** finden breite Anwendung in der asymmetrischen Synthese, z.B. bei enantioselektiven nucleophilen Additionen oder Cycloadditionen.^[109, 112, 113] BINOL **58** und seine Derivate sind von großer Bedeutung^[114] durch die breite Anwendbarkeit als

Liganden in asymmetrischen stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen wie Reduktionen, nucleophilen Additionen, Diels-Alder-Reaktionen, En-Reaktionen und Aldol-Reaktionen.^[115-118]

Aus diesem Grund sollten in dieser Arbeit polymere Phenole als Mimetika für BINOL synthetisiert und auf ihre Eignung als Katalyseligand getestet werden. In folgendem Kapitel wird der Stand der Forschung zur Synthese und Anwendung von BINOL dargelegt, die Eigenschaften bekannter polymer-verknüpfter Derivate werden beschrieben.

2.3.1 Synthese von BINOL

BINOL **58** wird technisch durch Übergangsmetall-katalysierte oxidative Kupplung von 2-Naphthol **59** hergestellt (Schema 1.2).^[119] Als Oxidationsmittel kann Luftsauerstoff verwendet werden, die Kupplung verläuft fast quantitativ. Durch Racematspaltung mit (8*S*,9*R*)-*N*-Benzylcinchonidiniumchlorid **60** sind beide Enantiomere mit Enantiomerenüberschüssen von über 99% zugänglich.^[120]

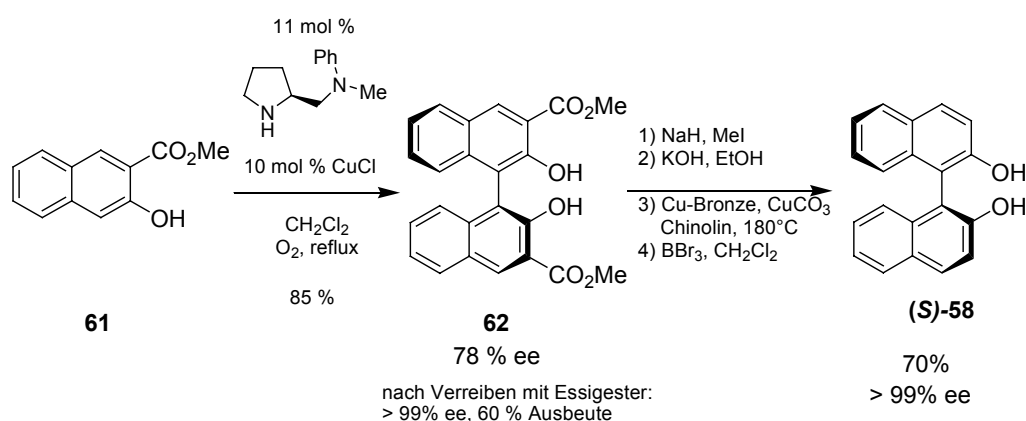


Schema 2.11 Synthese und Racematspaltung von BINOL **58**.^[120]

Die gezielte enantioselektive Kupplung von 2-Naphthol **59** zu BINOL **58** gelang bisher nur in geringen Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen.

Unter Verwendung von 10 mol% Kupfer(I)chlorid und 11 mol% Spartein konnten 32% (*S*)-BINOL (*S*)-**58** mit einem *ee* von 18% erhalten werden.^[121] Bessere Ergebnisse wurden bei der Kupplung erhalten, wenn substituierte Naphthole eingesetzt wurden.

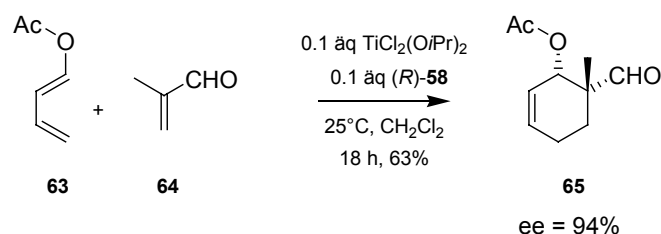
Verwendet man beispielsweise Methyl-3-hydroxynaphthyl-2-carboxylat **61** in Gegenwart von (*S*)-*N*-Ethyl-*N*-phenyl-pyrrolidinmethanamin, entsteht das Kupplungsprodukt **62** in 85% Ausbeute mit einem *ee* von 78% (Schema 2.12). Durch Verreiben mit Essigsäureethylester wird das Zwischenprodukt **62** enantiomerenrein erhalten, in einer vierstufigen Synthese ist eine Überführung in (*S*)-BINOL (Gesamtausbeute 42%, *ee* > 99%) möglich. Durch die Vielzahl nötiger Syntheseschritte wird dieser Weg jedoch nicht zur Herstellung von enantiomerenreinem BINOL eingesetzt.



Schema 2.12 Enantioselektive Synthese von (*S*)-BINOL (**(S)-58**).^[121]

2.3.2 Asymmetrische Katalysen mit BINOL als Liganden

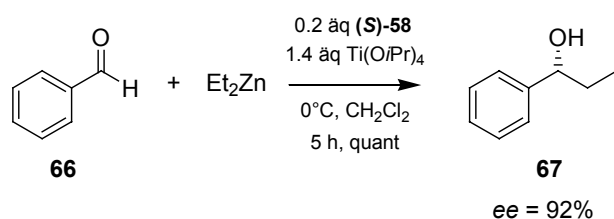
Ein Beispiel für den Einsatz von BINOL **58** in asymmetrischen Katalysen sind die von Mikami et al. beschriebenen Diels-Alder-Cycloadditionen mit BINOL-Titan-Komplexen.^[122] Die Addition von Methacrolein **63** an *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien **64** wird durch eine Mischung aus Titandichlorid-diisopropylat und (*R*)-BINOL (**(R)-58**) katalysiert, der Enantiomerenüberschuss beträgt 94% bei einer Ausbeute von 63% (Schema 2.13).



Schema 2.13 Addition von Methacrolein **63** an *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien **64**, katalysiert durch (*R*)-BINOL (**(R)-58**).^[122]

Diese Reaktion wurde zur Synthese von Naturstoffen wie z.B. Mevinolin-Derivaten eingesetzt. Weiterhin wurden mechanistische Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf der Katalyse, zu nicht-linearen Effekten und zum Einfluss von Additiven wie Molekularsieb durchgeführt.^[122]

Eine häufig angewendete Test-Reaktion für BINOL und analoge Derivate ist die enantioselektive Addition von Organozink-Reagentien an Aldehyde.^[123] Die Reaktion von Diethylzink mit Benzaldehyd **66** wird beispielsweise durch einen Komplex aus (*S*)-BINOL (*S*)-**58** und Titan-tetraisopropylat (Ti(O*i*Pr)₄) katalysiert (Schema 2.14).^[124, 125]



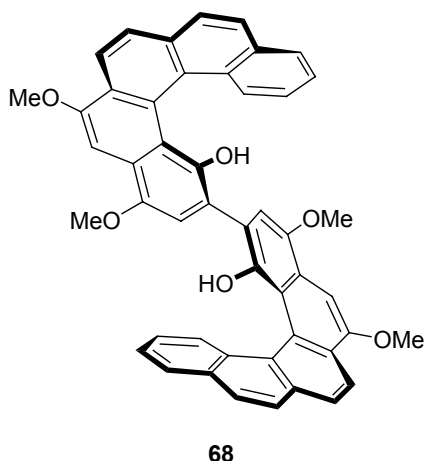
Schema 2.14 Enantioselektive Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **66**, katalysiert durch (*S*)-BINOL (*S*)-**58**.^[124, 125]

Der Alkohol **67** entsteht in quantitativer Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuss von 92%.^[124]

2.3.3 Derivate von BINOL

Trotz der häufig ausgezeichneten Katalyseergebnisse, die mit BINOL **58** erzielt wurden, gab es auch Reaktionen, bei denen der Ligand nicht erfolgreich einsetzbar war.^[126-129] Als Grund wird die relativ große Entfernung der Quelle der Chiralität von dem katalytisch aktiven Metallzentrum oder auch dessen geringe sterische Abschirmung genannt.^[127] Dies führte zur Entwicklung einer Vielzahl von Modifikationen, Derivaten und Analoga.

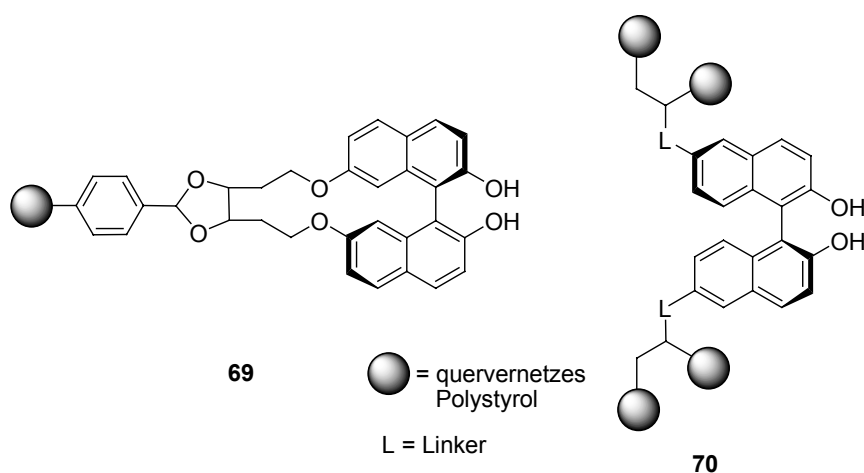
Ein Beispiel für die Variation der chiralen Cavität ist die zusätzliche Einführung eines helicalen neben dem bestehenden axialen Chiralitätselement. In der Arbeitsgruppe von Katz gelang die Synthese eines Bis[5]helicendiol-Liganden ([5]HELOL) **68**,^[127] der die Addition von Diethylzink an Benzaldehyd katalysiert (Abbildung 2.14).

Abbildung 2.14: Bis[5]helicendiol-Ligand ([5]HELOL) 68.^[127]

Der Alkohol **67** entsteht bei der Katalyse mit einem Enantiomerenüberschuss von 81% mit 93% Ausbeute, ohne dass die Zugabe von Titan-Komplexen notwendig ist. Unter diesen Bedingungen katalysiert BINOL **58** die Reaktion überhaupt nicht. Dem steht jedoch die achtstufige Synthese des Liganden als Nachteil gegenüber.

2.3.4 Polymere BINOL-Derivate

Versuche zur Generierung polymerer BINOL-Derivate beinhalten zumeist die Derivatisierung und Anknüpfung oder Einpolymerisation in hochmolekulare Träger. Die Verknüpfung über Acetalisierung an ein Aldehyd-funktionalisiertes Merrifield-Harz wurde von Lipshutz et al. realisiert (**69** in Abbildung 2.15).^[130]

Abbildung 2.15 Anknüpfung von BINOL-Derivaten an Polystyrol-Festphasen.^[130, 131]

In der Arbeitsgruppe von Seebach wurden BINOL-Derivate mit mindestens zwei Vinyl-Gruppen hergestellt (**70**) und als Quervernetzer bei der Copolymerisation mit Styrol eingesetzt.^[131] Die Beladung des Polymers mit BINOL-Gruppen betrug 0.68 mmol/g für **69** bzw. 0.1 - 0.2 mmol/g für **70**. Beide Polymere katalysieren die Titan-vermittelte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **66**, es wurde jeweils ein Enantiomerenüberschuss von 80 - 90% erreicht.

Eine gezielte Verwendung stereoregulärer Polymere als chirale Katalyse-Liganden wurde im Arbeitskreis von Pu ausgearbeitet. Dabei dienten aus Binaphthyl-Einheiten gebaute Polyarylene als Träger der chiralen Information.^[116, 132] Die Polymere wurden mittels Palladium-katalysierter Suzuki-Kupplung hergestellt. Durch alternierende Copolymerisation von Binaphthyl-Bausteinen und Monomeren mit Hexyl-Ketten konnte eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (Toluol, THF, etc.) erzielt werden (Abbildung 2.16).

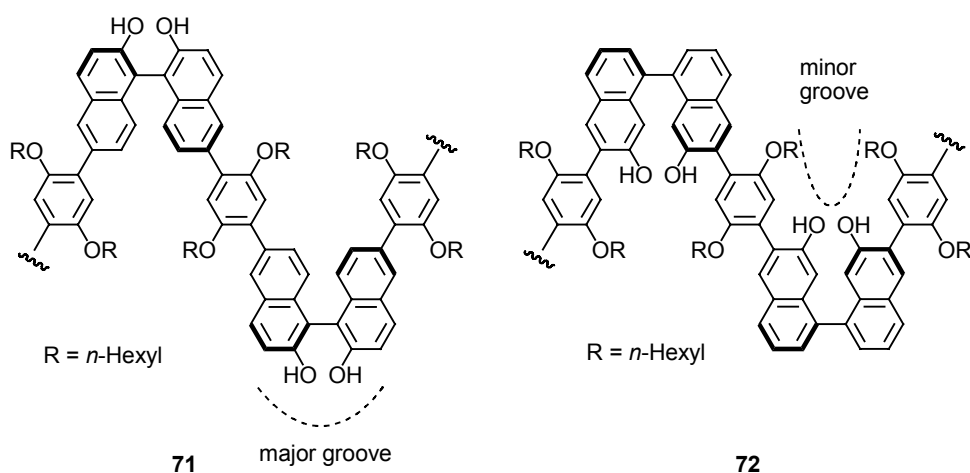


Abbildung 2.16 Binaphthyl diol-Polyarylene.^[116, 132]

Die mit Hydroxyl-Gruppen funktionalisierten Polymere wurden erfolgreich für die Addition von Dialkylzink-Derivaten an Aldehyde eingesetzt. Im Gegensatz zu monomeren BINOL **58** läuft die Reaktion auch ohne Zugabe von Ti(IV)-Lewissäuren ab. Bei Katalyse durch **71** wird ein Enantiomerenüberschuss von 40% gefunden.^[126, 133] Die relativ geringe Selektivität wird durch die Katalyse an der leicht zugänglichen „major-groove“-Seite des Polymers erklärt. Durch Zugabe von Ti(O*i*Pr)₄ kann der Enantiomerenüberschuss auf 86% gesteigert werden und liegt damit im Bereich des durch BINOL erreichbaren Wertes.^[134]

Die verbesserte Variante **72** bedingt die Bildung eines katalytisch aktiven Zentrums an der sogenannten „minor-groove“-Seite. Durch den größeren sterischen Anspruch wird eine höhere Selektivität auch ohne Zusatz von Ti(IV)-Lewissäuren induziert, der Enantiomerenüberschuss beträgt 94% bei 98% isolierter Ausbeute.^[135]

Wichtigste Nachteile bei den axial-chiralen Polyarylenen sind die langwierige enantio-selektive Synthese der Bausteine und die Notwendigkeit des zusätzlichen Einbaus flexibler Monomere zur Löslichkeitsvermittlung. Weiterhin wird die chirale Tasche sowohl durch die axiale Chiralität der Binaphthyl-Einheiten als auch durch die Überstruktur der Polymerkette beeinflusst. Eine unabhängige Optimierung der Einflüsse ist nicht möglich.

3 Polyalkylisocyanate

Prinzipiell war der Einsatz aller Klassen polymerisierbarer Isocyanate (Alkyl-, Benzyl- oder Arylisocyanate) möglich. Auch eine Kombination von Bausteinen der beschriebenen Klassen war denkbar.

Als erstes Testsystem für helicale Liganden fiel die Wahl auf Polyalkylisocyanate, da diese Polymerklasse gut erforscht ist und etablierte Systeme helicaler Induktion durch den Einbau chemisch inerte „Sergeant“-Bausteine existieren (siehe Kapitel 2.2).

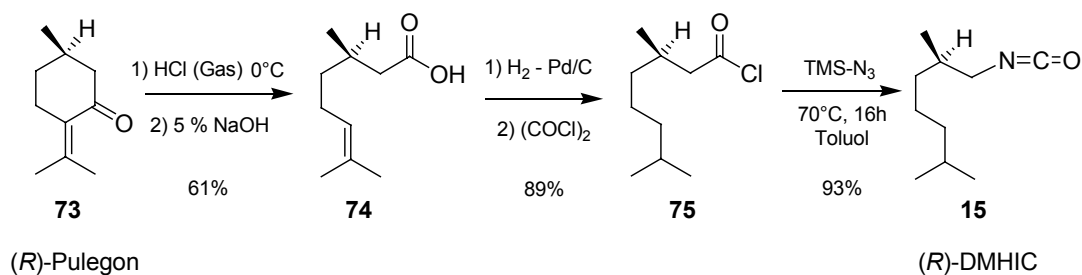
3.1 Vorversuche zur Polymerisation von Isocyanaten mit NaCN als Initiator

Da im Arbeitskreis Reggelin bislang keinerlei Erfahrung mit der Polymerisation und Charakterisierung von Polyisocyanaten bestand, sollten zuerst die Techniken anhand der Darstellung bekannter Polyisocyanate etabliert werden. Weiterhin wird in der Literatur nicht beschrieben, ob eine Copolymerisation von Alkyl- mit Benzyl- oder Arylisocyanaten möglich und ob ggf. ein „Sergeants and Soldiers“-Effekt auch bei Mischung dieser Bausteine vorhanden ist. Dies war durch entsprechende Vorversuche zu klären.

Als „Sergeant“ wurde (*R*)-2,6-Dimethylheptylisocyanat ((*R*)-DMHIC) **15** aus verschiedenen Gründen ausgewählt:

- Literaturbekannte Synthese- und Polymerisationstechniken
- Starke chirale Induktion der helicalen Überstruktur in Copolymeren
- Abwesenheit reaktiver funktioneller Gruppen
- Gute Löslichkeit der Polymere in organischen Lösungsmitteln.

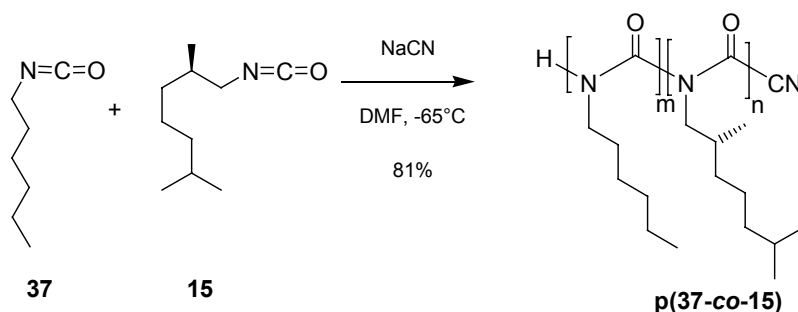
Das Isocyanat (*R*)-DMHIC **15** wurde entsprechend den Literaturangaben hergestellt (Schema 3.1).^[87, 136-138] Die erzielten Ausbeuten entsprachen den Literaturwerten, bei der Überführung des Säurechlorids **75** in das Isocyanat **15** konnte eine Verbesserung von 64% auf 93% durch modifizierte Reaktionsführung (Absenkung der Temperatur von 110°C auf 70°C bei verlängerter Reaktionszeit) erzielt werden.



Schema 3.1 Synthese von (R)-DMHIC **15** entsprechend den Literaturangaben.

Im Hinblick auf die spätere Copolymerisation von Monomeren mit Arylgruppen wurde ausschließlich die anionische Initiierung der Polymerisation erprobt. Titan-vermittelte Initiierungen sind ungeeignet, da die Titan-Spezies durch Aryl-Gruppen zersetzt werden (siehe Kapitel 2.2.2).

Das chirale Isocyanat **15** wurde mit *n*-Hexylisocyanat (HexIC) **37** (Molverhältnis **15/37** : 37/63) nach bekannten Protokollen mit NaCN in DMF copolymerisiert (Schema 3.2).^[87, 94]



Schema 3.2 Copolymerisation von HexIC **37** und (R)-DMHIC **15**.

Der resultierende spezifische Drehwert $[\alpha]_D^{25} = -486.43$ stimmte ungefähr mit den Literaturwerten für entsprechende Copolymere ab 15 mol% **15**-Anteil ($[\alpha]_D^{20} = -493$) überein.^[87] Auch der Wert für das ebenfalls hergestellte Homopolymer aus (R)-DMHIC **p15** ($[\alpha]_D^{25} = -473.38$) liegt im gleichen Bereich. Damit war diese Methode zur Polymerisation der Alkylisocyanate etabliert.

Als Liganden sollten phenolische Hydroxylgruppen eingeführt werden; der Einbau sollte durch Anknüpfung 3-hydroxyl-substituierter Phenyl-Einheiten realisiert werden. Die Substitution in *meta*-Stellung bietet gegenüber der *ortho*-Substitution einen geringeren sterischen Anspruch, was wichtig für die Polymerisierbarkeit der Monomere

sein kann. Eine *para*-Substitution würde die Ligandierungsstellen abgewandt von dem helicalen Rückgrat positionieren, dies erscheint im Hinblick auf die gewünschte Komplexierung unter dem Einfluss der Helix ungünstig. Für die Realisierung erschien es zunächst naheliegend, hydroxyl-funktionalisierte Benzyl- oder Phenylisocyanate mit (*R*)-DMHIC **15** zu polymerisieren (Abbildung 3.1).

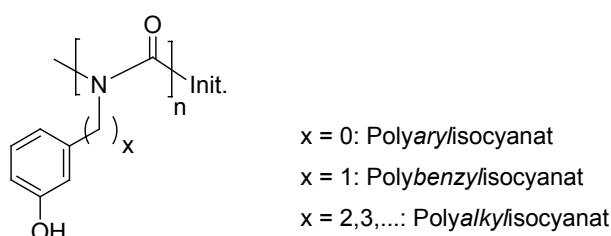
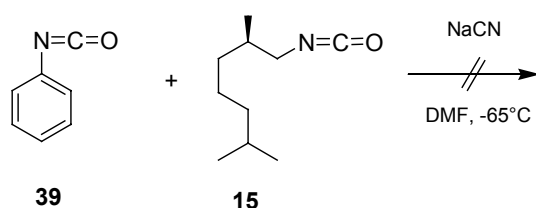


Abbildung 3.1 Schematische Zeichnung denkbarer 3-(Hydroxyphenyl)isocyanatbausteine mit 0 (Polyarylisocyanat), 1 (Polybenzylisocyanat) oder mehr (Polyalkylisocyanat) Methylengruppen als Spacer.

Zur Beantwortung der Frage, ob es „Sergeants and Soldiers“-Effekte bei Polymeren aus gemischten Alkyl- und Aryl- bzw. Benzylisocyanaten gibt, sollten im Vorfeld entsprechende Modell-Polymere ohne Donorgruppen hergestellt werden.

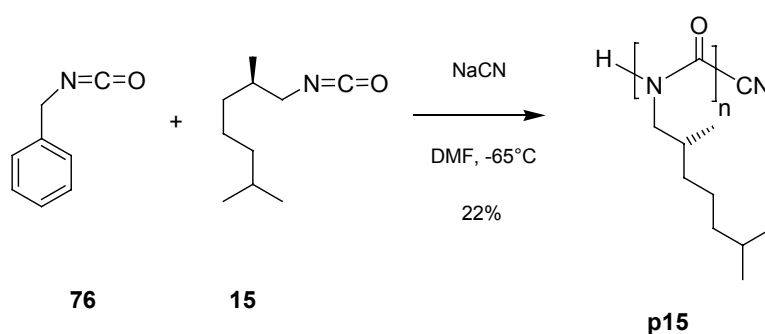
Die Polymerisation von Phenylisocyanat mit elementarem Natrium in DMF ist bereits beschrieben, das Polymer konnte aufgrund seiner Unlöslichkeit jedoch nicht analysiert werden.^[63, 139] Copolymere von Phenylisocyanat mit Alkylisocyanaten sind bislang noch nicht bekannt.^[48] Die Copolymerisation von Phenylisocyanat (PhIC) **39** mit (*R*)-DMHIC **15** sollte mit NaCN als Initiator durchgeführt werden (Schema 3.3).



Schema 3.3 Copolymerisationsversuch von PhIC **39** mit (*R*)-DMHIC **15**.

Es konnte kein Polymer gefällt werden; wie die Analyse der Lösung zeigte, lagen beide Bausteine als Methanolyseprodukt (Methylcarbamate) vor. Dies deutet darauf hin, dass ein Großteil der Isocyanate unter den Polymerisationsbedingungen nicht umgesetzt, sondern erst beim Abbruch mit Methanol solvolysiert wurde.

Das einzige literaturbekannte Beispiel zur Copolymerisation eines benzylischen Isocyanates war die 1979 von Aharoni beschriebene Herstellung von Poly-(*n*-butyl-*co*-*p*-anisolmethyl)isocyanat.^[139] Benzylisocyanat (BnIC) **76** selbst lässt sich anionisch polymerisieren, die Analytik ist aufgrund der Unlöslichkeit des Produktes sehr eingeschränkt.^[63, 139] Ein Copolymer aus Benzylisocyanat **76** mit (*R*)-DMHIC **15** ist nicht in der Literatur beschrieben. Die Polymerisation wurde nach dem beschriebenen Protokoll mit NaCN in DMF durchgeführt (Schema 3.4).



Schema 3.4 Copolymerisationsversuch von BnIC **76** mit (*R*)-DMHIC **15**.

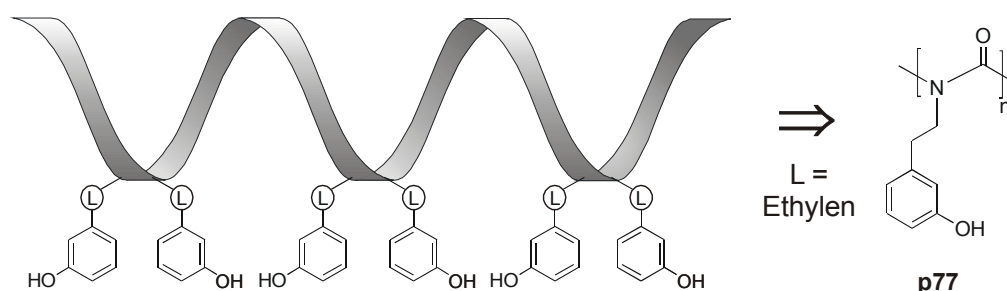
Der in 22% Ausbeute erhaltene Niederschlag bestand laut NMR-spektroskopischer Analyse aus dem Homopolymer **p15**, es sind keinerlei Benzylgruppen eingebaut worden.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse legten nahe, bei Einsatz eines Alkyl-„Sergeants“ wie (*R*)-DMHIC **15** zur Induktion der Helix ebenfalls Alkylisocyanate als „Soldier“-Bausteine zu verwenden. Falls Derivate von Benzyl- oder Arylisocyanaten als „Soldiers“ verwendet werden sollten, müsste eine andere Polymerisationstechnik und ein anderer chiraler „Sergeant“ als (*R*)-DMHIC **15** eingesetzt werden.

3.2 Synthese und Polymerisation von Alkylisocyanaten

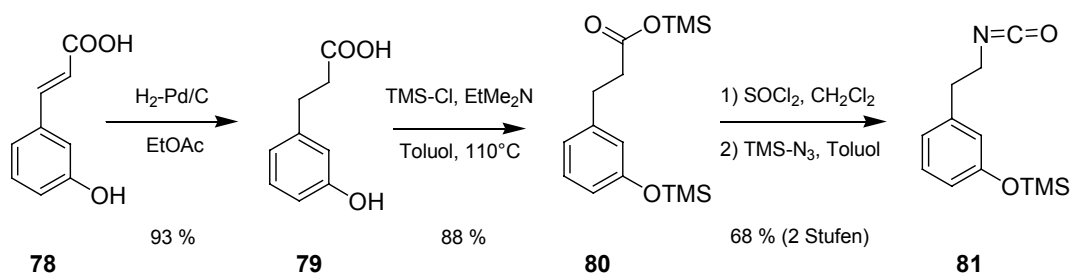
Als Spacer zwischen dem polymeren Rückgrat sollte eine kurze Alkylkette eingesetzt werden. Eine Methyleneinheit scheidet wegen der in Kapitel 3.1 beschriebenen Ergebnisse (keine Copolymerisation des Alkyl-Isocyanats (*R*)-DMHIC **15** mit Benzylisocyanat **76** bei Initiierung mit Natriumcyanid) aus, daher bot sich an, eine Ethylen-Einheit als Spacer einzusetzen. Der relativ flexible Linker ist weiterhin geeignet, die konformative Freiheit der Liganden zu erhöhen. Daher sollte die bidentate Komplexierung eines Zentralatoms durch zwei Bausteine im Polymer möglich sein.

Das Polymer sollte also aus 2-(3-Hydroxy-phenyl)-ethylisocyanat-(3HOPEIC)-Bausteinen bestehen (Schema 3.5).



Schema 3.5 Plan zu Realisierung eines helicalen *poly*-phenolischen Liganden durch *poly*-(3HOPEIC) **p77**.

Auf die Synthese und Testpolymerisation eines entsprechenden unfunktionalisierten Modellisocyanates wurde verzichtet, da die Copolymerisation zweier Alkylisocyanate hinlänglich beschrieben ist. Zur anionischen Polymerisation des funktionalisierten Isocyanates musste die Hydroxylgruppe mit einer basenstabilen Schutzgruppe blockiert werden. Dazu wurde geplant, das Phenol als Trimethylsilylether zu schützen, da dieser leicht unter sauren Bedingungen gespalten werden kann.^[140]

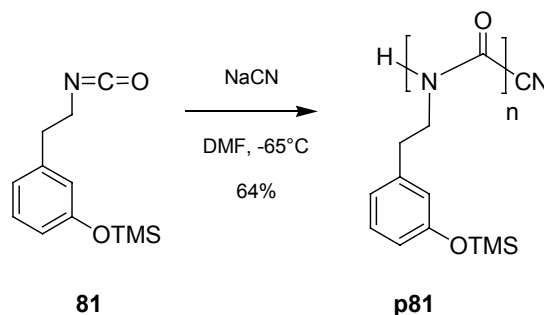


Schema 3.6 Syntheseweg zu 3TMSOPEIC **81**.

Nach Literaturbedingungen wurde zuerst die olefinische Doppelbindung von 3-Hydroxyzimtsäure **78** hydriert (Schema 3.6).^[141] Die gleichzeitige Schützung von Phenolen und Carbonsäuren ist ebenfalls in der Literatur bereits beschrieben,^[142] nach entsprechenden Protokollen wurde **79** in den Trimethylsilylester und -ether **80** überführt. TMS-Ester sind reaktiver als entsprechende Ether, daher sollte die selektive Aktivierung der Säuregruppe möglich sein.^[140] Dies gelang durch Umsetzung von **80** mit 1.3 äq Thionylchlorid bei 40°C,^[142] der Umsatz wurde NMR-spektroskopisch überprüft. Das entstandene Säurechlorid wurde direkt mit TMS-N₃ (hergestellt nach Literaturangaben^[53]) über das Säureazid in das Isocyanat-Monomer 3TMSOPEIC **81**

überführt. Die Gesamtausbeute des nicht literaturbekannten Isocyanats betrug, ausgehend von 3-Hydroxymzimtsäure **78**, 56% über vier Stufen.

Die anionische Polymerisation von 3TMSOPEIC **81** gelang nach der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Methode durch Initiierung mit NaCN in DMF (Schema 3.7).

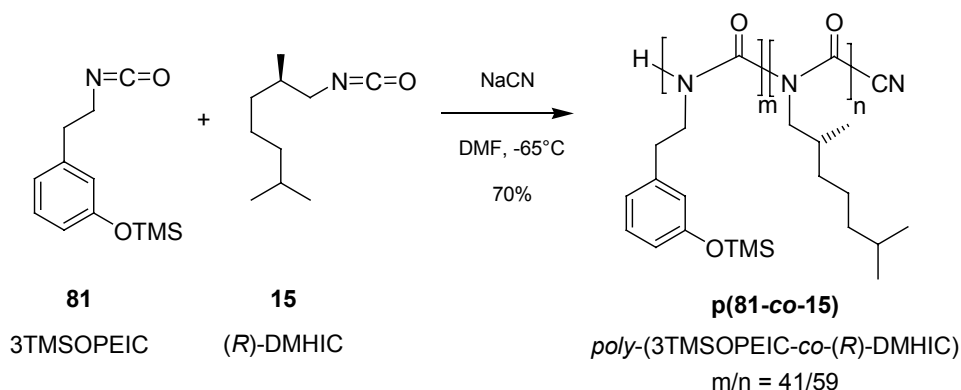


Schema 3.7 Homopolymerisation von 3TMSOPEIC **81**.

Die Ausbeute des Polymers betrug nach Fällen aus Methanol 64%. Zur Ermittlung der Molmasse wurden GPC-Analysen durchgeführt, die Kalibrierung erfolgte, wie in der Literatur beschrieben, mit Polystyrol-Standards.^[103] Ein Umrechnungsfaktor für die Berücksichtigung langer, steifer Ketten wurde aufgrund der relativ geringen mittleren Kettenlänge nicht mit einbezogen.^[102]

Die mittlere Molmasse betrug $M_n = 24400 \text{ g mol}^{-1}$, dies entspricht einer Polymer-Kette aus ca. 100 Bausteinen. Obwohl das Polymer bereits kurz nach der Initiierung ausfiel und die Polymerisation nicht lebend verlief, war der Polydispersitätsindex ($\text{PDI} = 2.59$) relativ gering. Weiteres Umfällen aus Methanol führte zur Verminderung der Ausbeute auf 22%, da die TMS-Gruppen teilweise abgespalten wurden und das Polymer Methanol-löslich wurde.

Aufgrund der offensichtlichen Labilität der Silylgruppen wurde auf Tests zur vollständigen Entschützung verzichtet und direkt die Copolymerisation von 3TMSOPEIC **81** mit (*R*)-DMHIC **15** durchgeführt (Schema 3.8). Die Ausbeute an **p(81-co-15)** betrug 70%, durch GPC wurde eine mittlere Molmasse der Polymerketten von $M_n = 34300 \text{ g mol}^{-1}$ (175 Bausteine) bei einem PDI von 2.84 bestimmt.



Schema 3.8 Copolymerisation von 3TMSOPEIC **81** und (*R*)-DMHIC **15**.

Das eingesetzte molare Monomer-Verhältnis von 41:59 (3TMSOPEIC:(*R*)-DMHIC) wurde, wie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisbar ist, auch im Polymer gefunden. Dies geschah durch den Vergleich der Aromaten-Signale von 3TMSOPEIC **81** mit den aliphatischen Protonen von (*R*)-DMHIC **15**, die im Bereich zwischen $\delta = 0.6\text{--}1.7$ ppm liegen (Abbildung 3.2).

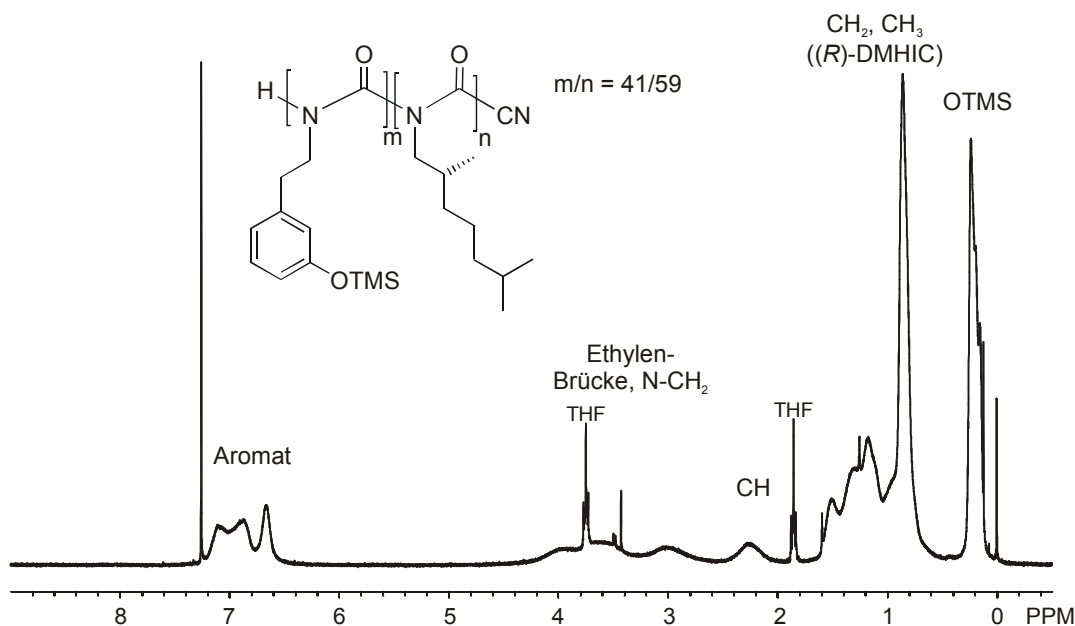


Abbildung 3.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *poly*-(3TMSOPEIC-co-(*R*)-DMHIC) **p(81-co-15)** (300 MHz, 298 K, CDCl_3).

Der spezifische Drehwert des Polymers ist mit $[\alpha]_D^{25} = -360.27$ ($c = 0.073$ in CHCl_3) trotz des hohen „Sergeant“-Anteils von ca. 59 mol% um ca. 30% geringer als der des Homopolymers *poly*-(DMHIC) **p15**. Durch die Gewichtung des spezifischen Dreh-

wertes mit der Masse ist eine Abnahme des spezifischen Drehwertes bei Einbau von Bausteinen mit höherer Molmasse plausibel. Im CD-Spektrum konnte eine Bande mit der molaren Elliptizität $\theta = -28923 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 253 nm (in THF) gefunden werden. Dieser Wert liegt ebenfalls ca. 30% unter dem Wert von reinem *poly*-(DMHIC) **p15** von $\theta = -41138 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 253 nm. Dies legt die Vermutung nahe, dass *poly*-(3TMSOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) zwar überwiegend, aber nicht vollständig in einer Helix-Konformation vorliegt.

Zur Abspaltung der TMS-Gruppen wurde das Polymer mit TFA/H₂O 9/1 behandelt; diese stark aciden Bedingungen wurden gewählt, um eine vollständige Entschützung zu gewährleisten. Das Polymer wurde aus Diethylether gefällt, zusätzlich durch Dialyse in THF (Ausschlussgrenze des Dialyseschlauches: 1200 g mol⁻¹) von niedermolekularen Bestandteilen gereinigt und in 68% Ausbeute gewonnen. Die mittlere Molmasse des Polymers ist gegenüber dem geschützten Derivat deutlich reduziert ($M_n = 9929$, PDI = 1.83, DP = 55), dies weist auf eine teilweise Spaltung der Polymerketten hin. Der spezifische Drehwert ist weitgehend unverändert $[\alpha]_D^{25} = -345.00$ ($c = 0.1$ in THF), bei reduzierter molarer Elliptizität ($\theta = -18963 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 253 nm in THF), wie in Abbildung 3.3 erkennbar ist.

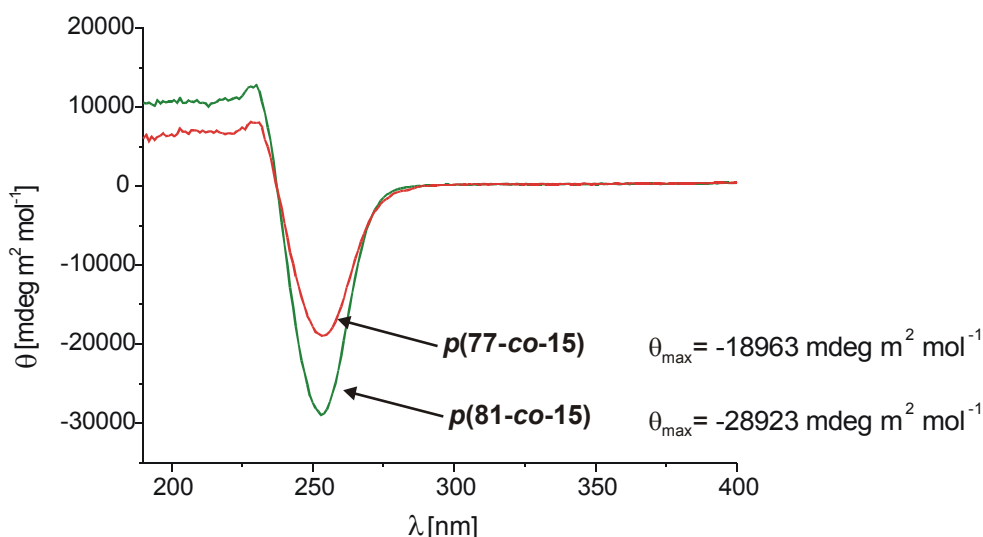


Abbildung 3.3 CD-Spektren von *poly*-(3TMSOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) **p(81-co-15)** und *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) **p(77-co-15)**.

Da das Polymer in CDCl₃ nicht mehr löslich ist, wurden NMR-Spektren in THF-d₈ aufgenommen. Diese zeigen klar die Abspaltung der TMS-Gruppe (Fehlen des Signals

bei $\delta = 0.1$ ppm) und das Auftreten eines Signals bei $\delta = 8.1$ ppm, das der phenolischen Hydroxyl-Gruppe zugeordnet wurde (Abbildung 3.4).

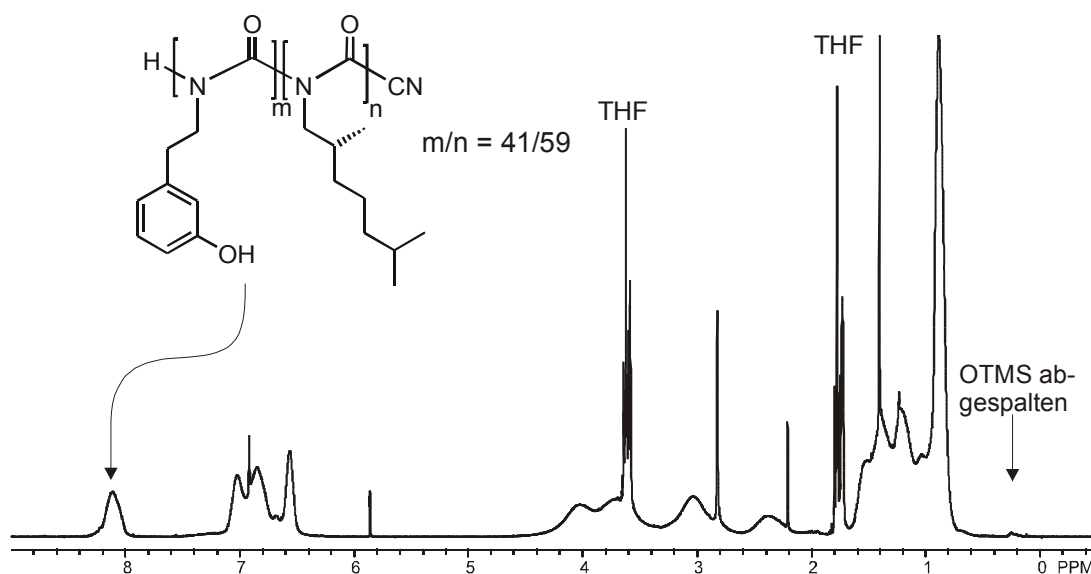


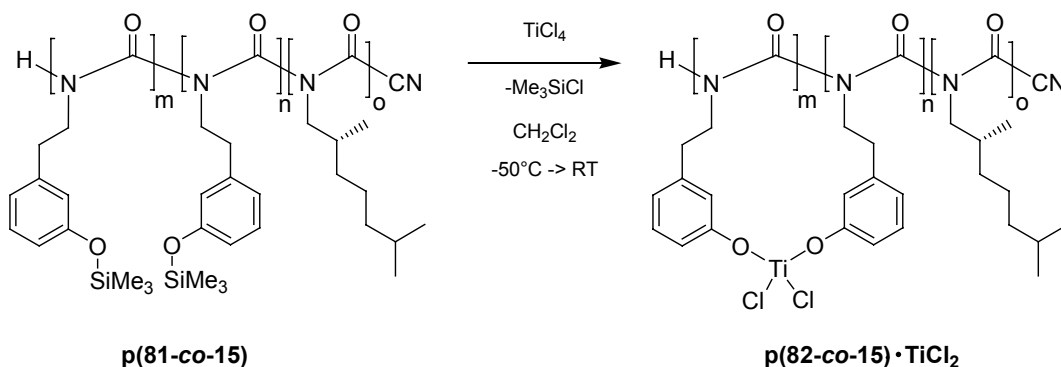
Abbildung 3.4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) **p(77-co-15)** (300 MHz, 298 K, THF- d_8).

Trotz des teilweisen Polymerabbaus können die TMS-Gruppen also unter sauren Bedingungen vollständig entfernt werden, ohne dass es zu einer Racemisierung der Helix kommt. Daher wurde das Copolymer für erste Katalysatortests eingesetzt.

3.3 Einsatz der Polyalkylisocyanate in Katalysatortests

Als Modellsysteme sollten Lewisäure-Katalysen mit Komplexen des Polymers *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) zum Einsatz kommen. Als Zentralatom für den Komplex schien Titan besonders geeignet, da viele Titan-Komplexe mit Sauerstoff-tragenden Liganden ausgezeichnete asymmetrische Katalysatoren sind (siehe Kapitel 2.3.3).

Es gibt verschiedene Methoden zur Komplexierung von Titan, zunächst wurde eine komplexierende Schutzgruppen-Abspaltung zur direkten Generierung eines TiCl_2 -Komplexes gewählt.^[143] Dazu wurde *poly*-(3TMSOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) mit TiCl_4 (0.5 äq pro OTMS-Gruppe) versetzt (Schema 3.9).

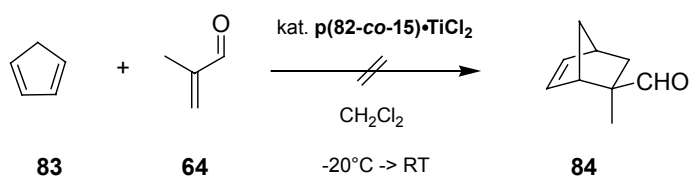


Schema 3.9 Komplexierung von *poly*-(3TMSOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) **p(81-co-15)** mit TiCl_4 .

Der bei der Reaktion entstehende orangerote Niederschlag wurde getrocknet und direkt als Katalysator eingesetzt. Um sicher zu stellen, dass kein Abbau des Polymer stattfand, wurde ein Teil des Niederschlages hydrolysiert. Das in THF-d_8 aufgenommene Spektrum entspricht dem von *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC). Eine Komplexierung der Titanatome an den Carbonyl-Gruppen des Polymerrückgrates erscheint aus sterischen Gründen nicht möglich. Um dies zu bestätigen, wurde ein entsprechender Komplexierungsversuch mit *poly*-(*R*)-DMHIC **p15** durchgeführt; das Ausbleiben der Farbänderung zeigt, dass eine Komplexierung analog dem Liganden **p(81-co-15)** nicht möglich ist.

Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien **83** mit Methacrolein **64** wurde als erstes Testsystem ausgewählt, da die Reaktanden sehr klein sind und eine Annäherung an das Titan-Zentrum selbst in der sterisch anspruchsvollen Umgebung einer Helix möglich sein sollte. Die Reaktion wurde in der Literatur bereits mit mehreren Katalysesystemen beschrieben,^[144-146] die einzige bekannte Katalyse durch einen BINOL- TiCl_2 -Komplex ergab allerdings nur einen *ee* von 16%.^[147]

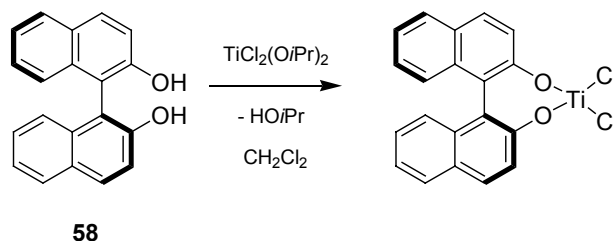
Beim Katalyseversuch mit dem Polymerkomplex **p(82-co-15)·TiCl₂** ergab sich weder bei -20°C noch bei Raumtemperatur Umsatz zum Diels-Alder-Produkt **84** (Schema 3.10)



Schema 3.10 Katalysetest mit **p(82-co-15)·TiCl₂**: Reaktion von Cyclopentadien **83** mit Methacrolein **64**.

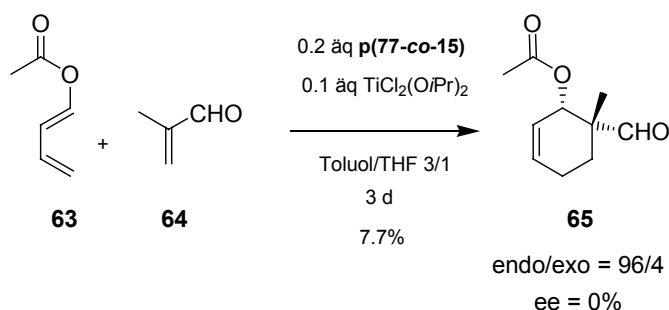
Dies kann verschiedene Ursachen haben: einerseits ist der Komplex in CH_2Cl_2 nicht löslich, andererseits ist eventuell eine Annäherung beider Reaktionspartner an den Komplex erschwert.

Um die Reaktivität zu erhöhen, sollte ein System herangezogen werden, bei dem das Dien *und* das Dienophil Möglichkeiten zur Koordination an eine Lewisäure haben. Ein Beispiel für ein derartiges System, die Reaktion von Methacrolein **64** mit *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien **63**, wurde von Mikami et al. beschrieben (siehe Kapitel 2.3.2).^[122] Der Katalysator, ein BINOL-TiCl₂-Komplex, wird dabei durch Umacetalisierung von TiCl₂(*OiPr*)₂ (hergestellt nach Literaturvorschrift^[148]) mit freiem BINOL **58** hergestellt (Schema 3.11).^[122, 148]



Schema 3.11 Herstellung eines BINOL-TiCl₂-Komplexes nach Mikami et al.^[122, 148]

Die Reaktion kann durch Zugabe von Molekularsieb beschleunigt werden, dies ist aber nicht zwangsläufig notwendig. Um ein Anhaften des polymeren Katalysators an der Oberfläche des Molekularsiefs auszuschließen, wurde auf dessen Zusatz bei der Reaktion verzichtet. Die Katalyse wurde analog den Literaturbedingungen mit dem in situ hergestellten Katalysator-Komplex aus dem entschützten Copolymer von *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) durchgeführt (Schema 3.12).^[122]

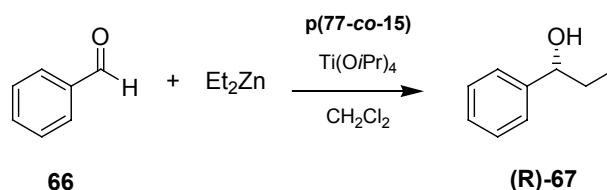


Schema 3.12 Diels-Alder-Reaktion von *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien **63** und Methacrolein **64**, katalysiert durch **p(82-co-15)**·TiCl₂.

Der orangefarbene Komplex **p(82-co-15)**·TiCl₂ war in Toluol nicht löslich, demzufolge war nach 16 Stunden kein Umsatz erkennbar. Nach Zugabe von THF ging der Komplex vollständig in Lösung, zeigte aber weiterhin nur geringe katalytische Aktivität. Das Produkt wurde nach drei Tagen in einer Ausbeute von nur 7.7% isoliert. Es lag zu 96% als *endo*-Isomer (Lit.: 99%) vor, die Messung des spezifischen Drehwertes ergab, dass das Produkt racemisch anfiel (Lit.: *ee* = 94%).

Der langsame Umsatz und die fehlende chirale Induktion lassen an der Eignung des Komplexes für diese Art Katalyse zweifeln. Daher sollte ein anderer Komplex und ein anderer Typ asymmetrischer Modellkatalysen getestet werden. Hierbei bot sich die enantioselektive Addition von Diethylzink an Benzaldehyd an, da diese Reaktion gut erforscht ist und eine Standard-Testreaktion für chirale, phenolische Liganden darstellt (siehe Kapitel 2.3.3).

Die Katalyse wurde analog den Literaturbedingungen durchgeführt, dabei wurde der katalytisch aktive Komplex **p(82-co-15)**·Ti(O*i*Pr)₂ durch Zugabe eines großen Überschusses Ti(O*i*Pr)₄ zu dem Liganden **p(77-co-15)** in situ generiert (Schema 3.13).^[124, 125]



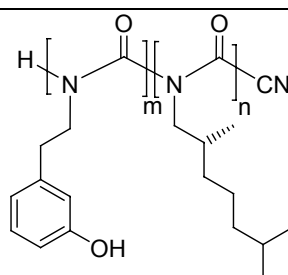
Schema 3.13 Addition von Diethylzink an Benzaldehyd, katalysiert durch **p(82-co-15)**·Ti(O*i*Pr)₂.

Der orangefarbene Komplex **p(82-co-15)**·Ti(O*i*Pr)₂ war in Dichlormethan teilweise löslich und zeigte eine deutliche katalytische Aktivität. Nach 16 Stunden konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 67% bei einem Enantiomerenüberschuss von 7.8% des (*R*)-Enantiomeren isoliert werden (#1, Tabelle 3.1).

Um auszuschließen, dass das überschüssige Ti(O*i*Pr)₄ selbst die Addition katalysiert, wurde ein analoger Versuch ohne Zusatz eines Liganden durchgeführt (#3, Tabelle 3.1). Der Umsatz betrug nur 34% nach 168 Stunden, daher sollte diese Hintergrundreaktion lediglich einen geringen Einfluss auf die Katalyseergebnisse haben.

3 Polyalkylisocyanate

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd, katalysiert durch den Komplex aus **p(77-co-15)** und $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ [a].



p(77-co-15)

#	DS	Ligand [äq]	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ [äq]	Et_2Zn [äq]	T [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]	Konfig. des Produktes
1	242	0.1	1.4	3	25	16	67	7.8[c]	<i>R</i>
2	246	0.067	0.5	1.7	-20 bis 25	88 ^[b]	85	5.4 ^[d]	<i>R</i>
3	416	-	1.4	3	25	168	34	-	-

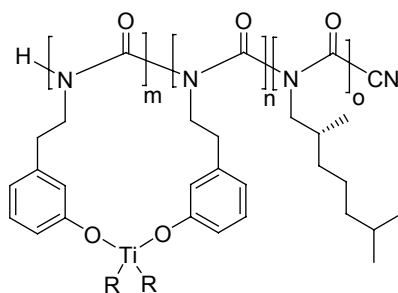
[a] Der Katalysator wurde durch Mischen des Liganden **p(77-co-15)** mit $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ in CH_2Cl_2 bei 25°C für 1 h und anschließendem Evakuieren hergestellt. [b] 16h bei -20°C, 4 h bei 0°C, 68 h bei 25°C

[c] Bestimmt durch Vergleich des spezifischen Drehwertes mit Literaturwerten. [d] Bestimmt durch Gaschromatographie mit einer chiralen Säule.

Zur Optimierung der chiralen Induktion wurde die Reaktionstemperatur herabgesetzt, weiterhin wurde die Menge des Liganden (6.7 mol% OH-Gruppen bezüglich PhCHO) reduziert (#2, Tabelle 3.1). Dabei stellte sich heraus, dass weder bei -25°C noch bei 0°C Umsatz erfolgte, erst bei Raumtemperatur fand die Katalyse statt. Nach insgesamt 88 Stunden betrug die Produktausbeute 85% bei einem *ee* von 5.4%. Die tiefere Temperatur führte aufgrund fehlender Aktivität zu keiner Verbesserung der chiralen Induktion.

3.4 Schlussfolgerungen

Es wurden Titan-Komplexe des polymeren, phenolischen Liganden **p(77-co-15)** bei Katalysatortests in situ hergestellt (Abbildung 3.5).



p(82-co-15)·TiR₂

R = Cl bzw. O*i*Pr

Abbildung 3.5 Komplexe aus dem polymeren Liganden **p(77-co-15)** mit R = Cl oder R = O*i*Pr.

Die polymeren Komplexe **p(82-co-15)·TiCl₂** eignen sich jedoch nicht als asymmetrische Katalysatoren für die getesteten Diels-Alder-Reaktionen. Sie wiesen keine bzw. nur sehr geringe katalytische Aktivität auf. Dies kann u.a. an der relativ geringen Löslichkeit des Komplexes in Dichlormethan liegen, nach Zugabe von THF ist ggf. eine Senkung der Lewis-Acidität durch Koordination des Lösungsmittels möglich.

Da zugängliche Titan-Zentren als Lewissäuren die Diels-Alder-Reaktion zumindest stereounspezifisch katalysieren sollten, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass eine Desaktivierung durch sterische Abschirmung stattfindet. Falls die Komplexierung das Metallzentrum zwischen den Seitengruppen und dem helicalen Rückgrat einschließt (Abbildung 3.6), kann die Annäherung eines Substrates sterisch erschwert oder vollständig unterbunden sein.

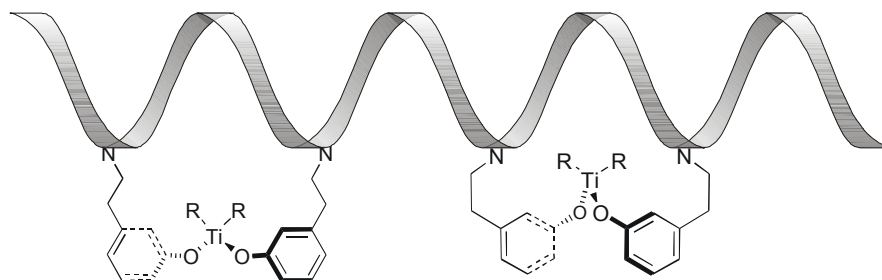


Abbildung 3.6 Modelle für die Abschirmung des Titanzentrums durch die flexiblen Ligand-Seitenketten bei *poly*-(3HOPEIC) **p82**.

Die konformationelle Flexibilität des Ethylen-Spacers lässt offenbar eine Abschirmung des Komplexes durch die Liganden zu. Um diese Möglichkeit der Einkapselung zu unterbinden, scheint eine weniger flexible Verknüpfung der Liganden an der Seitenkette mit dem Polymer geeignet.

Der Komplex **p(82-co-15)**·Ti(OiPr)₂ katalysiert die Addition von Diethylzink an Benzaldehyd, es wird jedoch nur ein geringer Enantiomerenüberschuss im Katalyseprodukt (*ee* bis 7.8%) erzielt. Auch die katalytische Aktivität war niedriger als bei Verwendung von BINOL **58** und vielen niedermolekularen Liganden. Die vollständige Desaktivierung des Katalysators durch die beschriebene umschließende Komplexierung scheint in diesem Fall nicht stattzufinden, als Ursache könnte der höhere sterische Anspruch der Isopropoxy-Gruppen gegenüber den Chloratomen aufgeführt werden.

Das Problem der geringen chiralen Induktion bei den Katalysen ist offenbar auf den beschränkten Einfluss der helicalen Überstruktur auf die Mikroumgebung am katalytisch aktiven Zentrum zurückzuführen. Um diesen Einfluss zu erhöhen, bietet sich eine verminderte Entfernung der Metallbindungsstellen vom polymeren Rückgrat an.

Sowohl um den Abstand der Donoratome von dem Rückgrat zu reduzieren, als auch um eine möglichst starre Anknüpfung der ligandentragenden Seitengruppen zu ermöglichen, muss der Ethylen-Spacer ersetzt werden. Eine Möglichkeit wäre seine Substitution durch eine Methyleninheit (**p85** in Abbildung 3.7); eine andere Möglichkeit besteht darin, die Aryleinheit direkt an das Isocyanat zu binden (**p86**).

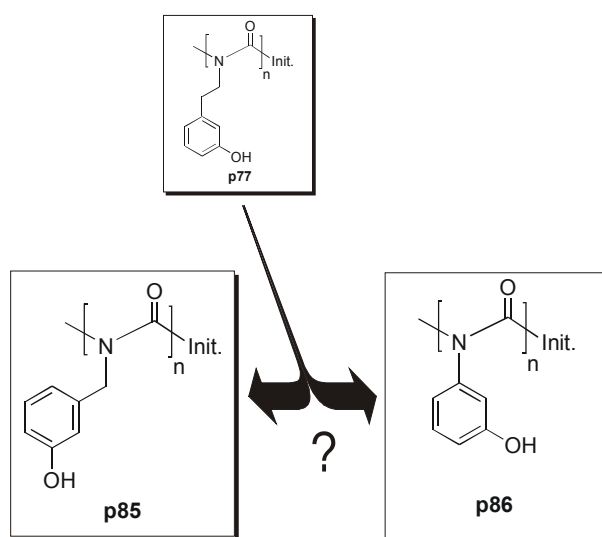


Abbildung 3.7 Mögliche Polymere als Ersatz für *poly*-(3HOPEIC) **p77**: **p85** oder **p86**.

Im ersten Fall (**p85**) handelt es sich um ein Poly*benzylisocyanat*. Wie in Kapitel 3.1 bereits erläutert, sind bislang keine helicalen Polymere von Benzylisocyanat-Derivaten bekannt. Der bereits durchgeführte Versuch zur Copolymerisation mit (*R*)-DMHIC **15** in DMF ergab ebenfalls keinen Einbau des Benzylisocyanates (Schema 3.4).

Der zweite Fall (**p86**) erfordert die Generierung eines helical chiralen Poly*arylisocyanates*. Die Copolymerisation von Phenylisocyanat **39** mit (*R*)-DMHIC **15** war ebenfalls nicht möglich, allerdings sind von Arylisocyanaten bereits einige Copolymere mit helicaler Überstruktur bekannt (siehe Kapitel 2.2).

Daher sollte im Folgenden die Synthese eines Poly*arylisocyanates* mit Bausteinen vom Typ **86** und einer geeigneten chiralen Induktionsquelle durchgeführt werden.

4 Polyarylisocyanate

Bei den Polyarylisocyanaten ist die Aryleinheit direkt an das Polymerrückgrat gebunden. Im Gegensatz zu den Polyalkylisocyanaten sind keine konformationellen Freiheitsgrade durch den Spacer vorhanden, daher war unklar, ob sich die Hydroxylgruppen zwischen zwei Bausteinen eines Polymers vom Typ *poly*-(3HOPIC) **p86** annähern können (Abbildung 4.1).

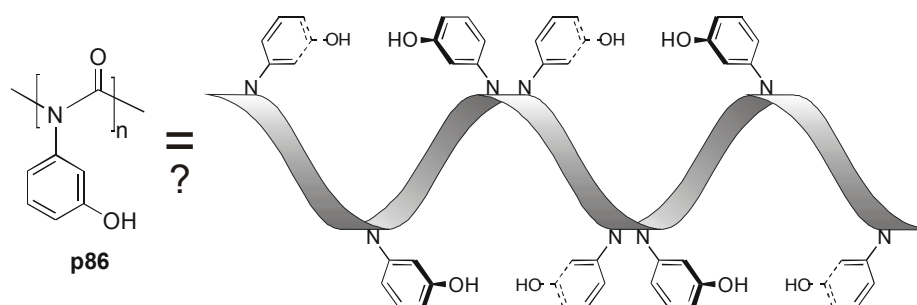


Abbildung 4.1 Schematische Darstellung von *poly*-(3HOPIC) **p86**.

Da eine ausreichende Annäherung Voraussetzung für die überbrückende Komplexbildung ist, wurden zur Abschätzung der strukturellen Verhältnisse im Polymer zunächst Kraftfeldrechnungen durchgeführt.

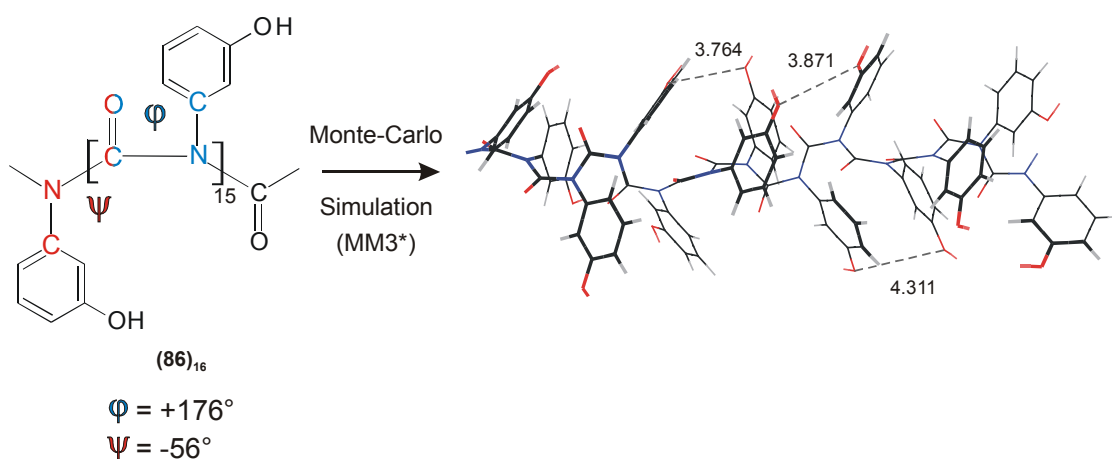
4.1 Molecular Modelling von Oligo(phenylisocyanaten)

Für die Kraftfeldrechnung wurden Hexadecamere von 3HOPIC **86** als Substitut für die entsprechenden Polymere mit der Software Macromodel 7.1 der Firma Schrödinger^[149] aufgebaut.

Die Rückgratwinkel der Polymerkette wurden aus den Modelling-Arbeiten von Green und Lifson zur Konformation von Poly-*n*-butylisocyanat entnommen,^[79] da für Arylisocyanate keine Daten verfügbar waren. Aus den Diederwinkeln $\varphi = +176^\circ$, $\psi = -56^\circ$ ergab sich eine rechtsgängige Helix (*P*-Helix in Schema 4.1).

Die Monte-Carlo-Rechnung^[150] wurde unter Verwendung folgender Parameter durchgeführt:

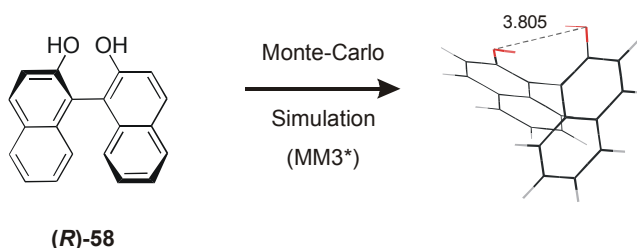
- Kraftfeld: MM3*
- Konformationell freie Bindungen: Alle C-N- und C-O-Bindungen der Seitengruppen
- Anzahl der Berechnungsschritte: 20000 (mit jeweils 500 Energieminimierungsschritten)



Schema 4.1 Monte-Carlo-Simulation (MM3*) eines Hexadecamers von (3HOPIC) **86**₁₆.

Die Rechnungen ergaben, dass sich die Sauerstoffatome der Hydroxyl-Gruppen zweier Bausteine über eine Helix-Windung auf bis zu 3.8 Å annähern können.

Die analoge Rechnung mit dem Referenzliganden BINOL **58** ergibt ebenfalls einen O-O-Abstand von 3.8 Å (Schema 4.2), weiterhin entspricht dieser Abstand dem kristallographisch ermittelten Literaturwert im Festkörper.^[151]



Schema 4.2 Monte-Carlo-Simulation (MM3*) von (R)-BINOL (R)-**58**.

Diese Resultate zeigen, dass Poly(3-hydroxy-phenylisocyanat) *poly*-(3HOPIC) **p86** sich als Ligand zur Komplexierung von Übergangsmetallen eignen sollte. Da die Donor- atome sehr dicht am Rückgrat liegen, ist ein Einfluss der Rückgrat-Überstruktur auf die

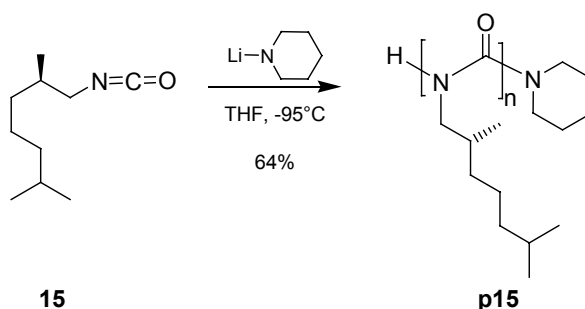
Mikroumgebung der Komplexe anzunehmen. Dies ist wesentliche Voraussetzung für eine chirale Induktion der Überstruktur bei Katalysen.

4.2 Synthese und Polymerisation von Arylisocyanaten

4.2.1 Vorversuche zur Polymerisation von Isocyanaten mit Lithium-Piperidid als Initiator

Bevor Monomere zur Darstellung von *poly*-(3HOPIC) **p86** gesucht wurden, sollten entsprechend der Vorgehensweise bei den *Alkylisocyanaten* zuerst Vorversuche zur Polymerisation durchgeführt werden. In der Literatur wurden substituierte *Arylisocyanate* mit Lithiumpiperidid als Initiator polymerisiert, dabei konnte die Kettenlänge gesteuert und ein niedriger PDI erzielt werden (siehe Kapitel 2.2.2). Daher sollte diese Methode auch in dieser Arbeit zur Darstellung der *Polyarylisocyanate* herangezogen werden.

Bislang war die Initiierung mit Lithiumpiperidid für das *Alkylisocyanat* (*R*)-DMHIC **15** noch nicht bekannt, aber da das entsprechende Polymer in dieser Arbeit bereits nach der NaCN-Methode hergestellt wurde, sollte es zu Vergleichszwecken auch nach dieser Methode synthetisiert werden. Dazu polymerisiert man (*R*)-DMHIC **15** als Modell-Verbindung mit Lithiumpiperidid ([M]/[I] : 50/1) in THF (Schema 4.3).



Schema 4.3 Polymerisation von (*R*)-DMHIC **15** mit Lithiumpiperidid als Initiator.

Das Polymer **p15** wurde in 64% Ausbeute erhalten. Die GPC-Analyse (Abbildung 4.2) ergab für die Lithiumpiperidid-Methode eine wesentlich kürzere mittlere Kettenlänge und einen geringeren PDI ($M_n = 16434$, PDI = 3.28) als bei der klassischen Polymerisation mit Natriumcyanid.

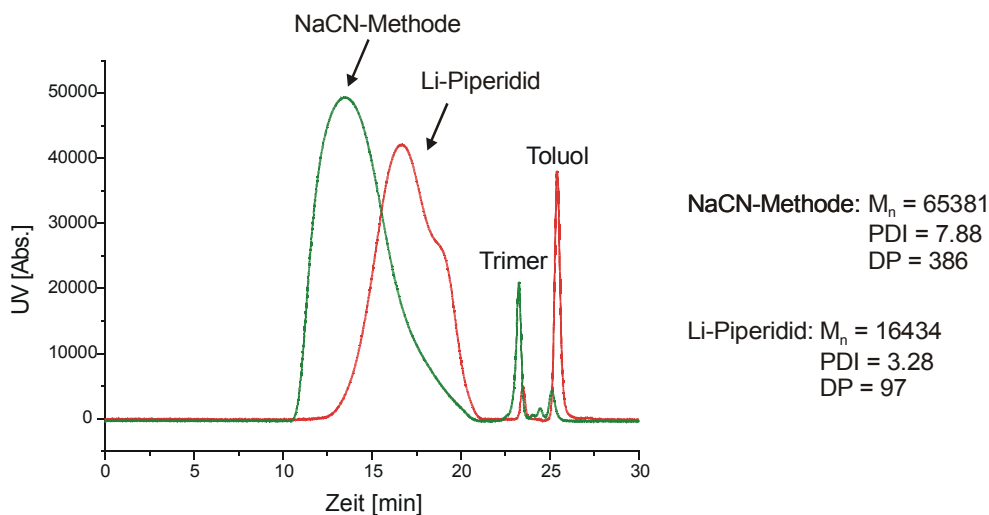


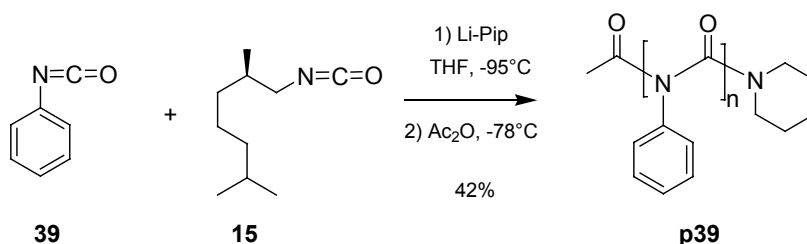
Abbildung 4.2 GPC-Elugramme von **p15** polymerisiert mit NaCN bzw. Li-Piperidid als Initiator.

Der gemessene Polymerisationsgrad ($DP = 97$) ist doppelt so hoch wie durch das Monomer zu Initiator-Verhältnis ($[M]/[I] : 50/1$) erwartet. Auch für den Polydispersitätsindex ($PDI = 3.28$) wurden nicht, wie für Arylisocyanate literaturbeschrieben, Werte unter zwei erreicht;^[70] dennoch ist der Wert deutlich besser als bei der Natriumcyanid-Methode ($PDI = 7.88$). Interessanterweise sind die spezifischen Drehwerte der beiden Polymere praktisch identisch (NaCN-Methode: $[\alpha]_D^{25} = -473.38$, Lithiumpiperidid-Methode: $[\alpha]_D^{25} = -473.82$), obwohl laut Ising-Modell für den Bereich bis 1000 Bausteine eine Abhängigkeit von der Kettenlänge postuliert wird (siehe Kapitel 2.2.3).

Prinzipiell sind also *Alkyl*- und *Arylisocyanate* durch eine Initiierung mit Lithiumpiperidid polymerisierbar. Daher sollte probiert werden, ob im Gegensatz zur NaCN-Methode Copolymere aus *Alkyl*- und *Arylisocyanaten* herstellbar sind. Analog dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Experiment wurde die Polymerisation von Phenylisocyanat **39** und (*R*)-DMHIC **15** mit Lithiumpiperidid initiiert.

Bei der Reaktion fiel sofort ein Polymer aus, eine lebende Polymerisation findet im Allgemeinen nur bei homogener Reaktionsführung statt und war daher nicht zu erwarten. Das entstandene Polymer war in organischen Lösungsmitteln wie THF, CH_2Cl_2 und TFA unlöslich, diese Tatsache sprach gegen den Einbau des löslichkeitsvermittelnden (*R*)-DMHIC-Bausteines **15**. Zum Nachweis wurde das Polymer in D_2SO_4 (unter Abbau zu Trimeren) gelöst, im NMR-Spektrum waren keine Signale der

Alkylkette von (*R*)-DMHIC-Bausteinen erkennbar. Es wird bei der Polymerisation also nur Phenylisocyanat eingebaut (Schema 4.4).



Schema 4.4 Copolymerisationsversuch von Phenylisocyanat **39** und (*R*)-DMHIC **15** mit Li-Piperidid als Initiator.

Um die Möglichkeiten zur Polymerisation mit Lithiumpiperidid in THF und die Analytik von Polyarylisocyanaten zu etablieren, sollte ein lösliches, literaturbekanntes Polyarylisocyanat hergestellt werden. Hierzu wurde ein Polymer aus 3-Methoxyphenylisocyanat-(3MeOPIC)-Bausteinen ausgewählt, da das Testpolymer sterisch und elektronisch von dem Zielpolymer *poly*-(3HOPIC) **p86** möglichst wenig abweichen sollte. Die Polymerisation von 3MeOPIC **40** (hergestellt aus 3-Methoxyanilin und MDI **32**) erfolgte analog der Literaturbeschreibung,^[70] dabei wurde die Reaktion mit HCl in Methanol bzw. mit Acetanhydrid abgebrochen (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1 Polymerisation von 3MeOPIC **40**^[a].

Reaction scheme for the polymerization of 3-methoxyphenylisocyanate (**40**) initiated by Li-Pip, followed by termination with HCl/MeOH or Ac₂O to yield polymer **p40**.

#	DS	Abbruch	Ausbeute [%]	M _n ^[b] [g mol ⁻¹]	PDI ^[b]	DP ^[b] (GPC)	DP ^[c] (Init)	DP ^[d] (EG)
1	183	HCl/MeOH	63	7227	1.60	48	56	-
2	218	Ac ₂ O	92	6665	1.56	45	62	120

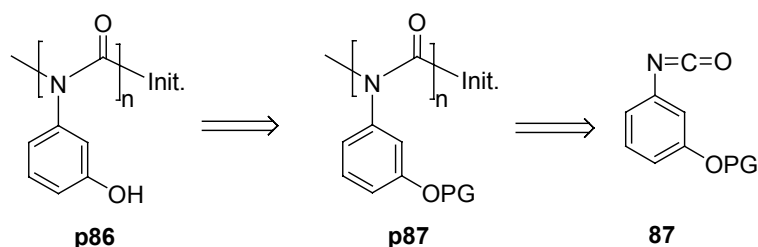
^[a] Polymerisation mit Li-Piperidid als Initiator bei -95°C in THF, Verhältnis [M]/[I] : 50/1, 30 Min. Polymerisation bei -95°C, dann Abbruch für 10 Min. bei -95°C, danach Zugabe von Methanol.

^[b] Bestimmt durch GPC-Analyse gegen Polystyrol-Standards. ^[c] Bestimmt über Integration des ¹H-NMR-Spektrums (Piperidyl-Startgruppe gegen Aromaten-Signale). ^[d] Bestimmt über Integration des ¹H-NMR-Spektrums (Piperidyl-Startgruppe gegen Acetyl-Endgruppe).

Es ist erkennbar, dass der erwartete Polymerisationsgrad ($DP = 50$ durch das Verhältnis $[M]/[I] : 50/1$) durch die GPC-Analyse und durch den NMR-Vergleich des Initiator-Signals mit dem Aromaten-Signal im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt wird. Der hohe Wert für die Endgruppenanalyse ($DP = 120$ in #2, Tabelle 4.1) wurde mittels Integration des Acetylsignals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt und ist vermutlich auf ein unvollständiges Endcapping zurückzuführen. Daher sollte im Folgenden die Zeitdauer des Abbruchs verlängert und die Temperatur nach Zugabe des Abbruchreagenzes erhöht werden. Eine zusätzliche Verifikation der mittleren Molmassen durch ESI-Massenspektrometrie gelang nicht, da sich die Polymere bei der Ionisation zersetzten und lediglich Fragmente aus 3, 6 und 9 Bausteinen detektierbar waren. Nachdem die Polymerisation von 3MeOPIC **40** mit Li-Piperidid erfolgreich durchgeführt wurde, sollte ein Weg gefunden werden, das beschriebene Polymer *poly*-(3HOPIC) **p86** darzustellen.

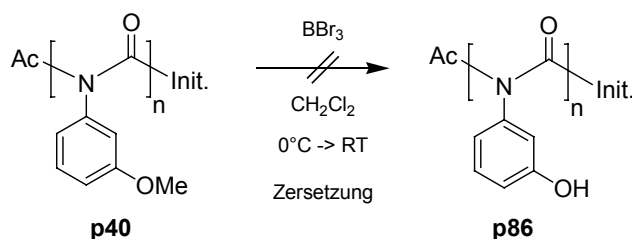
4.2.2 Darstellung von *poly*-(3HOPIC) **p86**

Für die Synthese des hydroxyl-funktionalisierten *poly*-(3HOPIC) **p86** war eine geeignete Blockierung der phenolischen Hydroxylgruppe erforderlich (Schema 4.5).



Schema 4.5 Retrosynthese von *poly*-(3HOPIC) **p86**.

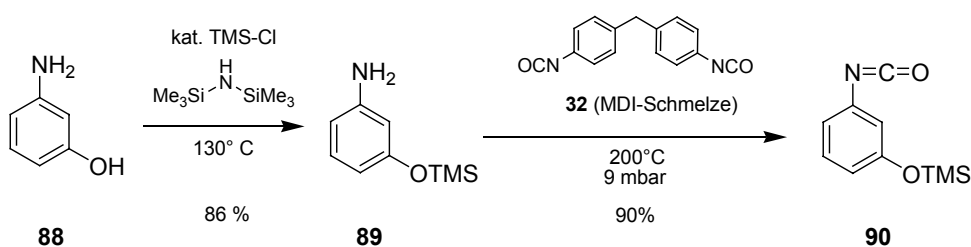
Die erste Idee bestand darin, kein neues Polymer herzustellen, sondern von dem bereits synthetisierten *poly*-(3MeOPIC) **p40** die Methylgruppen ($PG = \text{Me}$) abzuspalten. Dies ist insbesondere bei aromatischen Methylethern prinzipiell möglich, erfordert aber die Anwendung sehr starker Lewisäuren.^[140] In Anlehnung an die Literatur sollte die Abspaltung mit 2 äq Bortribromid (BBr_3) durchgeführt werden (Schema 4.6).^[121]



Schema 4.6 Versuch zur Abspaltung der Methylgruppen von *poly*-(3MeOPIC) **p40**.

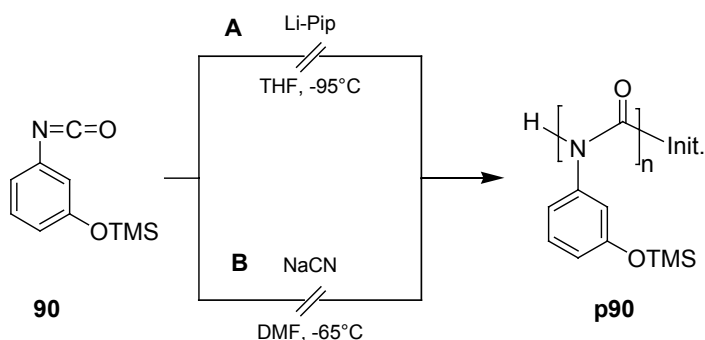
Unter den angegebenen Bedingungen zersetzte sich allerdings das Polymer, so dass kein *poly*-(3HOPIC) **p86** erhalten wurde. Daher musste eine andere Schutzgruppe eingeführt werden, welche unter milden Bedingungen quantitativ abspaltbar ist.

Aufgrund der Erfahrungen mit der Silyl-Schätzung von Phenolen bei den Polyalkylisocyanaten (siehe Kapitel 3), sollte die Trimethylsilyl-Schutzgruppe (PG = TMS) auch hier zum Einsatz kommen. Die Synthese von 3TMSOPIC **90** gelang nach einer Literaturvorschrift ausgehend von 3-Hydroxyanilin **88** in zwei Stufen (Schema 4.7).^[61]



Schema 4.7 Synthese von 3TMSOPIC **90**.

Das Isocyanat **90** wurde in 77% Gesamtausbeute erhalten und sollte mit Li-Piperidid ($[M]/[I] : 50/1$) in THF polymerisiert werden (Weg A in Schema 4.8).

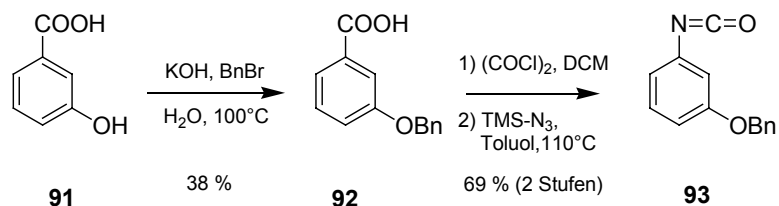


Schema 4.8 Polymerisationsversuche von 3TMSOPIC **90** mit **A** Li-Piperidid bzw. **B** NaCN als Initiator.

Nach Durchführung der Reaktion ließ sich kein Polymer aus MeOH fällen. Die Fällung aus Petrolether ergab lediglich eine Mischung aus höhermolekularen Oligomeren, Trimer und Methanolyseprodukt des Isocyanates. Die TMS-Gruppen waren laut ^1H -NMR-Spektrum zu ca. 75% abgespalten. Daher wurde die Initiierung der Polymerisation mit NaCN in DMF nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Protokoll überprüft (Weg **B** in Schema 4.8). Auch mit dieser Methode, die in der vorliegenden Arbeit bereits erfolgreich bei TMS-Ethern angewendet wurde (siehe Kapitel 3.2), gelang es nicht, das Isocyanat **90** zu polymerisieren.

Diese Ergebnisse führten zu der Annahme, dass die phenolische Hydroxyl-Gruppe des Isocyanates mit einer stabileren Schutzgruppe blockiert werden muss. Die Blockierung darf die anionische Polymerisation nicht beeinflussen und muss am Polymer quantitativ abspaltbar sein. Die hydrogenolytisch entfernbare Benzyl-Gruppe (PG = Bn) schien diese Anforderungen zu erfüllen.^[140]

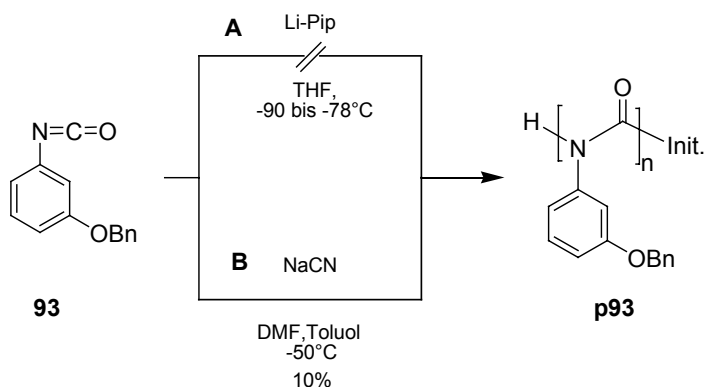
Zur Herstellung des entsprechenden Bausteins wurde analog der Literaturvorschrift ausgehend von 3-Hydroxybenzoesäure **91** die Hydroxylgruppe unter basischen Bedingungen mit Benzylbromid verethert (Schema 4.9).^[152]



Schema 4.9 Synthese von 3BnOPIC **93**.

Die Ausbeute an **92** konnte dabei von 21% (Literaturwert) auf 38% verbessert werden. Die Aktivierung der Carbonsäure als Säurechlorid und die Überführung in das Isocyanat über das Säureazid gelang nach den bereits beschriebenen Methoden,^[53] die Gesamtausbeute an 3-Benzyloxy-phenylisocyanat (3BnOPIC) **93** lag bei 26%.

Zur Polymerisation wurde das Isocyanat bei -90°C in THF vorgelegt, da es sich bei -95°C nicht löste, und mit Lithiumpiperidid ([M]/[I] : 50/1) versetzt (Schema 4.10).



Schema 4.10 Polymerisationsversuch von 3BnOPIC **93** mit **A** Li-Piperidid bzw. **B** NaCN als Initiator.

Da keinerlei Zunahme an Viskosität erkennbar war, die auf die Bildung eines Polymers schließen ließ, wurde nach 3 Stunden die Temperatur auf -78°C erhöht und nach 16 Stunden mit HCl/MeOH abgebrochen. Es ließ sich kein Polymer fällen und die Analyse des Rückstandes zeigte die Bildung des Trimers und des Methanolyseproduktes.

Die Polymerisation nach der NaCN-Methode konnte ebenfalls nicht nach der Standard-Vorschrift (DMF, -65°C) durchgeführt werden, da sich das Monomer erst nach Zugabe von Toluol und unter Erhöhung der Temperatur auf -50°C löste. Das Polymer wurde lediglich in 10% Ausbeute gewonnen, eine Verunreinigung von 25% an Trimeren war nicht abtrennbar. Die GPC-Analyse ergab eine mittlere Molmasse von $M_n = 29672$ (DP = 132) bei einem Polydispersitätsindex (PDI) von 1.63.

Die Ausbeute war zwar unbefriedigend, dennoch sollte die Abspaltbarkeit der Benzyl-Schutzgruppen überprüft werden. Abhängig davon war zu entscheiden, ob sich eine Optimierung der Polymerisation lohnt.

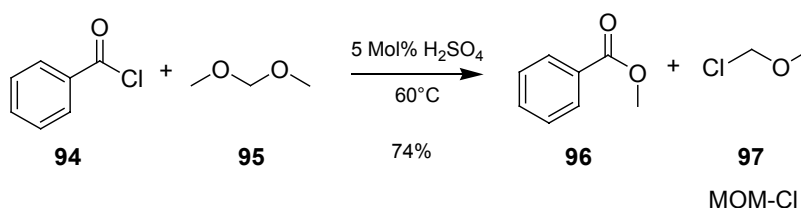
Das Polymer **p93** wurde in THF mit Pd/C als Katalysator unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach 16 Stunden zeigte sich anhand des ^1H -NMR-Spektrums, dass die Benzyl-Gruppen des enthaltenen Trimers ($\delta = 5.08$ ppm) abgespalten waren, während die Tieffeld-verschobenen Methylen-signale der polymergebundenen Benzylgruppen ($\delta = 4.3 - 4.8$ ppm) noch vorhanden waren. Vermutlich kann das Polymer nicht dicht genug an die Oberfläche des aktiven Palladiums angelagert werden, um eine Abspaltung der Benzyl-Gruppen zu ermöglichen.

Dies und die schlechte Ausbeute bei der Polymerisation machten es notwendig, die Schutzgruppe erneut zu wechseln. Die Blockierung musste basenstabil und quantitativ

unter milden, homogenen Bedingungen entfernbar sein. Weiterhin wäre eine Stabilität unter den schwach sauren Bedingungen des Abbruchs der Polymerisation und während der Aufarbeitung vorteilhaft.

Daher kam die Idee auf, das Phenol als Acetal zu schützen. Es bot sich die Blockierung als Methoxymethylacetal (PG = MOM) an, da diese Gruppe sterisch einen sehr geringen Raum einnimmt und die geforderten Stabilitätskriterien erfüllt.^[140]

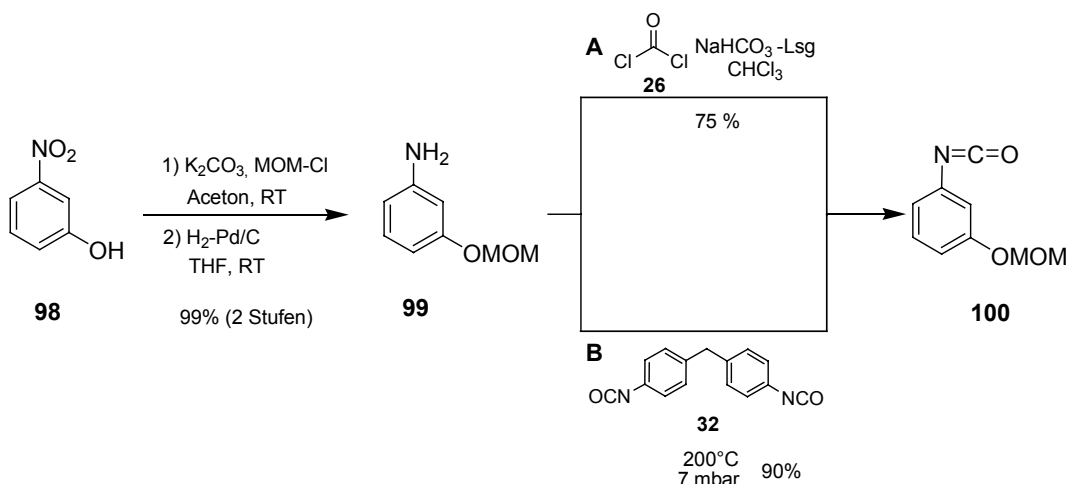
Um Alkohole als MOM-Acetale zu schützen, geht man im Allgemeinen von Methoxymethylchlorid (MOM-Cl) **97** aus. Da kommerzielles MOM-Cl teuer ist^[153] und den hochgradig cancerogenen Bis(chlormethyl)ether als Verunreinigung bis 5% enthält, sollte das Reagenz selbst hergestellt werden. Dazu sind Verfahren der säurekatalysierten Umacetalisierung von Dimethoxymethan **95** mit Alkansäurechloriden veröffentlicht.^[154, 155] Da diese Säurechloride ebenfalls relativ teuer sind, wurde in dieser Arbeit eine neue Synthesevariante aus dem preiswert erhältlichen Benzoylchlorid **94** entwickelt und optimiert (Schema 4.11).



Schema 4.11 Synthese von Methoxymethylchlorid (MOM-Cl) **97**.

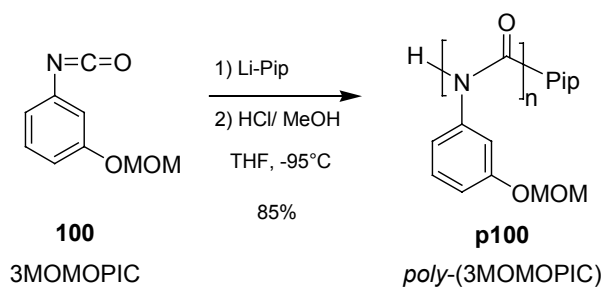
Das MOM-Cl **97** entstand in 74% Ausbeute und enthielt laut NMR-Analyse weniger als 0.1% Bis(chlormethyl)ether. Die Einsparung gegenüber dem Kauf von MOM-Cl belief sich auf 97%.^[156]

Zur Synthese des Acetal-geschützten Isocyanates 3MOMOPIC **100** sollte ein Weg über 3-*O*-Methoxymethyl-aminophenol **99** gefunden werden. Da die direkte Umsetzung von 3-Aminophenol mit MOM-Cl entsprechend der Literatur^[157] zu einem Produktgemisch und einer schlechten Ausbeute von 26% führte, sollte eine zweistufige Synthese ausgehend von 3-Nitrophenol **98** konzipiert werden. Zur Acetal-Schätzung des Phenols **98** wurde nach einer allgemeinen Literaturvorschrift mit K₂CO₃ deprotoniert und mit MOM-Cl umgesetzt, anschließend wird mit H₂-Pd/C die Nitrogruppe zum Amin **99** reduziert (Schema 4.12).^[158, 159]

Schema 4.12 Synthesewege zu 3MOMOPIC **100**.

Das Amin **99** wurde in 99% Ausbeute erhalten, daher wurde der zweistufige Weg bevorzugt. Die Überführung des Amins **99** in das Isocyanat **100** gelang auf zwei verschiedenen Wegen: durch Reaktion mit Phosgen unter Schotten-Baumann-Bedingungen (Weg A, 75% Ausbeute) oder durch Umsetzung in einer MDI-Schmelze im Vakuum (Weg B, 90% Ausbeute). Damit war das nicht literaturbekannte, MOM-geschützte Isocyanat 3MOMOPIC **100** in einer dreistufigen Synthese in 75 - 89% Gesamtausbeute verfügbar.

Die Polymerisation von **100** wurde mit Lithiumpiperidid als Initiator ($[M]/[I] : 50/1$) durchgeführt (Schema 4.13).

Schema 4.13 Polymerisation von 3MOMOPIC **100** mit Li-Piperidid als Initiator.

Das Polymer *poly*-(3MOMOPIC) **p100** fällt in einer Ausbeute von 85% an, die GPC-Analyse ergibt eine mittlere Molmasse $M_n = 8486$ bei einem PDI von 1.41. Die Molmasse weist auf eine Kettenlänge von 47 Bausteinen hin; dies stimmt gut mit dem Integrationsvergleich im 1H -NMR-Spektrum ($DP = 53$) überein und resultiert aus dem eingesetzten Monomer-Initiator-Verhältnis von 50/1. Das 1H -NMR-Spektrum des

Polymers weist eine deutliche Hochfeld-Verschiebung der Signale relativ zu den entsprechenden Monomersignalen auf. Besonders stark ausgeprägt ist der Effekt im Bereich der Aromaten-Signale (Abbildung 4.3).

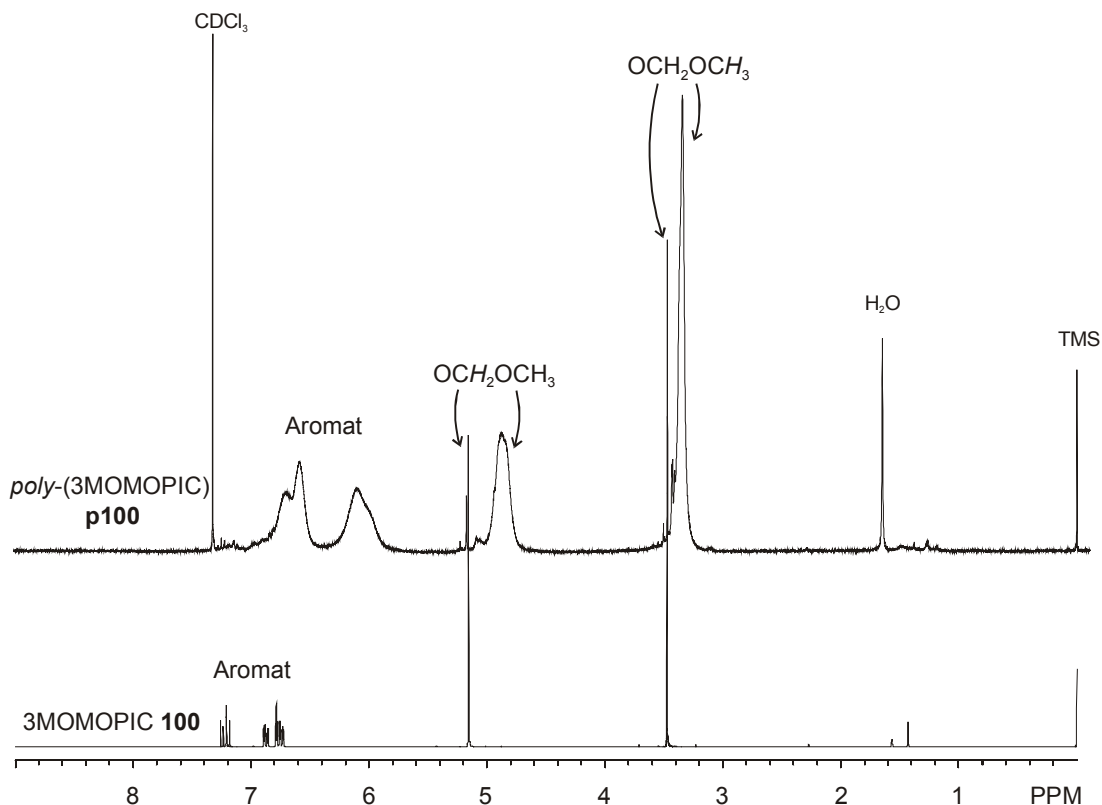


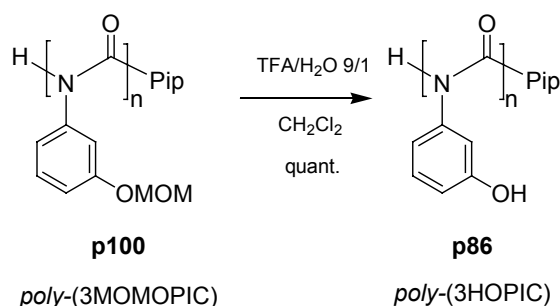
Abbildung 4.3 ^1H -NMR-Spektren von 3MOMOPIC **100** und *poly*-3MOMOPIC **p100** (300 MHz, 298 K, CDCl_3).

Dieser Effekt kann durch die Annäherung der jeweiligen Protonen an den Ringstrom benachbarter Aromaten verursacht werden, wobei die Richtung der Signalverschiebung eine gestaffelte Anordnung der Aromaten vermuten lässt. Die Verschiebung der Protonensignale der MOM-Gruppe fällt weit geringer aus, da die Seitengruppen weiter von den Aromaten des Rückgrates entfernt sind.

Im IR-Spektrum verschwindet durch die Polymerisation die Isocyanat-Bande (2268.5 cm^{-1}) und das Amid-Signal (1749.0 cm^{-1}) tritt auf, bei dem ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man das Kohlenstoff-Signal der Amid-Gruppe des Rückgrates ($\delta = 153.69\text{ ppm}$).^[160]

Anhand der IR- und NMR-Spektren ist erkennbar, dass die MOM-Schutzgruppen unter den Bedingungen des Abbruchs der Polymerisation und der Aufarbeitung stabil sind. Die gezielte Abspaltung der Schutzgruppen wurde mit der in Kapitel 3.2 beschriebenen

Methode zur Entfernung säurelabiler Gruppen (TFA/H₂O 9/1) durchgeführt (Schema 4.14).



Schema 4.14 Abspaltung der Schutzgruppen von *poly*-(3MOMOPIC) **p100** mit TFA/H₂O 9/1.

Das hydrophile Polymer *poly*-(3HOPIC) **p86** konnte aus Diethylether gefällt werden, die quantitative Ausbeute ist ein Hinweis auf die hohe Säurestabilität der Polyarylisocyanate. Da das Polymer in CDCl₃ unlöslich war, wurden die NMR-Spektren in THF-d₈ gemessen. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums ist die vollständige Abspaltung der Schutzgruppen nachweisbar, weiterhin weist das Signal um δ = 8.4 ppm auf eine phenolische Hydroxylgruppe hin (A in Abbildung 4.4).

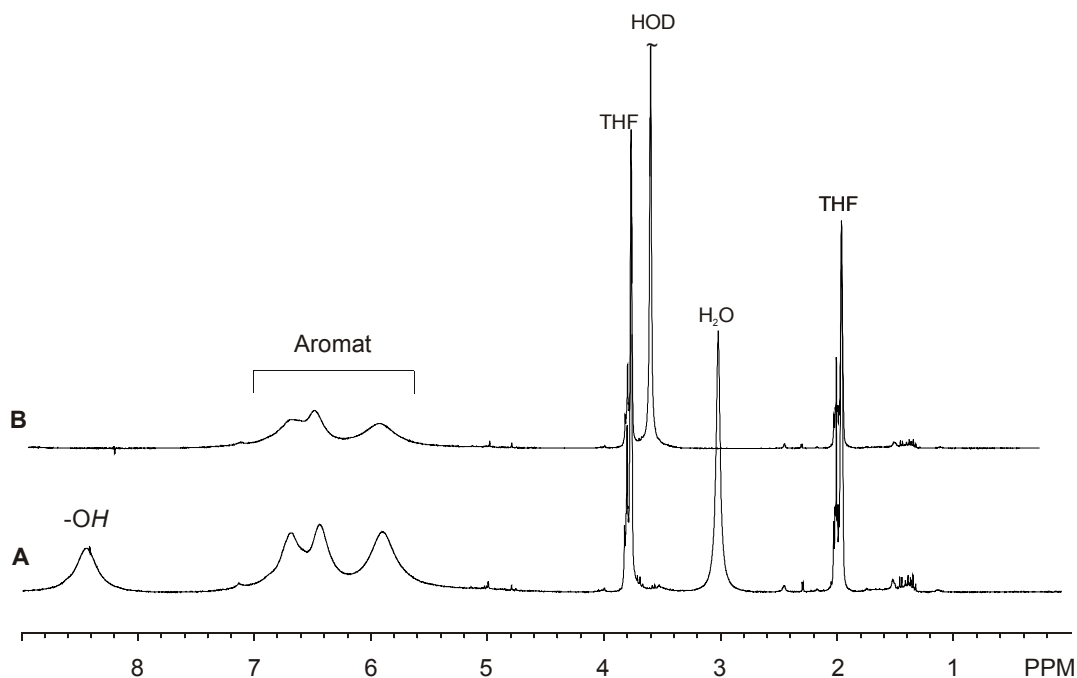


Abbildung 4.4 **A** ¹H-NMR-Spektrum von *poly*-(3HOPIC) **p86**, **B** ¹H-NMR-Spektrum von *poly*-(3HOPIC) **p86** nach Zugabe von D₂O (300 MHz, 298 K, THF-d₈).

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde D₂O zugesetzt. Durch den schnellen Austausch der aciden Protonen war das phenolische Signal nicht mehr erkennbar (**B** in Abbildung 4.4).

Der Polymerisationsgrad hat laut GPC-Analyse gegenüber dem geschützten Polymer abgenommen (DP = 35); da die Ausbeute der Abspaltung quantitativ ist, wird allerdings keine Zersetzung des Polymers angenommen. Eine denkbare Erklärung wäre, dass der Übergang der Acetal- zu den Phenol-Gruppen die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht, welche sich durch Kontraktion stark auf das effektive hydrodynamische Volumen des gelösten Polymers auswirkt.

Die nächste Frage war, ob sich in das optisch inaktive Polymer *poly*-(3HOPIC) **p86** eine helicale Überstruktur mit bevorzugter Helix-Drehrichtung induzieren lässt. Vor der Copolymerisation mit einem chiralen „Sergeant“-Baustein sollte die Fähigkeit einer chiralen Base zur Induktion verifiziert werden. Dies ist bei Polyisocyanaten durch den dynamischen Charakter der Überstruktur aufgrund der niedrigen Helix-Inversionsbarriere prinzipiell möglich (siehe Kapitel 2.2).

Induktions-Versuche mit chiralen Amin-Basen wurden bereits von Okamoto et al. bei achiralen, Carbonsäure-derivatisierten Polyisocyanaten durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.4).^[71] Da phenolische Hydroxylgruppen ebenfalls acide sind (pK_a = 9.6 in H₂O bzw. 18 für Phenol in DMSO),^[161] wurde eine Wechselwirkung von *poly*-(3HOPIC) **p86** mit einem chiralen Amin erwartet. Die Zugabe von (*S*)-(+)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin ((+)-PMP, **101**, 0.4 bzw. 1.0 äq bezüglich der Monomerbausteine) zu einer Lösung von *poly*-(3HOPIC) **p86** führte zur Induktion eines hohen spezifischen Drehwertes. Der Betrag des spezifischen Drehwertes (Startwert: $[\alpha]_{365}^{25} = -602.50$ (0.4 äq) bzw. -1413.04 (1.0 äq)) nimmt mit der Zeit ab und geht auf annähernd null zurück, was auf Trimerisierung des Polymers schließen lässt.^[162] Bei der Probe mit der höheren (+)-PMP-Konzentration ist der Abbau deutlich beschleunigt (Abbildung 4.5).

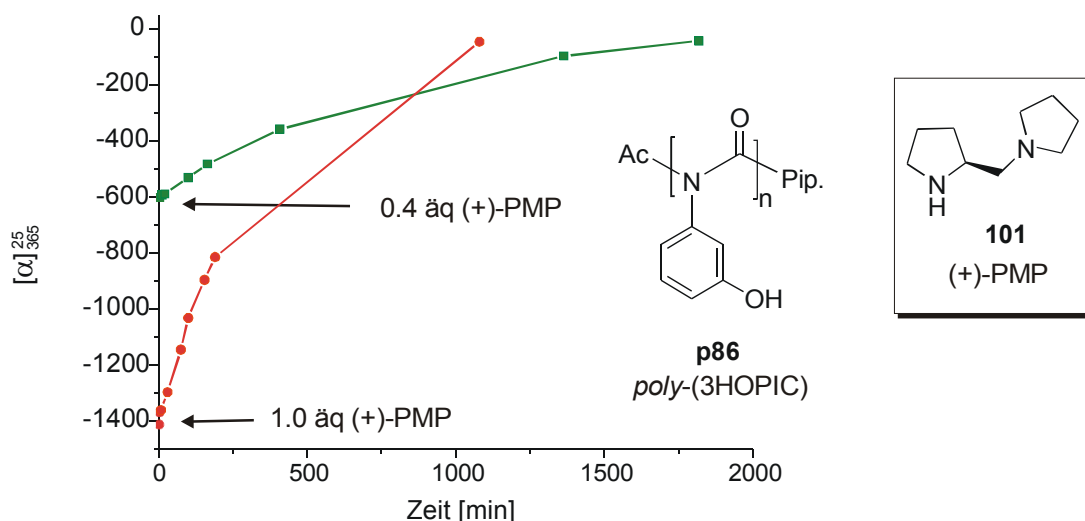


Abbildung 4.5 Drehwert-Zeit-Diagramm von *poly*-(3HOPIc) **p86** mit 0.4 bzw. 1.0 äq (bezüglich der Bausteine) (+)-PMP **86** ($c = 0.2$ in THF, 25°C).

Die Induktion einer helicalen Überstruktur konnte durch ein analoges Experiment in einem CD-Spektrometer bestätigt werden, dabei wurde ein Signal (Zugabe von 1.0 äq (+)-PMP **101**, $\theta = -2440 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 269 nm, $c = 0.0684 \text{ mg/ml}$ in THF) im Absorptionsbereich des Polymerrückgrates detektiert.

Die Labilität von Polyisocyanaten gegenüber Basen wurde bereits beschrieben,^[64, 65] offensichtlich kann das Acetyl-Endcapping des Polymers *poly*-(3HOPIc) **p86** den basischen Abbau durch (+)-PMP **101** nicht verhindern.

Um eventuelle Beeinträchtigungen für die weitere Arbeit mit Isocyanaten abschätzen zu können, sollte deren Stabilität im Basischen analysiert werden. Zur weiteren Untersuchung des Effektes war ein Polyisocyanat ohne die aciden phenolischen Gruppen zu testen, da diese mit der Base in Wechselwirkung treten und dadurch der Abbau beeinflusst werden kann. Daher wurde *poly*-(3MOMOPIC) **p100** mit oder ohne Acetyl-Endcapping eingesetzt, zur Vereinfachung der Analyse wurde die Reaktion direkt in CDCl_3 durchgeführt. Die Zugabe von Triethylamin zu einer Probe *poly*-(3MOMOPIC) **p100** ohne Endcapping führte nach 16 Stunden zu einem Abbau von 55%, nach drei Tagen ist das Polymer **p100** vollständig zu **102** trimerisiert (Schema 4.15).

Tabelle 4.2 Stabilität von *poly*-(3MOMOPIC) **p100** gegen Basen [a].

#	Base	mit Endcapping	ohne Endcapping
1	Et ₃ N	Abbau bleibt nach 3 d bei 30% stehen	vollst. Abbau nach 3 d
2	Pyrrolidin	vollst. Abbau nach 16 h	nicht bestimmt
3	Dicyclohexylamin	vollst. Abbau nach 28 d	vollst. Abbau nach 16 h

[a] Durchführung im NMR-Röhrchen in CDCl₃, jeweils Zugabe von 10 mg *poly*-(3MOMOPIC) **p100** und 10 µl der Base. Bestimmung des Abbaugrades über Integration der Methylen-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (Polymer: δ = 4.6-5.1 ppm, Trimer: δ = 5.3 ppm).

Es wurde also gezeigt, dass das Acetyl-Endcapping eine Möglichkeit zur Stabilisierung von Polyisocyanaten gegenüber tertiären Aminen darstellt, gegen den Abbau durch sekundäre Amine ist diese Art der Schützung nicht geeignet. Der Test einer anderen Endgruppe sollte bei späteren Polymerisationen erwogen werden.

In diesem Abschnitt wurde dargelegt, dass 3MOMOPIC **100** anionisch polymerisierbar ist und sich die acetalischen MOM-Schutzgruppen unter Erhalt des Polymers entfernen lassen. Diese Bedingungen wurden von den anderen getesteten Aryl-Isocyanaten nicht erfüllt. Daher sollte 3MOMOPIC **100** als achiraler „Soldier“-Baustein zur Generierung eines helicalen Copolymers mit 3-Hydroxyphenyl-Gruppen eingesetzt werden.

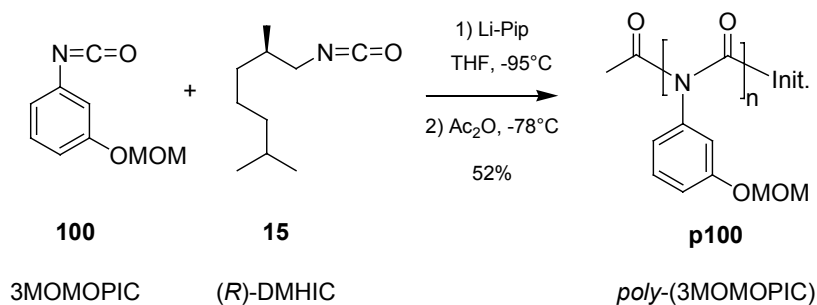
4.2.3 Darstellung von Copolymeren aus 3MOMOPIC 100 mit chiralen Isocyanat-Sergeants

Als nächster Schritt war die Auswahl eines chiralen „Sergeant“-Bausteines notwendig. Der bereits beschriebene Versuch einer Polymerisation von Phenylisocyanat **39** und (*R*)-DMHIC **15**, initiiert durch Lithiumpiperidid, führte zur sofortigen Fällung eines unlöslichen Polymers aus Phenylisocyanat-Bausteinen (siehe Kapitel 4.2.1). Dies kann folgendermaßen interpretiert werden:

- Eine Copolymerisation von *Aryl*- und *Alkyl*-Bausteinen ist unter diesen Bedingungen unmöglich oder
- das sofortige Ausfallen der Oligomere von Phenylisocyanat **39** verhindert eine Copolymerisation.

Um aufzuklären, welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, sollte die Copolymerisation von (*R*)-DMHIC **15** mit einem *Aryl*isocyanat durchgeführt werden, welches bei der Polymerisation nicht ausfällt.

Da die Polymerisation von 3MOMOPIC **100** homogen verläuft, erschien eine Copolymerisation von 3MOMOPIC mit (*R*)-DMHIC **15** möglich. Der Versuch ergab keinen Niederschlag während der Polymerisation, jedoch war wiederum lediglich der Einbau von *Aryl*-Bausteinen in die Polymerkette zu beobachten (Schema 4.16).



Schema 4.16 Copolymerisationsversuch von 3MOMOPIC **100** und (*R*)-DMHIC **15** mit Li-Piperidid als Initiator.

Die versuchten Copolymerisationen von (*R*)-DMHIC **15** mit Phenylisocyanat **39** bzw. 3MOMOPIC **100** (siehe auch Kapitel 3.1 und 4.2.1) zeigen, dass je nach gewählten Bedingungen entweder Homopolymere des *Alkyl*- oder des *Aryl*isocyanates entstehen. Bei Polymerisation mit Natriumcyanid in DMF wurde das Polyalkylisocyanat gefunden, wohingegen bei Initiierung mit Lithiumpiperidid bevorzugt Arylisocyanate polymerisierten. Diese Resultate legen die Vermutung nahe, dass Copolymere aus *Alkyl*- und *Aryl*isocyanaten nicht existieren oder nicht über konventionelle Polymerisationstechniken zugänglich sind. Daher sollte als „Sergeant“ ein chirales *Aryl*isocyanat gefunden werden, welches:

- 1) sich zur Copolymerisation mit 3MOMOPIC **100** eignet,
- 2) eine starke chirale Induktion auf die Hauptkettenkonformation ausübt,
- 3) unter den Bedingungen der Schutzgruppenabspaltung stabil ist.

Um die erste Bedingung zu erfüllen, sollte ein in 3-Position substituiertes Arylisocyanat eingesetzt werden, da für die Bildung von Copolymeren eine strukturelle Ähnlichkeit der Monomere vorteilhaft erscheint.^[163] Literaturbekannte Beispiele chiraler, 3-substituierter Phenylisocyanate sind in Abbildung 4.6 angegeben.

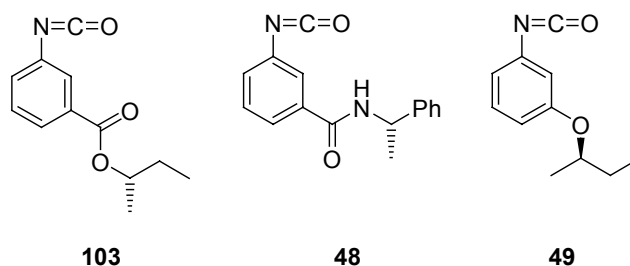


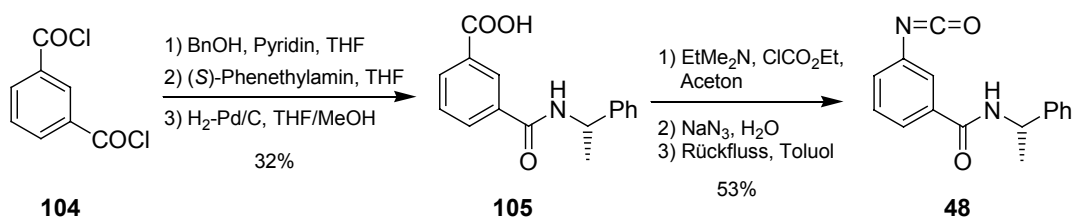
Abbildung 4.6 Beispiele chiraler 3-substituierter Phenylisocyanate.^[70, 89, 90]

In der Literatur sind 3-(Carbonsäureester)-phenylisocyanate chiraler Alkohole (z.B.: 3-(*S*)-Butoxycarbonyl-phenylisocyanat **103**) bekannt, die Copolymere mit 3-Methoxyphenylisocyanat **40** bilden.^[89] Aufgrund der relativ hohen Solvolyseempfindlichkeit und Reaktivität von Carbonsäureestern erschien diese Klasse von Bausteinen, auch im Hinblick auf die geplante Verwendung als Lewisäure-Katalysator, nicht geeignet.

Bei 3-(Carbonsäureamid)-phenylisocyanaten sind die in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Copolymere von 3-[*N*-(*S*)-(1-Phenyl-ethyl)amido]-phenylisocyanat ((*S*)-3PEAPIC, **48**) mit 3MeOPIC **40** bekannt. Da Carbonsäureamide wesentlich weniger reaktiv sind als Carbonsäureester, sollte der Einsatz von (*S*)-3PEAPIC **48** als chiraalem Polymerbaustein erprobt werden.^[70]

Von 3-[(*R*)-1-*sec*-Butoxy]-phenylisocyanat ((*R*)-3BOPIC, **49**) ist lediglich bekannt, dass es einhändig-helicale Homopolymere bildet; ob es sich als chiraler „Sergeant“ in Copolymeren eignet, ist unklar.^[90] Da es neben der Isocyanat-Gruppe lediglich eine Ether-Funktionalität enthält, erschien es in Bezug auf chemische Stabilität als geeignet. Darüber hinaus ist die strukturelle Ähnlichkeit zu 3MOMOPIC **100** relativ groß. Deshalb sollte neben (*S*)-3PEAPIC **48** auch (*R*)-3BOPIC **49** hergestellt und auf die Bildung von Copolymeren und Fähigkeit zur chiralen Induktion getestet werden.

Die Synthese von (*S*)-3PEAPIC **48** wurde ausgehend von Isophthaloylchlorid **104** analog der Literatur durchgeführt (Schema 4.17).^[70]

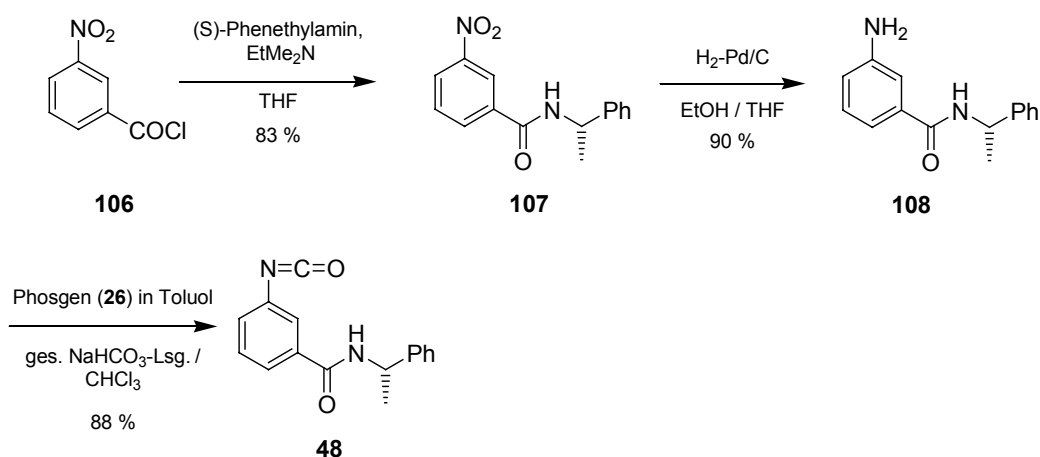


Schema 4.17 Synthese von (S)-3PEAPIC **48** entsprechend der Literaturvorschrift.^[70]

Das Isocyanat **48** konnte in 17% Gesamtausbeute isoliert werden (Literatur:^[70] 20%), die beschriebene Aufreinigung durch Umkristallisation aus Toluol/Petrolether führte jedoch aufgrund des gleichzeitigen Ausfallens von Nebenprodukten nicht zum reinen Produkt.

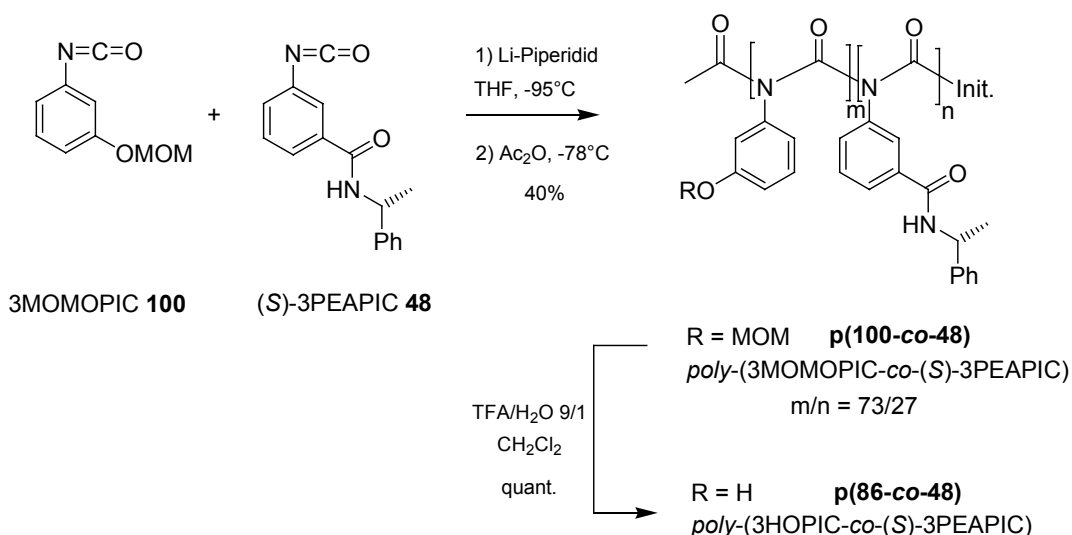
Da weitere Reinigungsoperationen (Filtration der Lösung über Aktivkohle, Umkristallisation aus anderen Lösungsmitteln, Destillation) das Isocyanat ebenfalls nicht in der erforderlichen Reinheit ergaben, erschien es zweckmäßig, einen anderen Weg zur Darstellung des Produktes zu entwickeln. Dabei sollte der Syntheseweg über das Carbonsäureazid nicht angewendet werden, um die zur Curtius-Umlagerung notwendige Erwärmung auf 110°C zu vermeiden. Es hat sich gezeigt, dass unter diesen Bedingungen die Entstehung von Verunreinigungen durch Nebenreaktionen unvermeidlich ist.

Daher wurde eine alternative Darstellung gesucht: Zunächst wurde 3-Nitrobenzoylchlorid **106** mit (S)-Phenethylamin mit einer Ausbeute von 83% in das Amid **107** überführt (Schema 4.18).



Schema 4.18 Synthese von (S)-3PEAPIC **48** ausgehend von 3-Nitrobenzoylchlorid **104**.

Die Nitrogruppe wurde nach der Standardvorschrift reduziert und das Amin **108** in 90% Ausbeute erhalten. Aus dem aromatischen Amin wurde, entsprechend den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Schotten-Baumann-Bedingungen, das Isocyanat (*S*)-3PEAPIC **48** gewonnen. Bereits das Rohprodukt fiel in hoher Reinheit an und die Kristallisation aus Toluol/Petrolether gelang problemlos, die Ausbeute betrug 88%. Analysendaten und spezifischer Drehwert stimmen mit den Literaturangaben überein.^[70] Damit gelang die Synthese von (*S*)-3PEAPIC **48** in einer hohen Reinheit und einer Gesamtausbeute von 66%, was eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem Literaturwert von 20% darstellt. Das chirale Isocyanat stand somit für die Copolymerisation zur Verfügung. Die Copolymerisation von 3MOMOPIC **100** und (*S*)-3PEAPIC **48** gelang mit Lithium-piperidid ([M]/[I] : 50/1) in 40% Ausbeute (Schema 4.19).



Schema 4.19 Copolymerisation von 3MOMOPIC **100** und (*S*)-3PEAPIC **48** und Abspaltung der MOM-Schutzgruppen.

Das eingesetzte Monomerenverhältnis (3MOMOPIC/(*S*)-3PEAPIC : 73/27) entspricht laut NMR-Analyse (Vergleich der Methylgruppen von 3MOMOPIC: $\delta = 3.25$ ppm und (*S*)-3PEAPIC: $\delta = 1.5$ ppm) auch dem Bausteinverhältnis im Polymer. Der „Sergeant“-Anteil von 27 mol% wurde gewählt, da ein entsprechender Anteil bei dem Literatur-Beispiel eines Copolymers von (*S*)-3PEAPIC **48** mit 3MeOPIC **40** mindestens notwendig war, um eine einhändige Helix zu induzieren (siehe Kapitel 2.2.4). Die Abspaltung der MOM-Schutzgruppen zu *poly*-(3HOPIC-co-(*S*)-3PEAPIC) **p(86-co-48)** gelang mit TFA/H₂O quantitativ.

4 Polyarylisocyanate

Tabelle 4.3 Analysendaten der Polymere *poly*-(3MOMOPIC-co-(S)-3PEAPIC) **p(100-co-48)** und *poly*-(3HOPIC-co-(S)-3PEAPIC) **p(86-co-48)**.

#	DS	Polymer	M_n [a] [g mol ⁻¹]	PDI[a]	DP[a]	$[\alpha]_D^{25}$ [b]	$[\alpha]_{365}^{25}$ [b]
1	320	p(100-co-48)	8010	1.22	40	-500.6	-2242.4
2	325	p(86-co-48)	4927	1.35	29	-406.5	-1837.0

[a] Bestimmt durch GPC-Analyse gegen Polystyrol-Standards. [b] In THF, c = 0.99 bzw. 0.985.

Das Polymer **p(100-co-48)** besteht laut GPC-Analyse aus 40 Bausteinen (DP) und weist eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Wegen der überlagerten Signale war eine Bestimmung der Kettenlänge durch NMR-Integration nicht möglich.

Der hohe spezifische Drehwert deutet auf eine einhändige Helix-Gängigkeit hin. Nach Abspaltung der MOM-Gruppen liegt der Polymerisationsgrad laut GPC bei nur DP = 29, obwohl die Ausbeute quantitativ war. Dies weist, analog der scheinbaren Kettenverkürzung durch Abspaltung der Schutzgruppen des Homopolymers *poly*-(3MOMOPIC) **p100**, auf eine Reduzierung des effektiven hydrodynamischen Volumens durch Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken hin. Die Amid-Gruppen der (S)-3PEAPIC-Bausteine können als gute Wasserstoffbrücken-Akzeptoren in das Netzwerk eingebunden werden.

Der spezifische Drehwert wurde durch die MOM-Abspaltung um 18% auf $[\alpha]_{365}^{25} = -1837$ reduziert; dies ist bemerkenswert, da bei der Abspaltung durch die Reduzierung der durchschnittlichen Molmasse der Bausteine (von 210.9 auf 182.2 g mol⁻¹) eine Zunahme des spezifischen Drehwertes erwartet würde. Zur Verifizierung des Effektes wurden CD-Spektren der Polymere aufgenommen.

Die starke Abnahme des Betrages der molaren Elliptizität bei **p(86-co-48)** gegenüber dem MOM-geschützten **p(100-co-48)** um annähernd 50% lässt die Vermutung zu, dass das Polymer **p(86-co-48)** nicht mehr in einer vollständig einhändig helicalen Konformation vorliegt (Abbildung 4.7).

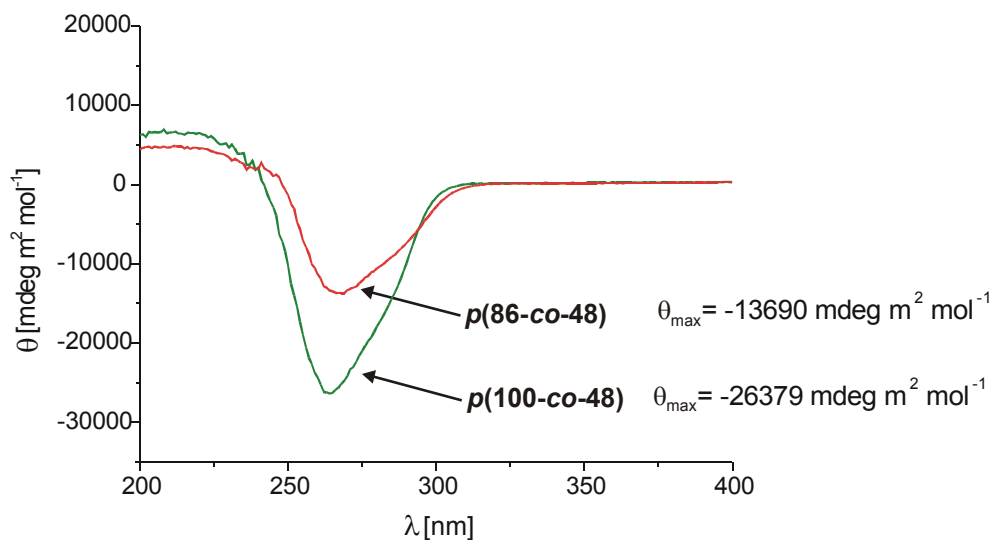


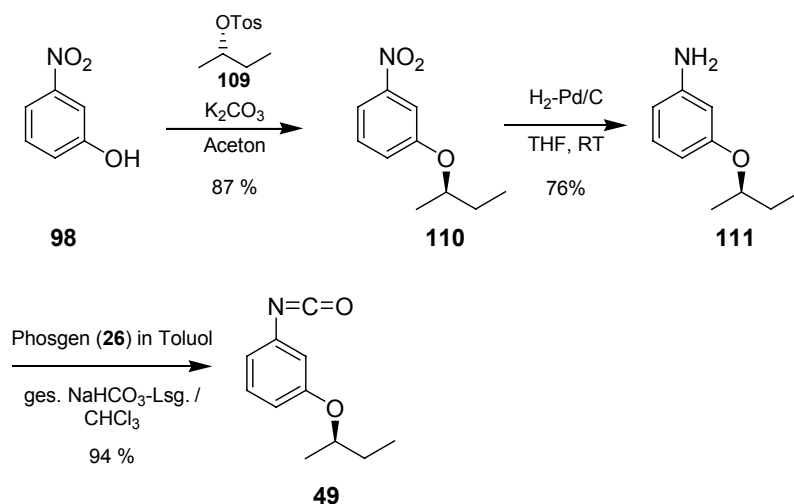
Abbildung 4.7 CD-Spektren von *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*S*)-3PEAPIC) **p(100-co-48)** und *poly*-(3HOPIC-*co*-(*S*)-3PEAPIC) **p(86-co-48)**.

Ein möglicher Grund wäre eine partielle Racemisierung der stereogenen Zentren an den (*S*)-3PEAPIC-Bausteinen durch den Einfluss der starken Säure (Trifluoressigsäure) bei der Schutzgruppen-Abspaltung. Die partielle Racemisierung strukturell ähnlicher Amide unter stark sauren Bedingungen wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[164]

Das Isocyanat (*S*)-3PEAPIC **48** ist damit offensichtlich kein geeigneter chiraler „Sergeant“. Deshalb sollte (*R*)-3BOPIC **49** hergestellt und in der Copolymerisation mit 3MOMOPIC **100** eingesetzt werden (Schema 4.20). Die Anknüpfung der chiralen Seitengruppen durch Etherbindungen ist weitgehend säurestabil, eine Racemisierung ist nicht zu erwarten.

Die Literatur-Synthese von (*R*)-3BOPIC **49** verläuft über den Curtius-Abbau des entsprechenden Säureazides.^[90] In dieser Arbeit sollte aufgrund der bislang erzielten höheren Ausbeuten eine Route über die Umsetzung des Amins mit Phosgen erprobt werden.

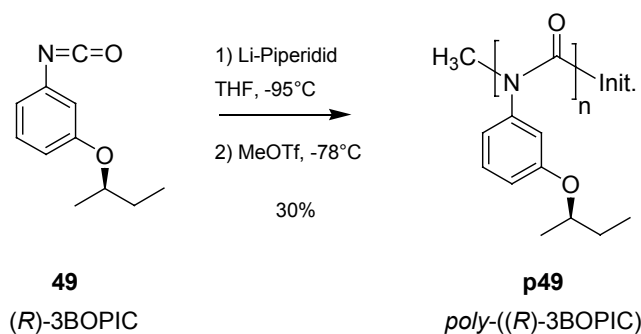
3-Nitrophenol **98** wurde mit K_2CO_3 in Aceton deprotoniert und mit (*S*)-Toluol-4-sulfonsäure-*sec*-butylester **109** (hergestellt aus (*S*)-Butanol und Tos-Cl in Pyridin^[165]) umgesetzt. Die nucleophile Substitution (S_N2) führte dabei unter Walden-Umkehr zur Inversion des stereogenen Zentrums (Schema 4.20).



Schema 4.20 Synthese von (*R*)-3BOPIC **49**.

Der Nitrophenylether **110** wurde in 87% Ausbeute erhalten und konnte durch Reduktion mit 76%iger Ausbeute in das Anilin-Derivat **111** überführt werden. Die weitere Umsetzung mit Phosgen **26** unter den beschriebenen Schotten-Baumann-Bedingungen führte in 94% Ausbeute zu (*R*)-3BOPIC **49**. Damit ist das Isocyanat in 64% (Lit.: 30%) Gesamtausbeute darstellbar. Der spezifische Drehwert $[\alpha]_D^{25} = -39.63$ ($c = 1.09$, THF) übersteigt den Literaturwert ($[\alpha]_D^{25} = -33$ (in THF)) um 20%.^[90] Da der Enantiomerenüberschuss der Literaturverbindung mit 80% bestimmt wurde, kann für das in dieser Arbeit hergestellte Isocyanat (*R*)-3BOPIC **49** ein *ee* von 96% berechnet werden. Grund für den geringeren *ee* bei der literaturbeschriebenen Methode ist vermutlich, dass der analoge Schritt der nucleophilen Substitution in Ethanol durchgeführt wurde; als protisches Lösungsmittel kann der Alkohol den stereounspezifischen S_N1 -Mechanismus der Veretherung und damit eine partielle Racemisierung begünstigen.

Die Homopolymerisation von (*R*)-3BOPIC **49** ist literaturbeschrieben,^[90] um ein Referenzpolymer zu erhalten und um einen neuen Schutz der Polymer-Endgruppe zu testen, wurde die Polymerisation in dieser Arbeit nochmals durchgeführt. Im Gegensatz zum beschriebenen Abbruch der Polymerisation durch Protonierung mit HCl/MeOH sollte eine basenstabile Endgruppe eingeführt werden. Da die Acetylierung die Polymere nicht gegen den Abbau durch Pyrrolidin stabilisiert (siehe Kapitel 4.2.2), wurde die Polymerisation mit Methyltriflat abgebrochen, um das Kettenende zu methylieren und damit basenstabil zu machen (Schema 4.21).



Schema 4.21 Polymerisation von *(R)*-3BOPIC **49**.

Die Ausbeute an **p49** ist mit 30% deutlich geringer als in der Literatur beschrieben (68%); dies lässt auf einen unvollständigen Abbruch der Polymerisation schließen. Nicht gecappte Kettenenden können beim Erwärmen der Reaktionslösung einen Abbau des Polymers zu Trimeren bewirken. Die mittlere molare Masse des Polymers wurde mittels GPC-Analyse zu $M_n = 14381$ bei einem PDI von 1.15 bestimmt, die mittlere Kettenlänge beträgt damit ca. 75 Bausteine. Das Integral des Methylsignals der Endgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\delta = 3.2$ ppm)^[166] entspricht einem Polymerisationsgrad von ca. 86, der überwiegende Anteil der ausgefällten Polymerketten ist also am *N*-Terminus methyliert. Die spezifischen Drehwerte ($[\alpha]_D^{25} = -642$, $[\alpha]_{365}^{25} = -3024$ ($c = 0.555$ in THF)) und die molare Elliptizität ($\theta = -30356$ mdeg $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bei 271 nm, $c = 0.0840$ mg/ml in THF) liegen im Bereich der Literaturwerte.^[90]

Ein Abbauersuch des Polymers **p49** mit Pyrrolidin in CDCl_3 ergab eine vollständige Trimerisierung nach 16 Stunden. Die Methylierung der Endgruppe schützt das Polymer also nicht vor basischem Abbau, der Angriff der Base kann offenbar auch an dem Polymerrückgrat erfolgen. Somit besteht keine Möglichkeit, Polyisocyanate mittels Endcapping gegen den Abbau durch starke, sterisch nicht gehinderte Basen zu schützen. Zentel et al. bezeichnen die Einführung eines geeigneten, basenstabilen Endcappings als wesentlich für die Funktionalisierung von Polyisocyanaten.^[49] Da der basische Abbau nicht zwangsläufig durch den Angriff an der Endgruppe initiiert wird, ist die vollständige Stabilisierung gegen Basen vermutlich nicht möglich. Dies ist bei der weiteren Verwendung von Polyisocyanaten zu berücksichtigen.

Als nächster Schritt sollte die Bildung von Copolymeren und die Fähigkeit zur chiralen Induktion überprüft werden. Um bessere Ausbeuten zu erzielen, wurde auf das

Endcapping des Polymers mittels Methylierung verzichtet und die Polymerisation wieder durch Zugabe von Acetanhydrid abgebrochen.

Die Copolymerisation von 3MOMOPIC **100** und (*R*)-3BOPIC **49** wurde mit Lithium-piperidid ([M]/[I] : 50/1) in THF durchgeführt; dabei erfolgte eine Variation des Anteils an (*R*)-3BOPIC **49** von 14 - 42 mol%. Das Polymer **p(100-co-49)** fiel in 60 - 72% Ausbeute an und enthielt laut NMR-Analyse jeweils einen etwas geringeren Gehalt an (*R*)-3BOPIC-Bausteinen als aus der Monomierzusammensetzung erwartet (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4 Copolymerisation von 3MOMOPIC **100** und (*R*)-3BOPIC **49**[a].

		100 3MOMOPIC	49 (<i>R</i>)-3BOPIC	p(100-co-49) <i>poly</i> -(3MOMOPIC-co-(<i>R</i>)-3BOPIC)					
#	DS	Anteil (<i>R</i>)-3BOPIC[b] eingesetzt	Ausbeute eingebaut [%]	M_n [c] [g mol ⁻¹]	PDI[c]	DP[c]	$[\alpha]_D^{365}$ [d]	θ_{max} [d]	
1	345	14	11	72	10822	1.41	60	-939	-8981
2	377	25	22	67	12772	1.38	70	-1433	-14115
3	321	30	25	71	13969	1.35	77	-1981	-18743
4	344	42	33	60	11022	1.32	60	-2046	-21363

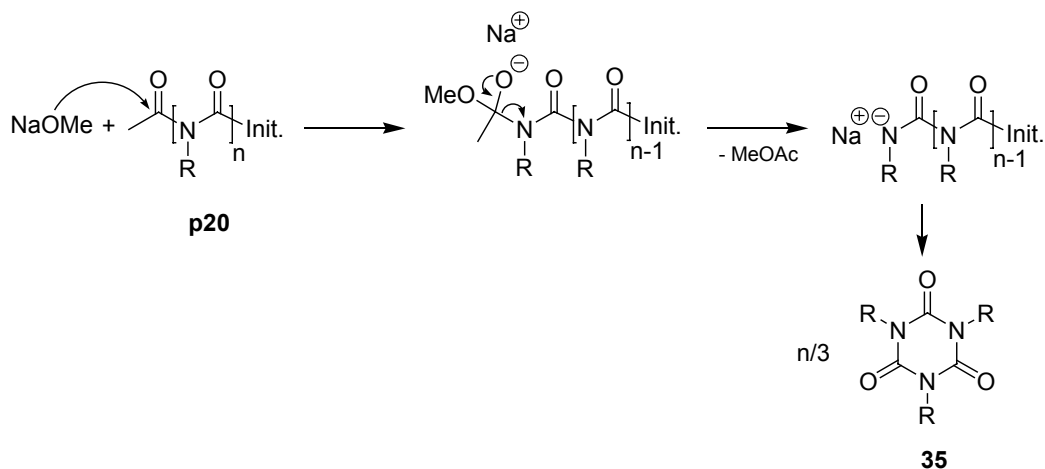
[a] Polymerisiert mit Lithiumpiperidid ([M]/[I] : 50/1) in THF, Abbruch mit Ac₂O bei -78°C. [b] Anteil in mol%, Bestimmung durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [c] Bestimmt durch GPC-Analyse gegen Polystyrol-Standards. [d] In THF.

Bei einem Einbau von 25 mol% des chiralen „Sergeants“ **49** (#3) liegen die Werte für den spezifischen Drehwert ($[\alpha]_{365}^{25} = -1980$, $c = 1.02$ in THF) und die molare Elliptizität ($\theta = -18743$ mdeg m² mol⁻¹ bei 268 nm, $c = 0.0966$ mg/ml in THF) im Bereich der Werte für literaturbeschriebene einhändig-helicale Polyarylisocyanate.^[70, 89] Bei weniger als 25 mol% des eingebauten „Sergeants“ nimmt der Betrag des spezifischen Drehwertes relativ stark ab (#2), dagegen ist die Erhöhung des Drehwertbetrages bei 33 mol% „Sergeant“ eher gering (#4). Dies deutet darauf hin, dass das Copolymer mit

mindestens 25 mol% des „Sergeants“ (*R*)-3BOPIC **49** weitgehend in einer einzigen Helix-Drehrichtung vorliegt.

Da bislang keine Copolymere des Isocyanates (*R*)-3BOPIC **49** beschrieben wurden, stellte sich die Frage, ob die Bausteine im Copolymer statistisch verteilt sind oder ob ein Blockcopolymer vorliegt.^[94] Dies ist wichtig, da bei einem Blockcopolymer der dirigierende Einfluss der „Sergeants“ auf den Helix-Gang in seiner Reichweite beschränkt sein kann. Für asymmetrische Katalysen sollte der Helix-Gang über das Polymer weitgehend einheitlich sein, um eine entgegengesetzte chirale Induktion der verschiedenen Abschnitte zu vermeiden.

Zur Ermittlung der Baustein-Verteilung wird das Copolymer in THF/MeOH gelöst und mit NaOMe versetzt, woraufhin es zum vollständigen Abbau kommt. Als Auftaktschritt des Abbaus kann der nucleophile Angriff an die Acetyl-Gruppe angenommen werden, die anschließende Abspaltung von Methylacetat führt zum deblockierten, deprotonierten Polyisocyanat (Schema 4.22). Der weitere Abbau erfolgt gemäß dem in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Mechanismus zum Trimeren **35**.



Schema 4.22 Wahrscheinlicher Mechanismus des Methanolat-induzierten Abbaus eines Polyisocyanates mit Acetyl-Endcapping.

Beim Abbau eines statistischen Copolymers ist eine gleichmäßige Verteilung der Bausteine auf die Trimere zu erwarten, wohingegen aus einem Blockcopolymer hauptsächlich Trimere aus jeweils einem Baustein resultieren würden. Nach Abbau von *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(100-*co*-49)** mit einem eingebauten Anteil des „Sergeants“ von 25 mol% wurde festgestellt, dass die literaturbeschriebene Methode zur Analyse der Carbonyl-Signale im ¹³C-NMR-Spektrum keinen Aufschluss liefert.^[94]

Aufgrund der chemisch annähernd äquivalenten Umgebung überlappen die Peaks der unterschiedlich substituierten Trimere. Daher wurde das Abbauprodukt mittels FD-Massenspektroskopie untersucht (Abbildung 4.8).

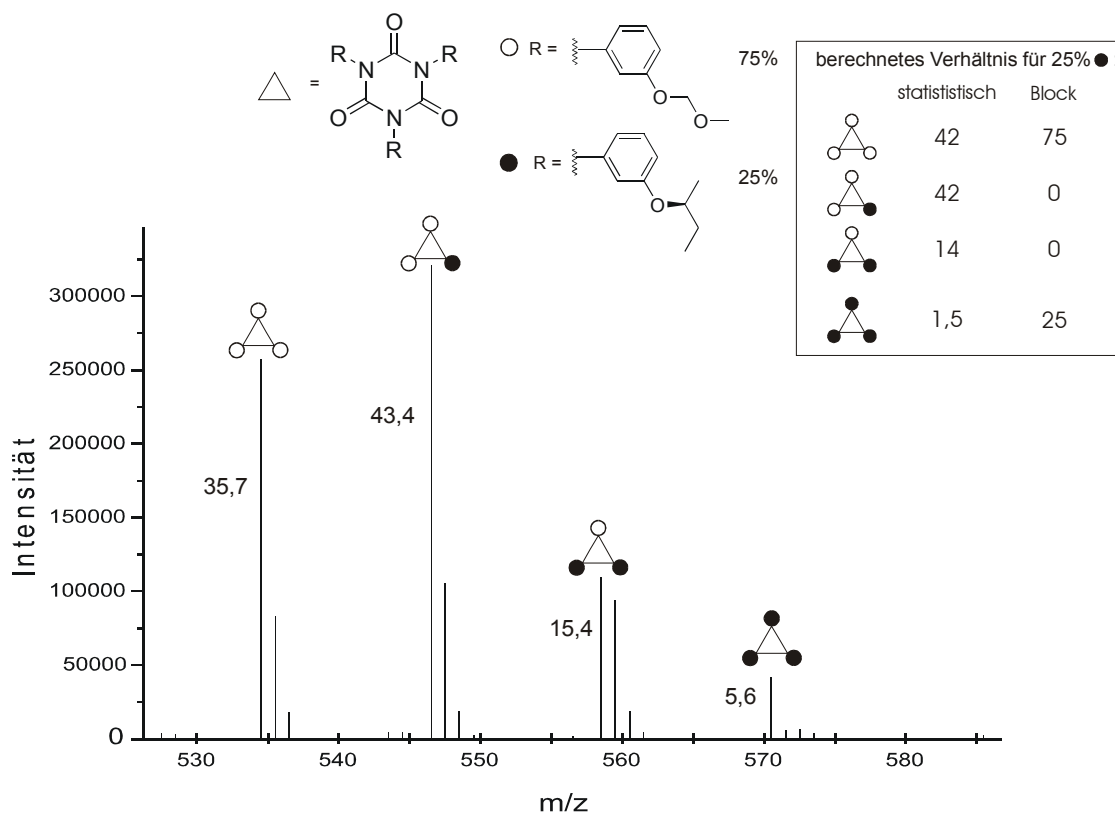


Abbildung 4.8 Molpeaks aus dem FD-Massenspektrum des Abbauproduktes von *poly-(3MOMOPIC-co-(R)-3BOPIC) p(100-co-49)*.

Es ist erkennbar, dass im Bereich der Molpeaks, neben den Signalen der Homotrimere ($m/z = 537$ und $m/z = 573$), die Signale der gemischten Trimere mit einem ($m/z = 549$) bzw. zwei ($m/z = 561$) „Sergeant“-Bausteinen vorhanden sind.

Das erwartete Trimeren-Verhältnis aus einem Copolymer mit 25% statistisch verteilten „Sergeant“-Bausteinen entspricht im Wesentlichen den Beträgen der gefundenen Signalintensitäten. Damit ist bestätigt, dass *poly-(3MOMOPIC-co-(R)-3BOPIC) p(100-co-49)* weitgehend als Polymer mit statistisch verteilten Bausteinen vorliegt.

Als nächster Schritt war die Abspaltbarkeit der MOM-Schutzgruppen und der Einfluss der dazu notwendigen sauren Bedingungen zu überprüfen. Die Abspaltung wurde analog der beschriebenen Methode durchgeführt (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5 Abspaltung der MOM-Schutzgruppe von *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(100-co-49)**[a].

		p(100-co-49) <i>poly</i> -(3MOMOPIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-3BOPIC)			p(86-co-49) <i>poly</i> -(3HOPIC- <i>co</i> -(<i>R</i>)-3BOPIC)			
#	DS	Anteil (<i>R</i>)-3BOPIC	Ausbeute	M_n [b] [g mol ⁻¹]	PDI [b]	DP [b]	$[\alpha]_D^{365}$ [c]	θ_{max} [c]
1	347	11	quant.	11141	1.79	79	-1470	-9691
2	379	22	quant.	12017	1.86	82	-2003	-15425
3	329	25	quant.	15037	1.70	101	-2599	-18914
4	346	33	75%	18966	1.64	123	-2703	-20130

[a] Nach Umsetzung: Reinigung durch Umfällen aus THF/Et₂O. [b] Bestimmt durch GPC-Analyse gegen Polystyrol-Standards. [c] In THF.

Die Abspaltung der MOM-Gruppen verläuft vollständig, wie anhand der NMR-Spektren nachweisbar war. Die Ausbeute nach Umfällen aus THF/Et₂O ist quantitativ, eine Ausnahme ist das Polymer mit 33% „Sergeant“-Anteil (#4, 75% Ausbeute). Offensichtlich vermitteln die Alkyl-Seitengruppen des „Sergeants“ eine gewisse Löslichkeit in Diethylether.

Die GPC-Analytik ergibt durchweg höhere Werte für die Molmasse M_n und den PDI im Vergleich zu den geschützten Copolymeren (siehe Tabelle 4.4). Dies steht im Gegensatz zur scheinbaren Verminderung der Molmasse bei der Abspaltung der Schutzgruppen des Homopolymers *poly*-(3MOMOPIC) (siehe Kapitel 4.2.2) und kann möglicherweise damit begründet werden, dass durch den Einbau der Ether-funktionalisierten Bausteine kein intramolekulares Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden kann. Die phenolischen Hydroxylgruppen können daher eventuell intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen etablieren, was durch partielle Aggregation zu einer scheinbaren Erhöhung des effektiven hydrodynamischen Radius führen kann.

Die Beträge der spezifischen Drehwerte der Copolymere **p(100-co-49)** sind im Vergleich zu den geschützten Derivaten stark um 31-57% erhöht. Ab einem **49**-Anteil von 25 mol% (#3, $[\alpha]_{365}^{25} = -2599$, $c = 0.985$ in THF) ist der Betrag des Drehwertes höher als bei jedem anderen bislang bekannten Polyisocyanat-Copolymer. Nach aktuellen Literaturrecherchen ist der bislang höchste publizierte Betrag $[\alpha]_{365}^{25} = -2298$ für ein Copolymer aus je 50 mol% 3MeOPIC und **40** (*S*)-3PEAPIC **48** (siehe Kapitel 2.2.4)).^[43] Der spezifische Drehwert von **p(100-co-49)** hat sich nach 2 Monaten in Lösung nicht verändert, dies zeigt die Stabilität der Polyisocyanate in neutraler Umgebung.

Die molare Elliptizität ändert sich durch die Abspaltung der MOM-Schutzgruppen nur geringfügig (Abbildung 4.9).

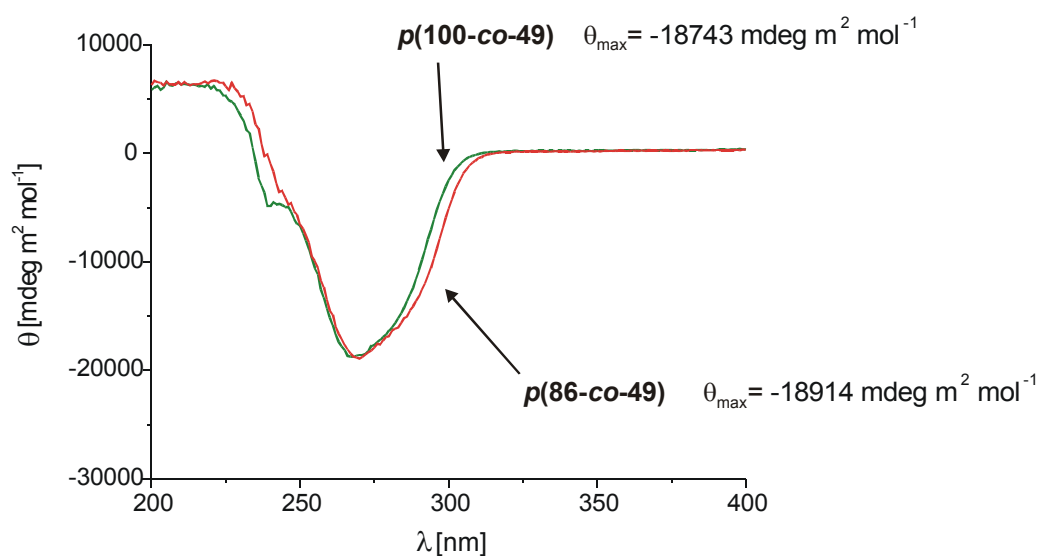


Abbildung 4.9 CD-Spektren von *poly*-(3MOMOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) **p(100-co-49)** und *poly*-(3HOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) **p(86-co-49)** mit einem **49**-Anteil von jeweils 25 mol%.

Dies weist auf das Vorhandensein einer helicalen Überstruktur mit vollständig einheitlichem Drehsinn hin. Um dies zu überprüfen, sollten Versuche zur zusätzlichen chiralen Induktion weiterer Bereiche mit einsinnig helicaler Konformation durchgeführt werden. In Kapitel 4.2.2 wurde beschrieben, dass mit (+)-PMP in ein achirales Polymer aus 3HOPIC-Bausteinen ein Helix-Enantiomerenüberschuss induziert werden kann. Falls eine derartige Induktion zu noch höheren optischen Aktivitäten bei dem vorliegenden

Copolymer *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-*co*-49)** führen würde, könnte dies auf eine ursprünglich nicht vollständig einheitliche Helixkonformation hinweisen.

Die Zugabe von 0.4 äq (bezüglich der freien Hydroxylgruppen) (+)-PMP zu einer Lösung des Polymer induzierte einen deutlichen Anstieg des Betrags des spezifischen Drehwertes von $[\alpha]_{365}^{25} = -2599$ auf -3052 ($c = 0.985$ in THF) (Abbildung 4.10).

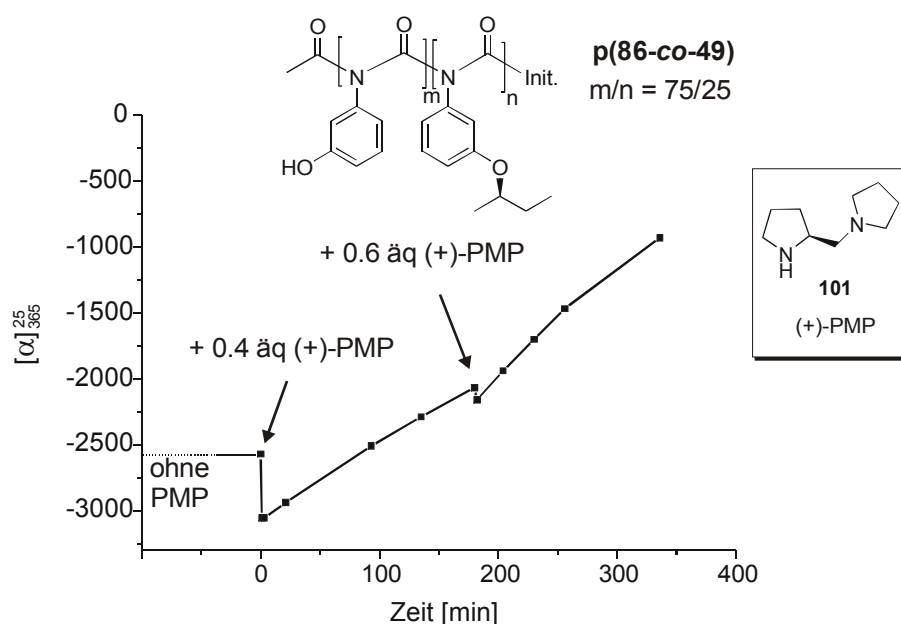


Abbildung 4.10 Drehwert-Zeit-Diagramm von *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-*co*-49)** mit 0.4 und 1.0 äq (bezüglich der OH-Gruppen) (+)-PMP **101** ($c = 0.985$ in THF).

Der Drehwert nimmt durch die bekannte Zersetzung des Polymer unter basischen Bedingungen schnell ab, durch erneute Zugabe von 0.6 äq (+)-PMP nach 180 Minuten kann noch eine weitere leichte Erhöhung des Drehwertes erzielt werden.

Um auszuschließen, dass allein die Deprotonierung des Polymer durch die Base einen Konformationswechsel und damit einen höheren Drehwert induziert, wurde das Experiment mit dem achiralen Pyrrolidin anstelle (+)-PMP wiederholt. Dabei zeigte sich eine nur leichte Reduzierung des Betrags des spezifischen Drehwertes um 7%. Das bedeutet, dass nicht die Deprotonierung oder die Säure-Base-Wechselwirkung bei der (+)-PMP-Zugabe einen erhöhten Drehwert-Betrag induziert, sondern dass eine Wechselwirkung der stereogenen Zentren des Amins mit den Bausteinen auftritt.

Die Messung des Einflusses von (+)-PMP auf das CD-Signal von *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-*co*-49)** sollte zeigen, ob sich das helicale Polymer-Rückgrat verändert oder ob die chirale Induktion nur die Seitengruppen berührt. Das Experiment

der Zugabe von 1 äq (+)-PMP ergab keine weitere Induktion im Bereich der Amid-Bande des Rückgrats (von $\theta = -18914$ auf $\theta = -18662$ mdeg $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bei 270 nm, $c = 0.0920$ mg/ml in THF). Die chirale Induktion (erkennbar am Ansteigen des Betrages des spezifischen Drehwertes) wirkt sich offenbar nur auf die Ausrichtung der Seitengruppen des Polymers aus: da eine zusätzliche Induktion in das Rückgrat nicht mehr möglich ist, scheint das Polymer mit einheitlichem Drehsinn vorzuliegen.

Durch kombinierte chirale Induktion der „Sergeant“-Bausteine (*R*)-3BOPIC **49** und der Wechselwirkung mit der chiralen Base (+)-PMP konnte somit gezeigt werden, dass *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-*co*-49)** mit einem „Sergeant“-Anteil von 25 mol% als helicales Polymer mit einheitlichem Helix-Drehsinn vorliegt.

Dies ist für Katalysetests wichtig, um die unterschiedliche Induktion entgegengesetzter Helix-Bereiche auszuschließen. Andererseits war der Anteil an (*R*)-3BOPIC-Bausteinen klein zu halten, da möglichst wenig chirales Startmaterial eingesetzt werden soll und die Anzahl an Donorstellen zu maximieren war.

Daher wurden die Polymere mit einem Anteil von 25 mol% an (*R*)-3BOPIC **49** für die nachfolgenden Katalysetests eingesetzt.

4.3 Einsatz der Polyarylisocyanate in Katalysetests

Für die Polyarylisocyanate sollten die gleichen Modellkatalysen durchgeführt werden, die schon mit Komplexen der Polyalkylisocyanate getestet wurden. Dazu waren analoge Titan-Komplexe des Copolymers *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-*co*-49)** herzustellen.

Die Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **66** wurde von den funktionalisierten Polyalkylisocyanaten in Gegenwart von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ katalysiert (siehe Kapitel 3.3). Analog der Komplexierung von *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) **p(77-*co*-15)** wurde die Komplexierung *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-*co*-49)** mit $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ durchgeführt, dabei entstand jedoch ein in THF unlöslicher Niederschlag. Bei der Katalyse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **66** ergab sich daher nur ein relativ geringer Umsatz (#1 in Tabelle 4.6).

Einige phenolische Liganden katalysieren auch ohne Zusatz eines Titan-Komplexes die Reaktion, daher wurde die Katalyse mit **p(86-*co*-49)** ohne $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ wiederholt (#2 in Tabelle 4.6). Bei diesem Ansatz fiel das Polymer nach Zugabe von Diethylzink aus, es

konnte ebenfalls nur minimale katalytische Aktivität festgestellt werden. Beide Umsätze lagen im gleichen Bereich wie bei der Reaktion ohne Zugabe eines Liganden, die Enantiomerenüberschüsse waren mit 0.8% bzw. 2.3% sehr gering (#5 in Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd^[a].

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{Et}_2\text{Zn} \xrightarrow[\text{RT, THF}]{\text{Ligand, Ti(OiPr)}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)Et}$$

66 **67**

#	DS	Ligand	Ti(OiPr) ₄ [äq]	Zeit [h]	Umsatz ^[b] [%]	ee ^[b] [%]	Konfig. ^[b]
1	407	p(86-co-49) ,	1.4	168	56	0.8	<i>R</i>
2	408	p(86-co-49)	-	168	47	2.3	<i>S</i>
3	402	(<i>S</i>)-BINOL	1.4	40	87	85	<i>S</i>
4	403	(<i>S</i>)-BINOL	-	40	3.1	31	<i>S</i>
5	415	-	1.4	168	38	-	-

^[a] Der Katalysator wurde durch Mischen des Liganden **p(86-co-49)** mit Ti(OiPr)₄ in THF bei 25°C für 1 h und anschließendem Evakuieren hergestellt, die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in THF durchgeführt; es wurden jeweils 1 äq Benzaldehyd, 3 äq Diethylzink und 0.2 äq (bez. auf 2 OH-Gruppen) Ligand eingesetzt. ^[b] Bestimmt durch Gaschromatographie mit einer chiralen Säule.

Die analoge Reaktion mit (*S*)-BINOL (*S*)-**58** als Ligand ergab nach 40 Stunden einen Umsatz von 87% bei einem *ee* von 85% (#3). Die unzureichende Aktivität des polymeren Komplexes wird auf seine Unlöslichkeit zurückgeführt. Die Stabilität des Polymeren unter den stark basischen Bedingungen (keine Trimerbildung bei der DC-Kontrolle) ist entweder ebenfalls auf dessen Unlöslichkeit oder auf die sterische Abschirmung des Rückgrates durch die komplexierten Metallatome zurückzuführen.

Das Polymer *poly*-(3HOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) **p(86-co-49)** bildet durch Komplexierung des Ti(OiPr)₄ bzw. Et₂Zn in THF unlösliche Aggregate, daher scheint es nicht als Katalysator für die Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **66** geeignet zu sein.

Es sollten daher andere Titan-Komplexe als Katalysatoren für weitere Reaktionen getestet werden. Komplexe mit Titan(IV)chlorid wurden bereits als katalytisch aktive Lewisäuren beschrieben (siehe Kapitel 2.3.2), eine analoge Komplexierung des Polymeren bot sich daher auch hier an.

Die Abspaltung von TMS-Schutzgruppen unter gleichzeitiger Komplexierung mit TiCl_4 wurde bereits beschrieben. Da die MOM-Schutzgruppen von *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(100-*co*-49)** unter sauren Bedingungen ebenfalls quantitativ entfernbar waren, sollte auch mit diesem Copolymer eine entschützende Komplexierung durchgeführt werden. Da zur Löslichkeitsvermittlung ohnehin die Zugabe einer gewissen Menge THF vorgesehen war, sollte statt TiCl_4 der Komplex $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ zur Komplexierung herangezogen werden. So können pro Titan-Zentrum definiert zwei THF-Moleküle angebunden werden. Die dabei zugrunde liegende Absicht war, eine Desaktivierung bei Zugabe eines größeren Überschusses an THF durch eine vollständige Absättigung des Metallzentrums zu vermeiden.

Um zu testen, ob die Komplexierung unter Abspaltung der MOM-Schutzgruppen möglich ist, wurde zunächst das achirale *poly*-(3MOMOPIC) **p100** mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ in CH_2Cl_2 umgesetzt. Nach Zugabe von 0.5 äq $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ pro MOM-Gruppe fällt bei Raumtemperatur ein orangefarbener Niederschlag aus.

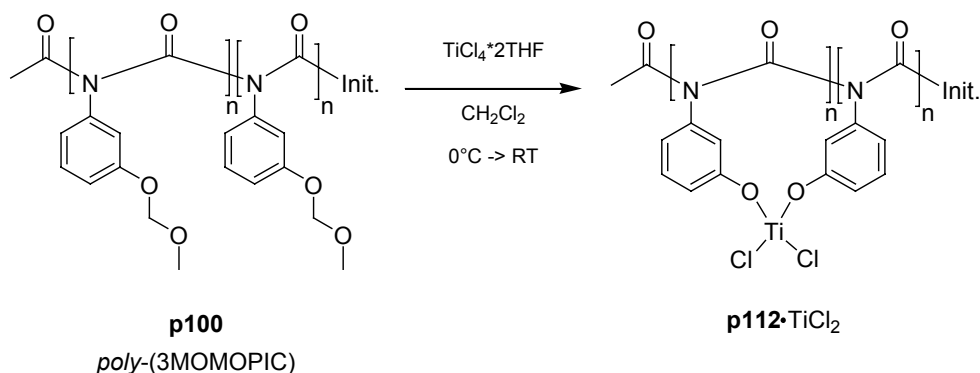
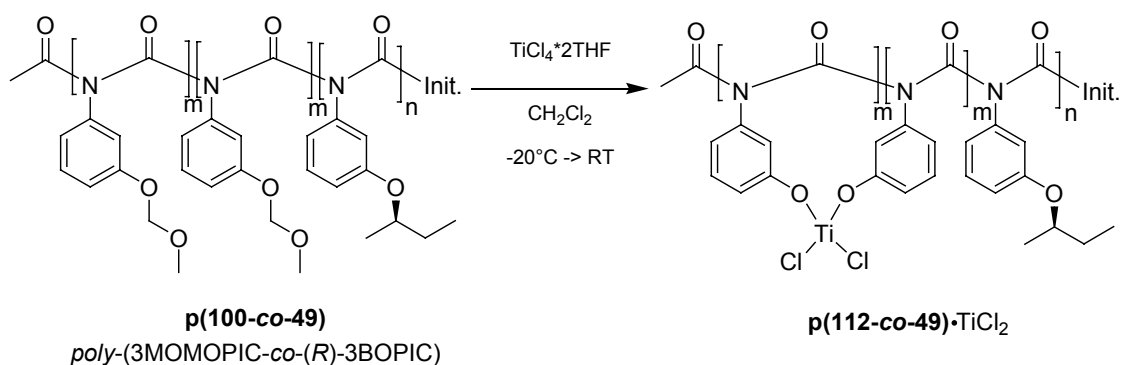


Abbildung 4.11 Entschützende Komplexierung von *poly*-(3MOMOPIC) **p100** mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$.

Der Niederschlag lässt sich auch durch Zugabe von THF nicht auflösen. Da das entschützte Polymer *poly*-(3HOPIC) THF-löslich ist, kann dies (neben der intensiven Färbung) als Hinweis auf die Komplexierung gewertet werden. Im IR-Spektrum ist die Amid-Carbonylbande des Komplexes in Richtung höhere Wellenzahlen verschoben (von 1749.0 nach 1763.6 cm^{-1}). Dies bedeutet, dass die Komplexierung nicht über die Carbonyl-Gruppen des Rückgrates zustande kommt, da eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung zu erwarten wäre.

Eine analoge Komplexierung von *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(100-*co*-49)** sollte trotz der Unlöslichkeit beim Komplex des Homopolymers versucht werden, da

durch den Anteil an (*R*)-3BOPIC-Bausteinen eine erhöhte Löslichkeit vermutet werden kann. Die konformationellen Freiheitsgrade dieser Bausteine sollten auch im polymeren Komplex einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit ausüben. Die Komplexierung wurde bei -20°C mit 0.5 äq $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ pro MOM-Gruppe in CH_2Cl_2 durchgeführt, die Lösung wird nach Zugabe der Lewisäure sofort orange. Nach 16 Stunden bei dieser Temperatur findet keine sichtbare Veränderung statt. Durch Erwärmung auf Raumtemperatur fällt bei ca. 10°C ein orangefarbener Niederschlag aus (Schema 4.23).



Schema 4.23 Entschützende Komplexierung von *poly*-(3MOMOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$.

Der orangefarbene Festkörper löst sich nicht in CD_2Cl_2 , nach Zugabe von 10% THF-d_8 geht der Niederschlag vollständig in Lösung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Verminderung der Signal-Intensität der OMOM-Signale ($\delta = 3.3$ und 4.8 ppm) auf ca. 20% des Ursprungswertes erkennbar (Abbildung 4.12).

Weiterhin findet eine partielle Tieffeld-Verschiebung der Aromatensignale in den für Aromaten typischen Bereich über $\delta = 7$ ppm statt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich die Aromaten bei der Komplexierung neu zueinander ausrichten. Im unkomplexierten Polymer sind die Aromaten-Signale hochfeldverschoben durch die Beeinflussung der Ringströme in der sterisch dicht gepackten Anordnung. Die Staffellung wird vermutlich durch die Ausrichtung bei der Komplexierung teilweise aufgehoben. Dies betrifft nicht alle Aromaten, die (*R*)-3BOPIC-Bausteine sind vermutlich nicht an der Komplexierung beteiligt und erfahren daher keine Aufhebung der Hochfeld-Verschiebung.

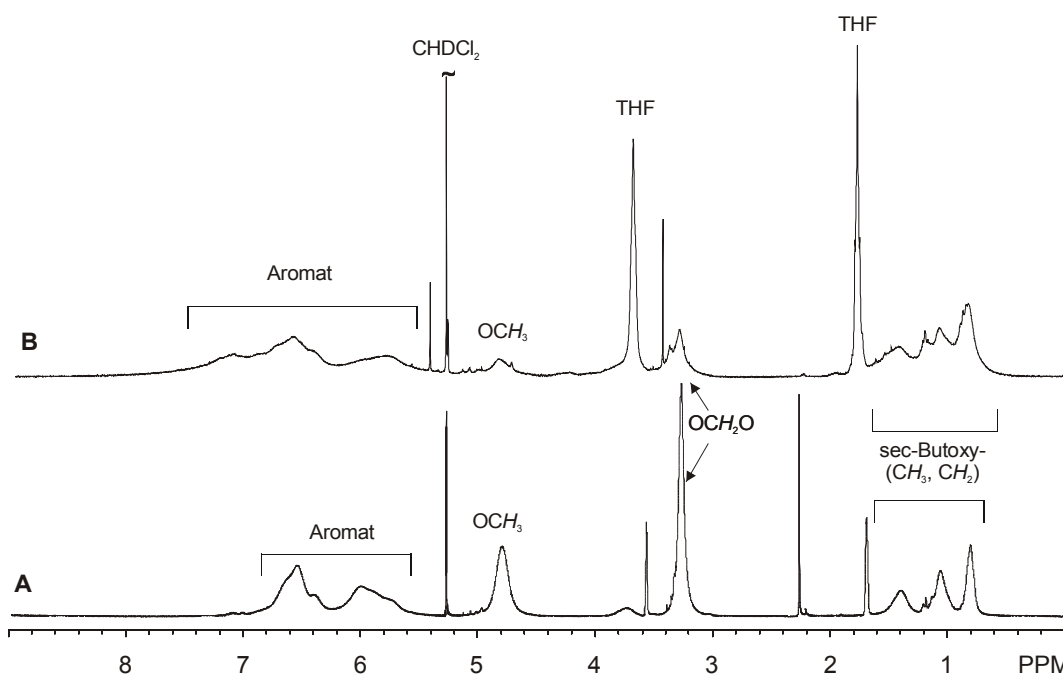
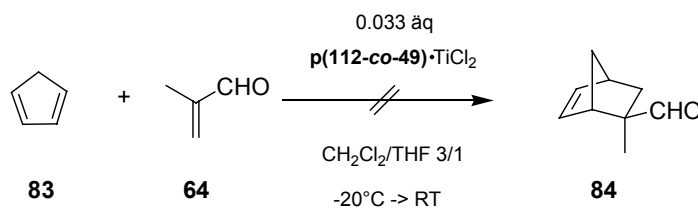


Abbildung 4.12 **A** ^1NMR -Spektren von *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-co-49)**, **B** ^1NMR -Spektren nach der entschützenden Komplexbildung mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ zu **p(112-co-49)-TiCl₂** (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 mit 10% THF-d_8).

Dieser Befund wurde als Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexbildung gewertet. Der Komplex sollte als chirale Lewisäure in asymmetrischen Katalysen eingesetzt werden. Vor Zugabe des THF zur Löslichkeitsvermittlung wurde zusätzlich mit CH_2Cl_2 gewaschen, um eine Katalyse durch unkomplexiertes TiCl_4 oder andere, nicht ans Polymer gebundene Titan-Spezies auszuschließen.

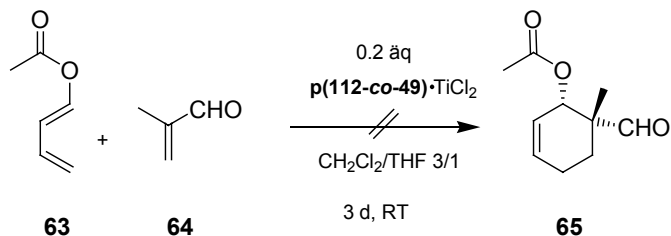
Als erstes Testsystem sollte, wie bei den Polyalkylisocyanaten (siehe Kapitel 3.3), die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien **83** mit Methacrolein **64** dienen (Schema 4.24).



Schema 4.24 Katalysetest mit **p(112-co-49)-TiCl₂**: Reaktion von Cyclopentadien **83** mit Methacrolein **64**.

Die Reaktion wurde im homogenen Medium bei Raumtemperatur durchgeführt, allerdings entstand das Produkt **84** laut NMR-Analyse nur in Spuren. Entsprechend dem

Vorgehen bei den Katalysetests mit den Polyalkylisocyanaten wurde daher als höher reaktive Dien-Komponente *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien **63** ausgewählt und mit Methacrolein **64** als Dienophil umgesetzt (Schema 4.25).

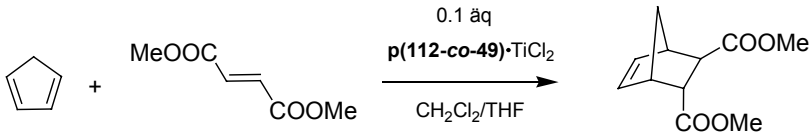


Schema 4.25 Diels-Alder-Reaktion von *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien **63** und Methacrolein **64**, als Testkatalyse für **p(112-co-49)·TiCl₂**.

Auch bei dieser Reaktion konnte das Produkt nur als Spur im ¹H-NMR-Spektrum gefunden werden. Dies zeigt, dass die Lewisäure-Aktivität des Komplexes nicht ausreicht, um die beschriebenen Reaktionen zu katalysieren oder dass die Reaktanden das aktive Zentrum durch sterische Abschirmung nicht erreichen können. Die nächste Modellreaktion sollte daher ein noch reaktiveres System sein, um zu testen, ob eine Katalyse prinzipiell stattfinden kann. Für Diels-Alder-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf bietet sich ein Fumarsäure-Derivat als Dienophil an, da die Substitution mit zwei elektronenziehenden Gruppen eine starke Aktivierung bedeutet. Die Reaktion von Cyclopentadien **83** und Dimethylfumarat **113** wurde als Modellreaktion durchgeführt (Tabelle 4.7).

Der Ansatz mit **p(112-co-49)·TiCl₂** (#1) als Katalysator ergab nach 3 Tagen vollständigen Umsatz und eine isolierte Ausbeute von 81%, die Messung des spezifischen Drehwertes zeigte jedoch, dass keine chirale Induktion in das Produkt stattfand (#1 in Tabelle 4.7).^[167] Eine parallel durchgeführte Reaktion ohne Lewisäure-Katalysator ergab 96% Ausbeute (#2), die Verbesserung der Ausbeute ist auf die einfachere Aufarbeitung zurückzuführen.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien **83** und Dimethylfumarat **113**[a].

						
#	DS	Kat.	Zeit [h]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [b] [%]
1	357	p(112-co-49)·TiCl₂	72	RT	81[c]	0
2	362	-	72	RT	96[c]	-
3	358	p(112-co-49)·TiCl₂	16+2	-78 bis -20[d]	34	0
4	363	-	16+2	-78 bis -20[d]	0	-

[a] Der Katalysator wurde hergestellt durch Reaktion von *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(100-co-49)** mit 0.5 äq TiCl₄·2THF pro MOM-Einheit in CH₂Cl₂ bei 25°C für 30 Min. und anschließendem Evakuieren. Nach Waschen mit CH₂Cl₂ wurde der Komplex in CH₂Cl₂/THF 10/1 gelöst. Es wurden jeweils 10 äq Dimethylfumarat und 20 äq Cyclopentadien bezogen auf die Titan-Spezies eingesetzt.

[b] Bestimmt durch Messung des spezifischen Drehwertes in CHCl₃. [c] Quantitativer Umsatz laut DC-Kontrolle. [d] 16 h bei -78°C, dann 2 h bei -20°C.

Um die - offenbar schnelle - Hintergrundreaktion zu unterdrücken, sollte die Reaktion bei tieferer Temperatur durchgeführt werden. Bei -78°C war das Dimethylfumarat **113** weitgehend unlöslich, die Reaktion wurde daher nach 16 h bei -78°C noch 2 Stunden bei -20°C unter homogenen Bedingungen ausgeführt (#3). Die Ausbeute war mit 34% gegenüber den Ansätzen bei Raumtemperatur deutlich reduziert, bei der analogen Reaktion ohne Katalysator (#4) fand überhaupt kein Umsatz statt. Offenbar hat der Komplex **p(112-co-49)·TiCl₂** an der Reaktion als Katalysator teilgenommen, die Messung des spezifischen Drehwertes ergab jedoch auch hier keinen Enantiomerenüberschuss im Produkt.

Im Gegensatz zu den beiden ersten Modellreaktionen, die zu Beginn dieses Kapitels vorgestellt wurden, läuft diese Diels-Alder-Addition sehr schnell ab. Um eine Optimierung bei höheren Temperaturen zu ermöglichen, sollte ein weniger reaktives System gewählt werden. Da die Aktivierung des Dienophils durch zwei elektronenziehende

Gruppen relativ stark war, sollte wieder ein Olefin mit nur einem Elektronenakzeptor-Substituenten eingesetzt werden. Weiterhin erschien es sinnvoll, die Koordination des Dienophils an den Komplex zu verstärken, um den Einfluss des helicalen Rückgrates auf den Verlauf der Katalyse zu vergrößern.

Es gibt Hinweise darauf, dass beide Carbonyl-Gruppen von Acyloxazolidinonen mit Ti(IV)-Spezies koordiniert und aktiviert werden.^[168, 169] Titandichlorid-Komplexe von TADDOL-Derivaten wurden bereits erfolgreich als Katalysator für die Diels-Alder-Reaktion von Acyloxazolidinonen eingesetzt.^[113, 169-171] Ein Acyloxazolidinon-Derivat schien daher auch für eine entsprechende Diels-Alder-Katalyse mit **p(112-co-49)·TiCl₂** geeignet zu sein.

Die entsprechende Reaktion von *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** (hergestellt nach Literaturangaben^[168, 172]) mit Cyclopentadien wird durch den beschriebenen Komplex **p(112-co-49)·TiCl₂** katalysiert (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien **83** und *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115**, katalysiert mit einem Komplex aus **p(100-co-49)** und TiCl₄·2THF^[a].

#	DS	äq ^[b] Ligand	äq ^[b] TiCl ₄ ·2THF	Ti/ MOM	Zeit [h]	endo/ exo ^[c]	Ausbeute ^[d] endo [%]	ee ^[e] [%]	Konfig. ^[e]
1	366	0.2	0.1	0.5	16	83/17	32	0.4	<i>R</i>
2	367	-	-	.	80	-	0	-	-
3	387	0.2	0.05	0.25	80	81/19	51	0.0	-
4	388	0.2	0.05	0.25	80	79/21	43	0.0	-

^[a] Reaktion in CH₂Cl₂/THF 10/1 (# 1 und # 2) bzw. CH₂Cl₂ (# 3 und # 4) bei RT. In # 4 wurde die Komplex-Lösung ohne weitere Trocknung im Vakuum direkt verwendet. Es werden 1 äq *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** und 3 äq Cyclopentadien **83** eingesetzt. ^[b] Die Äquivalente beziehen sich auf 1 äq *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115**. ^[c] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. ^[d] Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit PE/EE 5/1. ^[e] Bestimmt durch Drehwert-Korrelation.

Die *endo*-Selektivität ist mit 81% befriedigend, allerdings ist die Ausbeute mit 30% (bezogen auf das *endo*-Produkt) gering und es wurde kein nennenswerter *ee* in das Produkt **116** induziert (# 1 in Tabelle 4.8). Bei dem analogen Ansatz ohne Zugabe eines Komplexes (#2) bildet sich kein Produkt, daher scheint eine Katalyse an dem Komplex stattzufinden.

Möglicherweise kann das (zur Lösung des Komplexes notwendige) THF eine so dichte Koordinationssphäre um das Titan-Zentrum bilden, dass die Katalyse inhibiert bzw. die chirale Induktion beeinträchtigt ist. Daher wurden analoge Komplexe mit 0.25 äq $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ pro MOM-Gruppe im Polymer **p(100-co-49)** hergestellt, diese waren ohne weitere Zugabe von THF in CH_2Cl_2 löslich und wurden für die Katalyse eingesetzt. Trotz der auf 80 Stunden verlängerten Reaktionszeit konnte das *endo*-Additionsprodukt **116** nur in 51 bzw. 43% Ausbeute isoliert werden. Da auch bei diesen Reaktionen kein Chiralitätstransfer bei der Katalyse in das Produkt stattfand, sollte geklärt werden, ob die Komplexbildung unter gleichzeitiger Entschützung prinzipiell zur Generierung eines Katalysators geeignet ist.

Deswegen wurde der Komplex durch zweistufige Synthese (Abspaltung der Schutzgruppen von *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(100-co-49)** und Komplexbildung des *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-co-49)** mit $\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$ hergestellt und in der Katalyse eingesetzt. Die Reaktion wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ 1/1 durchgeführt, um das entschützte Polymer *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-co-49)** zu lösen. Bereits ab einer Temperatur von +5°C fand eine Umsetzung statt, nach 24 Stunden konnte das *endo*-Produkt **116** in 16% Ausbeute isoliert werden; eine optische Induktion fand aber wiederum nicht statt (# 1 in Tabelle 4.9).

Tabelle 4.9: Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien **83** und *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115**, katalysiert durch Komplexe aus $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ [a].

#	DS	Ligand	LM	Zeit [h]	T [°C]	endo/ exo[a]	Ausbeute[c] endo [%]	ee[d] [%]	Konfig. [d]
1	396	p(86-co-49)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$	24	+5	84/16	16	0.0	-
2	397	(<i>S</i>)-BINOL	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$	24	+5	85/15	22	3.2	<i>S</i>
3	411	p(86-co-49)	CH_3CN	16	-5	85/15	82	0.59	<i>R</i>
4	412	-	CH_3CN	168	RT	-	0	-	-

[a] Reaktion in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ 1/1 (# 1 und # 2) bzw CH_3CN (# 3 und # 4). Bezogen auf *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** wurden 0.2 äq Titan-Komplex und 5 äq Cyclopentadien **83** eingesetzt [b] Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. [c] Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit PE/EE 5/1. [d] Bestimmt durch Drehwert-Korrelation

Bei einer analog durchgeführten Reaktion mit (*S*)-BINOL (*S*)-**58** als Ligand entstand das Produkt **116** auch nur in 22% Ausbeute (# 2), die chirale Induktion ist mit 3.2% ebenfalls verschwindend gering. Dies legt nahe, dass – wie bereits vermutet – THF zur Desaktivierung der Lewisäure-Aktivität der Komplexe führt. Daher sollte ein Lösungsmittel gefunden werden, das die Titan-Zentren weniger stark koordinieren kann, aber sowohl das Polymer *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-co-49)** als auch den entsprechenden Titan-Komplex löst. Da Titan-Komplexe als stark oxophil gelten, war ein Lösungsmittel ohne Sauerstoff-Gruppen zu bevorzugen.

Wie sich bei Löslichkeitstests mit dem Polymer *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) herausstellte, kam Acetonitril als Lösungsmittel in Frage. Die Komplexbildung von *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) mit $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ (0.4 äq bezüglich der OH-Gruppen) wurde in Acetonitril durchgeführt und der lösliche Komplex direkt als Katalysator eingesetzt. Bereits bei einer Temperatur von -5°C zeigte sich nach einer Stunde ein deutlicher Umsatz und nach 16 Stunden bei dieser Temperatur war die Reaktion zum Produkt **116** vollständig (#3 in Tabelle 4.9) Die isolierte Ausbeute des *endo*-Produktes betrug 82%,

allerdings ist der *ee* mit 0.6% (*R*) nahe null. Um auszuschließen, dass das Lösungsmittel allein die Reaktion katalysiert, wurde noch ein analoger Versuch in Acetonitril ohne Zugabe einer Lewissäure durchgeführt, dabei zeigte sich selbst nach sieben Tagen bei Raumtemperatur kein Umsatz (#4).

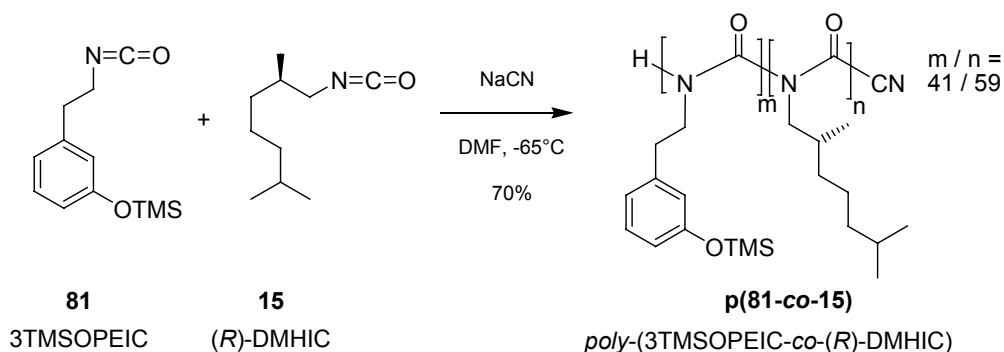
Die Katalyse durch den Komplex aus *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) **p(86-*co*-49)** und $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ in Acetonitril verläuft, relativ zu den Varianten unter Zusatz von THF, sehr schnell. Es konnte gezeigt werden, dass die Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen an den Titan-Komplexen der helicalen Polyarylisocyanate möglich ist. Die Tatsache, dass nur eine sehr geringe chirale Induktion stattfand, ist vermutlich auf die für diese Reaktionen ungeeignete Komplexgeometrie zurückzuführen. Diese ist bei polymeren Komplexen bislang kaum erforscht, daher ist auf dem Gebiet der polymeren Liganden noch größerer Forschungsbedarf vorhanden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Um das synthetische Spektrum auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse zu erweitern, sollten helical-chirale Polymere mit niedriger Helix-Inversionsbarriere als neue Ligandenklasse erschlossen werden. In der vorliegenden Arbeit wurden helicale, hydroxyl-funktionalisierte Polyisocyanate hergestellt und als Liganden in asymmetrischen Modellkatalysen eingesetzt.

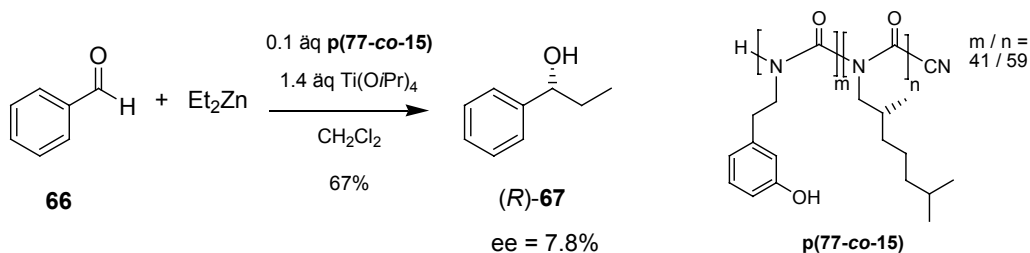
Im Wesentlichen wurden folgende Ziele erreicht:

1) Die Synthese des bislang nicht literaturbekannten Isocyanats 3TMSOPEIC **81** und dessen anionische Copolymerisation mit (*R*)-DMHIC **15** als chiralem „Sergeant“ gelang mit 70% Ausbeute (Schema 5.1). Von dem helical-chiralen Copolymer konnten die Trimethylsilylschutzgruppen unter Erhalt des Polymers von den phenolischen Hydroxylgruppen entfernt werden.



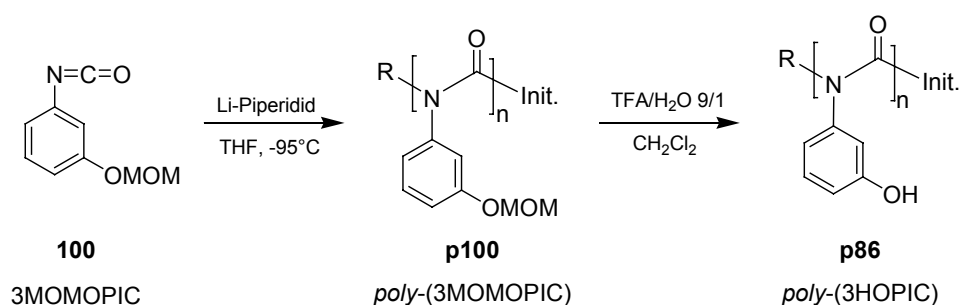
Schema 5.1 Copolymerisation von 3TMSOPEIC **81** und (*R*)-DMHIC **15**.

2) Das entstandene Copolymer **p(77-co-15)** wurde erfolgreich als Ligand für die Ti(OiPr)₄-vermittelte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd eingesetzt. Die Enantiomerenüberschüsse (*ee*) des Katalyseproduktes lagen bei bis zu 7.8% (Schema 5.2).



Schema 5.2 Addition von Diethylzink an Benzaldehyd, katalysiert durch **p(77-co-15)** und $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$.

3) Nach Monte-Carlo-Simulationen wurde als optimierte phenolische Einheit der Arylbaustein 3HOPIC **86** identifiziert. Das in der Literatur unbekannte, Actetalgeschützte Isocyanat 3MOMOPIC **100** wurde als geeigneter Precursor gefunden; die anionische, lebende Polymerisation gelang mit Lithiumpiperidid als Initiator; die acidolytische Entschützung verlief quantitativ (Schema 5.3).



Schema 5.3 Darstellung von *poly*-(3HOPIC) **p86** aus 3MOMOPIC **100**.

4) Analog zu 3) wurden Copolymere mit den chiralen „Sergeant“-Bausteinen (*S*)-3PEAPIC **48** und (*R*)-3BOPIC **49** hergestellt. Die Abspaltung der MOM-Schutzgruppen zu den freien Phenolen (Abbildung 5.1) gelang in allen Fällen, bei dem Copolymer **p(86-co-49)** wurden die höchsten bislang bekannten spezifischen Drehwerte (z.B.: $[\alpha]_{365}^{25} = -2704$ bei 33 mol% (*R*)-3BOPIC-Anteil) für Polyisocyanat-Copolymere gefunden.

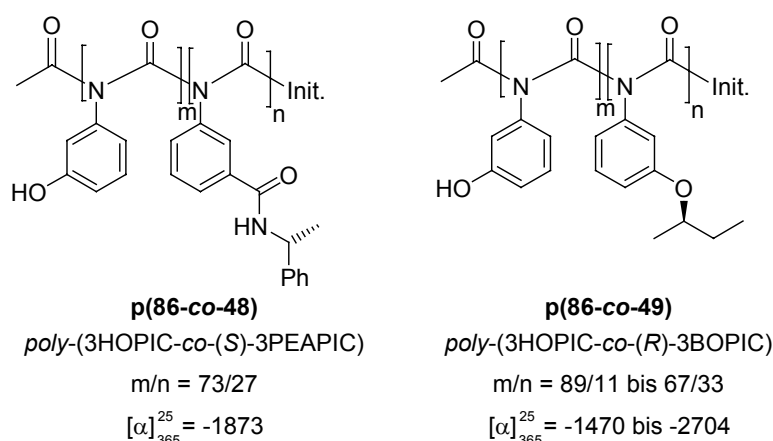


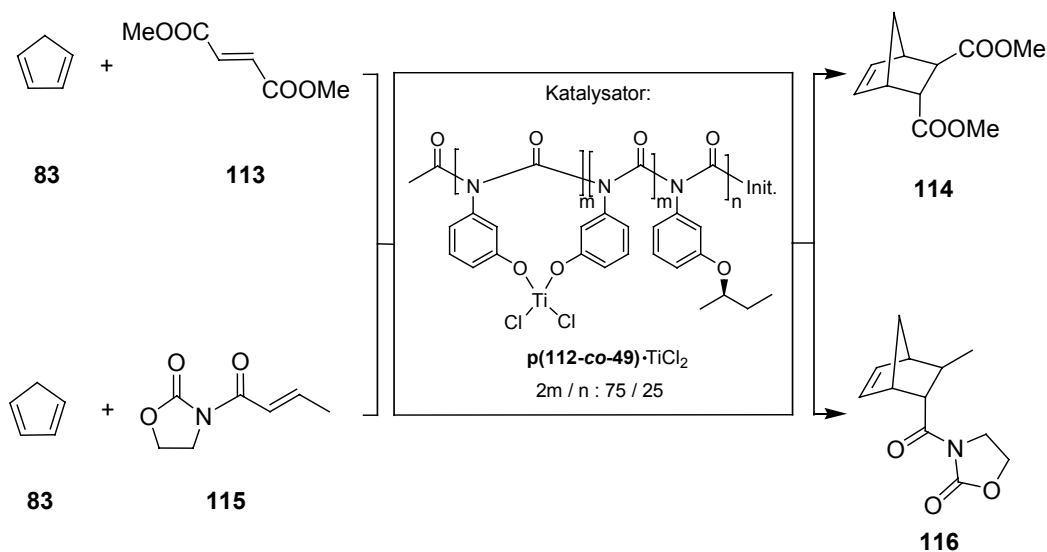
Abbildung 5.1 Copolymere aus den Bausteinen 3HOPIC und (*S*)-3PEAPIC **p(86-co-48)** bzw. (*R*)-3BOPIC **p(86-co-49)**.

Durch eine zuvor noch nicht bekannte Kombination der chiralen Induktionen des Bausteins (*R*)-3BOPIC **49** und der Base (+)-PMP wurde gezeigt, dass das Polymer

p(86-co-49) mit einem (*R*)-3BOPIC-Anteil von 25% in vollständig einheitlicher Helix-Gangrichtung vorliegt.

5) Für die Durchführung von Testreaktionen wurden Titan-Komplexe hergestellt. Der Komplex aus poly-(3HOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) **p(86-co-49)** und $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ war unlöslich und beschleunigte die Addition von Diethylzink an Benzaldehyd nicht wesentlich.

Aus dem Copolymer poly-(3MOMOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) **p(100-co-49)** wurden direkt durch entschützende Komplexierung mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ oder durch Abspaltung der Schutzgruppen und Umsetzung mit $\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$ Titanchlorid-Komplexe **p(112-co-49)·TiCl₂** hergestellt. Die Komplexe eignen sich zur Katalyse der Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien **83** mit Dimethylfumarat **113** bzw. *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115**. Die Zugabe von THF zur Löslichkeitsvermittlung führte zur Herabsetzung der katalytischen Aktivität, in Acetonitril konnte aber eine schnelle Reaktion der Edukte erreicht werden. Die Produkte entstanden bei den durchgeführten Testkatalysen allerdings nur mit sehr geringen Enantiomerenüberschüssen.



Schema 5.4 Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien **83** und Dimethylfumarat **113** bzw. *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** katalysiert durch **p(112-co-49)·TiCl₂**.

Es konnten damit helicale, hydroxylfunktionalisierte Polyisocyanate hergestellt, mit Titan als Übergangsmetall in Komplexe überführt und die prinzipielle Eignung als Katalysatoren in asymmetrischen C-C-Verknüpfungen gezeigt werden.

Diese Arbeit hat die Grundlagen für einen neuen Bereich der asymmetrischen Katalyse geschaffen, eine weitere Forschung auf dem Gebiet der Anwendung helicaler Polymere mit niedriger Helix-Inversionsbarriere erscheint sinnvoll. Insbesondere die Verbesserung der chiralen Induktion sollte im Zentrum weiterer Untersuchungen liegen. Dazu könnten Polymere mit verbesserten Löslichkeiten dienen, da sich der Einfluss koordinierender Lösungsmittel wie THF negativ auf den Gang der Katalyse auswirken kann. Hierzu ist die Einpolymerisation löslichkeitsvermittelnder, chemisch indifferenten Bausteine (z.B. mit langen Alkylketten) wie **118** oder „Sergeants“ mit verlängerten Seitenketten wie **119** in das Polymer denkbar (Abbildung 5.2).

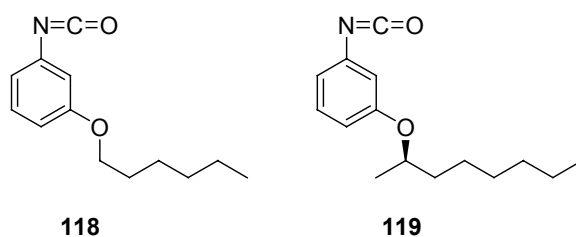


Abbildung 5.2 Vorschläge für Isocyanat-Bausteine, die durch lange Alkylketten löslichkeitsvermittelnd wirken: **118** und **119**.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der asymmetrischen Induktion ist die Festlegung einer definierten Komplexgeometrie durch Anwendung mehrzähliger Ligandenbausteine. Im Gegensatz zu der in dieser Arbeit angestrebten Windungs-überbrückenden Komplexierung sollte ein Übergangsmetallatom pro Polymerbaustein angebunden werden. Dadurch soll die Anordnung im Komplex auf eine durch den Liganden determinierte Geometrie beschränkt sein. Ein denkbare Beispiel ist der Biphenyl-Baustein **120** (Abbildung 5.3).

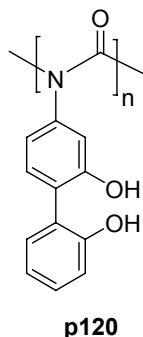


Abbildung 5.3 Vorschlag für einen Isocyanat-Baustein mit zwei phenolischen Hydroxylgruppen.

Die helicale Chiralität des polymeren Rückgrates könnte in die axiale Chiralität der Biphenyl-Einheit übertragen werden und dadurch indirekt Einfluss auf den Gang asymmetrischer Synthesen ausüben. Dieser Baustein wäre somit strukturell näher an dem niedermolekularen Vorbild BINOL **58** angesiedelt.

Ein anderer Ansatz zur Etablierung der helicalen Polyisocyanate als asymmetrische Katalysatoren wäre die Substitution der Hydroxylgruppen bei den vorgestellten Bausteinen durch andere Donoren wie Phosphor- oder Stickstoff-tragende Gruppen. Damit würden auf dem Gebiet der Katalysatorforschung weitere interessante Felder eröffnet.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen und Analysengeräte

Die analytischen Daten wurden mit Hilfe folgender Geräte in Mainz (MZ) bzw. Darmstadt (DA) bestimmt.

Schmelzpunkte (Schmp.) wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Gallenkamp aufgenommen und sind unkorrigiert.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR): DRX 500 (DA), DRX 400 (MZ), AM 400 (MZ), ARX 300 (DA), AC 300 (DA). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich in ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR- Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard. Wenn kein TMS zugesetzt war, wurde auf das Signal (^1H bzw. ^{13}C) des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert: CDCl_3 ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.26$ ppm, $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16$ ppm), CD_2Cl_2 ($\delta_{\text{CHDCl}_2} = 5.32$ ppm, $\delta_{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = 53.80$ ppm), DMSO-d_6 ($\delta_{\text{DMSO-HD}_5} = 2.50$ ppm, $\delta_{\text{CDMSO}} = 39.51$ ppm), THF-d_8 ($\delta_{\text{OCD}_2\text{CHD}} = 1.73$ ppm, $\delta_{\text{OCD}_2\text{CD}_2} = 25.37$ ppm) und MeOD-d_4 ($\delta_{\text{CHD}_2\text{OD}} = 3.31$ ppm, $\delta_{\text{CD}_3\text{OD}} = 49.15$ ppm). Die Feinstruktur der Protonensignale werden mit "s" für Singulett, "d" für Dublett, "t" für Triplett, "q" für Quartett, "m" für Multiplett, "dd" für Doppeldublett usw. angegeben. Die Lage der ^{13}C -Signale entnahm man den breitbandenkoppelten Spektren und die Zuordnung aus den DEPT- und 2D-Spektren bzw. aus Homologiebetrachtungen mit bekannten Derivaten (Zuordnung über die Kopplungskonstante). In allen Fällen, in denen auf eine Zuordnung der Signale in den ^{13}C -Spektren verzichtet wurde oder nicht möglich war, ist eine Liste der beobachteten Peaks angegeben. Messfrequenz, Lösungsmittel und Temperatur werden den Daten in Klammern vorangestellt. Die Auswertung der 1D-Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme der Software WinNuts-NMR (Acorn NMR), die 2D-Spektren wurden unter Zuhilfenahme der Software XWin-NMR (Version 3.0b, Bruker, Rheinstätten) ausgewertet.

Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgelfertigplatten SilG/UV₂₅₄ von Macherey Nagel & Co., Düren, Schichtdicke 0,25 mm. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und dann mittels 1%-iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen mit einem Heißluftgebläse Bosch PHG500 entwickelt. Durch Herauslösen des überschüssigen Kaliumpermanganates in einem Wasserbad wurden die Chromatogramme fixiert.

Gelpermeationschromatographie (GPC): HPLC-Pumpe PU 980 der Fa. Jasco, Säulen (Polystyrol quervernetzt, Korngröße 5 µm): Vorsäule 50x8 mm, Säule 300x8 mm (10³ Å, Ausschlussgrenze 70000), Säule 300x8 mm (10⁵ Å, Ausschlussgrenze 4000000), im Thermostaten (30°C). Üblicherweise 1 mg Polymer in 1 ml THF (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interner Standard). Flow 1.0 ml/min (Druck: 34-35 bar), UV-Detektor UV 975 der Fa. Jasco (254 nm), OR-Detektor OR-990 der Fa. Jasco. Die Kalibrierung erfolgte gegen kommerzielle Polystyrol-Standards der Firma Macherey-Nagel mit folgenden Molmassen: 1660, 5000, 9860, 28500, 76600, 186000, 426600, 1226000, 3390000.

Polymerisationsgrad (DP) und Polydispersität (PDI) der Polyisocyanate wurden mittels GPC-Untersuchung bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards ohne Berücksichtigung eines Umrechnungsfaktors. Auswertungsprogramm (GPC): Borwin, Version 1.50, Built 12. Zur Verifizierung der Methode zur Bestimmung des Polymerisationsgrades wurden Endgruppenanalysen (der Signale der Initiator-Protonen bzw. der Acetyl-Endgruppe gegen die Aromatensignale der Polymerbausteine) in ¹H-NMR-Spektren der hergestellten Polyisocyanate durchgeführt.

Drehwerte: Perkin Elmer Polarimeter 241 mit Haake D8 Thermostat. Die Messungen erfolgten in 1 dm Küvetten mit Quarzfenstern. Aus den in Mainz über eine Quecksilberdampfampe gemessenen Werten wurde $[\alpha]_D$ über die Drude-Gleichung berechnet:

$$[\alpha]_D = \frac{A \times [\alpha]_{546}}{A + 1.3727} \quad \text{mit} \quad [\alpha]_\lambda = \frac{\alpha \times 100}{c \times d}, \quad A = \frac{[\alpha]_{578}}{[\alpha]_{546} - [\alpha]_{578}}$$

d = Länge der Küvette [dm], α = Drehwert [°], c = Konzentration [g/100 ml],

λ = Wellenlänge [nm]

CD-Spektren: Spektropolarimeter J-810 der Firma Jasco. Die Messungen wurden in 1 cm Quarz-Küvetten durchgeführt.

IR-Spektren: Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer. Die Proben wurde als KBr-Pressling präpariert oder als Film auf einen NaCl-Kristall aufgebracht.

Elementaranalysen: wurden als Serviceleistung der Organisch-chemischen Institute der Universitäten Mainz und Darmstadt, an einem C,H,N,S-Analyseautomaten einem Vario EL der Firma Elementar (MZ), Perkin-Elmer 240B (DA bis 10.2002) bzw. einem Vario EL III der Firma Elementar (DA ab 11.2002) ausgeführt.

Die **Glovebox** GB 2202-C der Firma Mecaplex wird mit Argon (Qualität 4.8) betrieben. Zur permanenten Reinigung des Inertgases ist ein Gasreiniger (Mecaplex GR60-1B) zum Entfernen von Wasser- und Sauerstoffspuren angeschlossen. Die Gasreiniger-einheit wurde jeweils nach 6 Monaten mit Formiergas regeneriert.

Flash-Säulenchromatographie: Es wurden Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH verwendet. Die feste Phase bestand aus Kieselgel 60 (15-40 μm) der Fa. Merck, die Trennungen wurden bei einem Druck von 2-2.5 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurden das Kieselgel mit Methanol, Essigester und Petrolether gespült. Die gleiche Konditionierung wurde mit Kieselgel für das Filtrieren von Rohprodukten durchgeführt.

Kugelrohrdestillation: Zur Destillation kleinerer bis mittlerer (bis ca. 20 ml) Flüssigkeitsmengen wurden Kugelrohrdestillationen (bulb-to-bulb) mit einem „Glass Oven B-580“ der Firma Büchi durchgeführt. Der Vorlagekolben befand sich dabei in der Mitte der Anlage (dort erfolgt die Temperaturmessung) und der Auffangkolben wurde von ausserhalb mit Wasser bzw. Eiswasser gekühlt. Zur Fraktionierung von Substanzen mit

eng beieinander liegenden Siedepunkten wurde zwischen die Kugeln zusätzlich ein gerades 10 cm langes Glasrohr eingebaut.

Gaschromatographie: Die gaschromatographischen Messungen wurden an einem GC-8360 Chromatographen der Firma Fisons instruments durchgeführt. Für die chiralen Trennungen kam eine BETA DEX 120 Fused Silica Kapillarsäule mit einer Beladung von 20% und den Maßen 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm (Filmdicke) der Firma Supelco (Best.-Nr. 24304) zum Einsatz. Als Trägergas wurde N_2 (Qualität 5.0) mit einem Fluss von 1 ml/min (Split: 100 : 1) bei einer konstanten Temperatur von 115°C verwendet. Die Retentionszeiten für *rac*-1-Phenyl-1-propanol betragen $R_t (R) = 34.0$ min, $R_t (S) = 35.9$ Min. und $R_t (\text{PhCHO}) = 7.2$ Min. Zur Auswertung diente die Software Chrom-Card für Windows, Version 1.2.1.

Dialysen wurden in Dialyseschläuchen (Firma Sigma-Aldrich, Durchmesser 32 mm, Best.-Nr. 7884) aus benzoylierter Cellulose durchgeführt. Die Ausschlussgrenze ist mit 1200 Da angegeben. Zur Dialyse wurde der Schlauch zuerst einseitig verschlossen und mit H_2O (dest.), Aceton und THF gespült. Dann wurde die Lösung eingefüllt, das zweite Ende verschlossen und für 2-3 d in einen Kolben mit gerührtem THF gehängt.

Reaktionen bei Temperaturen unter 0°C wurden in Schlenkkolben mit langem Hals („Birnenkolben“) in einem Ethanolbad durchgeführt. Zur Thermostatierung diente ein Flex-Eintauchkühler der Firma FTS-Systems.

Reaktionen unter Schotten-Baumann-Bedingungen^[56, 175] mit Phosgen wurden in einer Flasche mit knapp über dem Boden angebrachten PTFE-Auslass-Ventil durchgeführt.

Während der Reaktion kann ein Überdruckblubber aufgesetzt werden. Nach der Reaktion kann die untere, organische Phase abgelassen werden, die wässrige Phase ist mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar, ohne dass in einen Scheidetrichter umgefüllt werden



muss. Da Phosgen sehr giftig ist, wurde stets eine Flasche mit Ammoniak-Lösung zur Hydrolyse eventuell verschütteter Phosgen-Lösung bereitgehalten.

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien.^[176]

In einen 10 ml Einhalskolben wiegt man ungefähr 1 mmol (156.27 mg) Menthol exakt ein, fügt eine Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin hinzu, löst in 3 ml abs. Et₂O (oder Toluol) und kühlt die klare Lösung auf 0°C ab. Aus einer tarierten Spritze titriert man mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes bis zum Farbumschlag nach rot und ermittelt durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung.

Aus dem Quotienten der eingewogenen Menthol-Menge n in Millimol [mmol] und der Masse m der benötigten Lösung in Gramm [g] ergibt sich der Gehalt T der Lösung in [mmol/g].

$$T(\text{metallorg. Verb.})[\text{mmol/g}] = \frac{n(\text{Menthol})[\text{mmol}]}{m(\text{metallorg. Lösung})[\text{g}]}$$

Edukte und Reagentien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros, Sigma-Aldrich, Fluka, Riedel-de-Hean, Merck) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor Benutzung nach Standardvorschriften gereinigt bzw. getrocknet.^[174] Die jeweilige Reinigungsoperation ist bei den Vorschriften mit angegeben. Cyclopentadien (cp) wurde jeweils durch thermische Spaltung (Heizbadtemperatur: 200°C) und Destillation aus dem Dimeren gewonnen und wurde bei -32°C unter Argon gelagert. *t*-Butyllithium wurde als etwa 1.7 M Lösung in Hexan verwendet.

Lösungsmittel.^[173, 174] Zum Arbeiten unter wasserfreien Bedingungen Diethylether, Toluol, Benzol und THF wurden von Natrium/Benzophenon; Acetonitril, Hexan, Pentan, DMSO, Piperidin und Dichlormethan von CaH₂ und Methanol von Magnesium abdestilliert. Aceton wurde über Drierite[®] (Calciumsulfat mit Feuchtigkeitsindikator) zum Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert.

CHCl₃ für die Darstellung bzw. Reinigung von Isocyanaten wurde bei Acros als HPLC-grade gekauft (Stabilisator: Amylen, kein Ethanol!) und direkt eingesetzt.

Das DMF für die anionische Polymerisation wurde im Vakuum (55°C, 11 mbar) destilliert, dabei wurde jeweils ein großer Vorlauf verworfen, um enthaltenenes Dimethylamin zu entfernen. Anschließend wurde zur Trocknung über CaH₂ im Vakuum

abdestilliert und das DMF in eine Glove-Box zur Aufbewahrung über Molekularsieb (5 Å) eingeschleusst.

Schutzgas: Für Reaktionen kam Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz, das weiterhin durch Leiten über einen Cu-Katalysator von Sauerstoff und durch Leiten über 4Å Molekularsieb, Blaugel, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxid auf Silika (SikaPent) und KOH-Plätzchen von Wasser befreit wurde.

Lösungsmittelmengen ergeben sich aus der insgesamt verwendeten Menge an Lösungsmittel, einschließlich der zum Waschen des Kolbens (ein- oder zweimalig) benötigten Menge wenn eine Substanz ausserhalb des Reaktionskolbens gelöst wurde.

Laborjournalnummern (DS ####) sind den Verbindungen zugeordnet. Bei mehrmaliger Synthese einer Verbindung entspricht die fett gedruckte Ziffer der Vorschrift.

6.2 Darstellung von Ausgangsverbindungen

6.2.1 Darstellung von Azidotrimethylsilan (TMS-N₃)

Exp.-Nr.: DS 166

Anmerkung: Azidotrimethylsilan ist sehr giftig und flüchtig. Ein Kontakt mit der Flüssigkeit oder den Dämpfen muss daher vermieden werden. Um einer Explosionsgefahr vorzubeugen, wird die Flüssigkeit in Flaschen mit Schraubverschluss (ohne Glasschliff) im Kühlschrank aufbewahrt.

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[53] werden in einem 500 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler 45.5 g (700 mmol, 1.08 äq) Natriumazid, 70.6 g Chlortrimethylsilan (650 mmol, 1 äq) und 145 g Chinolin (1120 mmol, 1.72 äq) unter Argonatmosphäre vorgelegt und bei einer Heizbadtemperatur von 110°C 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Kühler durch eine 20 cm Vigreux-Kolonnen und einen Destillationsaufsatz ersetzt und das Produkt unter Ar abdestilliert. Im Vergleich zur Literaturvorschrift, bei der das Produkt zunächst aus der Reaktionsmischung abdestil-

liert und anschließend fraktioniert wird, ist die beschriebene Methode weniger aufwändig. Es entstehen 56.0 g (74%, Lit.: 78-85%) des Produkts als farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 95°C (Lit. 52-53°C / 175 mm^[177])

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.21 (s, H₉), ppm.

IR (KBr): ν = 2963.5 (CH), 2139.8 (N₃), 1328.7, 1256.9, 847.7 cm⁻¹.

6.2.2 Darstellung von Chlormethylmethylether (MOM-Cl) 97

Exp.-Nr.: DS 421, 420, 419, 413, 410, 404, 401

Anmerkung: Chlormethylmethylether ist im Verdacht, cancerogen zu sein und ist daher nur im Abzug zu handhaben.

In einer Modifikation der Literaturvorschriften^[154, 155] werden in einem 500 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler 140.6 g (1000 mmol, 1 äq) Benzoylchlorid **94**, 76.1 g (1000 mmol, 1 äq) Dimethoxymethan **95** und 5.0 g (51.0 mmol) konzentrierte Schwefelsäure bei RT vereint. Anschließend wird ein mit Ar befüllter Ballon aufgesetzt und für 64 Stunden auf 60-65°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der Reaktionsfortschritt kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden, nach 64 Stunden beträgt der Umsatz ca. 98-99%.

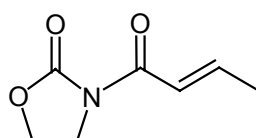
Im Gegensatz zur Literatur^[155] wird nach Ablauf der Reaktionszeit nicht mit Na₂CO₃ neutralisiert, sondern der Rückflusskühler direkt gegen eine Destillationsbrücke ausgetauscht und das Produkt abdestilliert. Dabei wird die Ölbadtemperatur schrittweise bis 130°C erhöht; man erhält 59.4 g (74%) einer farblosen Flüssigkeit. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. Der Restgehalt an Dimethoxymethan (δ = 3.34 und 4.56 ppm) wird ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt, er beträgt ca. 1%. Der Gehalt des stark cancerogenen Bis(chlormethylethers) (δ = 5.56 ppm) liegt unter 0.1%.

6.2.3 Darstellung von Titandichloriddiisopropylat ($\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$)

Exp.-Nr.: DS 197, 392

In Analogie zur Literatur^[148] werden aus 11.36 g (40 mmol, 1 äq) $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ und 7.58 g (40 mmol, 1 äq) TiCl_4 in 40 ml Petrolether (abs.) nach Umkristallisation 10.68 g (56%) hellbeige Kristalle gewonnen.

6.2.4 Darstellung von *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on 115



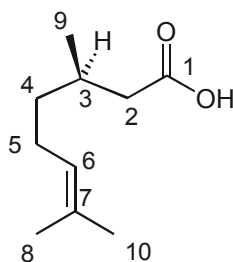
115

Exp.-Nr.: DS 360

Gemäß der Literatur^[168, 172] werden 3.00 g (34.5 mmol, 1 äq) 2-Oxazolidinon und 13.8 ml (34.5 mmol, 1 äq) *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan) mit 3.97 g (38.0 mmol, 1.1 äq) *trans*-Crotonsäurechlorid in 100 ml THF (abs.) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung werden 2.27 g (40%, Lit.:^[172] 65%) **115** als farblose Kristalle erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur^[172] überein.

6.3 (*R*)-2,6-Dimethylheptylisocyanat ((*R*)-DMHIC) 15

6.3.1 Darstellung von (*R*)-3,7-Dimethyl-oct-6-ensäure 74



74

Exp.-Nr.: DS 091

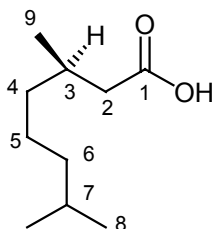
In Anlehnung an die Literaturvorschriften^[137, 138] werden 98.40 g (646 mmol, 1 äq) (*R*)-Pulegon **73** in einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Gasablass mit Überdruckblubber vorgelegt; der Kolben (ohne die Schläuche) wird gewogen und im Eisbad gekühlt. Über eine leere Gaswaschflasche werden 34.6 g (949 mmol, 1.5 äq) Chlorwasserstoff direkt aus einer Gasflasche während 4 Stunden eingeleitet. Durch Auswiegen kann die eingebrachte Menge an HCl überprüft werden. Der Ansatz wird über Nacht im Kühlbad (Verwendung eines Dewargefäßes) belassen, wobei das Eis auftaut. Anschließend wird das gelbe Öl in 2 l 5%ige Natronlauge gegossen und 20 Min. gerührt. Eine Verminderung der Flüssigkeitsmenge wurde ausprobiert, ist jedoch nicht ratsam, da dadurch die Rückreaktion zum Pulegon begünstigt wird. Die weiße Emulsion wird in einen 2 l Scheidetrichter überführt, mit 3 x 150 ml Ether gewaschen (Entfernung nicht umgesetzten Pulegons) und anschließend mit 160 ml konz. Salzsäure angesäuert. Das Produkt wird mit 3 x 150 ml Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Zur Reinigung wird über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen im Ölpumpenvakuum (ca. 0.3 mbar) destilliert. Die Ausbeute beträgt 66.7 g (61%, Lit: 52-60%), das ¹H-NMR-Spektrum entspricht der Literaturvorgabe.^[138]

R_F = 0.22 (E/PE = 1:3).

Sdp.: 91°C/0.3 mbar

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.980 (d, 9-H₃), 1.173-1.466 (m, 4-H₂), 1.600 (s, 10-H₃), 1.684 (s, 8-H₃), 1.883-2.080 (m, 5-H₂), 2.140 (dd, 2a-H), 2.359 (dd, 2b-H), 5.054-5.128 (m, 6-H₂), 11.543 (s, COOH) ppm.

$J_{2a,2b} = 14.9$ Hz, $J_{2a,3} = 6.0$ Hz, $J_{2b,3} = 8.1$ Hz, $J_{9,3} = 6.6$ Hz.

6.3.2 Darstellung von (*R*)-3,7-Dimethyl-octansäure

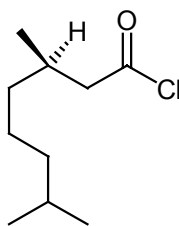
Exp.-Nr.: DS 092, 096

In einem 250 ml Zweihalskolben werden in Anlehnung an die Literaturvorschrift^[136] 13.520 g (79.4 mmol) (*R*)-3,7-Dimethyl-oct-6-ensäure **74** und 0.200 g Palladium auf Aktivkohle (10%) in 120 ml Methanol vorgelegt. Der Kolben wird dreimal bis zum Beginn des Schäumens evakuiert, mit Ar geflutet, anschließend wird zweimal evakuiert und mit Wasserstoff aus einer Fussballblase geflutet. Nach 18 Stunden wird der Reaktionsfortschritt per DC kontrolliert (Verbrauch des Edukts, das Produkt ist nicht zu erkennen) und die Reaktionslösung über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das gelbliche Öl in einen kleinen Kolben überführt und per Kugelrohrdestillation gereinigt. Die Ausbeute beträgt 13.410 g (98%, Lit.: quant.)

Sdp.: 100°C/0.2 mbar (Lit.: 109°C/3 mm)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.866 (d, 8-H₆), 0.965 (d, 9-H₃) 1.107-1.377 (m, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.454-1.588 (m, 7-H), 1.885-2.026 (m, 3-H), 2.151 (dd, 2a-H), 2.385 (dd, 2b-H) 5.052-5.138 (m, 6-H), 11.546 (s, COOH) ppm.

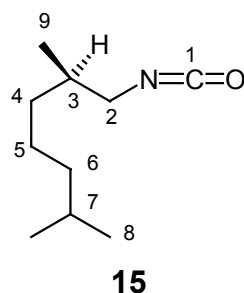
$J_{2a,2b} = 14.9$ Hz, $J_{2a,3} = 6.0$ Hz, $J_{2b,3} = 8.2$ Hz, $J_{9,3} = 6.8$ Hz.

6.3.3 Darstellung von (R)-3,7-Dimethyl-octansäurechlorid 75**75**

Exp.-Nr.: DS 093, 103, 173

Entsprechend der publizierten Vorschrift^[87] werden in einem 100 ml Zweihalskolben mit Septum und Anschluss an einen Überdruckblubber 12.83 g (74.48 mmol, 1 äq) (R)-3,7-Dimethyl-octansäure vorgelegt. Der Kolben wird zweimal kurz evakuiert und unter Ar gesetzt und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend werden mit einer Spritze 23.60 g (15.16 ml, 186.2 mmol; 2.5 äq) Oxalylchlorid zugetropft. Nach Entfernen des Eisbades setzt eine relativ starke Gasentwicklung ein. Nach 16 Stunden wird das Oxalylchlorid durch eine Kälte­destillation entfernt. Man setzt eine Glasbrücke zu einem 100 ml Schlenk­kolben auf, der Schlenk­kolben wird in flüssigen Stickstoff eingetaucht und kurz an der Membranpumpe evakuiert. Um den Reaktionskolben bei Raumtemperatur zu halten wird dieser in ein Wasserbad getaucht; die Reaktionsmischung ist stark zu Rühren, um ein Überspritzen zu vermeiden. Das trübe Rohprodukt destilliert man über eine 10 cm Vigreux-Kolon­ne und erhält 12.89 g (91%, Lit.: 80%) einer farblosen Flüssigkeit. Diese wird sofort weiter eingesetzt zur Darstellung des Isocyanates.

Sdp.: 60°C/2.2 mbar (Lit.: 98°C, 20 mbar^[87])

6.3.4 Darstellung von (*R*)-3,7-Dimethylheptylisocyanat ((*R*)-DMHIC) **15**

Exp.-Nr.: DS 095, 104, **175**

In einem ausgeheizten 50 ml Einhalskolben mit Y-Adapter (mit Rückflusskühler und Septum) werden in Anlehnung an die Literaturvorschrift^[87] 12.89 g (67.60 mmol, 1 äq) (*R*)-3,7-Dimethyl-octansäurechlorid **75** und 12.90 g (15 ml, 112.0 mmol, 1.7 äq) Azidotrimethylsilan in 10 ml Toluol (abs.) unter Ar vorgelegt und auf 80-85°C erwärmt. Nach 20 h wird der Umsatz mittels IR-Kontrolle überprüft (ggf. ist die Azid-Bande (2139 cm⁻¹) neben der Isocyanat-Bande (2266 cm⁻¹) gut zu erkennen). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer, der vorher evakuiert und mit Ar gefüllt wird, abgezogen, anschließend destilliert man das Rohprodukt im Vakuum über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen. Man erhält das Produkt (10.66 g, 93% Lit.: 64%) als farblose Flüssigkeit. Die höhere Ausbeute ist vermutlich auf die geringere Temperatur bei gleichzeitig deutlich verlängerter Reaktionsdauer zurückzuführen. Das Isocyanat **15** kann über Calciumhydrid gelagert und bei Bedarf für die Polymerisation jeweils frisch abdestilliert werden.

Sdp.: 59°C / 2.4 mbar (Lit.: 92-93°C / 20 mbar)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.864 (d, 8-H₆), 0.950 (d, 9-H₃) 1.116-1.394 (m, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.442-1.593 (m, 7-H), 1.615-1.752 (m, 3-H), 1.885-2.026 (m, 5-H₂), 3.138 (dd, 2a-H), 3.207 (dd, 2b-H) ppm.

$J_{2a,2b} = 13.0$ Hz, $J_{2a,3} = 5.6$ Hz, $J_{2b,3} = 6.7$ Hz, $J_{9,3} = 7.0$ Hz.

IR (KBr): ν = 2957.2 (CH₂), 2929.8 (CH), 2266.3 (N=C=O), 1464.9, 1383.7, 1366.0 cm⁻¹.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = 2.44$ (c = 10.4 in CHCl_3).

$[\alpha]_{578}^{25} = 2.55$ (c = 10.4 in CHCl_3).

$[\alpha]_{546}^{25} = 2.92$ (c = 10.4 in CHCl_3).

$[\alpha]_{436}^{25} = 5.23$ (c = 10.4 in CHCl_3).

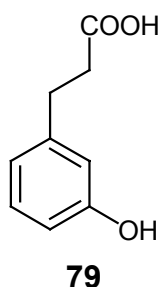
$[\alpha]_{365}^{25} = 9.01$ (c = 10.4 in CHCl_3).

Literatur^[98]:

$[\alpha]_D^{25} = 2.26$ (c = 5.00 in CHCl_3).

6.4 2-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-ethylisocyanat) (3TMSOPEIC) 81

6.4.1 Darstellung von 3-(3-Hydroxy-phenyl)-propionsäure 79

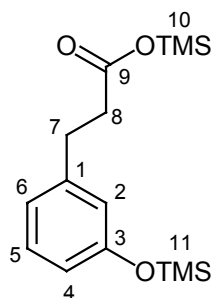


Exp.-Nr.: DS 182

Nach der Literatur-Methode^[141] werden 25.37 g (154 mmol) 3-Hydroxyzimtsäure **78** und 0.130 g Pd/C in 800 ml Essigester mit Wasserstoff (Ballon aufgesetzt) umgesetzt. Nach Umkristallisation werden 23.96 g (93%, Literatur^[178]: quant. ohne Umkristallisation) beige Kristalle erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[179]

Schmp.: 114-115°C (Lit.: 111.8-112.5^[178])

6.4.2 Darstellung von 3-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-propionsäure-trimethylsilylester **80**

**80**

Exp.-Nr.: DS 185, 196

Gemäß der allgemeinen Literaturvorschrift^[142] werden 5.0 g (30.1 mmol, 1 äq) 3-(3-Hydroxy-phenyl)-propionsäure **79** in einem 100 ml Einhalskolben mit Claisen-Aufsatz (mit Rückflusskühler) unter Ar in 50 ml Toluol (abs.) dispergiert. Zunächst werden 6.86 g (63.19 mmol, 2.1 äq) Chlortrimethylsilan und anschließend 4.84 g (66.2 mmol, 2.2 äq) EtMe₂N bei RT zugetropft, danach erhitzt man für eine Stunde zum Rückfluss. Der Niederschlag wird über eine Schlenkfritte entfernt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Kugelrohrdestillation im Vakuum wird das Produkt (8.23 g, 88%) als farbloses Öl erhalten.

Sdp.: 130°C / 0.3 mbar

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 0.264 (s, 10-H₉, 11-H₉), 2.609 (t, 7-H₂), 2.875 (t, 8-H₂), 6.651-6.720 (m, 2-H, 4-H), 6.806 (d, 6-H), 7.141 (dt, 5-H) ppm.

$J_{2,4} = 2.6$ Hz, $J_{5,4+6} = 7.4$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz, $J_{7,8} = 6.5$ Hz.

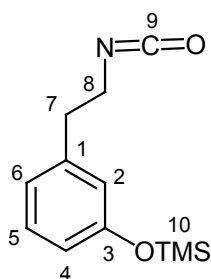
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 0.185 (10-C, 11-C), 31.142 (7-C), 37.537 (8-C), 118.014 (6-C), 120.325 (2-C), 121.736 (4-C), 129.588 (5-C), 142.527 (1-C), 155.491 (3-C), 173.687 (9-C) ppm.

IR (KBr): ν = 3036.2 (ArH), 2960.9 (CH), 1718.2 (C=O), 1586.3 und 1487.4 (1,3-disubst. Aromat), 1253.9 (SiCH₃), 848.9 (SiO), 761.0 (1,3-disubst. Aromat) cm⁻¹.

EI-MS : m/z : 310 $[M]^+$, 205 $[M-C_4H_9O_2Si]^+$, 192 $[M-C_5H_{11}O_2Si]^+$.

$C_{15}H_{26}O_3Si_2$ (310.536)	ber.:	C 58.02	H 8.44
	gef.:	C 57.75	H 8.58

6.4.3 Darstellung von 2-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-ethylisocyanat (3TMSOPEIC) **81**



81

Exp.-Nr.: DS 187, 192, **200**, 224

In einem 25 ml Kolben mit Rückflusskühler (mit Überdruckblubber) werden 5.58 g (17.96 mmol, 1 äq) 3-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-propionsäure-trimethylsilylester **80** in 10 ml CH_2Cl_2 (abs.) vorgelegt und mit 2.78 g (23.4 mmol, 1.3 äq) Thionylchlorid für 2 h auf 40°C erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung entfernt man die flüchtigen Bestandteile durch Kälte destillation (Aufsetzen einer Brücke mit Anschluss an einen Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff).

Nach Evakuierung wird das Säurechlorid, entsprechend der allgemeinen Literaturvorschrift,^[53] erneut unter Ar gesetzt und 10 ml Toluol sowie 2.69 g (23.4 mmol, 1.3 äq) Azidotrimethylsilan zugegeben. Die Lösung erhitzt man für 16 h auf 40-45°C, bis die Gasentwicklung beendet ist. Eine Probe der Rohsubstanz wird IR-spektroskopisch auf vollständigen Umsatz des intermediär gebildeten Säureazides (2140 cm^{-1}) überprüft. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und reinigt durch Kugelrohrdestillation im Vakuum. Man erhält das Produkt als 2.87 g (68%) eines orangefarbenen Öls.

Sdp.: 80-100°C / 0.3 mbar

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 0.264 (s, 10-H₉), 2.843 (t, 7-H₂), 3.498 (t, 8-H₂), 6.700 (t, 2-H), 6.741 (ddd, 4-H), 6.813 (d, 6-H), 7.184 (t, H-5) ppm.

$J_{2,4} = 2.0$ Hz, $J_{5,4+6} = 7.9$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz, $J_{7,8} = 7.0$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 0.00 (10-C), 37.37 (7-C), 43.85 (8-C), 118.38 (6-C), 120.41 (2-C), 121.69 (4-C), 122.36 (9-C), 129.44 (5-C), 139.06 (1-C), 155.491 (3-C) ppm.

IR (KBr): ν = 3028.8 (ArH), 2960.8 (CH), 2272.2 (N=C=O), 1586.4 und 1486.0 (1,3-disubst. Aromat), 1274.4, 1253.9 (Si-CH₃), 846.3 (SiO), 784.6 und 698.1 (1,3-disubst. Aromat) cm⁻¹.

FI-MS : m/z : 235 [M]⁺.

C₁₂H₁₂NO₂Si (235.354)	ber.:	C 61.24	H 7.28	N 5.95
	gef.:	C 61.03	H 7.41	N 5.90

6.5 Polymerisation mit Natriumcyanid als Initiator

6.5.1 AAV 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anionischen Polymerisation mit Natriumcyanid als Initiator

Die Initiator-Lösung wird hergestellt, indem man 10 mg getrocknetes Natriumcyanid (Trocknung: im Ölpumpenvakuum 3 Stunden bei 100°C) in 10 ml (abs.) DMF einige Stunden stehen lässt, um eine Sättigung der Lösung zu erreichen. Die überstehende Lösung wird als Initiatorlösung eingesetzt, die NaCN-Konzentration beträgt bei Sättigung ca. 0.68% oder 0.136 mmol/ml.^[87]

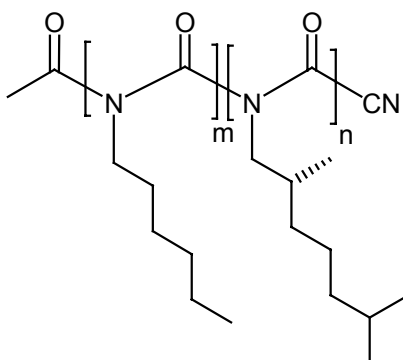
Die anionische Polymerisation muss unter strengem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden, andernfalls findet keine Reaktion statt oder es kommt zu Einbußen bei der Ausbeute. Daher wird der Reaktionskolben sorgfältig im Vakuum ausgeheizt, die

Isocyanat-Monomere werden unmittelbar vor der Reaktion über CaH_2 im Vakuum destilliert.

In einem 25 ml Schlenkkolben mit langem Hals legt man das Isocyanat bzw. bei Copolymerisation die Isocyanate unter Ar vor und evakuiert noch einmal kurz im Ölpumpenvakuum. Dann wird erneut mit Ar geflutet und der Kolben für mindestens 15 Min in ein EtOH-Kältebad (mit Kryostat zur Temperaturregelung) bei -65°C eingetaucht. Anschließend lässt man die Initiator-Lösung langsam am Kolbenrand entlang in die Reaktionsmischung laufen. Im Allgemeinen tritt nach wenigen Sekunden eine weisse Trübung auf und nach einigen Minuten wird die Lösung hochviskos.

Nach der Reaktionszeit wird zum Abbruch (Protonierung der anionischen Kettenenden) 1 ml MeOH langsam zugegeben. Die Probe wird eine weitere Stunde im Kältebad belassen und anschließend sofort in 50 ml gut gerührtes MeOH gegossen. Man zentrifugiert (4000 U/min für 15 min) den gummiartigen Niederschlag ab, löst in einigen ml THF und fällt erneut aus 50 ml MeOH. Nach einer weiteren Zentrifugation wird das Polymer im Vakuum getrocknet.

6.5.2 Copolymerisation von HexIC 37 und (R)-DMHIC 15

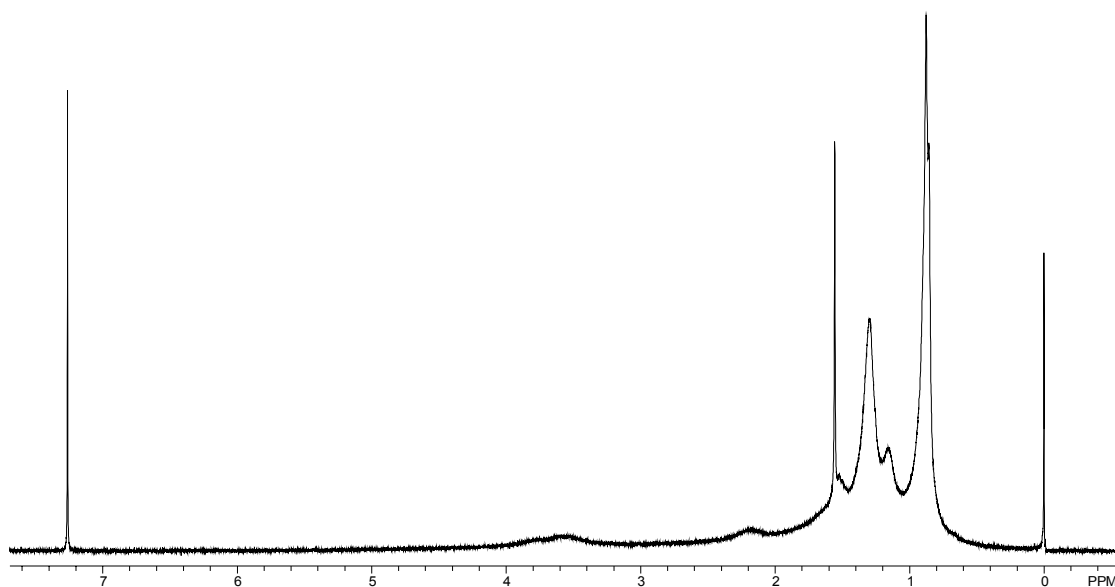


p(37-co-15)

Exp.-Nr.: DS 98

Wie in *AAV I* beschrieben, werden 0.500 g (3.93 mmol, 0.63 äq) *n*-Hexylisocyanat **37** (von M. Klußmann zur Verfügung gestellt) und 0.391 g (2.31 mmol, 0.37 äq) (*R*)-2,6-Dimethylheptylisocyanat **15** in 5 ml DMF bei -65°C mit 0.459 ml (0.0629 mmol, 0.01 äq bezüglich Gesamtmolzahl der Isocyanate) der Initiator-Lösung versetzt. Sofort bildet sich ein weisser Niederschlag und die Lösung wird sofort fest. Nach 15 Min.

werden langsam 15 ml THF (abs.) zugetropft, um ein Rühren zu ermöglichen, der Niederschlag bleibt jedoch ungelöst. Nach 30 Min. werden 0.0642 g (0.629 mmol, 10 äq bezüglich des Initiators) Acetanhydrid zugefügt und die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die überstehende Lösung wird in 200 ml MeOH gegossen, dabei bildet sich kein Niederschlag. Den festen Kolbeninhalt löst man in 15 ml THF und fällt aus 150 ml MeOH. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 0.720 g (81%) eines weissen, gummiartigen Festkörpers.



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.459\text{-}2.326$ (m), $3.521\text{-}4.025$ (m) ppm.

GPC: $M_n = 57103$, PDI = 11.67, DP = 400

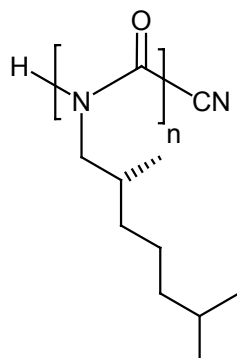
Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -486.43$ (c = 1.1 in CHCl₃).

$[\alpha]_{578}^{25} = -509.41$ (c = 1.1 in CHCl₃).

$[\alpha]_{546}^{25} = -585.34$ (c = 1.1 in CHCl₃).

$[\alpha]_{436}^{25} = -1063.89$ (c = 1.1 in CHCl₃).

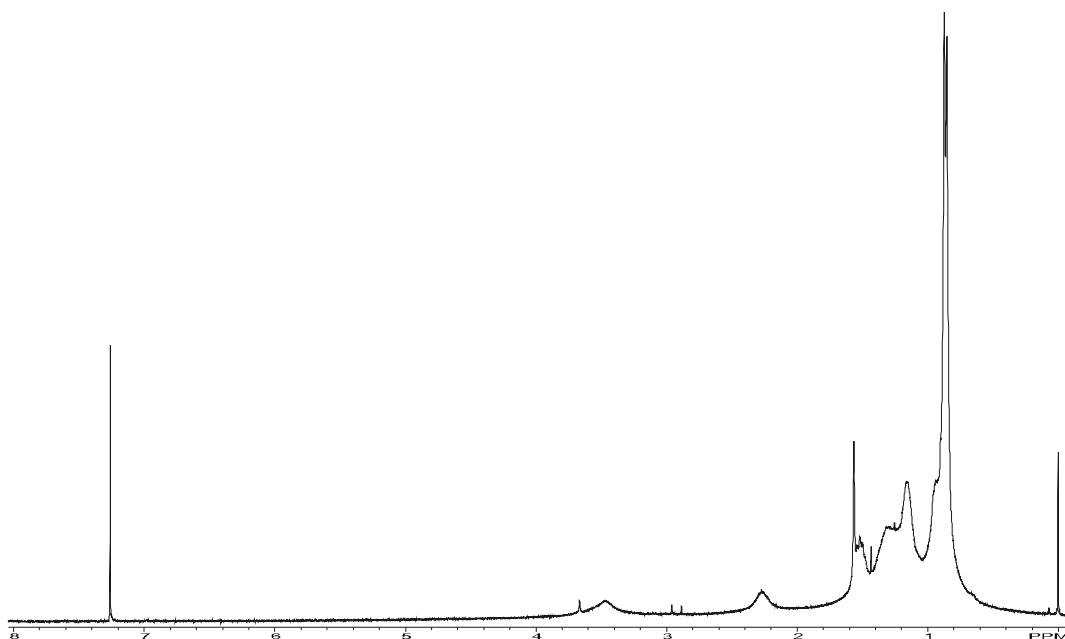
$[\alpha]_{365}^{25} = -1843.44$ (c = 1.1 in CHCl₃).

6.5.3 Polymerisation von (*R*)-DMHIC 15

p15

Exp.-Nr.: DS 105

Gemäß *AAV I* wird 1.33 g (7.86 mmol, 1 äq) (*R*)-2,6-Dimethylheptylisocyanat **15** (als Test auf Notwendigkeit der unmittelbaren Trocknung der Isocyanate wird das Monomer bei diesem Versuch nicht frisch destilliert) in 5 ml DMF vorgelegt und bei -60°C mit 0.578 ml (0.0786 mmol, 0.01 äq) der Initiator-Lösung versetzt. Das DMF für diesen Polymerisationsansatz wird - in Abweichung zur *AAV I* - nicht durch Vakuumdestillation getrocknet, sondern als getrocknetes Lösungsmittel (Acros) gekauft. Nach 45 Min. ist noch kein Polymerniederschlag gebildet. Trotzdem gibt man 1 ml MeOH zu und lässt die Lösung nach 15 Min. im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmen. Die gelbliche Farbe der Reaktionsmischung verblasst dabei langsam. Die Lösung wird in 50 ml MeOH gegossen und das dabei ausfallende Polymer abzentrifugiert. Nach Umfällen aus 25 ml THF / 150 ml MeOH wird das weisse, gummiartige Polymer im Vakuum getrocknet; man erhält 0.360 g (27%). Die schlechte Ausbeute resultiert vermutlich aus der Tatsache, dass das Monomer nicht direkt vor der Polymerisation destilliert wurde.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.528\text{-}1.752$ (m, 16H, CH, CH_2), $2.128\text{-}2.412$ (m, 1H), $3.308\text{-}3.714$ (m, 2H) ppm.

GPC: $M_n = 65381$, $\text{PDI} = 7.88$, $\text{DP} = 386$.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -473.38$ ($c = 0.0526$ in CHCl_3).

$[\alpha]_{578}^{25} = -498.10$ ($c = 0.0526$ in CHCl_3).

$[\alpha]_{546}^{25} = -574.14$ ($c = 0.0526$ in CHCl_3).

$[\alpha]_{436}^{25} = -1039.92$ ($c = 0.0526$ in CHCl_3).

$[\alpha]_{365}^{25} = -1800.38$ ($c = 0.0526$ in CHCl_3).

Lit.:^[94]

$[\alpha]_D^{25} = -500$ ($c = 0.05$ in CHCl_3).

Molare Elliptizität: $\theta = -41138$ mdeg $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bei 253 nm ($c = 0.1112$ mg/ml in THF).

6.5.4 Copolymerisationsversuch von PhIC 39 und (R)-DMHIC 15

Exp.-Nr.: DS 99, 101

Gemäß *AAV 1* werden 0.665 g (3.93 mmol, 1 äq) (R)-2,6-Dimethylheptylisocyanat **15** und 0.468 g (3.93 mmol, 1 äq) Phenylisocyanat **39** (frisch dest. über P₂O₅ bzw. CaH₂ im Vakuum) in 5 ml DMF vorgelegt und bei -65°C mit 0.578 ml (0.0786 mmol, 0.01 äq bezüglich Gesamtmolzahl der Isocyanate) der Initiator-Lösung versetzt. Zunächst ist keine Veränderung zu beobachten, nach 10 Min. bildet sich eine weisse Trübung. Nach 30 Min. gibt man in der Kälte 1 ml MeOH zu der relativ niederviskosen Lösung und lässt sie auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wird in 50 ml MeOH gegossen wobei kein Niederschlag ausfällt.

Die Analyse durch ¹H-NMR-Spektroskopie ergibt, dass in der Lösung kein Polymer sondern lediglich Trimere und Solvolyseprodukte der Monomere enthalten sind.

6.5.5 Copolymerisationsversuch von BnIC 76 und (R)-DMHIC 15

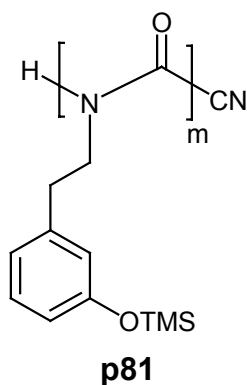
Exp.-Nr.: DS 108

Gemäß *AAV 1* werden 0.500 g (2.954 mmol, 1 äq) (R)-2,6-Dimethylheptylisocyanat **15** und 0.393 g (2.954 mmol, 1 äq) Benzylisocyanat **76** in 5 ml DMF vorgelegt und bei -65°C mit 0.435 ml (0.0591 mmol, 0.01 äq bezüglich Gesamtmolzahl der Isocyanate) der Initiator-Lösung versetzt. Nach wenigen Sekunden ist der Kolbeninhalt glasartig erstarrt und der Magnetührstab bewegt sich nicht mehr. Nach einer Stunde gibt man 1 ml MeOH zu und lässt die Lösung nach Abschalten des Kryostaten im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wird in 50 ml MeOH gegossen und das dabei ausfallende Polymer abzentrifugiert. Nach Umfällen aus 15 ml THF / 150 ml MeOH erhält man 0.192 g des weissen Polymers (22%).

Die Analyse durch ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt anhand der Abwesenheit von Signalen im Aromaten-Bereich klar, dass es sich lediglich um *poly*-(R)-DMHIC **15** handelt und kein BnIC **76** in der Polymerkette eingebaut wird.

[(R)-DMHIC]:[BnIC]	ber.:	50 : 50
	gef.:	0 : 100.

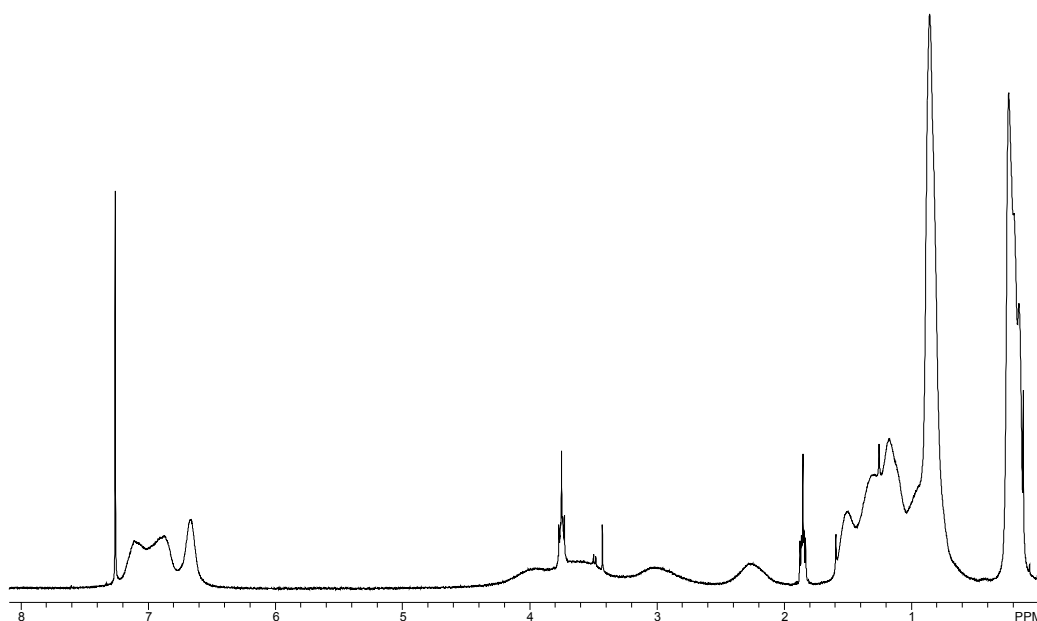
6.5.6 Polymerisation von 3TMSOPEIC 81



Exp.-Nr.: DS 226

Analog *AAV 1* werden 0.412 g (1.75 mmol, 1 äq) 2-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-ethylisocyanat (3TMSOPEIC) **81** (frisch dest.) in 1.4 ml DMF vorgelegt und bei -65°C mit 0.045 ml (0.00612 mmol, 0.0035 äq bezüglich Gesamtanzahl der Isocyanate) der Initiator-Lösung versetzt. Es bildet sich sofort eine Trübung und die Lösung erstarrt. Nach 30 Min. ist keine weitere Veränderung zu beobachten, die Reaktion wird mit 1 ml MeOH abgebrochen und das Polymer aus 30 ml MeOH gefällt. Es ergeben sich 0.265 g (64% eines weissen Festkörpers). Zur Aufnahme des NMR-Spektrums ist die Zugabe von etwas THF- d_8 zur Löslichkeitsvermittlung nötig.

65°C mit 0.13 ml (0.0177 mmol, 0.0034 äq bezüglich Gesamtmolzahl der Isocyanate) der Initiator-Lösung versetzt. Es bildet sich nach 10 Sekunden eine Trübung und die Lösung wird nach einigen Minuten viskos. Nach einer Stunde ist die Suspension nicht mehr rührbar, es wird durch Zugabe von 1 ml MeOH abgebrochen und aus 50 ml MeOH umgefällt. Nach Zentrifugation erhält man 0.714 g (70%) eines weissen Feststoffes. Mittels $^1\text{H-NMR}$ (Integration des Aromatenbereich von 3TMSOPEIC und der Alkylsignale von (*R*)-DMHIC) wird das Einbauverhältniss der Monomere bestimmt.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.229$ (s, SiCH_3), 0.538-1.649 (m, CH_3 , CH_2), 2.039-2.446 (m, CH_2), 3.319-4.217 (m, CH_2), 2.609-3.271 (m, CH_2), 3.746-4.360 (m, CH_2), 6.549-7.233 (m, Aromat-H) ppm.

IR (KBr): $\nu = 2961.1$ (CH), 2862.3 (CH), 1698.1 (C=O), 1605.0 und 1490.1 (1,3-disubst. Aromat), 1385.0, 1342.4, 1277.4, 1253.3, 1165.8, 969.4, 865.5, 843.4 (SiO), 778.8 und 692.1 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .

GPC: $M_n = 34347$, PDI = 2.84, DP = 175.

[(<i>R</i>)-DMHIC]:[3TMSOPEIC]	ber.:	59 : 41
	gef.:	60 : 40.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -360.27$ (c = 0.073 in CHCl₃).
 $[\alpha]_{578}^{25} = -378.08$ (c = 0.073 in CHCl₃).
 $[\alpha]_{546}^{25} = -432.88$ (c = 0.073 in CHCl₃).
 $[\alpha]_{436}^{25} = -784.93$ (c = 0.073 in CHCl₃).
 $[\alpha]_{365}^{25} = -1349.32$ (c = 0.073 in CHCl₃).

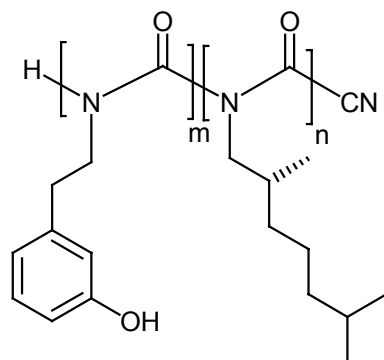
Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -388.00$ (c = 1.05 in CHCl₃).
 $[\alpha]_{578}^{25} = -406.38$ (c = 1.05 in CHCl₃).
 $[\alpha]_{546}^{25} = -466.19$ (c = 1.05 in CHCl₃).
 $[\alpha]_{436}^{25} = -843.81$ (c = 1.05 in CHCl₃).
 $[\alpha]_{365}^{25} = -1453.33$ (c = 1.05 in CHCl₃).

Molare Elliptizität: $\theta = -28923$ mdeg m² mol⁻¹ bei 253 nm (c = 0.0988 mg/ml in THF).

6.5.8 AAV 2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Abspaltung säurelabiler Schutzgruppen mit TFA/H₂O

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[140] wird das Edukt bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ (ca. 5 ml pro 100 mg Polymer) gelöst. Anschließend wird eine Mischung aus TFA und H₂O (9/1, vol/vol) zugesetzt, wobei die Menge der Säure als 10 Äquivalent Überschuss bezogen auf die abzusplattende Schutzgruppe berechnet wird. Nach 16 h evakuiert man, um den Überschuss des Reagenzes und das Lösungsmittel zu entfernen. Dann wird in einer möglichst kleinen Menge THF gelöst und aus 30 ml Et₂O gefällt. Nach Zentrifugation und Trocknung im Vakuum erhält man das Produkt.

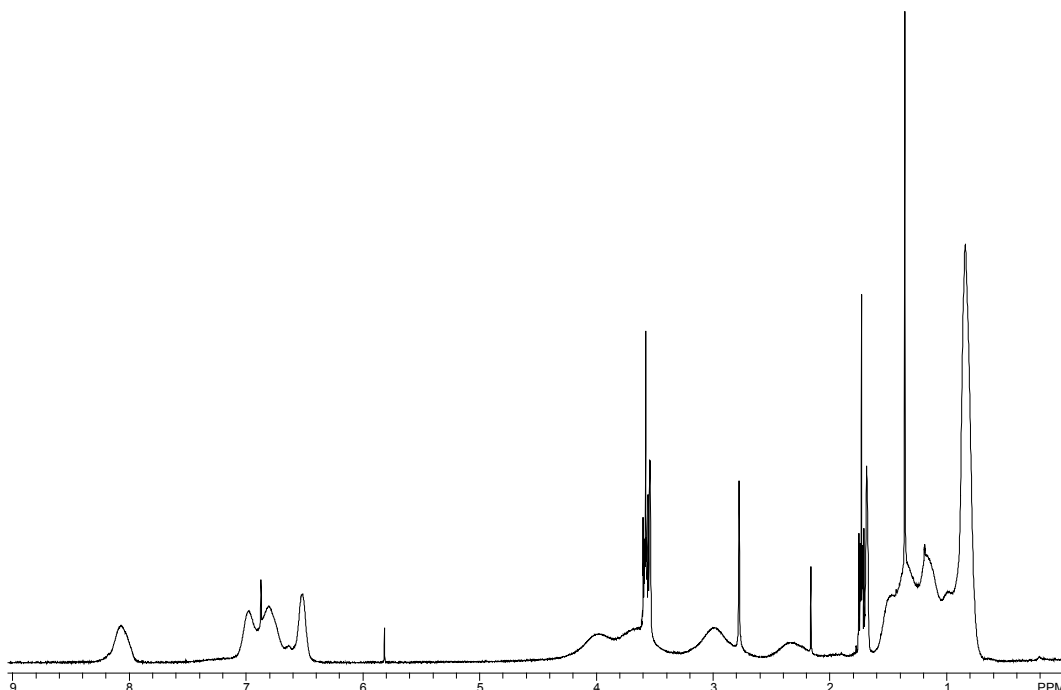
6.5.9 Abspaltung der TMS-Schutzgruppe von *poly*-(3TMSOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) **p(81-co-15)** zu *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) **p(77-co-15)**



p(77-co-15)

Exp.-Nr.: DS 191, 229, 245, 394

Gemäß *AAV 2* werden 0.148 g (0.444 mmol OTMS-Gruppen) von *poly*-(3TMSOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) **p(81-co-15)** in 5 ml CH₂Cl₂ mit 0.40 g TFA/H₂O 9/1 umgesetzt. Nach dem Umfällen aus THF/Et₂O wird in 3 ml THF gelöst und während 48 h gegen 200 ml THF dialysiert. Der hellgelbe Festkörper (0.085 g, 68%) ist unlöslich in CHCl₃ und CH₂Cl₂ und wird daher in THF-d₈ NMR-spektroskopisch untersucht.



¹H-NMR (THF-d₈, 300 MHz, 300 K): δ = 0.704-1.506 (m, CH₃, CH₂), 2.132-2.550 (m, CH), 2.682-3.232 (m, CH₂), 3.388-4.299 (m, CH₂), 6.408-7.105 (m, Aromat-H), 8.074 (s, br, OH) ppm.

IR (Film aus THF auf NaCl): $\nu = 3478.3$ (OH; CH überdeckt), 1700.1 (C=O), 1364.9, 1288.2, 1181.2, cm^{-1} .

GPC: $M_n = 9929$, PDI = 1.83, DP = 55.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -345.00$ (c = 0.1 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -360.00$ (c = 0.1 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -418.00$ (c = 0.1 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -760.00$ (c = 0.1 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -1334.00$ (c = 0.1 in THF).

Molare Elliptizität: $\theta = -18963$ mdeg $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bei 253 nm (c = 0.0780 mg/ml in THF).

6.5.10 Komplexierung von *poly*-(3TMSOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) p(81-*co*-15) mit TiCl_4

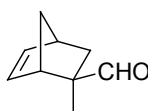
Exp.-Nr.: DS 195

Nach der allgemeinen Literaturvorschrift^[143] wird eine Lösung von 0.054 g (0.137 mmol OTMS-Gruppen) *poly*-((*R*)-DMHIC-*co*-3TMSOPEIC) in 3 ml CH_2Cl_2 (abs.) wird im Kältebad bei -50°C (Löslichkeitsgrenze des Polymers) vorgelegt. Man gibt langsam 0.68 ml einer 0.1 molaren TiCl_4 -Lösung in CH_2Cl_2 (0.0686 mmol, 0.5 äq bezüglich der OTMS-Gruppen) dazu, worauf sich die Lösung sofort orangefarben färbt und nach einigen Sekunden eine leichte Trübung auftritt. Die orange Farbe wird innerhalb weniger Minuten deutlich intensiver und es entsteht weiterer orangefarbener Niederschlag. Nach einer Stunde bei -50°C wird das Kühlaggregat abgeschaltet und die Lösung erwärmt sich langsam auf Raumtemperatur. Nach weiteren 16 h hat sich der orangefarbene Niederschlag abgesetzt und die Lösung ist noch hellgelb. Das Lösungs-

mittel wird im Vakuum entfernt und der orangefarbene Festkörper direkt für die Katalysetests eingesetzt.

6.6 Katalysetests mit Titankomplexen der Polyalkylisocyanate

6.6.1 Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien 83 und Methacrolein 64^[147]



84

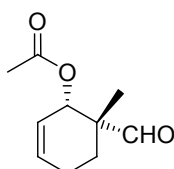
Exp.-Nr.: DS 248

Eine Lösung von 0.054 g (0.137 mmol OTMS-Gruppen) *poly*-(3TMSOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) in 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) wird im Kältebad auf –50°C gekühlt (bei tieferen Temperaturen fällt das Polymer aus). Dazu tropft man 0.68 ml (0.0683 mmol, 0.5 äq bezüglich der OTMS-Gruppen) einer 0.1 N Lösung von TiCl₄ in CH₂Cl₂. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung orangefarben und ein orangefarbener Niederschlag fällt aus. Die Mischung wird nach einer Stunde langsam auf RT gebracht und nach 16 h durch Kälte-destillation vom Lösungsmittel befreit. Ein Teil des Niederschlages wird in THF-d₈ (nicht getrocknet) aufgelöst, das NMR-Spektrum entspricht dem Copolymer *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC). Ein anderer Teil (0.015 g 0.020 mmol Titan-Atome) wird direkt als Katalysator getestet.

Der polymere Katalysator wird in einem 25 ml Schlenkkolben in 3 ml CH₂Cl₂ als Suspension vorgelegt und auf –25°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.042 g (0.600 mmol, 30 äq) Methacrolein (frisch dest. über CaCl₂) und 0.040 g (0.600 mmol, 30 äq) Cyclopentadien wird die unveränderte Suspension 16 h bei 20°C gerührt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur kommen und rührt weitere 5 Stunden. Die Reaktionsmischung wird über 2 cm Kieselgel abgesaugt, um das Polymer und die Titan-Rückstände zu entfernen, anschließend destilliert man die flüchtigen Bestandteile im

Vakuum (bis 120°C bei 0.5 mbar). Das NMR-Spektrum der farblosen Lösung enthält kein Produkt, sondern nur Nebenprodukte.

6.6.2 Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien 63 und Methacrolein 64^[122]



65

Exp.-Nr.: DS 258

In einem 25 ml Birnen-Schlenk Kolben werden von 0.059 g (0.145 mmol OH-Gruppen) *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) vorgelegt in 2 ml CH₂Cl₂ (abs.). Die farblose Lösung wird auf 0°C gekühlt und mit 0.73 ml (0.073 mmol, 0.5 äq bezüglich der OH-Gruppen) einer 0.1 N Lösung von TiCl₂(*OiPr*)₂ in CH₂Cl₂ versetzt. Dabei bildet sich sofort ein orangefarbener Niederschlag. Die Mischung wird eine Stunde bei RT gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Den gewonnenen Komplex setzt man direkt als Katalysator ein.

Nach Zugabe von 3 ml Toluol (abs.) bleibt der orangefarbene Komplex ungelöst, ebenso nach Zusatz von 0.102 g (1.45 mmol, 10 äq) Methacrolein (frisch dest. über CaH₂) und 0.120 g (68% *E*-Anteil entspricht 0.735 mmol, 5 äq) *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien bei Raumtemperatur. Nach 16 h ergibt die DC-Kontrolle keinerlei Umsatz, daher wird zu der Mischung 1 ml (abs.) THF gegeben, woraufhin der orangefarbene Polymerkomplex innerhalb weniger Minuten in Lösung geht. Nach 3 d bricht man die Reaktion durch Zusatz von 5 ml Et₂O und 10 ml NaHCO₃-Lsg. (ges.) ab, filtriert über Celite und wäscht die organische Phase über ges. NaCl-Lsg. Anschließend wird die organische Phase getrocknet und über 1 cm Kieselgel abgesaugt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 30 mg gelbes Öl, das Roh-NMR-Spektrum ergibt einen *endo*-Anteil des Produktes von 96%.

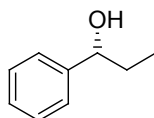
Durch Säulenchromatographie (PE/EE 5/1) ergeben sich 15 mg (7.7%, Lit.: 63%^[122]) des Produktes als farbloses Öl. Der Vergleich des spezifischen Drehwertes mit den Literaturangaben zeigt, dass keine chirale Induktion in das Produkt erzielt wird.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -0.20$ (c = 1.02 in CHCl₃).

Lit.:^[122]

$[\alpha]_D^{25} = +239.3$ (c = 0.83 in CHCl₃) (für 94% ee, *endo*).

6.6.3 Katalyse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 66



67

Exp.-Nr.: DS 242

Nach Literaturangaben^[124, 180] werden einem 25 ml Birnen-Schlenkkolben 0.050 g (0.104 mmol, 0.5 äq OH-Gruppen) *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) unter Ar vorgelegt und in 4 ml CH₂Cl₂ (abs.) gelöst. Nach Kühlung im Eisbad gibt man 0.120 ml (0.350 mmol, 7 äq) Ti(OiPr)₄, woraufhin die Lösung sofort hellgelb wird. Nach einer Stunde bei RT zieht man das Lösungsmittel ab, trocknet im Vakuum und nimmt erneut in 3 ml CH₂Cl₂ auf. Der Komplex wird dabei nur teilweise gelöst. Die Mischung wird auf 0°C gekühlt, mit 0.75 ml (0.750 mmol, 15 äq) Et₂Zn (1 M in Hexan, Aldrich), nach 20 Min. mit 0.027 g (0.250 mmol, 5 äq) Benzaldehyd (frisch dest.) versetzt. Man lässt die Mischung über Nacht auftauen und bricht die Reaktion nach 16 h durch Zugabe von 4 ml HCl (1N) ab. Die wässrige Phase wird abgetrennt, mit ee extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das gelbe Öl wird zunächst über Kieselgel (Laufmittel PE/EE 4/1) filtriert und anschließend durch Kugelrohrdestillation (80°C, 0.5 mbar) gereinigt. Die Ausbeute beträgt 56 mg (67%) eines farblosen Öls, das NMR-Spektrum stimmt mit dem Literatur-Spektrum des Produktes überein.^[126] Der Vergleich des Drehwertes mit entsprechenden Literaturangaben liefert einen EE von 7.8%.^[126, 129]

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = +3.57$ ($c = 0.84$ in CHCl_3).

Literatur:^[126]

$[\alpha]_D^{25} = -42.91$ ($c = 2.44$ in CHCl_3) (für 92% *ee*, (*R*)).

Exp.-Nr.: DS 246

Analog der obigen Vorschrift (siehe DS 242) wird der Katalysator aus 0.063 g (0.132 mmol, 0.5 äq OH-Gruppen) *poly*-(3HOPEIC-*co*-(*R*)-DMHIC) mit 0.160 ml (0.450 mmol, 7 äq) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ hergestellt. Nach Zugabe von 1.75 ml (1.75 mmol, 26 äq Et_2Zn (1 M in Hexan) und 0.109 g (1 mmol, 15 äq) Benzaldehyd (frisch dest.) bei -20°C wird über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die DC-Kontrolle ergibt keinen Umsatz, daher wird die Reaktionsmischung im Eisbad auf 0°C gebracht. Nach weiteren 4 h kontrolliert man den Umsatz erneut mittels DC; da kein Reaktionsfortschritt erkennbar ist, lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 4 h bei RT zeigt sich im DC ein kleiner Produktfleck neben viel Edukt.

Daher lässt man weitere 3 d rühren und arbeitet anschließend auf (Beschreibung unter DS 242).

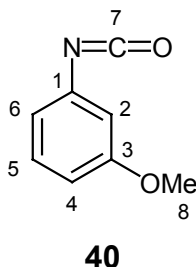
Das Produkt wird mit 85% Ausbeute als farbloses Öl gewonnen. Der *ee* wird mittels Drehwertvergleich bestimmt (*ee* = 4.4% (*R*)), die Bestimmung durch chirale GC ergibt einen *ee* von 5.4% (*R*).

Exp.-Nr.: DS 416

In einem Experiment analog den Bedingungen von DS 242 wird der Umsatz ohne Zugabe eines Liganden gaschromatographisch überprüft. Nach 168 h bei RT ergibt sich ein Umsatz von 34%, ein *ee* kann nicht festgestellt werden.

6.7 3-Methoxy-phenylisocyanat (3MeOPIC) 40

6.7.1 Darstellung von 3-Methoxy-phenylisocyanat (3MeOPIC) 40



Exp.-Nr.: DS 168

Nach der allgemeinen Literaturvorschrift^[61] werden 100 g (400 mmol, 5 äq) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) **32** in einem 250 ml Kolben mit Vigreux-Kolonne (mit Destillationsaufsatz) unter Ar auf 110°C erhitzt. Das *m*-Anisidin wird zugespritzt und nach 5 Min. wird ein reduziertes Ölpumpenvakuum (ca. 1.2 mbar) angelegt. Man erhitzt das Ölbad bis 160°C wobei das Produkt als farbloses Öl abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 8.55 g (72%).

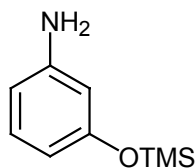
Sdp.: 55°C / 1.2 mbar (Lit.: 94-95°C / 10 mbar^[177])

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 3.970 (s, 8-H₃), 6.618 (d, 2-H), 6.690 (ddd, 6-H), 6.741 (ddd, 4-H), 7.209 (t, 5-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.2$ Hz, $J_{5,4+6} = 8.2$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz.

6.8 3-Trimethylsilyloxy-phenylisocyanat (3TMSOPIC) 90

6.8.1 Darstellung von 3-Trimethylsilyloxy-phenylamin 89



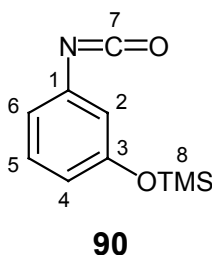
89

Exp.-Nr.: DS 133

Analog der Literatur^[61] werden 54.57 g (500 mmol, 1 äq) 3-Aminophenol **88** und 44.39 g (500 mmol, 1 äq) Hexamethyldisilazan mit einer katalytischen Menge (3-4 Tropfen) Chlortrimethylsilan umgesetzt. Das Produkt wird durch Abdestillation erhalten, es sind 78.3 g (86%, Lit.: 87%) farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Sdp.: 113°C / 10 mbar (Lit.: 115-116°C / 18 mbar)

6.8.2 Darstellung von 3-Trimethylsilyloxy-phenylisocyanat (3TMSOPIC) **90**



Exp.-Nr.: DS 136

Analog der Literaturvorschrift^[61] werden 100 g (400 mmol) 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat) **32** und 14.50 g (80.0 mmol) 3-Trimethylsilyloxy-phenylamin **89** umgesetzt. Im Unterschied zur Literatur wird direkt aus dem Reaktionskolben über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert, das Produkt (14.98 g, 90% Lit.: 79%) fällt als farbloses Öl ohne weitere Reinigung analysenrein (¹H-NMR) an. Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht den Literaturwerten.^[61]

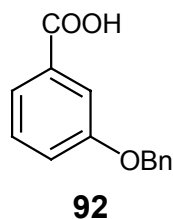
Sdp.: 98°C / 8 mbar (Lit.: 109°C / 18 mbar)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.286 (s, 8-H₉), 6.573 (d, 2-H), 6.679 (ddd, 6-H), 6.714 (ddd, 4-H), 7.160 (t, 5-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.2$ Hz, $J_{5,4+6} = 8.1$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz.

6.9 3-Benzoyloxy-phenylisocyanat (3BnOPIC) 93

6.9.1 Darstellung von 3-Benzoyloxy-benzoesäure 92

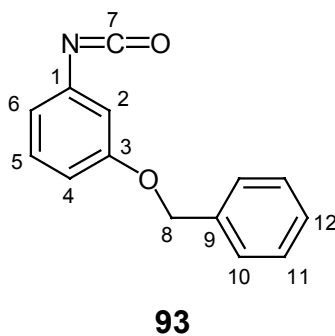


Exp.-Nr.: DS 236

Analog der Literatur^[152] werden 50.00 g (362.0 mmol, 1 äq) 3-Hydroxybenzoesäure **91** mit 40.62 g (724.0 mmol, 2 äq) Kaliumhydroxid und 68.11 g (398.2 mmol, 1.1 äq) Benzylbromid (dest.) umgesetzt zu 23.0 g (38%, Lit.: 21%) des weissen, kristallinen Produktes. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.^[152]

Smp.: 130-132°C (Lit.: 130-132)^[181]

6.9.2 Darstellung von 3-Benzoyloxy-phenylisocyanat (3BnOPIC) 93



Exp.-Nr.: DS 239, 251

In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler (mit Überdruckblubber) werden 5.29 g (23.17 mmol, 1 äq) 3-Benzoyloxy-benzoesäure **92** in 50 ml CH₂Cl₂ (abs.) vorgelegt und unter Eiskühlung mit 7.35 g (57.93 mmol, 2.5 äq) Oxalylchlorid versetzt. Das Eisbad lässt man langsam auftauen, wobei eine relativ starke Gasentwicklung einsetzt. Nach

16 h entfernt man die flüchtigen Bestandteile durch Kälte­destillation (Aufsetzen einer Brücke mit Anschluss an einen Schlenk­kolben in flüssigem Stickstoff).

Nach Evakuierung wird das Säurechlorid entsprechend der allgemeinen Literatur­vorschrift^[53] erneut unter Ar gesetzt und 20 ml Toluol sowie 3.47 g (30.12 mmol, 1.3 äq) Azidotrimethylsilan zugegeben. Die Lösung erhitzt man für 16 h auf 50-60°C, da die Gasentwicklung noch nicht beendet ist, erhitzt man weitere 30 Min. zum Rückfluss. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und reinigt durch Kugelrohrdestillation im Vakuum, wobei 3.60 g (69%) eines farblosen Öls anfallen. Nach einigen Tagen kristallisiert das Öl zum weissen Festkörper.

Lit.: physikal. Daten, ohne NMR, da 1959 publiziert^[182]

Smp.: 45-46°C

Sdp.: 105°C / 0.15 mbar (Lit.: 134°C / 2 mbar)

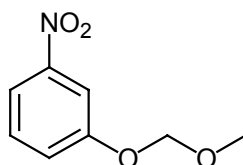
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 5.021 (s, 8-H₂), 6.684 (ddd, 6-H), 6.693 (d, 2-H), 7.799 (ddd, 4-H), 7.190 (t, 5-H), 7.301-7.429 (m, 10-H, 11-H, 12-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.2$ Hz, $J_{5,4+6} = 8.3$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 70.16 (8-C), 111.45 (2-C), 112.48 (4-C), 117.48 (6-C), 127.45 (10-C), 128.14 (12-C), 128.65 (11-C), 130.20 (5-C), 134.47 (1-C), 136.47 (9-C), 159.61 (3-C) ppm.

6.10 3-(Methoxymethoxy)-phenylisocyanat (3MOMOPIC) 100

6.10.1 Darstellung von 1-Methoxymethyl-3-nitro-phenol

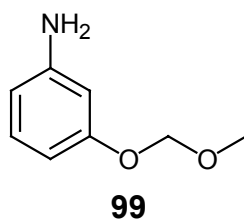


Exp.-Nr.: DS 295, 304

Analog der allgemeinen Literaturvorschrift^[158] werden 5 g (35.9 mmol, 1 äq) 3-Nitrophenol **98** und 5.96 g (43.1 mmol, 1.2 äq) wasserfreies K_2CO_3 (im Gegensatz zur Literatur nicht gemörsert) in 150 ml Aceton (abs.) in einem 250 ml Dreihalskolben unter Ar für eine Stunde heftig gerührt. Dann wird im Eisbad gekühlt und 4.34 g (53.9 mmol, 1.5 g) Methoxymethylchlorid (MOM-Cl) **97** zu der intensiv orange-farbenen Lösung getropft. Das Eisbad wird entfernt und 18 h bei RT gerührt, wobei eine weitgehende Entfärbung eintritt. Nach DC-Kontrolle des Umsatzes wird das Lösungsmittel weitgehend am Rotationsverdampfer entfernt. Man versetzt anschließend mit 100 ml Diethylether und 50 ml H_2O . Die wässrige Phase wird 2 mal mit 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen mehrmals mit wenig NaOH-Lösung (2 N) gewaschen, bis diese farblos bleibt. Nach Waschen mit Wasser und ges. NaCl-Lösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das hellgelbe Öl (6.64 g, quant.) entspricht laut 1H -NMR-Analyse dem Produkt^[159] und kann ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt werden.

$R_F = 0.68$ (PE/EE = 3:1) (nur im UV-Licht erkennbar).

6.10.2 Darstellung von 1-Methoxymethyl-3-amino-phenol **99**



Exp.-Nr.: 266, 281, 334 (Synthese aus 3-Hydroxyanilin)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[157] werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Überdruckblubber 1.703 g (70.96 mmol, 1 äq) NaH (ohne Mineralöl) in 20 ml DMF (abs.) unter Ar vorgelegt. Bei 50°C tropft man 7.74 g (70.96 mmol, 1 äq) 3-Hydroxyanilin in 50 ml DMF (abs.) zu und rührt 30 Min. bis die Gasentwicklung vollständig beendet und der Festkörper gelöst ist. Dann werden bei 50°C 5.71 g

(70.96 mmol, 1 äq) MOM-Cl zugetropft, woraufhin sich ein weisser Niederschlag bildet. Nach 2 h lässt man auf RT abkühlen und gibt erst 50 ml Toluol und dann 85 ml H₂O dazu. Die orangefarbene, wässrige Phase wird 2 mal mit 50 ml Toluol extrahiert, die organischen Phasen vereint und mit 5%iger NaOH-Lösung (2 mal) und Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhält man 3.2 g eines orangefarbenen Öls. Das Rohprodukt wird mittels Kugelrohrdestillation (110°C, 0.2 mbar) gereinigt und 2.84 g (26%, Lit.: 55%^[157]) des Produktes als farbloses Öl erhalten.

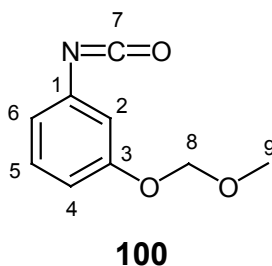
Exp.-Nr.: DS 297, **306** (Synthese aus 1-Methoxymethyl-3-nitro-phenol)

In einem 1 l Einhalskolben werden 13.0 g (71.0 mmol) 1-Methoxymethyl-3-nitro-phenol und 0.152 g Pd/C (10%) in 250 ml THF vorgelegt, 2 mal evakuiert und jeweils über einen Ballon unter eine H₂-Atmosphäre gesetzt. Um eine gute Durchmischung mit dem Gas zu gewährleisten, wird für 16 h heftig gerührt. Nach DC-Kontrolle filtriert man über Celite und reinigt das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation. Die 10.70 g (99% Lit.: 89% bei Reduktion mit HgAl^[159]) des hellgelben Öls entsprechen laut NMR-Analyse dem Produkt.

R_F = 0.36 (PE/EE = 3:1).

Sdp.: 110°C / 0.2 mbar

6.10.3 Darstellung von 3-(Methoxymethoxy)-phenylisocyanat (3MOMOPIC) 100



Exp.-Nr.: DS 267, 269 278, **299** (MDI-Methode); 308, 318, **336**, (Phosgen-Methode)

MDI-Methode

Entsprechend der allgemeinen Literaturvorschrift^[61] werden 7.30 g (29.2 mmol, 5 äq) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) (MDI) **32** in einem 25 ml Birnenkolben in der Kugelrohr-Destillationsapparatur unter Ar auf 140°C erhitzt. Zu der Schmelze werden 1.25 g (8.09 mmol) 1-Methoxymethyl-3-amino-phenol **100** gespritzt und nach 5 Min. wird ein Vakuum von 7 mbar angelegt. Der Ofen wird erhitzt bis 200°C, wobei das Produkt als farbloses Öl abdestilliert; die Ausbeute beträgt 1.30 g (90%).

Phosgen-Methode

Die Reaktion wird unter Schotten-Baumann-Bedingungen^[56, 175] in einer Flasche mit knapp über dem Boden angebrachten PTFE-Auslass-Ventil durchgeführt. Während der Reaktion kann ein Überdruckblubber aufgesetzt werden. Da Phosgen sehr giftig ist, wird stets eine Flasche mit Ammoniak-Lösung zur Vernichtung eventuell verschütteter Phosgen-Lösung bereitgehalten.

In einer 1 l Flasche werden 2 g (13.1 mmol, 1 äq) 1-Methoxymethyl-3-amino-phenol **99** zu 120 ml CHCl₃ und 120 ml NaHCO₃-Lösung (ges.) gegeben und kurz gerührt. Der Rührer wird ausgeschaltet und 10.14 g (19.6 mmol, 1.5 äq) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) über eine Spritze schnell in die untere Phase gegeben. Sofort danach rührt man die Mischung heftig für 10 min, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten ist. Anschließend lässt man die Phasen separieren und trennt die untere Phase über das Ventil ab. Die wässrige Phase wird noch 2 mal mit je 50 ml CHCl₃ versetzt und durch heftiges Rühren extrahiert.

Die vereinten organischen Phasen trocknet man über MgSO₄, nach Zugabe von ca. 2-3 g Kieselgel (getrocknet) wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung mittels Kugelrohrdestillation ergibt 1.75 g (75%) des Produktes als farbloses Öl.

Sdp.: 100°C / 10 mbar

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 3.461 (s, 9-H₃), 5.149 (s, 8-H₂), 6.726 (ddd, 6-H), 6.777 (d, 2-H), 6.866 (ddd, 4-H), 7.194 (t, 5-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.2$ Hz, $J_{5,4+6} = 8.1$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 58.08 (9-C), 94.44 (8-C), 112.86 (2-C), 112.48 (4-C), 118.32 (6-C), 124.82 (7-C), 130.20 (5-C), 134.47 (1-C), 159.61 (3-C) ppm.

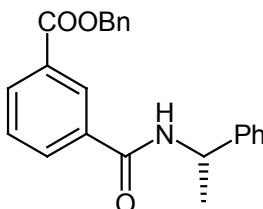
IR (KBr): ν = 2958.6 (CH), 2933.3 (CH), 2268.5 (N=C=O), 1599.4 und 1509.5 (1,3-disubst. Aromat), 1153.8, 1011.2, 993.6, 776.9 und 684.0 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .

EI-MS : m/z (%): 179 (37, $[\text{M}]^+$), 90 (50, $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$), 51 (67, $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$), 45 (100, $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ (179.17)	ber.:	C 60.33	H 5.06	N 7.82
	gef.:	C 60.37	H 5.14	N 7.75

6.11 3-[*N*-(*S*)-(1-Phenyl-ethyl)amido]-phenylisocyanat ((*S*)-3PEAPIC) 48

6.11.1 Darstellung von 3-Benzoxycarbonyl-*N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid



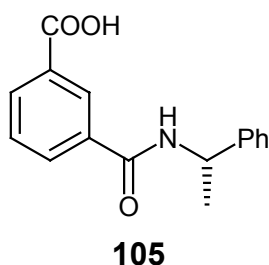
Exp.-Nr.: DS 132, 151

Entsprechend der Literatur^[70] wird 36.1 g (178 mmol, 1 äq) Isophthaloylchlorid **104** mit 19.2 g (178 mmol, 1 äq) Benzylalkohol, 21.6 g (178 mmol, 1 äq) (*S*)-Phenethylamin und 22.6 g (426 mmol, 1.2 äq) Pyridin (abs.) umgesetzt. Da die verbleibenden Edukte bzw. Nebenprodukte in der wässrigen Phase oder in Et_2O löslich sind, wird eine modifizierte Aufarbeitung durchgeführt. Zur Aufarbeitung wird, entgegen der Literaturvorschrift mit 500 ml Diethylether versetzt und im Scheidetrichter heftig gegen 70 ml

0.2 N HCl-Lösung geschüttelt. Nach Absaugen des weissen Produktes wird mit Wasser und dann mit wenig Ether gewaschen, bis der Geruch nach Pyridin nicht mehr wahrnehmbar ist. Das Produkt wird NMR-spektroskopisch untersucht und entspricht den Literaturvorgaben, wobei noch wenige Prozent Nebenprodukte enthalten sind. Diese werden bei der Umkristallisation auf der nächsten Stufe abgetrennt.

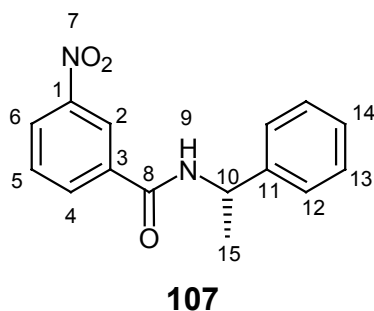
Die Ausbeute ist mit 22.0 g (34%) etwas niedriger als in der Literatur angegeben (42%), dafür entfällt die säulenchromatographische Reinigung.

6.11.2 Darstellung von *N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-isophthalsäure 105



Exp.-Nr.: DS 139, 152, 158, 207, **213**

In einer Modifikation der Literaturvorschrift^[70] werden 11.67 g (32.5 mmol) 3-Benzoxycarbonyl-*N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid und 0.150 g Pd/C (10%) in 200 ml THF und 100 ml MeOH vorgelegt, 2 mal evakuiert und jeweils über einen Ballon unter eine H₂-Atmosphäre gesetzt. Um eine gute Durchmischung mit dem Gas zu gewährleisten, wird heftig gerührt. Innerhalb von 2 h löst sich der weisse Festkörper vollständig, nach 16 h wird mittels DC der Umsatz kontrolliert. Man filtriert über Celite, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und reinigt das Rohprodukt durch Umkristallisation aus 50 ml MeOH. Die NMR-Spektren der farblosen Kristalle entsprechen den Literaturangaben; die Ausbeute von 95% (8.35 g) stellt eine Verbesserung gegenüber den beschriebenen 78% dar.

6.11.3 Darstellung von 3-Nitro-*N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid **107**

Exp.-Nr.: DS 290

In einem 250 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter werden 15.0 g (80.8 mmol, 1 äq) 3-Nitrobenzoylchlorid **106** in 120 ml THF (abs.) unter Ar im Eisbad vorgelegt. Über den Tropftrichter lässt man eine Mischung aus 12.22 g (80.8 mmol, 1 äq) (*S*)-Phenethylamin und 7.08 g (97.0 mmol, 1.2 äq) Dimethylethylamin während 30 Min. zutropfen. Dabei bildet sich ein weisser Niederschlag. Die Mischung wird über Nacht bei RT gerührt, anschließend gibt man 75 ml Wasser hinzu und extrahiert mit 3 mal 75 ml CHCl₃. Nach Waschen mit je 75 ml 2N NaOH (2x), 2N HCl (2x), H₂O und ges. NaCl-Lösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, dabei erhält man 7.8 g weissen Festkörper. Die vereinten wässrigen Phasen werden mit 100 ml Essigester und 2x200 ml CH₂Cl₂ extrahiert, bis laut DC kein Produkt mehr in die organische Phase übergeht. Dann trocknet man über MgSO₄ und zieht am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel ab. Die Rohprodukte werden vereint und aus Toluol (160 ml) umkristallisiert, es resultieren 17.87 g (83%) hellbeige Kristalle.

R_F = 0.64 (PE/EE = 1:1) (nur im UV-Licht sichtbar).

Schmp.: 150-151°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 1.593 (d, 15-H₃), 5.325 (dt, 10-H), 7.227 (t, 14-H), 7.316 (t, 13-H₂), 7.418 (d, 12-H₂), 7.594 (t, 5-H), 8.276-8.326 (m, 4-H, 6-H), 8.759 (d, 9-H), 8.865 (t, 2-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.0$ Hz, $J_{5,4+6} = 8.0$ Hz, $J_{9,10} = 8.0$ Hz, $J_{10,15} = 7.2$ Hz, $J_{12,13} = 7.8$ Hz, $J_{13,14} = 7.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 21.57$ (15-C), 39.99 (10-C), 122.46 (2-C), 122.53 (4-C), 126.34 (12-C), 126.97 (14-C), 128.35 (13-C), 129.28 (5-C), 134.09 (6-C), 136.28 (3-C), 143.78 (11-C), 147.97 (1-C), 164.09 (8-C) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3334.5$ (NH), 3084.6 (ArH), 2975.4 (CH), 1633.7 (NH), 1527.8 (C=O, Amid), 1348.2 (NO_2), 1274.3 (COC), 699.3 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .

EI-MS : m/z (%): 270 (56, $[\text{M}]^+$), 255 (46, $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3]^+$) 150 (100, $[\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3]^+$) 104 (49, $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (270.283)	ber.:	C 66.66	H 5.22	N 10.36
	gef.:	C 66.54	H 5.22	N 10.31

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = 25.40$ ($c = 1.00$ in THF).

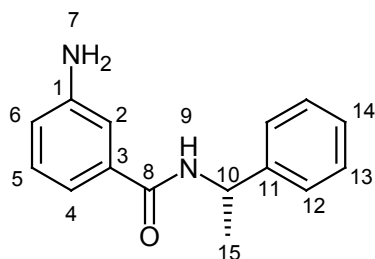
$[\alpha]_{578}^{25} = 26.60$ ($c = 1.00$ in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = 31.30$ ($c = 1.00$ in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = 69.00$ ($c = 1.00$ in THF).

$[\alpha]_{365}^{25}$ (Absorption) ($c = 1.01$ in THF).

6.11.4 Darstellung von 3-Amino-*N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid 108



108

Exp.-Nr.: DS 292, 296

In einem 1 l Einhalskolben werden 13.0 g (71.0 mmol) 3-Nitro-*N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid **107** und 0.419 g Pd/C (10%) in 400 ml EtOH/THF 1/1 vorgelegt, unter Ar gesetzt, 2 mal evakuiert und jeweils über einen Ballon unter eine H₂-Atmosphäre gesetzt. Um eine gute Durchmischung mit dem Gas zu gewährleisten, wird für 16 h heftig gerührt. Nach DC-Kontrolle filtriert man über Celite und reinigt das Rohprodukt durch Kristallisation aus 150 ml Toluol. Da die Kristalle noch etwas braun sind, werden sie in 150 ml Essigester gelöst, über einer Kieselgel-Schicht von 3 cm abgesaugt und anschließend am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die farblosen Kristalle (8.97 g, 90%) fallen analysenrein (¹H-NMR) an.

$R_F = 0.29$ (PE/EE = 1:1).

Schmp.: 126-127°C

¹H-NMR (CDCl₃ + 2 Tropfen DMSO-d₆, 500 MHz, 300 K): $\delta = 1.452$ (d, 15-H₃), 5.193 (dt, 10-H), 5.200 (s, 9-H₂), 6.694 (ddd, 6-H), 7.001-7.051 (m, 2-H, 6-H), 7.078 (t, 5-H), 7.207 (t, 14-H), 7.310 (t, 13-H₂), 7.382 (d, 12-H₂), 8.561 (d, 9-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.5$ Hz, $J_{5,4+6} = 7.6$ Hz, $J_{9,10} = 8.2$ Hz, $J_{10,15} = 7.7$ Hz, $J_{12,13} = 7.5$ Hz, $J_{13,14} = 7.5$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃ + 2 Tropfen DMSO-d₆, 125 MHz, 300 K): $\delta = 22.65$ (15-C), 48.65 (10-C), 113.33 (2-C), 114.98 (4-C), 116.76 (6-C), 126.44 (12-C), 126.88 (14-C), 128.55 (13-C), 129.94 (5-C), 136.04 (3-C), 145.50 (11-C), 148.98 (1-C), 166.80 (8-C) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3471.1$ und 3381.2 (NH₂), 3335.4 (NH), 2972.3 (CH), 2929.6 (CH), 1619.2 (NH), 1581.4 und 1492.2 (1,3-disubst. Aromat) 1525.6 (C=O, Amid), 701.6 (1,3-disubst. Aromat) cm⁻¹.

EI-MS : m/z (%): 240 (82, [M]⁺), 120 (100, [C₇H₆NO]⁺), 92 (42, [C₆H₆N]⁺).

C₁₅H₁₆N₂O (240.300)	ber.:	C 74.97	H 6.71	N 11.66
	gef.:	C 74.85	H 6.71	N 11.57

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -12.18$ ($c = 1.01$ in THF).

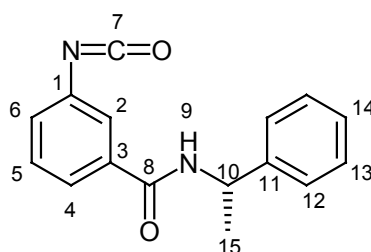
$[\alpha]_{578}^{25} = -12.67$ ($c = 1.01$ in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -14.36$ ($c = 1.01$ in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -19.50$ ($c = 1.01$ in THF).

$[\alpha]_{365}^{25}$ (Absorption) ($c = 1.01$ in THF).

6.11.5 Darstellung von 3-[*N*-(*S*)-(1-Phenyl-ethyl)amido]-phenylisocyanat ((*S*)-3PEAPIC) 48



48

1) Synthese nach Lit.^[70] aus *N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-isophthalsäure:

Exp.-Nr.: DS 143, 156, 204

Der Literaturvorschrift^[70] folgend werden 2.594 g *N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-isophthalsäure **105** (9.63 mmol, 1 äq), 0.844 g (11.6 mmol, 1.2 äq) EtMe₂N (statt Et₃N), 1.36 g (12.5 mmol, 1.3 äq) Chlorameisensäureethylester und 0.940 g (14.45 mmol, 1.5 äq) Natriumazid umgesetzt. Die Reinigung durch Kristallisation (10 ml abs. Toluol + 10 ml abs. PE) gelingt nur teilweise, da mit den weissen Kristallen auch ein gelbes Öl ausfällt. Das Produkt wird zu 1.50 g (53%, Lit.: 60%) erhalten. Die NMR-Spektren entsprechen der Literaturangabe, das Isocyanat kann jedoch nicht rein erhalten werden und ist daher für die Polymerisation nicht einsetzbar.

2) Selbst entwickelte Synthese aus 3-Amino-*N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid:**Exp.-Nr.:** DS 293, 294, 298, **307**

Die Reaktion wird unter den bereits beschriebenen Schotten-Baumann-Bedingungen^[56, 175] durchgeführt. In einer 100 ml Flasche werden 1.00 g (4.15 mmol, 1 äq) 3-Amino-*N*-(*S*)-(1-phenyl-ethyl)-benzamid **108** zu 20 ml CHCl₃ und 20 ml NaHCO₃-Lösung (ges.) gegeben und kurz gerührt. Der Rührer wird ausgeschaltet und 3.24 ml (6.24 mmol, 1.5 äq) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) über eine Spritze schnell in die untere Phase gegeben. Sofort danach rührt man die Mischung heftig für 10 min, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten ist. Anschließend lässt man die Phasen separieren und trennt die untere Phase über den PTFE-Hahn ab. Die wässrige Phase wird noch 2 mal mit je 10 ml CHCl₃ versetzt und durch heftiges Rühren extrahiert.

Die vereinten organischen Phasen trocknet man über MgSO₄, nach Zugabe von ca. 1 g Kieselgel (getrocknet) wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Lösen in 5 ml Toluol (abs.) wird mit 30 ml Petrolether (abs.) überschichtet. Über Nacht kristallisiert das Produkt (0.972 g, 88%) als 2-3 cm lange Nadeln aus.

 $R_F = 0.29$ (PE/EE = 1:1).**Schmp.:** 90-92°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): $\delta = 1.594$ (d, 15-H₃), 5.302 (dt, 10-H), 6.426 (s, 9-H₂), 7.182 (ddd, 6-H), 7.257-7.300 (m, 5-H), 7.257-7.300 (m, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂), 7.505 (t, 2-H), 7.545 (ddd, 4-H) ppm.

 $J_{2,4+6} = 1.8$ Hz, $J_{5,4+6} = 7.8$ Hz, $J_{9,10} = 7.1$ Hz, $J_{10,15} = 7.0$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): $\delta = 21.64$ (15-C), 49.46 (10-C), 123.61, 124.01 (2-C, 6-C), 126.25 (12-C), 127.24, 127.64 (4-C, 14-C), 128.81 (13-C), 129.79 (5-C), 134.06 (1-C), 136.28 (3-C), 142.85 (11-C), 165.40 (8-C) ppm.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = 14.08$ (c = 1.04 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = 15.23$ (c = 1.04 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = 17.24$ (c = 1.04 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = 32.09$ (c = 1.04 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = 62.74$ (c = 1.04 in THF).

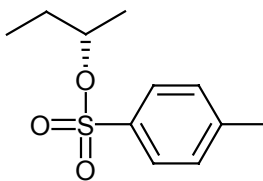
Literatur^[70]:

$[\alpha]_D^{25} = 13$ (c = 1.1 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = 63$ (c = 1.1 in THF).

6.12 3-[(*R*)-1-sec-Butoxy]-phenylisocyanat ((*R*)-3BOPIC) 49

6.12.1 Darstellung von (*S*)-Toluol-4-sulfonsäure-sec-butylester 109

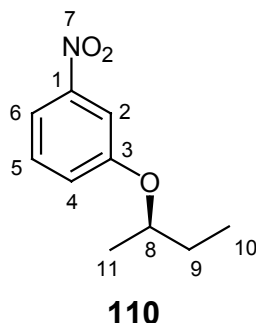


109

Exp.-Nr.: DS 302, 312, 322

Analog der Literaturvorschrift^[165] werden 5.65 g (29.7 mmol, 2 äq) *p*-Toluolsulfonylchlorid und 1.1 g (14.8 mmol, 1 äq) (*S*)-Butanol in 25 ml Pyridin (abs.) zu 2.80 g (83%, Lit.: 99%) umgesetzt. Das NMR-Spektrum entspricht der in der Literatur angegebenen Referenz.

R_F = 0.78 (PE/EE = 3:1) (nur im UV-Licht erkennbar).

6.12.2 Darstellung von (*R*)-1-*sec*-Butoxy-3-nitro-benzol **110**

Exp.-Nr.: DS 303, 315, 323, **340**

In einem 250 ml Dreihalskolben werden entsprechend der allgemeinen Methode^[90] unter Ar 3.07 g (22.1 mmol, 1.2 äq) 3-Nitrophenol **98** und 3.81 g (27.6 mmol, 1.5 äq) wasserfreies K₂CO₃ in 50 ml Aceton (abs.) und 5 ml DMF (abs.) für eine Stunde heftig gerührt. Dann wird die orangefarbene Suspension mit 4.20 g (18.4 mmol, 1.5 äq) (*S*)-Toluol-4-sulfonsäure-*sec*-butylester **109** versetzt und 3 d bei RT gerührt. Nach DC-Kontrolle wird für weitere 4 d auf 45-50°C (Ölbadtemperatur) erwärmt, bis der Umsatz vollständig ist. Das Lösungsmittel wird weitgehend am Rotationsverdampfer entfernt und anschließend mit 100 ml Diethylether und 50 ml H₂O versetzt. Die wässrige Phase wird 2 mal mit 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen mehrmals mit wenig NaOH-Lösung (2 N) gewaschen, bis diese farblos bleibt. Nach Waschen mit Wasser und ges. NaCl-Lösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt fällt nach Kugelrohrdestillation als 3.14 g (87%) eines gelblichen Öls an.

R_F = 0.78 (PE/EE = 3:1) (nur im UV-Licht erkennbar).

R_F = 0.58 (PE/EE = 9:1).

Sdp.: 80°C / 0.2 mbar

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 0.996 (t, 10-H₃), 1.333 (d, 11-H₃), 1.585-1.859 (m, 9-H₂), 4.393 (tq, 8-H), 7.197 (ddd, 4-H), 7.405 (t, 5-H), 7.711 (t, 2-H), 7.784 (ddd, 6-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.4$ Hz, $J_{5,4+6} = 8.3$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz, $J_{8,11} = 6.1$ Hz, $J_{9,10} = 7.1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 10.01$ (10-C), 19.33 (11-C), 29.38 (9-C), 76.32 (8-C), 110.36 (2-C), 115.70 (6-C), 123.00 (4-C), 130.30 (5-C), 149.67 (1-C), 159.25 (3-C) ppm.

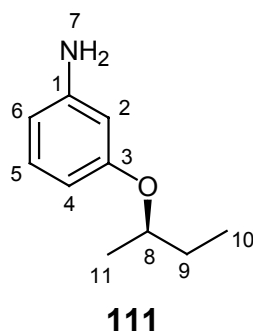
IR (KBr): $\nu = 3094.2$ (ArH), 2974.1 (CH), 2927.5 (CH), 1618.4 und 1573.70 (1,3-disubst. Aromat), 1529.7 und 1348.9 (NO_2), 1244.7 (COC), 737.8 und 674.2 (1,3-disubst. Aromat).

EI-MS : m/z (%): 195 (24, $[\text{M}]^+$), 139 (100, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3]^+$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (195.215)	ber.:	C 61.53	H 6.71	N 7.18
	gef.:	C 61.50	H 6.88	N 7.11

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -39.70$ ($c = 1.00$ in CHCl_3).
 $[\alpha]_{578}^{25} = -41.60$ ($c = 1.00$ in CHCl_3).
 $[\alpha]_{546}^{25} = -48.00$ ($c = 1.00$ in CHCl_3).
 $[\alpha]_{436}^{25} = -93.30$ ($c = 1.00$ in CHCl_3).
 $[\alpha]_{365}^{25}$ (Absorption) ($c = 1.00$ in CHCl_3).

6.12.3 Darstellung von (*R*)-3-*sec*-Butoxy-phenylamin **111**



Exp.-Nr.: DS 309, 317, **328**, 375

In einem 250 ml Einhalskolben werden 2.97 g (15.2 mmol) (*R*)-1-*sec*-Butoxy-3-nitrobenzol **110** und 0.150 g Pd/C (10%) in 100 ml THF vorgelegt, 2 mal evakuiert und mit

Ar geflutet. Anschließend wird 2 mal evakuiert und jeweils über einen Ballon unter eine H₂-Atmosphäre gesetzt. Um eine gute Durchmischung mit dem Gas zu gewährleisten, wird für 16 h heftig gerührt. Nach DC-Kontrolle filtriert man über Celite und reinigt das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation. Als Produkt fallen 1.90 g (76%) eines hellgelben Öls an.

$R_F = 0.14$ (PE/EE = 9:1).

Sdp.: 80°C / 0.2 mbar

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): $\delta = 0.956$ (t, 10-H₃), 1.265 (d, 11-H₃), 1.534-1.631 (m, 9-H_a), 1.670-1.766 (m, 9-H_b), 3.580 (s, 7-H₂), 4.238 (tq, 8-H), 6.221 (t, 2-H), 6.246 (ddd, 6-H), 6.303 (ddd, 4-H), 7.022 (t, 5-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.2$ Hz, $J_{5,4+6} = 8.0$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz, $J_{8,11} = 6.1$ Hz, $J_{9,10} = 7.4$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): $\delta = 10.23$ (10-C), 19.78 (11-C), 29.66 (9-C), 75.23 (8-C), 105.54 (2-C), 106.36 (4-C), 108.13 (6-C), 130.45 (5-C), 148.21 (1-C), 159.85 (3-C) ppm.

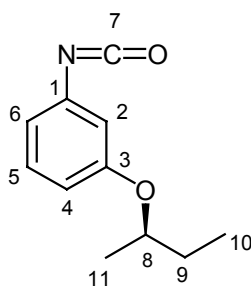
IR (KBr): $\nu = 3449.3$ und 3372.6 (NH₂), 3028.9 (ArH), 2971.3 (CH), 2920.3 (CH), 1627.9 und 1598.6 (1,3-disubst. Aromat), 1188.7 (COC), 1155.4 (NH₂) 765.1 und 688.0 (1,3-disubst. Aromat).

EI-MS : m/z (%): 165 (50, [M]⁺), 109 (100, [C₆H₇NO]⁺).

C₁₀H₁₅NO (165.232)	ber.:	C 72.69	H 9.15	N 8.48
	gef.:	C 72.70	H 9.39	N 8.25

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -38.37$ (c = 0.98 in CHCl₃).

6.12.4 Darstellung von 3-[(*R*)-1-*sec*-Butoxy]-phenylisocyanat ((*R*)-3BOPIC) 49



49

Exp.-Nr.: DS 319, 337, 343, 376

In einer 250 ml Flasche werden analog der beschriebenen, modifizierten Schotten-Baumann-Methode 0.9 g (5.45 mmol, 1 äq) (*R*)-3-*sec*-Butoxy-phenylamin **111** zu 50 ml CHCl_3 und 50 ml NaHCO_3 -Lösung (ges.) gegeben und kurz gerührt. Der Rührer wird ausgeschaltet und 4.20 ml (8.17 mmol, 1.5 äq) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) über eine Spritze schnell in die untere Phase gegeben. Sofort danach rührt man die Mischung heftig für 10 min, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten ist. Anschließend lässt man die Phasen separieren und trennt die untere Phase über den PTFE-Hahn ab. Die wässrige Phase wird noch 2 mal mit je 20 ml CHCl_3 versetzt und durch heftiges Rühren extrahiert. Die vereinten organischen Phasen trocknet man über MgSO_4 ; nach Zugabe von ca. 0.5 g Kieselgel (getrocknet) wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Die Reinigung mittels Kugelrohrdestillation ergibt 0.980 g (94%) des Produktes als farbloses Öl. Die Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entsprechen den Literaturwerten.^[90]

Sdp.: 60°C / 0.2 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 0.967$ (t, 10- H_3), 1.280 (d, 11- H_3), 1.567-1.655 (m, 9- H_a), 1.687-1.773 (m, 9- H_b), 4.260 (tq, 8-H), 6.604 (t, 2-H), 6.646 (ddd, 6-H), 6.714 (ddd, 4-H), 7.174 (t, 5-H) ppm.

$J_{2,4+6} = 2.2$ Hz, $J_{5,4+6} = 8.1$ Hz, $J_{4,6} = 0.9$ Hz, $J_{8,11} = 6.0$ Hz, $J_{9,10} = 7.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 9.73$ (10-C), 19.16 (11-C), 29.13 (9-C), 75.36 (8-C), 112.38 (2-C), 113.40 (4-C), 116.88 (6-C), 124.80 (7-C), 130.15 (5-C), 134.43 (1-C), 159.18 (3-C) ppm.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -39.63$ (c = 1.09 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -41.38$ (c = 1.09 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -47.37$ (c = 1.09 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -85.99$ (c = 1.09 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -150.51$ (c = 1.09 in THF).

Literatur^[90]:

$[\alpha]_D^{25} = -33$ (c = 1.0 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -95$ (c = 1.0 in THF).

Ausbeute Literatur-Methode (3 Stufen):^[90] 30%

Ausbeute eigener Weg (3 Stufen): 62%

Anm.: Der Enantiomerenüberschuss *ee* von **49** wurde von Okamoto et al. per chiraler HPLC zu 80% bestimmt. Einen linearen Verlauf der optischen Rotation vorausgesetzt, erhalte man bei 100% *ee* eine spezifische Rotation von $[\alpha]_D^{25} = -41.25$. Daher kann bei der vorliegenden Probe ein *ee* von 96% angenommen werden.

6.13 Polymerisation mit Lithiumpiperidid als Initiator

6.13.1 AAV 3: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anionischen Polymerisation mit Lithiumpiperidid als Initiator

Die Initiator-Lösung wird nach einem modifizierten Literaturverfahren^[70, 71] unmittelbar vor der Polymerisation hergestellt. In einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten und anschließend gewogenen 25 ml Schlenkkolben legt man ca. 0.144 g (0.168 ml, 1.7 mmol) Piperidin (frisch dest. über CaH_2) vor und wiegt die genaue Gewichtsdi-

ferenz. Anschließend löst man das Amin in 10 ml THF (abs.) und titriert mit einer Lösung von *t*-BuLi (1.7 M in Hexan, ca. 1 ml wird benötigt), bis die gelbe Farbe der Lösung bestehen bleibt. Die Konzentration der Initiator-Lösung in mmol/ml ergibt sich aus:

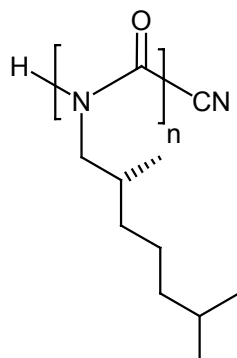
$$c(\text{Init.})[\text{mmol} / \text{ml}] = \frac{\text{Einwaage Piperidin}[\text{g}] * 0.155}{0.144 \text{ g}}$$

Die anionische Polymerisation muss unter strengem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden, andernfalls findet keine Reaktion statt oder es kommt zu Einbußen bei der Ausbeute. Daher wird der Reaktionskolben sorgfältig im Vakuum ausgeheizt, die Isocyanat-Monomere werden unmittelbar vor der Polymerisation über CaH₂ im Vakuum destilliert.

In einem 25 ml Schlenkkolben mit langem Hals legt man das Isocyanat (bei Copolymerisation: die Isocyanate) unter Ar vor und evakuiert noch einmal kurz im Ölpumpenvakuum. Dann wird erneut mit Ar geflutet und der Kolben in ein EtOH-Kältebad (mit Kryostat zur Temperaturregelung) bei -95°C für mindestens 25 Min. eingetaucht. Anschließend lässt man die Initiator-Lösung langsam am Kolbenrand entlang in die Reaktionsmischung laufen. Teilweise tritt nach einigen Minuten eine Erhöhung der Viskosität und eine weisse Trübung auf.

Nach der Reaktionszeit (i. A. 0.5-2h) wird zum Abbruch (Capping der anionischen Kettenenden) Acetylchlorid (10 äq. bezogen auf den Initiator) zugegeben und die Temperatur des Kühlbades auf -78°C eingestellt. Nach einer Abbruchzeit von 16 h wird 1 ml MeOH langsam zugegeben und eine weitere Stunde bei -78°C gerührt, um eine Protonierung nicht gecappter Kettenenden zu erreichen. Danach gießt man die noch kalte Lösung schnell auf 50-70 ml gut gerührtes MeOH und rührt für 20-30 Min. Man zentrifugiert (4000 U/min für 15 min) den pulvrigen Niederschlag ab, löst in einigen ml THF und fällt erneut aus 50 ml MeOH. Nach einer weiteren Zentrifugation wird das Polymer im Vakuum getrocknet. Bei Copolymeren wird das Verhältnis der eingebauten Monomere durch Vergleich der Integrale im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt.

6.13.2 Polymerisation von (R)-DMHIC 15



p15

Exp.-Nr.: DS 147

Gemäß *AAV 3* werden 0.488 g (2.88 mmol, 1 äq) (R)-2,6-Dimethylheptylisocyanat **15** (frisch dest.) in 5 ml THF vorgelegt und bei -95°C mit 0.374 ml (0.0577 mmol, 0.02 äq bezüglich des Isocyanat-Monomeren) Lithium-Piperidid-Lösung (0.154 mmol/ml) der Initiator-Lösung versetzt. Nach 2 h wird mit 0.1 ml Acetanhydrid versetzt und die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Polymer wird aus 50 ml MeOH gefällt, in THF gelöst und aus MeOH umgefällt. Es resultieren 0.314 g (64%) eines weissen Festkörpers. Die NMR-Spektren entsprechen denen des *poly*-((R)DMHIC), das mit NaCN polymerisiert wird (DS 105).

GPC: $M_n = 16434$, PDI = 3.28, DP = 97.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -473.82$ (c = 0.0764 in CHCl_3).

$[\alpha]_{578}^{25} = -497.38$ (c = 0.0764 in CHCl_3).

$[\alpha]_{546}^{25} = -570.68$ (c = 0.0764 in CHCl_3).

$[\alpha]_{436}^{25} = -1040.58$ (c = 0.0764 in CHCl_3).

$[\alpha]_{365}^{25} = -1802.36$ (c = 0.0764 in CHCl_3).

6.13.3 Copolymerisationsversuch von PhIC 39 und (R)-DMHIC 15

Exp.-Nr.: DS 116

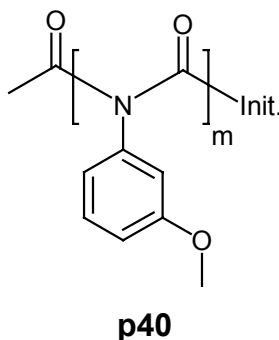
Gemäß *AAV 3* werden 0.623 g (3.68 mmol, 1 äq) (R)-2,6-Dimethylheptylisocyanat **15** und 0.491 g (4.12 mmol, 1.12 äq) Phenylisocyanat **39** (frisch dest. über CaH₂ im Vakuum) in 10 ml THF (abs.) bei -95°C durch Zugabe von 0.99 ml (0.156 mmol, 0.02 äq bezüglich der Gesamtmenge der Isocyanat-Monomere) Lithium-Piperidid-Lösung (0.166 mmol/ml) polymerisiert. Es bildet sich schnell ein weisser, voluminöser Niederschlag. Nach 30 Min. wird in der Kälte mit 0.160 g (1.56 mmol, 10 äq bezüglich des Initiators) Acetanhydrid versetzt und über Nacht auf RT erwärmt. Dann gibt man 0.2 ml MeOH dazu, rührt noch 30 Min. und gießt in 50 ml MeOH. Nach Zentrifugation erhält man 0.468 g (42%) eines weissen, pulvrigen Niederschlages.

Der Niederschlag ist unlöslich in CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, MeOH, DMSO, Toluol, Xylol, *o*-Dichlorbenzol und TFA, er löst sich lediglich in konz. H₂SO₄.

Zu einer Suspension von 0.030 g des Feststoffes in 2 ml THF und 1 ml MeOH gibt man eine Spatelspitze NaOMe. Nach einer Stunde ist der weisse Festkörper weitgehend gelöst, man rührt noch weitere 18 h über Nacht. Es wird 1 Tropfen Wasser zugesetzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Niederschlag löst sich nur teilweise in CDCl₃. Daher wird eine weitere Probe des Polymers in D₂SO₄ gelöst. Im ¹H-NMR-Spektrum sind keine Signale der Alkylkette von (R)-DMHIC erkennbar.

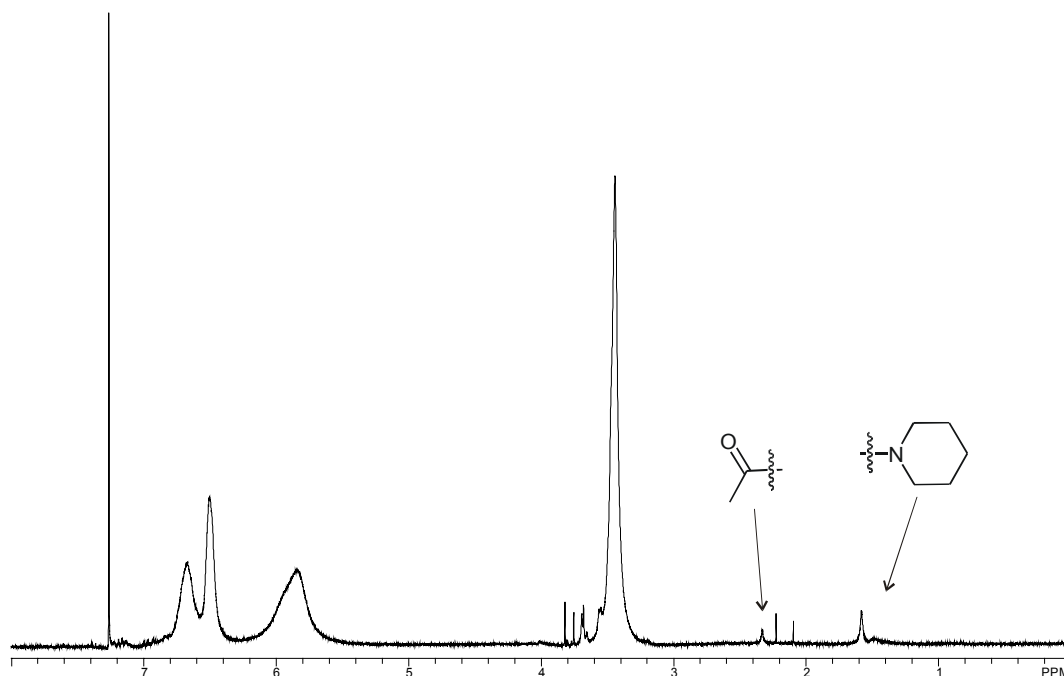
¹H-NMR (D₂SO₄, 300 MHz, 300 K): δ = 7.832-8.283 (m, H₅) ppm.

6.13.4 Polymerisation von 3MeOPIC 40



Exp.-Nr.: DS 183 (Abbruch mit Ac_2O)

Gemäß *AAV 3* werden 0.412 g (2.88 mmol) 3-Methoxy-phenylisocyanat (3MeOPIC) **40** in 5 ml THF (abs.) bei -95°C durch Zugabe von 0.356 ml (0.0522 mmol, 0.02 äq bezüglich des Isocyanat-Monomeren) Lithium-Piperidid-Lösung (0.166 mmol/ml) polymerisiert. Nach 30 Min. wird in der Kälte mit 0.095 g Acetanhydrid abgebrochen und nach 10 Min. mit 1 ml MeOH versetzt. Nach Fällern aus 50 ml MeOH und Umfällen aus THF/MeOH erhält man 0.259 g (63%) des farblosen Pulvers.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 1.256\text{-}1.737$ (m, CH_2 , Initiator), 2.329 (s, br, Acetyl-Endcapping), 3.441 (s, br, CH_3), 5.637-6.136 (m, Ar-H), 6.412-6.807 (m, Ar-H) ppm.

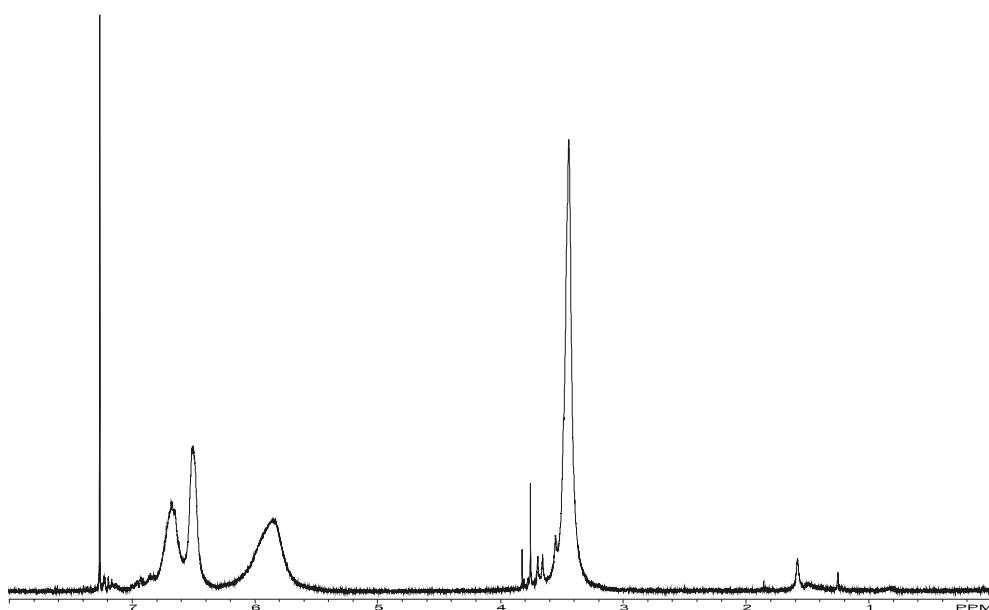
GPC: $M_n = 6665$, PDI = 1.56, DP = 45.

Vergleich mit der Initiator-Gruppe: DP = 62.

Vergleich mit Acetyl-Endcapping: DP = 120

Exp.-Nr.: DS 218 (Abbruch mit HCl/MeOH)

Gemäß *AAV 3* werden 0.463 g (3.10 mmol) 3-Methoxy-phenylisocyanat (3MeOPIC) **40** in 5 ml THF (abs.) bei -95°C durch Zugabe von 0.400 ml (0.0620 mmol, 0.02 äq bezüglich des Isocyanat-Monomers) Lithium-Piperidid-Lösung (0.155 mmol/ml) polymerisiert. Nach 45 Min. wird in der Kälte mit 0.1 ml konz. HCl (20 äq bzgl. Initiator) in 1.2 ml MeOH zugesetzt und nach einer Stunde aus 50 ml MeOH gefällt. Nach Umfällen aus THF/MeOH erhält man 0.428 g (92%) des farblosen Pulvers.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 1.111\text{-}1.710$ (m, CH_2 , Initiator), 3.452 (s, br, CH_3), 5.605-6.260 (m, Ar-H), 6.355-6.842 (m, Ar-H) ppm.

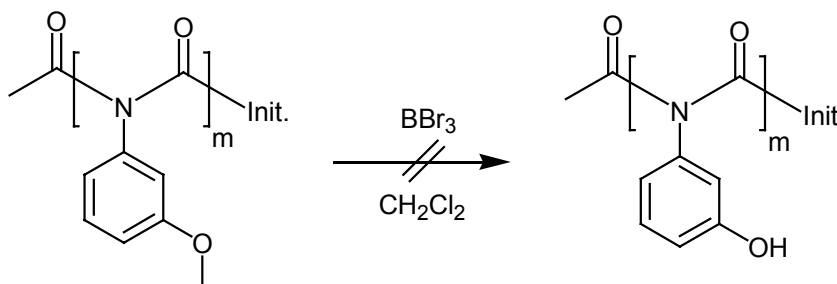
ESI-MS ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, Polarität: positiv, Spannung Kapillar-Ausgang: 119.9 V): m/z (%): 917.4 (100, Hexamer, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 471.2 (44, Trimer, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

ESI-MS (CHCl₃/MeOH, Polarität: positiv, Spannung Kapillar-Ausgang: 215.0 V): *m/z* (%): 1364.7 (100, Nonamer, [M+Na]⁺), 917.4 (89, Hexamer, [M+Na]⁺).

GPC: M_n = 7227, PDI = 1.60, DP = 48.

Vergleich mit der Initiator-Gruppe: DP = 56.

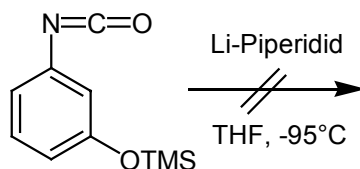
6.13.5 Abspaltungsversuch der Methyl-Schutzgruppe von *poly*-(3MeOPIC) p40



Exp.-Nr.: DS 217

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[121] werden 0.040 g (0.268 mmol, 1 äq (OMe-Gruppen) *poly*-(3MeOPIC) in 1.5 ml CH₂Cl₂ (abs.) unter Ar im Eisbad vorgelegt und mit 0.536 ml (0.536 mmol, 2 äq) einer 1 molaren Lösung von BBr₃ in CH₂Cl₂ versetzt. Es bildet sich eine Braunfärbung und ein Niederschlag fällt aus. Das Eisbad wird entfernt und die Mischung 30 Min. bei RT gerührt, dabei fällt noch weiterer brauner Niederschlag aus und bleibt an der Glaswand haften. Nach Neutralisation mit NaHCO₃-Lsg. (ges.) wird die organische Phase vom Lösungsmittel befreit, dabei fallen 10 mg (28%) braun-weißer Festkörper an. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Zersetzung des Polymers an.

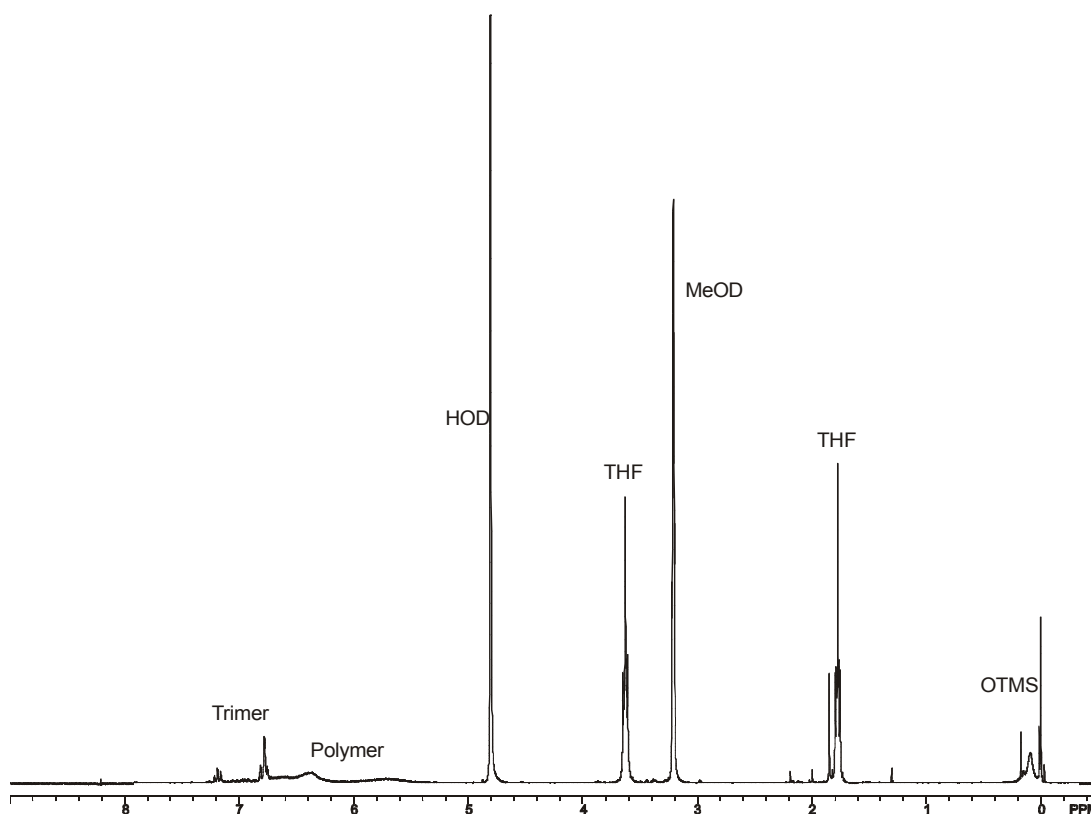
6.13.6 Polymerisationsversuch von 3TMSOPIC 90



Exp.-Nr.: DS 146, 154, 184, 219

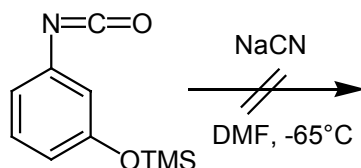
Analog *AAV 3* werden 0.753 g (3.63 mmol) 3TMSOPIC **90** in 5 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.47 ml (0.0726 mmol, 0.02 äq) Lithium-Piperidid-Lösung (0.166 mmol/ml) polymerisiert. Nach 2 h wird mit 0.095 g (0.930 mmol, 13 äq bezüglich des Initiators) Acetanhydrid abgebrochen und über Nacht auf RT erwärmt. Anschließend gibt man noch 0.1 ml MeOH hinzu. Tests zeigen, dass aus MeOH bzw. CHCl_3 keine Fällung möglich ist, daher wird aus 50 ml PE umgefällt. Es ergibt sich 0.540 g (72%) eines glasartigen Festkörpers. Im NMR-Spektrum ist neben dem Polymer hauptsächlich Trimer zu finden, die TMS-Gruppen sind zu 75% abgespalten.

Der Abbruch der Polymerisation mit HCl in MeOH in einem analogen Versuch (DS 219) resultiert ebenfalls in der Abspaltung der TMS-Gruppen.



$^1\text{H-NMR}$ (MeOD- d_4 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.083$ (s, OTMS), 5.554-6.840 (m, Ar-H, höhermolekulare Substanzen und Trimer), 6.779 (t, Ar-H, Trimer), 7.190 (t, Ar-H, Trimer) ppm. $J = 7.8$ Hz

6.13.7 Polymerisationsversuch von 3TMSOPIC 90 mit Natriumcyanid als Initiator



Exp.-Nr.: DS 137

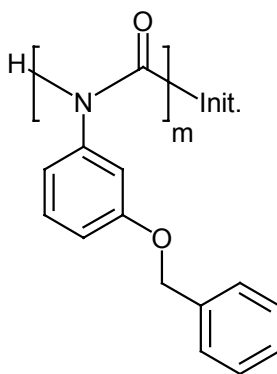
Entsprechend *AAV 1* wird die Polymerisation von 0.930 g (4.49 mmol, 1 äq) 3TMSOPIC **90** (frisch dest.) in 6 ml DMF (abs.) bei -65°C mit 0.330 ml NaCN in DMF (0.0449 mmol, 0.01 äq) initiiert. Es zeigt sich keine Veränderung der Viskosität, daher wird nach 30 Min. noch sukzessive 1.6 ml der Initiator-Lösung nachgegeben. Nach 1.5 h werden noch 0.3 g (1.56 mmol) (*R*)-DMHIC zugesetzt, es ergibt sich weiterhin keine Veränderung. Nach Zugabe von 1 ml MeOH wird in 50 ml MeOH gegossen, es resultiert kein Niederschlag. Das Lösungsmittel der orangefarbenen Lösung wird am Rotationsverdampfer entfernt, vom Rückstand wird ein ^1H -NMR-Spektrum in $\text{d}_4\text{-MeOD}$ aufgenommen. Dabei ist zu erkennen, dass sich kein Polymer bildet und die TMS-Gruppen von dem gefundenen Trimer und Methanolyseprodukt des Monomeren abgespalten sind.

6.13.8 Polymerisationsversuch von 3BnOPIC 93

Exp.-Nr.: DS 243, 252, 271

Gemäß *AAV 3* werden 0.446 g (0.198 mmol, 1 äq) 3BnOPIC **93** in 4 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -90°C (unlöslich bei -95°C) mit 0.300 ml (0.0396 mmol, 0.02 äq bezüglich der Gesamtmenge an Isocyanat-Monomeren) Lithium-Piperidid-Lösung (0.129 mmol/ml) versetzt. Es ergibt sich innerhalb von 3 h keine Veränderung, daher wird die Mischung 16 h bei -78°C gerührt. Auch nach weiterer Zugabe von 0.3 ml Initiator-Lösung resultiert keine erhöhte Viskosität. Die Mischung gießt man in MeOH, dabei fällt kein Polymer aus. Eine NMR-Analyse des Rückstandes nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergibt nur Trimer und Methanolyseprodukt des Monomeren.

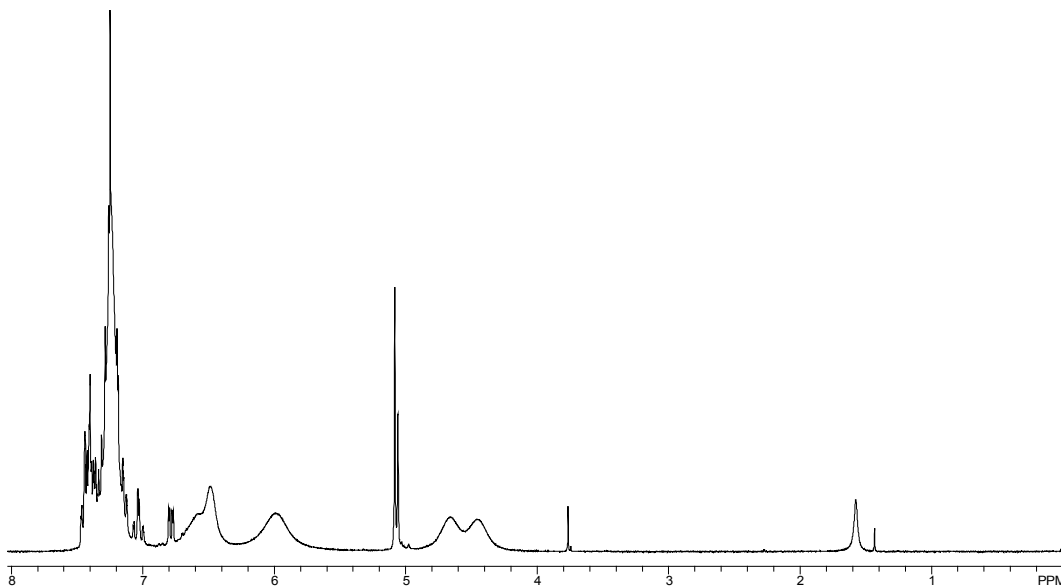
6.13.9 Polymerisation von 3BnOPIC 93 mit Natriumcyanid als Initiator



p93

Exp.-Nr.: DS 256

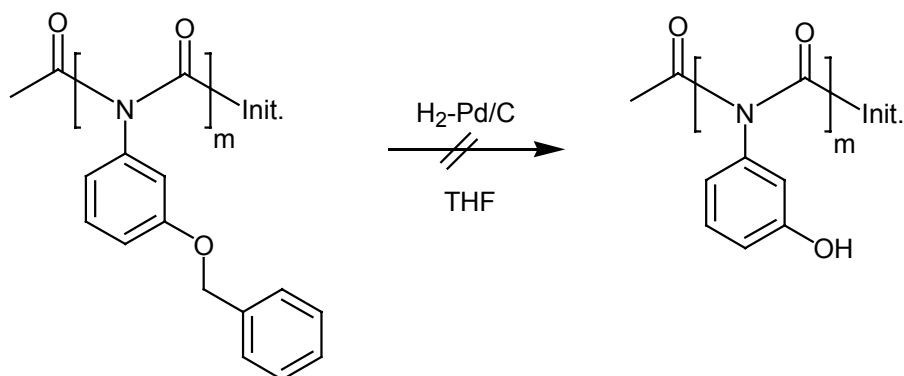
Entsprechend *AAV 1* werden 0.520 g (2.31 mmol, 1 äq) 3BnOPIC **93** (frisch dest.) in 1.9 ml DMF (abs.) und 1.5 ml Toluol (abs.) bei -50°C mit 0.16 ml NaCN in DMF initiiert. Es zeigt sich keine Veränderung der Viskosität, daher wird nach 30 Min. noch sukzessive 1.6 ml der Initiator-Lösung nachgegeben. Nach einer Stunde bricht man durch Zugabe von 1 ml MeOH zu der trüben Mischung die Reaktion ab. Nach Fällung aus 50 ml MeOH und Umfällen aus THF/MeOH erhält man 0.052 g (10%) eines weissen Festkörpers. Die NMR-Analyse ergibt das Vorliegen des Polymers neben dem Trimer (25%).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 4.282\text{-}4.879$ (m, CH_2), $5.048\text{-}5.079$ (m, CH_2 , niedermol. Nebenprodukt), (s, br, CH_3), $5.770\text{-}6.160$ (m, Ar-H), $6.385\text{-}6.726$ (m, Ar-H), $6.974\text{-}6.489$ (m, Ar-H) ppm.

GPC: $M_n = 29672$, PDI = 1.63, DP = 132.

6.13.10 Versuch der Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe von *poly*-(3BnOPIC) p93

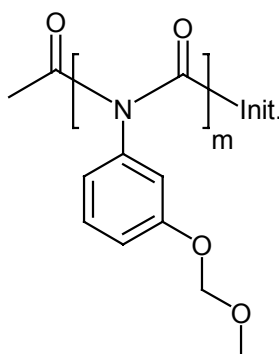


Exp.-Nr.: DS 259

In einem 10 ml Einhalskolben werden 0.052 g *poly*-(3BnOPIC) p93 und eine Spatelspitze Palladium in 2 ml THF vorgelegt, 2 mal evakuiert und mit Ar geflutet. Anschließend wird 2 mal evakuiert und jeweils über einen Ballon unter eine H_2 -Atmosphäre gesetzt.

Die Mischung wird für 16 h gerührt, über Celite filtriert und NMR-spektroskopisch analysiert. Da kein Umsatz zu erkennen ist, wird die beschriebene Vorgehensweise mit Pd/C (10%) wiederholt. Nach weiteren 20 h ist im NMR-Spektrum zu erkennen, dass die Benzyl-Gruppen des Trimeren ($\delta = 5.08$ ppm) abgepalten sind, bei den benzyliischen Gruppen des Polymeren ist keine ($\delta = 4.3 - 4.8$ ppm) Veränderung erkennbar.

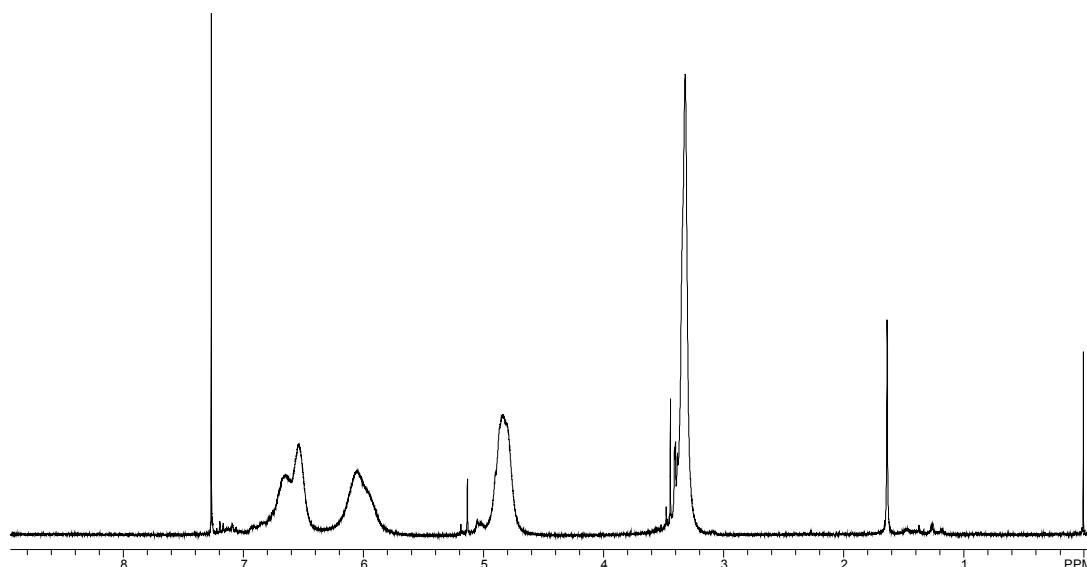
6.13.11 Polymerisation von 3MOMOPIC 100



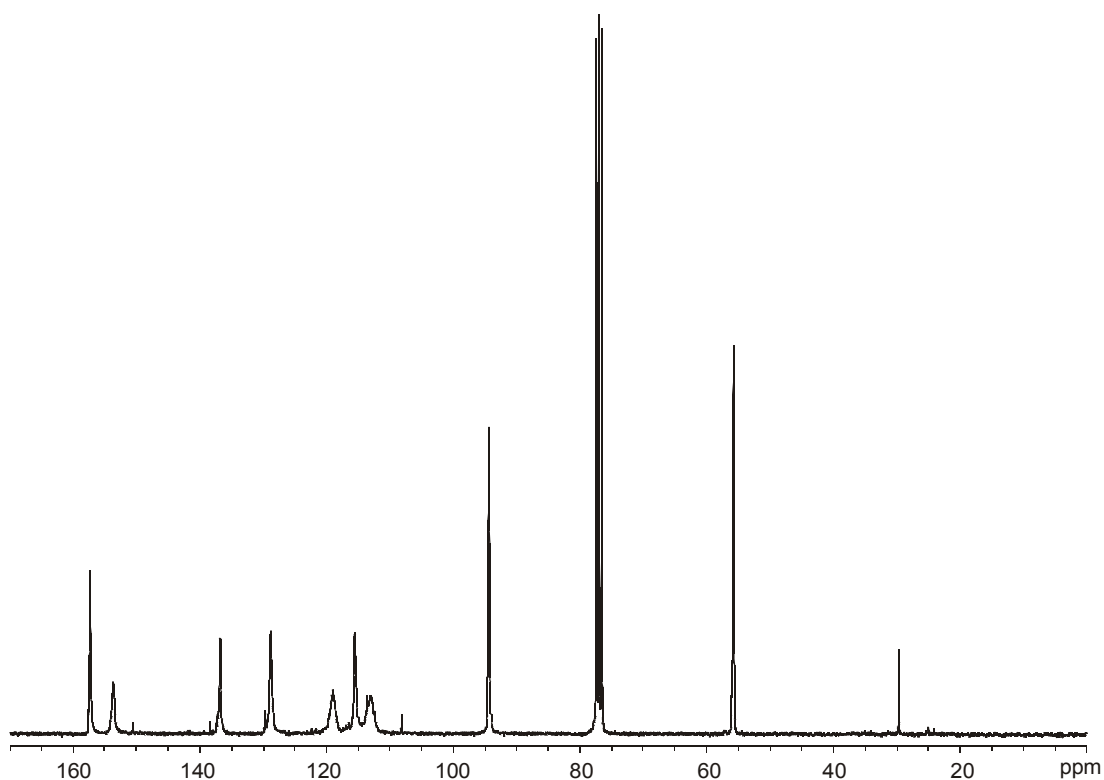
p100

Exp.-Nr.: DS 268, 310

Gemäß AAV 3 werden 0.396 g (2.21 mmol, 1 äq) 3MOMOPIC **100** in 3 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.300 ml (0.0442 mmol, 0.02 äq) Lithium-Piperidid-Lösung (0.151 mmol/ml) polymerisiert.^[183] Nach wenigen Sekunden bildet sich ein weisser Niederschlag und die Lösung wird etwas viskoser. Nach 35 Min. gibt man 1 ml (0.1 mmol, 23 äq bezüglich des Initiators) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich der Niederschlag wieder auflöst. Die Lösung wird nach weiteren 15 Min. in 50 ml MeOH gegossen und aus THF/MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 0.335 g (85%) weisses Pulver an.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 1.111\text{-}1.710$ (CH_2 , Initiator), $3.087\text{-}3.493$ (O-CH_3), $4.590\text{-}5.053$ ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), $5.733\text{-}6.305$ (m, Ar-H), $6.347\text{-}6.839$ (m, Ar-H), $6.995\text{-}7.443$ (m, niedermol. Bestandteile) ppm.

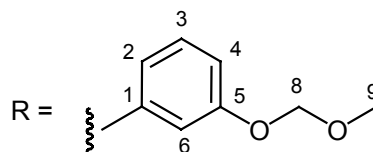
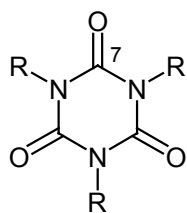


$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K): $\delta = 55.77$ (O- CH_3), 94.39 (O- CH_2 -O), 113.15 (C-H, aromat.), 115.47 (C-H, aromat.), 119.00 (C-H, aromat.), 128.81 (C-H, aromat.), 136.83 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 153.69 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, Amid), 157.36 ($\text{C}_{\text{quart.}}$) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3072.5$ (CH Aromat), 2956.8 (CH), 2898.6 (CH), 1749.0 (C=O), 1604.3 und 1489.8 (1,3-disubst. Aromat), 1290.6, 1189.5 (COC), 1081.3, 1006.9, 985.9, 743.7 und 688.3 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .

GPC: $M_n = 8486$, PDI = 1.41, DP = 47.

NMR-Vergleich mit Initiator-Gruppe: DP = 53.

6.13.12 Basischer Abbau von *poly*-(3MOMOPIC) p100 zum Trimeren

102

Exp.-Nr.: DS 326

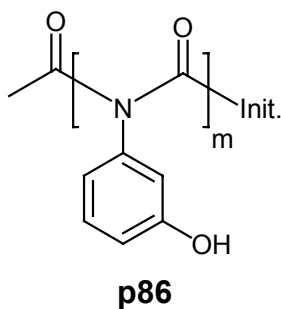
Eine Lösung von 0.073 g *poly*-(3MOMOPIC) wird gelöst in 2 ml THF. Nach Zugabe von 4 ml MeOH bildet sich ein weisser Niederschlag, anschließend wird eine Spatelspitze Natriummethanolat zugefügt und 16 h bei RT gerührt. Zu der vollständig geklärten Lösung wird 1 Tropfen Wasser zugefügt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 3.449$ (s, 9- H_3), 5.165 (s, 8- H_2), 7.023 (m, 6-H), 7.066-7.127 (m, 2-H, 4-H), 7.370 (t, 5-H) ppm.

$J_{5,4+6} = 7.9$ Hz.

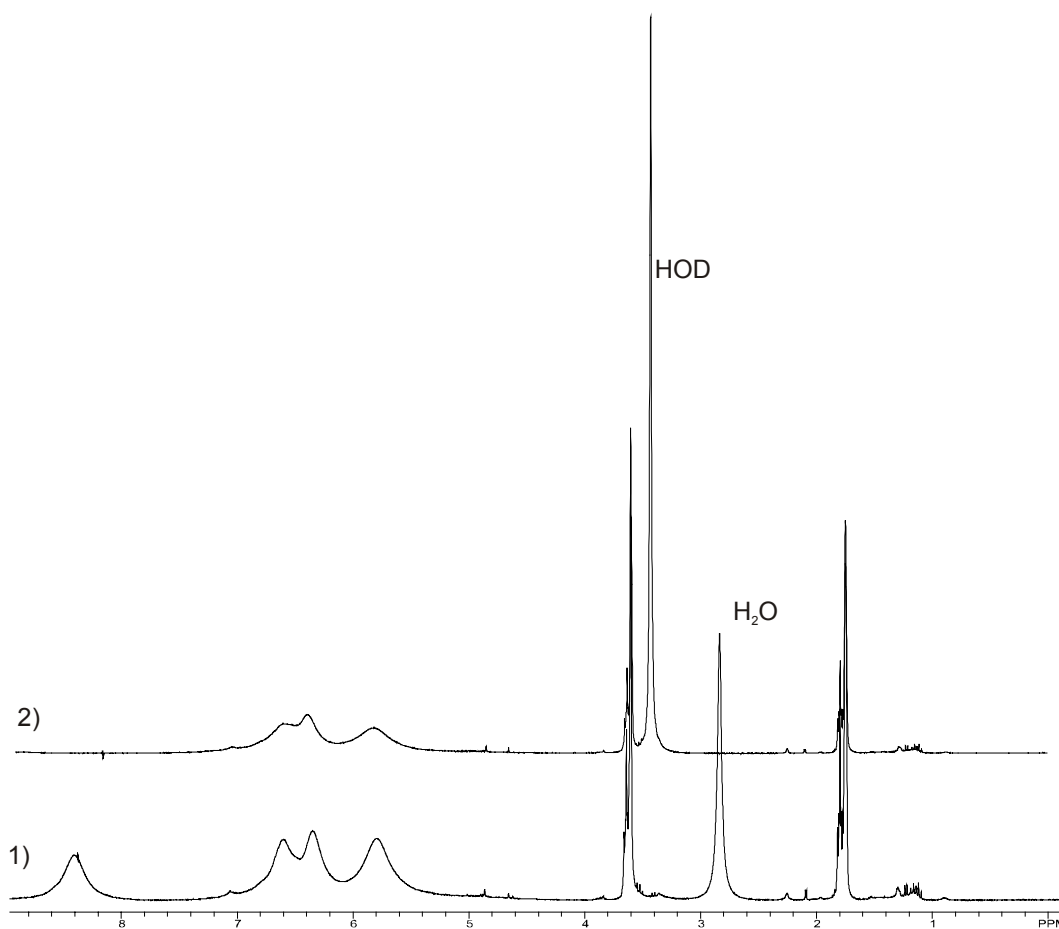
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 56.24$ (9-C), 94.70 (8-C), 116.56, 117.55 (2-C, 4-C), 121.88 (6-C), 129.89 (5-C), 134.52 (1-C), 148.56 (7-C), 159.61 (3-C) ppm.

FD-MS : m/z (%): 537 (47, $[\text{M}]^+$), 332 (100, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}]^+$).

6.13.13 Abspaltung der MOM-Schutzgruppe von *poly*-(3MOMOPIC) p100 zu *poly*-(3HOPIC) p86

Exp.-Nr.: DS 270, 277, **282**, 332, 364

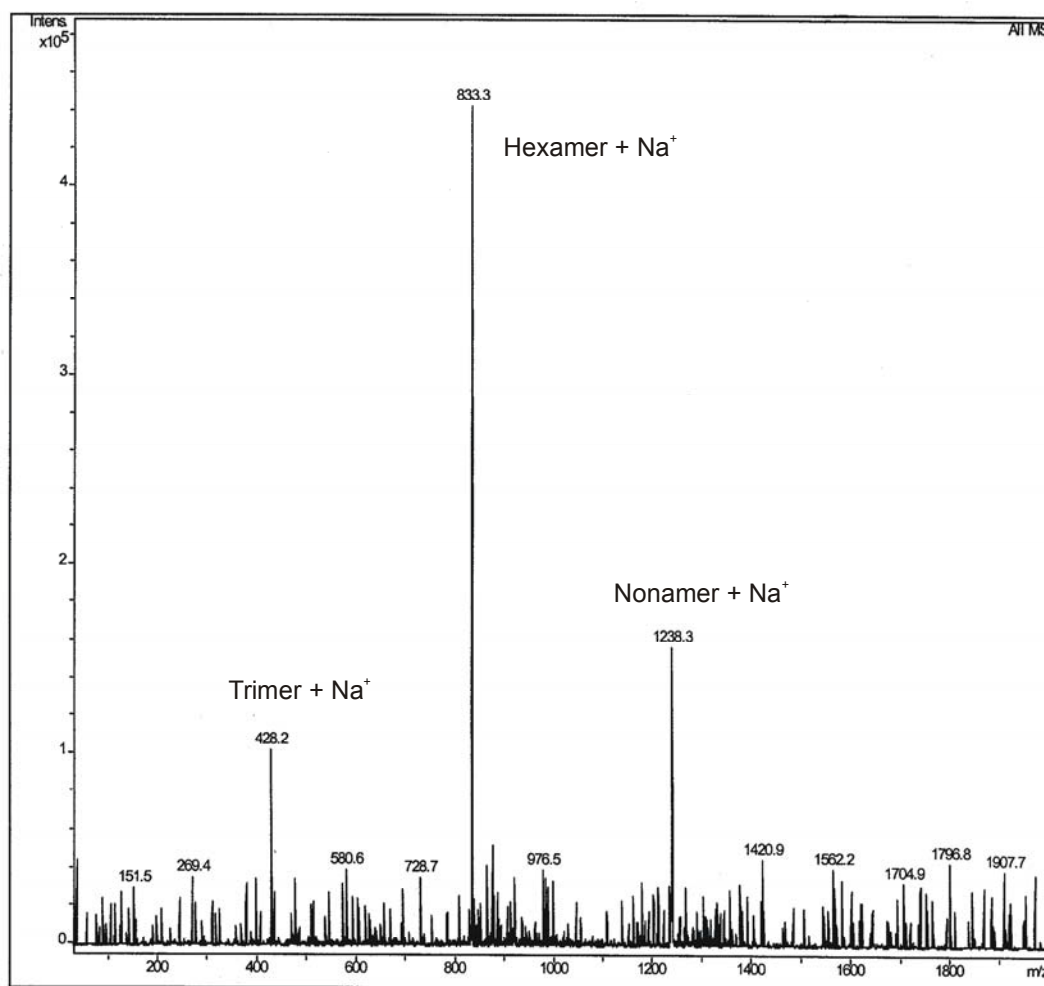
Gemäß *AAV 2* ergeben 0.100 g (0.279 mmol OMOM-Gruppen) *poly*-(3MOMOPIC) **p100** und 0.4 g TFA/H₂O in 5 ml CH₂Cl₂ 0.080 g (quant.) eines glasartigen Feststoffes. Der Festkörper ist löslich in DMSO, MeOH und THF und unlöslich in CHCl₃, CH₂Cl₂ und Toluol.



1) $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.999\text{--}1.296$ (CH_2 , Initiator), $5.383\text{--}6.869$ (m, Ar-H), $8.068\text{--}8.615$ (OH) ppm.

2) $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 + 1 Tropfen D_2O , 300 MHz, 300 K): $\delta = 1.006\text{--}1.263$ (CH_2 , Initiator), $5.387\text{--}6.940$ (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3427.3$ (OH), 1756.0 (C=O), 1597.9 und 1486.8 (1,3-disubst. Aromat), 1206.3 , 1180.7 (COC), 744.4 und 687.7 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .



ESI-MS (MeOH, Polarität: positiv, Spannung Kapillar-Ausgang: 84.4 V): m/z (%): 1238.3 (35, Nonamer, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 833.3 (100, Hexamer, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 428.2 (23, Trimer, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

ESI-MS ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, Polarität: negativ, Spannung Kapillar-Ausgang: 72.8 V): m/z (%): 809.2 (43, Hexamer, $[\text{M}]^+$), 518.1 (42), 404.2 (100, Trimer, $[\text{M}]^+$).

GPC: $M_n = 4702$, PDI = 1.41, DP = 35.

6.13.14 Copolymerisationsversuch von 3MOMOPIC 100 und (R)-DMHIC 15

Exp.-Nr. DS 280

Analog *AAV 3* werden 0.232 g (1.37 mmol) (R)-DMHIC **15** und 0.491 g (2.74 mmol) 3MOMOPIC **100** in 8 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.428 ml (0.0822 mmol, 0.02 äq bezüglich der Gesamtmenge an Isocyanat-Monomeren) Lithium-Piperidid-Lösung (0.192 mmol/ml) polymerisiert. Nach ca. 1 Min. bildet sich ein weisser Niederschlag und die Lösung wird etwas viskoser. Nach einer Stunde gibt man 0.084 g (0.822 mmol, 10 äq bezüglich des Initiators) Acetanhydrid hinzu und rührt für 16 h bei -78°C . Anschließend wird noch 1 ml MeOH hinzugefügt nach 30 Min. in 50 ml MeOH gegossen. Nach Umfällen des Niederschlages aus THF/MeOH erhält man 0.374 g (52%) weisses Pulver.

Die NMR-spektroskopische Analyse zeigt anhand der Abwesenheit von Signalen der Alkylkette (R)-DMHIC), dass lediglich *poly*-(3MOMOPIC) entsteht und kein (R)-DMHIC in das Polymer eingebaut wird.

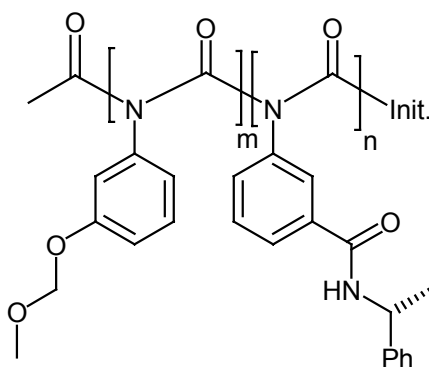
GPC: $M_n = 9700$, PDI = 1.32, DP = 54.

Vergleich mit der Initiator-Gruppe: DP = 66.

Vergleich mit Acetyl-Endcapping: DP = 100.

[(R)-DMHIC]:[3MOMOPIC]	ber.:	33 : 67
	gef.:	0 : 100

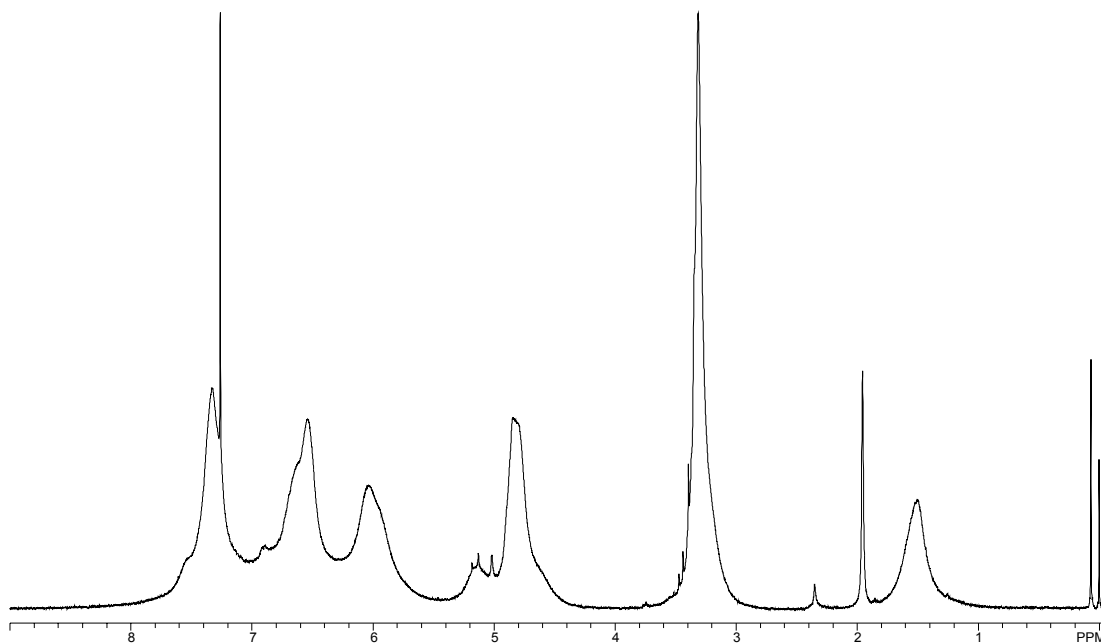
6.13.15 Copolymerisation von 3MOMOPIC 100 und (S)-3PEAPIC 48



p(100-co-48)

Exp.-Nr.: DS 320

Gemäß *AAV 3* werden 0.238 g (1.09 mmol) (S)-3PEAPIC **48** und 0.723 g (2.92 mmol) 3MOMOPIC **100** in 9 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.83 ml (0.0802 mmol, 0.02 äq bezüglich der Gesamtmenge an Isocyanat-Monomeren) Lithium-Piperidid-Lösung (0.0969 mmol/ml) polymerisiert. Nach einer Stunde wird mit 0.082 g (0.802 mmol, 10 äq bezüglich des Initiators) Acetanhydrid abgebrochen und 16 h bei -78°C belassen. Anschließend gibt man noch 1 ml MeOH zu und gießt nach 30 Min. in 50 ml MeOH. Nach Umfällen aus THF/MeOH erhält man 0.324 g (40%) weisses Pulver.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 1.190\text{-}1.779$ (s, br, $\text{CH}_3\text{-CH}$), $2.987\text{-}3.528$ (s, br, $\text{CH}_3\text{-O}$), $4.445\text{-}5.334$ (m, $\text{O-CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_3\text{-CH}$), $5.614\text{-}7.710$ (m, Ar-H) ppm.

GPC: $M_n = 8010$, PDI = 1.22, DP = 40.

[(S)-3PEAPIC]:[3MOMOPIC]	ber.:	27 : 73
	gef.:	28 : 72

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -500.61$ (c = 0.99 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -524.75$ (c = 0.99 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -609.39$ (c = 0.99 in THF).

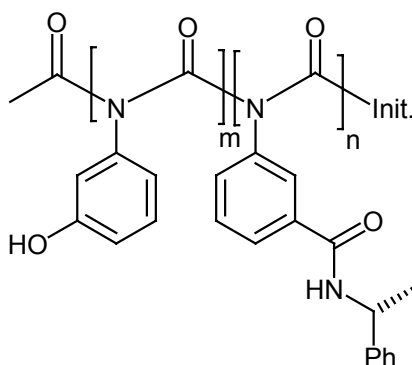
$[\alpha]_{436}^{25} = -1176.46$ (c = 0.99 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -2242.42$ (c = 0.99 in THF).

Molare Elliptizität: $\theta = -26379$ mdeg $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bei 264 nm (c = 0.1162 mg/ml in THF).

IR (KBr): $\nu = 3407.6$ (NH), 2960.0 (CH), 1755.4 (C=O), 1604.3 , 1529.5 (C=O, Amid), 1488.8 (1,3-disubst. Aromat), 1184.4 (COC), 1080.7 , 1007.1 , 984.7 , 745.0 und 688.8 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .

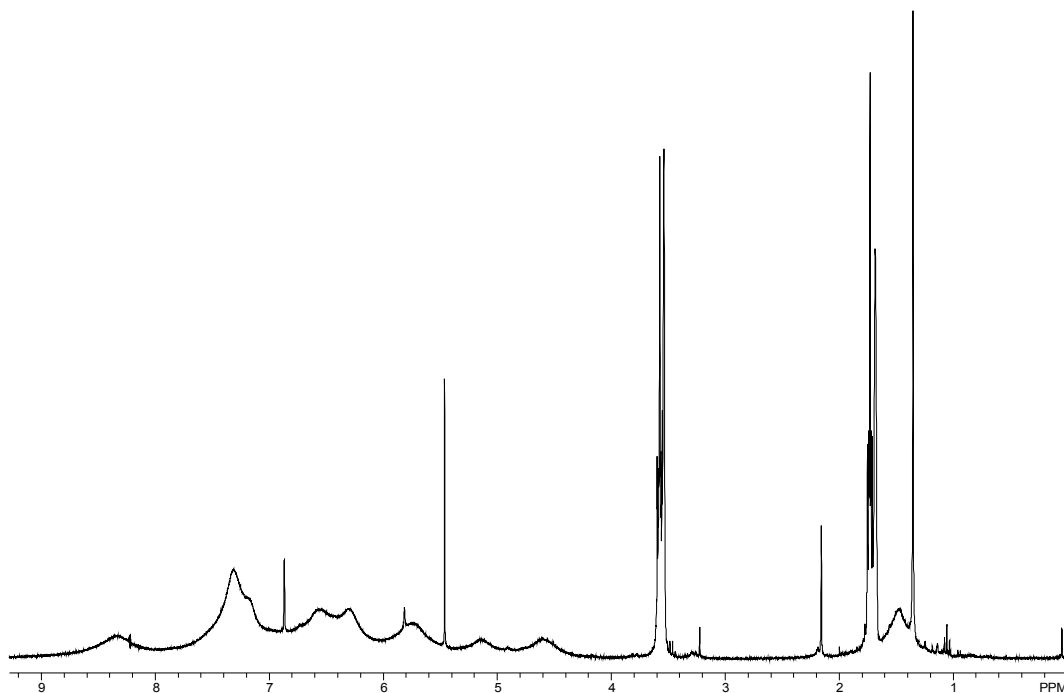
6.13.16 Abspaltung der MOM-Schutzgruppe von *poly*-(3MOMOPIC-co-(S)-3PEAPIC) p(100-co-48) zu *poly*-(3HOPIC-co-(S)-3PEAPIC) p(86-co-48)



p(86-co-48)

Exp.-Nr.: DS 325

Gemäß *AAV 2* ergeben 0.066 g (0.279 mmol OMOM-Gruppen) *poly*-(3MOMOPIC-co-(S)-3PEAPIC) und 0.3 g TFA/H₂O in 2 ml CH₂Cl₂ 0.060 g (quant.) eines gelblichen Feststoffes. Der Niederschlag ist löslich in Aceton und THF und unlöslich in CHCl₃, CH₂Cl₂, Toluol, Nitrobenzol und Nitromethan.



$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 1.233\text{-}1.683$ (s, br, $\text{CH}_3\text{-CH}$), $2.987\text{-}3.528$ (s, br, $\text{CH}_3\text{-O}$), $4.359\text{-}4.916$ ($\text{CH}_3\text{-CH}$), $5.483\text{-}7.700$ (m, Ar-H), $8.101\text{-}8.697$ (s, br, OH) ppm.

GPC: $M_n = 4927$, $\text{PDI} = 1.35$, $\text{DP} = 29$.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -406.50$ ($c = 0.985$ in THF).

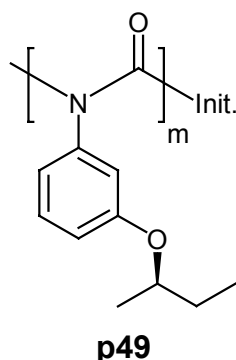
$[\alpha]_{578}^{25} = -426.90$ ($c = 0.985$ in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -495.03$ ($c = 0.985$ in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -957.66$ ($c = 0.985$ in THF).

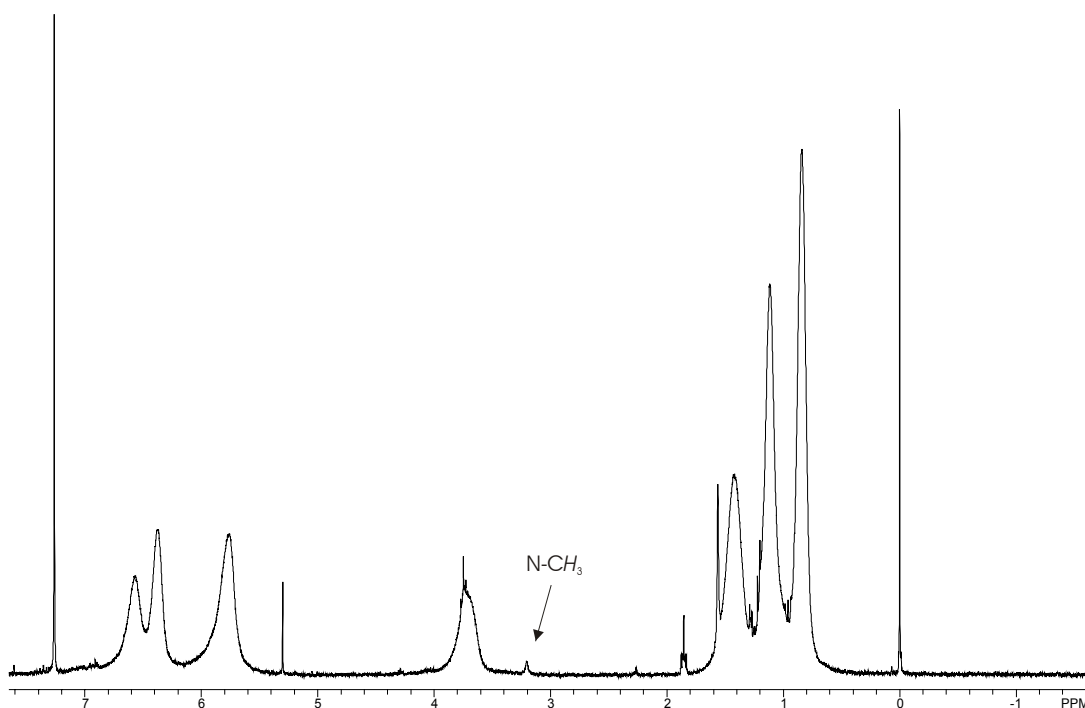
$[\alpha]_{365}^{25} = -1837.06$ ($c = 0.985$ in THF).

Molare Elliptizität: $\theta = -13690$ mdeg $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bei 269 nm ($c = 0.1250$ mg/ml in THF).

6.13.17 Polymerisation von (*R*)-3BOPIC 49

Exp.-Nr.: DS 339

Gemäß *AAV* 3 werden 0.283 g (1.48 mmol, 1 äq) (*R*)-3BOPIC **49** in 3 ml THF (abs.) bei -95°C durch Zugabe von 0.230 ml (0.0296 mmol, 0.02 äq) Lithium-Piperidid-Lösung (0.129 mmol/ml) polymerisiert. Nach 3.5 h wird in der Kälte mit 0.049 g (0.298 mmol, 10 äq bezüglich des Initiators) Methyltriflat (MeOTf) abgebrochen und 16 h bei -78°C gerührt. Es wird 1 ml MeOH zugesetzt und nach weiteren 30 Min. aus 50 ml MeOH gefällt. Nach Umfällen aus THF/MeOH erhält man 0.085 g (30%) eines weissen Festkörpers.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.666\text{--}1.673$ (m, CH_3 , CH_2), 3.200 (s, br, CH_3 -Endcapping), 3.548-3.929 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 5.512-6.069 (m, Ar-H), 6.205-6.811 (m, Ar-H) ppm.

GPC: $M_n = 14381$, PDI = 1.15, DP = 75.

Vergleich mit Acetyl-Endcapping: DP = 86

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -642.34$ (c = 0.555 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -674.77$ (c = 0.555 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -783.78$ (c = 0.555 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -1534.05$ (c = 0.555 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -3024.14$ (c = 0.555 in THF).

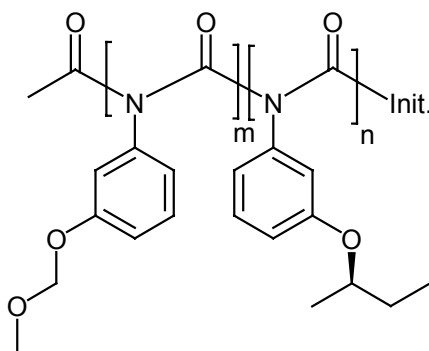
Literatur^[90]:

$[\alpha]_D^{25} = -648$ (c = n.a. in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -3129$ (c = n.a. in THF).

Molare Elliptizität: $\theta = -30356$ mdeg $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bei 271 nm (c = 0.0840 mg/ml in THF).

6.13.18 Copolymerisation von 3MOMOPIC 100 und (R)-3BOPIC 49



p(100-co-49)

1 (DS 345): Eingesetztes Verhältnis (R)-3BOPIC zu 3MOMOPIC 14 / 86

Analog AAV 3 werden 0.128 g (0.669 mmol) (R)-3BOPIC **49** und 0.717 g (4.00 mmol) 3MOMOPIC **100** in 9 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.56 ml (0.0934 mmol, 0.02 äq bezüglich der Gesamtmenge an Isocyanat-Monomeren) Lithium-Piperidid-Lösung (0.166 mmol/ml) polymerisiert. Nach einer Stunde wird mit 0.095 g (0.930 mmol, 10 äq bezüglich des Initiators) Acetanhydrid abgebrochen und

16 h bei -78°C belassen. Anschließend gibt man noch 1 ml MeOH zu und gießt nach 30 Min. in 50 ml MeOH. Nach Umfällen aus THF/MeOH erhält man 0.605 g (72%) weisses Pulver.

Die Analytik wird exemplarisch nur für Ansatz #3 detailliert angegeben, prinzipiell gleichen sich die jeweiligen Spektren (außer den relativen Intensitäten).

GPC: $M_n = 10822$, PDI = 1.41, DP = 60.

[(R)-3BOPIC]:[3MOMOPIC]	ber.:	14 : 86
	gef.:	11 : 89

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -204.90$ (c = 1.02 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -214.71$ (c = 1.02 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -249.02$ (c = 1.02 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -484.51$ (c = 1.02 in THF).

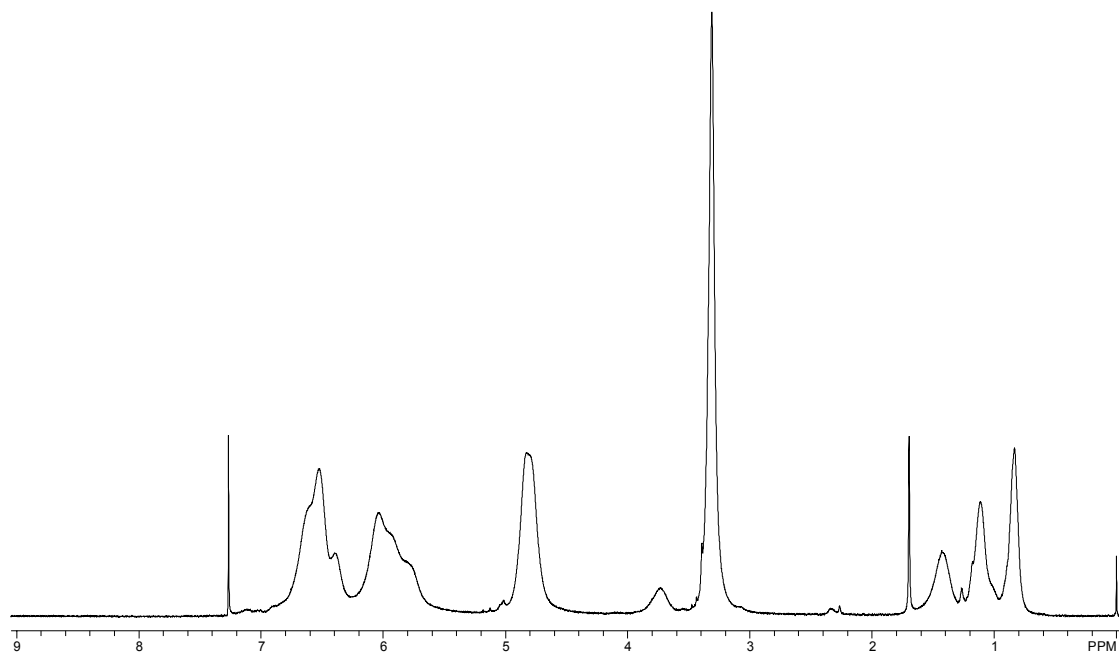
$[\alpha]_{365}^{25} = -939.71$ (c = 1.02 in THF).

Molare Elliptizität: $\theta = -8981$ mdeg $m^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 267 nm (c = 0.0916 mg/ml in THF).

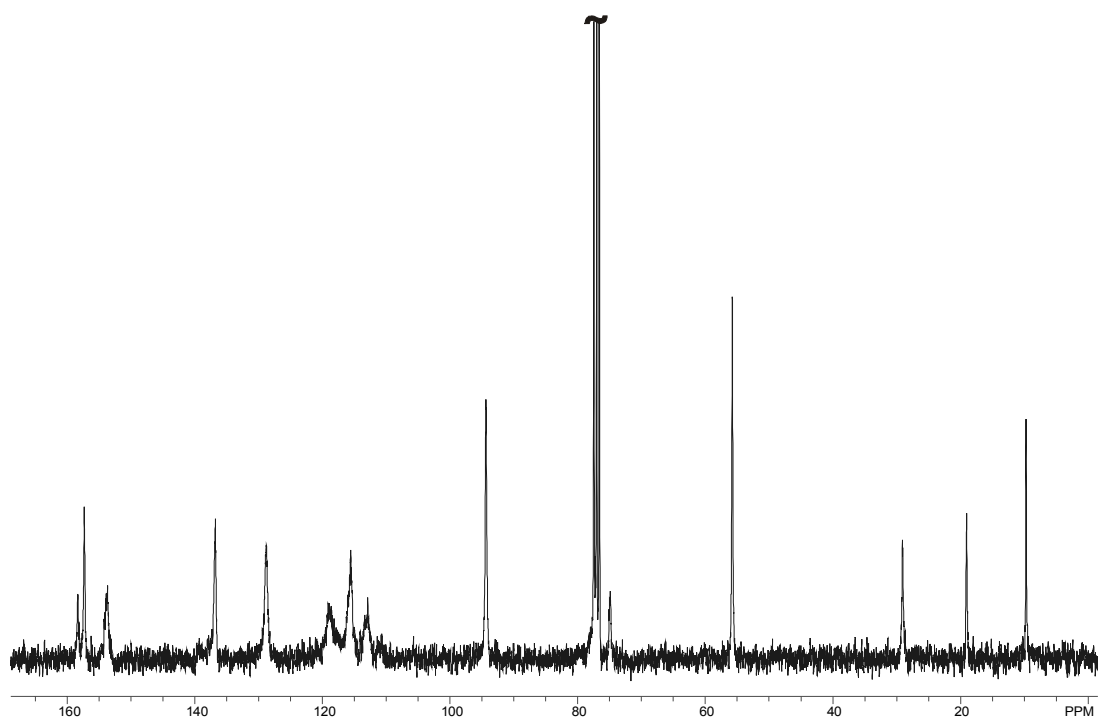
2 (DS 377): Eingesetztes Verhältnis (R)-3BOPIC zu 3MOMOPIC 25 / 75

Analog AAV 3 werden 0.241 g (1.26 mmol) (R)-3BOPIC **49** und 0.661 g (3.69 mmol) 3MOMOPIC **100** in 7 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.63 ml (0.099 mmol, 0.02 äq bezüglich der Gesamtmenge an Isocyanat-Monomeren) Lithium-Piperidid-Lösung (0.157 mmol/ml) polymerisiert. Nach einer Stunde wird mit 0.070 g (0.613 mmol, 20 äq bezüglich des Initiators) Acetylchlorid abgebrochen und 16 h bei -78°C belassen. Anschließend gibt man noch 1 ml MeOH zu und gießt nach 30 Min. in 50 ml MeOH. Nach Umfällen aus THF/MeOH erhält man 0.600 g (67%) weisses Pulver.

GPC: $M_n = 12772$, PDI = 1.38, DP = 70.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.684\text{-}1.642$ (m, CH_3 , CH_2), 2.334 (s, br, CH_3 -Endcapping), 3.075- 3.461 (s, br, $\text{CH}_3\text{-O}$), 3.590-3.896 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 4.507-5.022 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 5.562-6.254 (m, Ar-H), 6.262-6.849 (m, Ar-H) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 9.85$ (CH_3), 19.15 (CH_3), 29.21 (CH_2), 55.88 (O-CH_3), 75.01 (C-H), 94.44 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 113.01 (C-H , aromat.), 115.69 (C-H , aromat.),

118.72 (C-H, arom.), 128.91 (C-H, arom.), 136.91 (C-H, arom.), 153.80 (C_{quart.}), 157.44 (C_{quart.}), 158.42 (C_{quart.}) ppm.

IR (KBr): $\nu = 2926.0$ (CH), 2862.3 (CH), 1747.8 (C=O), 1604.3 und 1489.9 (1,3-disubst. Aromat), 1291.8, 1184.2 (COC), 1081.8, 1006.4, 986.8, 743.8 und 687.9 (1,3-disubst. Aromat) cm⁻¹.

GPC: $M_n = 13969$, PDI = 1.35, DP = 77.

Vergleich der Acetyl-Gruppe (3H) mit den Aromaten-Signalen (4H) ergibt eine mittlere Kettenlänge von ca. 83.

[(R)-3BOPIC]:[3MOMOPIC]	ber.:	30 : 70
	gef.:	25 : 75

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -428.92$ (c = 1.02 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -450.10$ (c = 1.02 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -522.94$ (c = 1.02 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -1018.92$ (c = 1.02 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -1980.59$ (c = 1.02 in THF).

Molare Elliptizität: $\theta = -18743$ mdeg m² mol⁻¹ bei 268 nm (c = 0.0966 mg/ml in THF).

4 (DS 344): Eingesetztes Verhältnis (R)-3BOPIC zu 3MOMOPIC 42 / 58

Analog *AAV 3* werden 0.246 g (1.29 mmol) (R)-3BOPIC **49** und 0.318 g (1.77 mmol) 3MOMOPIC **100** in 5 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.37 ml (0.0613 mmol, 0.02 äq bezüglich der Gesamtmenge an Isocyanat-Monomeren) Lithium-Piperidid-Lösung (0.166 mmol/ml) polymerisiert. Nach einer Stunde wird mit 0.070 g (0.613 mmol, 10 äq bezüglich des Initiators) Acetanhydrid abgebrochen und 16 h bei -78°C belassen. Anschließend gibt man noch 1 ml MeOH zu und gießt nach 30 Min. in 50 ml MeOH. Nach Umfällen aus THF/MeOH erhält man 0.339 g (60%) weisses Pulver.

Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Zuordnung der Signale zu gemischten bzw. einheitlichen Trimeren ist aufgrund der geringen Verschiebungsdifferenzen nicht möglich. Das Einbauverhältnis der Bausteine kann mittels Integration der Methoxy-Signale und der *sec*-Butoxy-Gruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 25 mol% (*R*)-3BOPIC bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.085\text{-}1.000$ (m), $1.205\text{-}1.294$ (m), $1.517\text{-}1.776$ (m), $3.393\text{-}3.485$ (m, OCH_3), 3.751 (s), $4.206\text{-}4.334$ (m, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), $5.072\text{-}5.170$ (m), $6.531\text{-}7.249$ (m, Aromat), $7.332\text{-}7.412$ (m, Aromat) ppm.

$J_{5,4+6} = 7.9$ Hz.

FD-MS : m/z (relative % der Molpeaks):

537 (35.7 $[\text{M}]^+$), R: 3 mal Acetal),
549 (43.4 $[\text{M}]^+$), R: 2 mal Acetal, 1 mal Ether),
561 (15.4 $[\text{M}]^+$), R: 1 mal Acetal, 3 mal Ether),
573 (5.6 $[\text{M}]^+$), R: 3 mal Ether).

Theoretische Verhältnisse: berechnet für ein Trimer aus Polymer mit 25% Anteil Ether-Bausteine

537 (42 $[\text{M}]^+$), R: 3 mal Acetal),
549 (42 $[\text{M}]^+$), R: 2 mal Acetal, 1 mal Ether),
561 (14 $[\text{M}]^+$), R: 1 mal Acetal, 2 mal Ether),
573 (1.5 $[\text{M}]^+$), R: 3 mal Ether).

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -3.40$ (c = 1.00 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -3.20$ (c = 1.00 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -3.60$ (c = 1.00 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -5.80$ (c = 1.00 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -9.60$ (c = 1.00 in THF).

6.13.20 Ermittlung der Basen-Stabilität der Polyarylisocyanate

#1 Stabilität von *poly*-(3MOMOPIC) ohne Endcapping gegen Et₃N

Anm.: Alle Versuchsbeschreibung finden sich unter Exp.-Nr.: DS 280

Zu einer Probe von 0.010 g *poly*-(3MOMOPIC) ohne Endcapping in 0.7 ml CDCl₃ werden ca. 10 µl Et₃N gegeben. Der Grad des Abbaus wird anhand der Integrale der Methylen-Gruppe im ¹H-NMR (Polymer: δ = 4.6-5.1 ppm, Trimer: δ = 5.3 ppm) Spektrum ermittelt. Nach 16 h ist das Polymer laut NMR-Analyse zu 55% und nach 3 d vollständig zum Trimeren abgebaut.

#2 Stabilität von *poly*-(3MOMOPIC) mit Acetyl-Endcapping gegen Et₃N

Zu einer Probe von 0.010 g *poly*-(3MOMOPIC) mit Acetyl-Endcapping in 0.7 ml CDCl₃ werden ca. 10 µl Et₃N gegeben. Nach 3 d ist das Polymer laut NMR-Analyse zu 30% zum Trimeren abgebaut. Innerhalb weiterer 9 d findet kein zusätzlicher Abbau des Polymers mehr statt. Es werden weiterhin 5 mg 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin (Protonenschwamm) zugesetzt, nach weiteren 3 d im NMR-Spektrum kein Fortschreiten des Umsatzes über 30% hinaus.

#3 Stabilität von *poly*-(3MOMOPIC) mit Acetyl-Endcapping gegen Pyrrolidin

Zu einer Probe von 0.010 g *poly*-(3MOMOPIC) mit Acetyl-Endcapping in 0.7 ml CDCl₃ werden ca. 10 µl Pyrrolidin gegeben. Nach 16 h ist das Polymer laut NMR-Analyse vollständig zum Trimeren abgebaut.

#4 Stabilität von *poly*-(3MOMOPIC) ohne Endcapping gegen Dicyclohexylamin

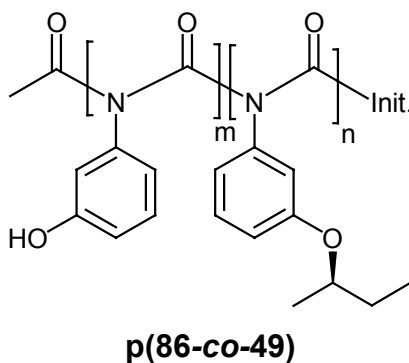
Zu einer Probe von 0.010 g *poly*-(3MOMOPIC) ohne Endcapping in 0.7 ml CDCl₃ werden ca. 10 µl Dicyclohexylamin gegeben. Nach 16 h ist das Polymer laut NMR-Analyse vollständig zum Trimeren abgebaut.

#5 Stabilität von *poly*-(3MOMOPIC) mit Acetyl-Endcapping gegen Dicyclohexylamin

Zu einer Probe von 0.010 g *poly*-(3MOMOPIC) mit Acetyl-Endcapping in 0.7 ml CDCl₃ werden ca. 10 µl Dicyclohexylamin gegeben. Der Abbau zum Trimeren verläuft erheblich langsamer und ist erst nach 28 Tagen vollständig.

#6 Stabilität von *poly*-((*R*)-3BOPIC) mit Methyl-Endcapping gegen Pyrrolidin

Zu einer Probe von 0.010 g *poly*-((*R*)-3BOPIC) mit Methyl-Endcapping in 0.7 ml CDCl₃ werden ca. 10 µl Pyrrolidin gegeben. Nach 16 h ist das Polymer laut NMR-Analyse vollständig zum Trimeren abgebaut.

6.13.21 Abspaltung der MOM-Schutzgruppe von *poly*-(3MOMOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) p(100-co-49) zu *poly*-(3HOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) p(86-co-49)**# 1 (DS 347): Verhältnis (*R*)-3BOPIC zu 3MOMOPIC 11 / 89**

Gemäß *AAV 2* ergeben 0.110 g (0.542 mmol OMOM-Gruppen) *poly*-(3MOMOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) und 0.3 g TFA/H₂O in 2 ml CH₂Cl₂ nach Umfällen aus THF/Et₂O 0.098 g (quant.) eines weissen Feststoffes. Das Polymer ist löslich in THF, MeOH, Aceton, DMSO und Acetonitril; es ist unlöslich in Et₂O, CHCl₃, CH₂Cl₂, Chlorbenzol, Toluol, Nitrobenzol und Nitromethan.

GPC: M_n = 11141, PDI = 1.79, DP = 79.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -315.24$ (c = 0.735 in THF).

$$[\alpha]_{578}^{25} = -331.29 \text{ (c = 0.735 in THF).}$$

$$[\alpha]_{546}^{25} = -384.49 \text{ (c = 0.735 in THF).}$$

$$[\alpha]_{436}^{25} = -751.70 \text{ (c = 0.735 in THF).}$$

$$[\alpha]_{365}^{25} = -1470.34 \text{ (c = 0.735 in THF).}$$

Molare Elliptizität: $\theta = -9691 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 270 nm (c = 0.0816 mg/ml in THF).

2 (DS 379): Verhältnis (R)-3BOPIC zu 3MOMOPIC 21.5 / 78.5

Gemäß AAV 2 ergeben 0.197 g (0.851 mmol OMOM-Gruppen) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(R)-3BOPIC) und 0.6 g TFA/H₂O in 5 ml CH₂Cl₂ nach Umfällen aus THF/Et₂O 0.165 g (quant.) eines weissen Feststoffes.

GPC: M_n = 12017, PDI = 1.86, DP = 82.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -430.56 \text{ (c = 1.08 in THF).}$

$$[\alpha]_{578}^{25} = -452.41 \text{ (c = 1.08 in THF).}$$

$$[\alpha]_{546}^{25} = -525.09 \text{ (c = 1.08 in THF).}$$

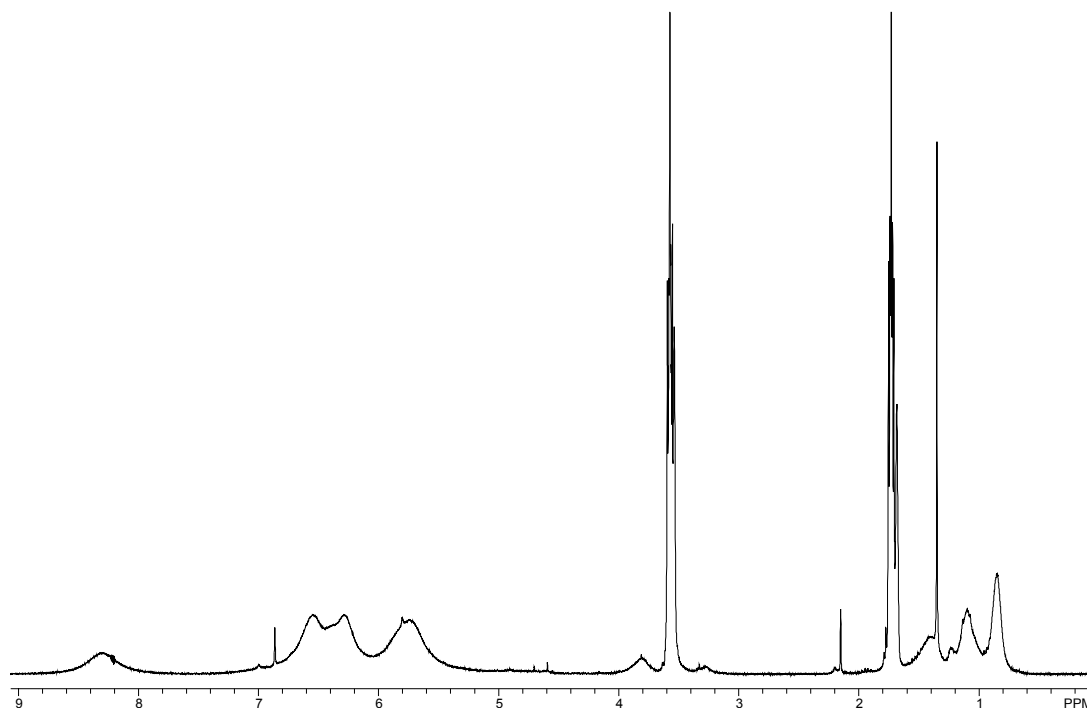
$$[\alpha]_{436}^{25} = -1024.54 \text{ (c = 1.08 in THF).}$$

$$[\alpha]_{365}^{25} = -2003.15 \text{ (c = 1.08 in THF).}$$

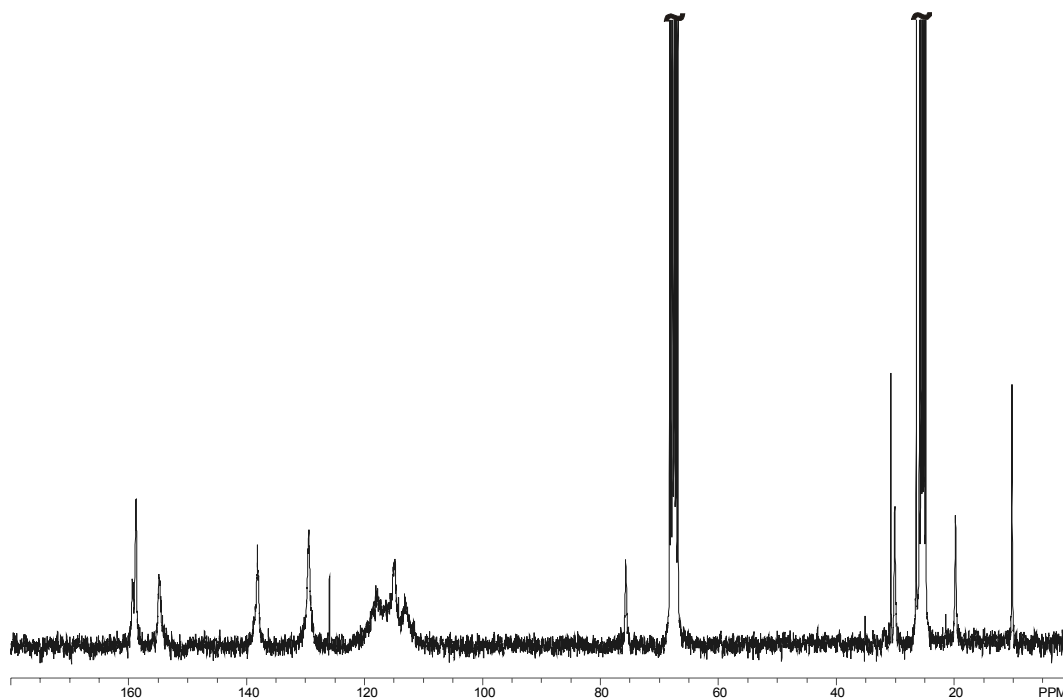
Molare Elliptizität: $\theta = -15425 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 269 nm (c = 0.070mg/ml in THF).

3 (DS 329): Verhältnis (R)-3BOPIC zu 3MOMOPIC 25 / 75

Gemäß AAV 2 ergeben 0.100 g (0.411 mmol OMOM-Gruppen) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(R)-3BOPIC) und 0.3 g TFA/H₂O in 4 ml CH₂Cl₂ nach Umfällen aus THF/Et₂O 0.073 g (89%) eines weissen Feststoffes.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.683\text{-}1.593$ (m, CH_3 , CH_2), 2.300 (s, br, CH_3 -Endcapping), 3.670-3.973 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 5.320-6.922 (m, Ar- H), 8.307 (s, br, OH) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K): $\delta = 10.19$ (CH_3), 19.80 (CH_3), 30.10 (CH_2), 75.71 (C-H), 113.04 (C-H, arom.), 114.97 (C-H, arom.), 117.52 (C-H, arom.), 129.46 (C-H, arom.), 154.96 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 158.78 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 159.40 ($\text{C}_{\text{quart.}}$) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3466.2$ (OH), 2969.8 (CH), 2869.6 (CH), 1756.0 (C=O), 1597.3 und 1489.1 (1,3-disubst. Aromat), 1317.1, 1156.4 (COC), 999.9, 741.0 und 685.1 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .

GPC: $M_n = 15037$, PDI = 1.70, DP = 101.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -556.95$ (c = 0.985 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -584.77$ (c = 0.985 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -678.98$ (c = 0.985 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -1327.41$ (c = 0.985 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -2599.39$ (c = 0.985 in THF).

Molare Elliptizität: $\theta = -18914$ mdeg $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bei 270 nm (c = 0.0920 mg/ml in THF).

4 (DS 346): Verhältnis (R)-3BOPIC zu 3MOMOPIC 33 / 67

Gemäß AAV 2 werden 0.100 g (0.366 mmol OMOM-Gruppen) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(R)-3BOPIC) und 0.3 g TFA/H₂O in 3 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Nach 16 h ist im Gegensatz zu den anderen Ansätzen (# 1-3), nur wenig weisser Niederschlag ausgefallen. Nach Umfällen aus THF/Et₂O und Trocknung im Vakuum ergeben sich 0.063 g (75%) eines weissen Feststoffes.

GPC: $M_n = 18966$, PDI = 1.64, DP = 123.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -577.76$ (c = 0.850 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25} = -607.53$ (c = 0.850 THF).

$[\alpha]_{546}^{25} = -705.53$ (c = 0.850 in THF).

$[\alpha]_{436}^{25} = -1379.65$ (c = 0.850 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25} = -2703.76$ (c = 0.850 in THF).

Molare Elliptizität: $\theta = -20130 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 271 nm ($c = 0.0480 \text{ mg/ml}$ in THF).

6.13.22 Versuche zur chiralen Induktion in Polyarylisocyanate

(+)-PMP **101** wurde von Timo Hoffart (AK Reggelin) zur Verfügung gestellt. Die Endgruppen der Polymere sind jeweils mit Acetyl-Gruppen blockiert. Das Polymer wird in der jeweils angegebenen Konzentration in THF vorgelegt, nach Zugabe des (+)-PMP **101** wird kurz geschüttelt und nach der angegebenen Zeit gemessen.

Chirale Induktion in *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) p(86-*co*-49) (25/75) mit (+)-PMP

1) Zugabe von 0.4 äq (+)-PMP, dann + 0.6 äq (+)-PMP (DS 329)

Zu einer Lösung von 19.7 mg *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) in 2 ml THF werden 4 mg (0.4 äq bezüglich der OH-Gruppen) (+)-PMP gegeben und der Drehwert gemessen. Nach 180 Min. werden weitere 6 mg (0.6 äq bezüglich der OH-Gruppen) zugefügt.

Start: $[\alpha]_{365}^{25} = -2599.39$ ($c = 0.985$ in THF) (ohne (+)-PMP).

3 min: $[\alpha]_{365}^{25} = -3051.78$ ($c = 0.985$ in THF).

180 min: $[\alpha]_{365}^{25} = -2065.99$ ($c = 0.985$ in THF).

184 min: $[\alpha]_{365}^{25} = -2159.39$ ($c = 0.985$ in THF).

Tabelle 6.1 Spezifische Drehwerte von *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) (25/75) nach Zugabe von (+)-PMP.

#	t [min]	$[\alpha]_{365}^{25}$
1	0	2569,44
2	1	3051,78
3	3	3051,78
4	21	2937,46
5	93	2510,05
6	135	2287,31
7	180	2065,99
8	182	2159,39
9	204	1938,07
10	230	1700,51
11	256	1467,01
12	336	928,32

Molare Elliptizität ohne Zugabe von (+)-PMP:

$$\theta = -18914 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ bei } 270 \text{ nm (c = 0.0920 mg/ml in THF).}$$

Molare Elliptizität nach Zugabe von (+)-PMP

(Zugabe von 1.8 mg (1 äq bezüglich der OH-Gruppen) (+)-PMP, Messung nach 5 min):

$$\theta = -18662 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ bei } 270 \text{ nm (c = 0.0920 mg/ml in THF).}$$

2) Vergleich mit 0.4 äq Pyrrolidin

Als Vergleichsversuch werden zu einer Lösung von 19.8 mg *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) in 2 ml THF 2 mg (0.4 äq bezüglich der OH-Gruppen) Pyrrolidin gegeben.

Nach 3 Min. wird der Drehwert gemessen.

Start: $[\alpha]_{365}^{25} = -2568.18$ (c = 0.990 in THF) (ohne (+)-PMP).

3 min: $[\alpha]_{365}^{25} = -2376.77$ (c = 0.990 in THF).

Chirale Induktion in *poly*-(3HOPIC) p86 mit (+)-PMP

1) Zugabe von 0.4 q (+)-PMP (c = 0.20) (DS282)

Zu einer Lösung von 10.0 mg *poly*-(3HOPIC) in 2 ml THF ($c = 0.50$) werden 4.6 mg (0.4 äq bezüglich der OH-Gruppen) (+)-PMP gegeben, es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Nach Verdünnen auf 5 ml ($c = 0.20$) klärt sich die Lösung und der Drehwert wird gemessen.

Tabelle 6.2 Spezifische Drehwerte von *poly*-(3HOPIC) nach Zugabe von 0.4 äq (+)-PMP.

#	t [min]	$[\alpha]_{365}^{25}$
1	3,5	-602,5
2	11	-594
3	21	-590
4	100	-531
5	165	-483
6	409	-358,5
7	1363	-97
8	1818	-42,5

Molare Elliptizität ohne Zugabe von (+)-PMP:

$\theta = +196.29 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 269 nm ($c = 0.0684 \text{ mg/ml}$ in THF).

Molare Elliptizität nach Zugabe von (+)-PMP

Zugabe von 1.8 mg (1 äq bezüglich der OH-Gruppen) (+)-PMP, Messung nach 5 min):

$\theta = -2440.1 \text{ mdeg m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 269 nm ($c = 0.0684 \text{ mg/ml}$ in THF).

2) Zugabe von 1.03 äq (+)-PMP (DS332)

Zu einer Lösung von 11.5 mg *poly*-(3HOPIC) in 5 ml THF ($c = 0.23$) werden 13.5 mg (1.0 äq bezüglich der OH-Gruppen) (+)-PMP gegeben und der Drehwert wird gemessen.

Tabelle 6.3 Spezifische Drehwerte von *poly*-(3HOPIC) nach Zugabe von 1.0 äq (+)-PMP.

#	t [min]	$[\alpha]_{365}^{25}$
1	3	1369,57
2	8	1361,74
3	30	1297,83
4	75	1145,65
5	100	1032,61
6	155	896,96
7	190	815,22
8	1080	46,52

Versuch zur chiralen Induktion in *poly*-((*R*)-3BOPIC) p49 mit (+)-PMP

Zugabe von 1.0 äq (+)-PMP

Zu einer Lösung von 11.1 mg *poly*-((*R*)-3BOPIC) in 2 ml THF ($c = 0.555$) werden 5.3 mg (1.0 äq bezüglich der Bausteine) (+)-PMP gegeben und der Drehwert wird gemessen.

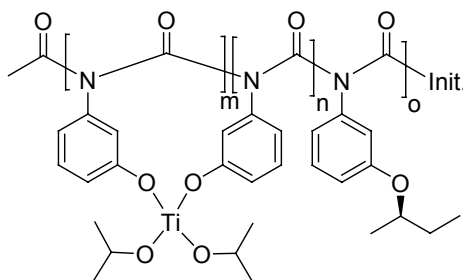
Start: $[\alpha]_{365}^{25} = -3013.51$ ($c = 0.555$ in THF) (ohne (+)-PMP).

3 min: $[\alpha]_{365}^{25} = -3013.15$ ($c = 0.555$ in THF).

1220 min: $[\alpha]_{365}^{25} = -529.73$ ($c = 0.555$ in THF).

6.14 Komplexierungsversuche mit Polyarylisocyanaten

6.14.1 Komplexierung von *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) p(86-*co*-49) mit $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$



p(112-*co*-49)·Ti(O*i*Pr)₂

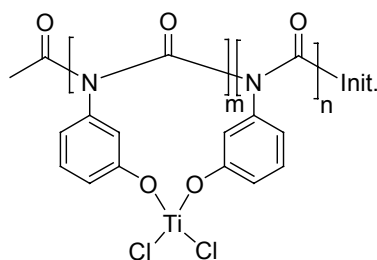
Exp.-Nr.: DS 330 (in CH_2Cl_2)

Zu einer Suspension von 0.0112 g (0.056 mmol OH-Gruppen, 1 äq) *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 2 ml CH_2Cl_2 (abs.) werden 0.28 ml (0.028 mmol, 0.5 äq) einer 0.1 molaren Lösung von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ in CH_2Cl_2 . Der Niederschlag wird leicht gelblich, verändert sich aber nach 16 h bei RT nicht weiter. Durch Zugabe von 1 ml THF (abs.) wird die gelbe Farbe langsam intensiver, der Niederschlag bleibt aber ungelöst.

Exp.-Nr.: DS 405 (in THF- d_8)

Zu einer Lösung von 0.0117 g (0.0588 mmol OH-Gruppen, 1 äq) *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 0.7 ml THF- d_8 (abs.) werden mit einer Mikroliterspritze 0.0084 g (0.0088 ml, 0.0294 mmol, 0.5 äq) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ gegeben. Es fällt sofort ein gelber, gallertartiger Niederschlag aus, der sich auch nach Zugabe weiterer 0.0252 g (0.0264 ml, 0.0882 mmol, 1.5 äq) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ nicht auflöst.

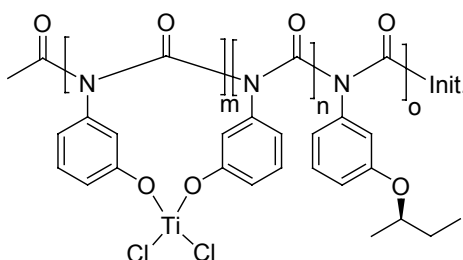
Der Niederschlag wird leicht gelblich, verändert sich aber nach 16 h bei RT nicht weiter. Durch Zugabe von 1 ml THF (abs.) wird die gelbe Farbe langsam intensiver, der Niederschlag bleibt aber ungelöst.

6.14.2 Komplexierung von *poly*-(3MOMOPIC) p100 mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ p112·TiCl₂

Exp.-Nr.: DS 390

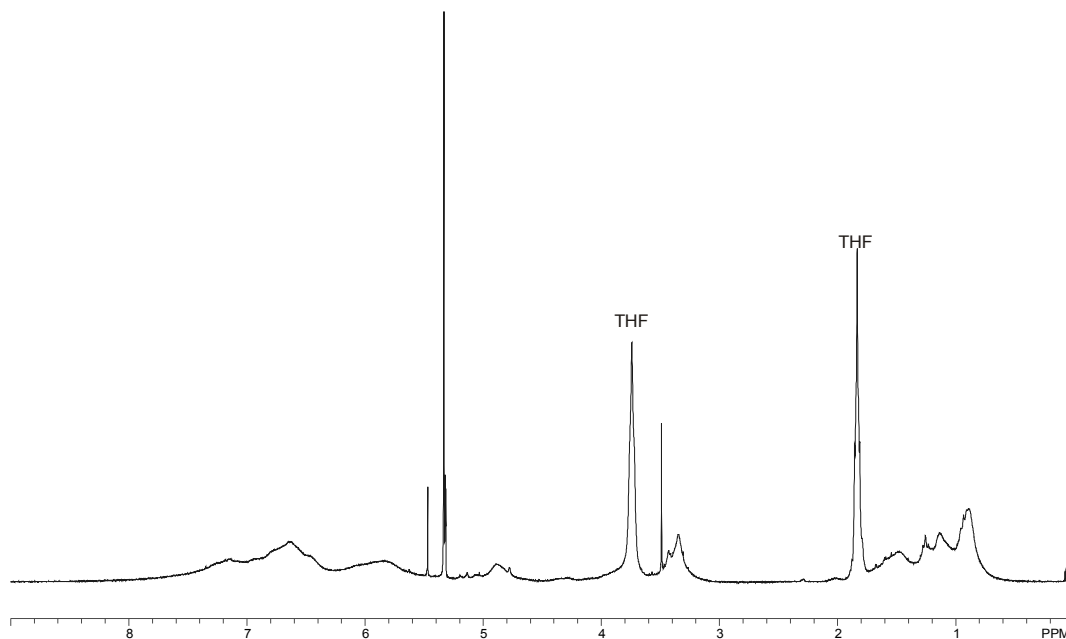
Eine Lösung von 0.0590 g (0.329 mmol OH-Gruppen, 1 äq) *poly*-(3MOMOPIC) unter Ar in 4 ml CH_2Cl_2 (abs.) wird bei 0°C vorgelegt und mit 1.65 ml (0.165 mmol, 0.5 äq) einer 0.1 molaren Lösung von $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ in CH_2Cl_2 versetzt. Die Lösung wird sofort orangefarben und bleibt auch nach 10 Min. noch klar. Dann entfernt man das Eisbad, bei Raumtemperatur fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Nach 90 Min. entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der orangefarbene Niederschlag ist in CH_2Cl_2 und THF unlöslich.

IR (KBr): $\nu = 3214.3, 1763.6$ (C=O), 1596.8 und 1487.0 (1,3-disubst. Aromat), 1309.9, 1178.8 (COC), 740.5 und 686.0 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .

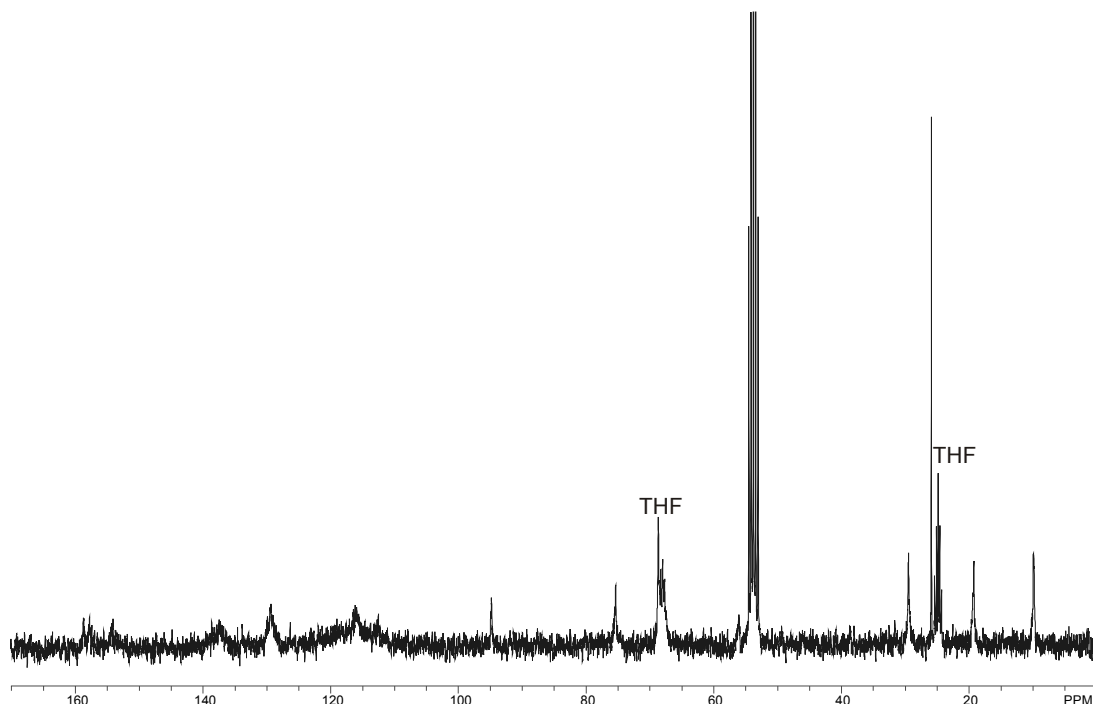
6.14.3 Komplexierung von *poly*-(3MOMOPIC-co-(*R*)-3BOPIC) p(100-co-49) mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ p(112-co-49)·TiCl₂

Exp.-Nr.: DS 341

Zu einer Lösung von 0.0160 g (0.066 mmol OMOM-Gruppen, 1 äq) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) in einem 10 ml Schlenk-
kolben bei -20°C gibt man 0.33 ml (0.033 mmol, 0.5 äq) einer 0.1 molaren Lösung von
TiCl₄·2THF in CH₂Cl₂. Die Lösung wird sofort orangefarben und bleibt auch nach 16 h
klar. Dann entfernt man das Kältebad, ab 10°C beginnt ein orangefarbener Niederschlag
auszufallen. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur gekommen ist, lässt man das
Gasgemisch in dem Reaktionskolben über eine Kanüle auf feuchtes pH-Indikatorpapier
treffen, die rote Farbe zeigt die Anwesenheit von Säure an. Bei Einleiten des Ar-
Gasstroms in wässrige AgNO₃-Lösung fällt ein weisser Niederschlag aus.
Das Lösungsmittel wird nach einer Stunde bei RT im Vakuum entfernt, der orange-
farbene Rückstand ist unlöslich in 1 ml CD₂Cl₂ (abs.), löst sich aber nach weiterer
Zugabe von 0.1 ml THF-d₈ vollständig auf.



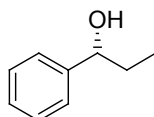
¹H-NMR (CD₂Cl₂ + 10% THF-d₈, 300 MHz, 300 K): δ = 0.687-1.733 (m, CH₃, CH₂),
3.346 (s, br, CH₃-O), 4.877 (s, br, CH₃-O), 5.602-6.251 (m, Ar-H), 6.341-7.573 (m, Ar-
H) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 + 10% THF- d_8 , 75 MHz, 300 K): δ = 9.90 (CH_3), 19.99 (CH_3), 29.50 (CH_2), 75.38 (C-H), 94.93, 116.11 (C-H, arom.), 129.58 (C-H, arom.), 137.29, 153.81 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 157.92 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 158.78 ($\text{C}_{\text{quart.}}$) ppm.

6.15 Katalysetests mit Titankomplexen der Polyarylisocyanate

6.15.1 Katalyse der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **66**



67

1 Exp.-Nr.: DS 407

Reaktion mit *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) und $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$

Lit.: Katalyse^[124, 180], Produktanalytik^[126]

In einem 25 ml Birnen-Schlenkcolben werden 0.0224 g (0.100 mmol, 0.2 äq OH-Gruppen) *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar vorgelegt und in 3 ml THF (abs.) gelöst. Man gibt 0.010 ml (0.350 mmol, 7 äq) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ hinzu, woraufhin sich sofort ein gelber, gallertartiger Niederschlag bildet. Nach 10 Min. wird auf 0°C gekühlt und mit 0.75 ml (0.750 mmol, 15 äq) Et_2Zn -Lösung (1 M in Hexan, Aldrich) versetzt; nach weiteren 10 Min. gibt man mit 0.027 g (0.250 mmol, 5 äq) Benzaldehyd **66** (frisch

dest.) hinzu. Nach 16 h bei 0°C werden von einer Probe durch chirale GC-Analyse Umsatz und *ee* bestimmt. Dazu wird eine kleine Menge entnommen und zwischen PE und 1 N HCl aufgeteilt. Die organische Phase wird mittels eines Spritzenfilters gereinigt. Man lässt die Mischung auftauen und entnimmt Proben nach 20 h, 40 h, 64 h und 168 h. Nach 168 h beträgt der Umsatz 53.5% bei einem *ee* von 0.78% des (*R*)-Produktes.

2 Exp.-Nr.: DS 408

Reaktion mit *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) ohne Ti(O*i*Pr)₄

In einem analogen Experiment (zu # 1) ohne Zugabe von Ti(O*i*Pr)₄ werden ansonsten die gleichen Mengen eingesetzt. Bei identischer Durchführung erhält man nach 168 h einen Umsatz von 47.7% und einen *ee* von 2.3%.

3 Exp.-Nr.: DS 415

Blindreaktion mit Ti(O*i*Pr)₄ ohne Liganden

In einem analogen Experiment (zu # 1) werden ohne Zugabe eines phenolischen Liganden 0.010 ml (0.350 mmol, 7 äq) Ti(O*i*Pr)₄, und 0.75 ml (0.750 mmol, 15 äq) Et₂Zn-Lösung (1 M in Hexan, Aldrich) umgesetzt. Bei identischer Durchführung erhält man nach 168 h einen Umsatz von 38%.

4 Exp.-Nr.: DS 402

Reaktion mit (*S*)-BINOL und Ti(O*i*Pr)₄

In einem analogen Experiment (zu # 1) werden 0.0143 g (0.050 mmol, 0.2 äq) (*S*)-BINOL, 0.010 ml (0.350 mmol, 7 äq) Ti(O*i*Pr)₄, und 0.75 ml (0.750 mmol, 15 äq) Et₂Zn-Lösung (1 M in Hexan, Aldrich) umgesetzt. Nach 40 h (16 h bei 0°C, 24 h bei RT) beträgt der Umsatz 87% bei einem *ee* von 85.3%.

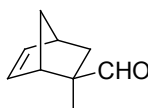
5 Exp.-Nr.: DS 403

Reaktion mit (*S*)-BINOL ohne Ti(O*i*Pr)₄

In einem analogen Experiment (zu # 1) werden 0.0143 g (0.050 mmol, 0.2 äq) (*S*)-BINOL, 0.75 ml und (0.750 mmol, 15 äq) Et₂Zn-Lösung (1 M in Hexan, Aldrich)

umgesetzt. Nach 40 h (16 h bei 0°C, 24 h bei RT) beträgt der Umsatz 3.1% bei einem *ee* von 31%.

6.15.2 Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien **83** und Methacrolein **64**



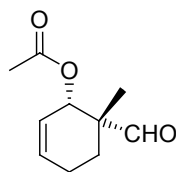
84

Exp.-Nr.: DS 353

Lit.: [144, 147]

Zu einer Lösung von 0.0160 g (0.066 mmol OMOM-Gruppen, 1 äq) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) bei -20°C gibt man 0.33 ml (0.033 mmol, 0.5 äq) einer 0.1 molaren Lösung von TiCl₄·2THF. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung orange. Man lässt nach 30 Min. auf RT kommen, woraufhin ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Nach einer Stunde entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, wäscht den Niederschlag mit 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) und suspendiert in 3 ml CH₂Cl₂. Durch Zugabe von 1 ml THF (abs.) löst sich der Niederschlag innerhalb einiger Minuten vollständig auf.

Nach Kühlung auf -30°C werden 0.070 g (1.00 mmol, 30 äq bezüglich der Ti-Atome) Methacrolein **64** (frisch dest. über CaCl₂) und 0.066 g (1.00 mmol, 30 äq) Cyclopentadien **83** zugesetzt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die DC-Kontrolle keinen Umsatz anzeigt, wird weiter für 3 d bei RT gerührt. Man filtriert den Reaktionsansatz über Kieselgel, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhält 0.0061 g (4.5%) eines farblosen Feststoffes. Die NMR-Analyse zeigt nur einen Anteil des Produktes neben Edukten und Nebenprodukten.

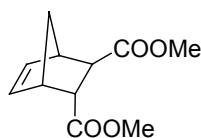
6.15.3 Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien **63 und Methacrolein **64******65**

Exp.-Nr.: DS 352

Lit.:^[122]

Zu einer Lösung von 0.0160 g (0.066 mmol OMOM-Gruppen, 1äq) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) bei -20°C gibt man 0.33 ml (0.033 mmol, 0.5 äq) einer 0.1 molaren Lösung von TiCl₄·2THF. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung orange. Man lässt nach 30 Min. auf RT kommen, woraufhin ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Nach einer Stunde entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, wäscht den Niederschlag mit 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) und suspendiert in 3 ml CH₂Cl₂. Durch Zugabe von 1 ml THF (abs.) löst sich der Niederschlag innerhalb einiger Minuten vollständig auf.

Nach Kühlung auf -30°C werden 0.0463 g (0.66 mmol, 20 äq bezüglich der Titan-Atome) Methacrolein **64** (frisch dest. über CaH₂) und 0.0592 g (68% E-Anteil entspricht 0.528 mmol, 10 äq) *E*-1-Acetoxy-1,3-butadien **63** bei Raumtemperatur. Nach 16 h zeigt die DC-Kontrolle keinen Umsatz, daher wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 d ist im DC ebenfalls kein Umsatz feststellbar; die Reaktionsmischung wird über Kieselgel filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt (0.023 g, 24%) enthält laut NMR-Analyse nur einen Anteil des gewünschten Produktes.

6.15.4 Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien **83 und Dimethylfumarat **113******114**

1 Exp.-Nr.: DS 357

Reaktion bei RT mit *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) und TiCl₄

Lit.:^[184], katalytisch aktive Phenole als TiCl₂-Komplexe^[185]

Zu einer Lösung von 0.0160 g (0.066 mmol OMOM-Gruppen, 1 äq) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) bei -20°C gibt man 0.33 ml (0.033 mmol, 0.5 äq) einer 0.1 molaren Lösung von TiCl₄·2THF. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung orange. Man lässt nach 30 Min. auf RT kommen, woraufhin ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Nach einer Stunde entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, wäscht den Niederschlag mit 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) und suspendiert in 3 ml CH₂Cl₂. Durch Zugabe von 0.3 ml THF (abs.) löst sich der Niederschlag innerhalb von 15 Min. vollständig auf.

Die Lösung wird auf -25°C gekühlt und mit 0.0476 g (0.33 mmol, 10 äq) Dimethylfumarat **113** (gel. in 0.5 ml CH₂Cl₂) und 0.040 g (0.606 mmol, 2 äq) Cyclopentadien **83** versetzt. Nach 3 h bei dieser Temperatur wird durch DC-Kontrolle die teilweise Umsetzung des Eduktes festgestellt und man lässt auf Raumtemperatur kommen. Nach weiteren 16 h gibt man 5 ml 1 N HCl dazu, extrahiert mit 3 mal 10 ml CH₂Cl₂, filtriert die trübe Lösung über Kieselgel und trocknet über MgSO₄. Das Produkt wird zu 0.057 g (81%) gewonnen und entspricht laut NMR-Analyse dem gewünschten Bicyclus.^[184] Da der spezifische Drehwert null ist, wird auf die Bestimmung des *ee* mittels NMR-Shift-Experimenten mit Eu(hfc)₃ verzichtet.^[184]

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = 0$ (c = 1 in CHCl₃).

Lit.:^[112]

$[\alpha]_D^{25} = +136.6$ (c = 0.48 in CHCl₃) (für 99% *ee*).

2 Exp.-Nr.: DS 358,

Blindreaktion bei RT ohne Katalysator

Die analoge Umsetzung (siehe # 1) von 0.0476 g (0.33 mmol) Dimethylfumarat **113** und 0.040 g (0.606 mmol) Cyclopentadien **83** unter den gleichen Bedingungen (siehe # 1) ohne Zugabe eines Liganden oder Komplexes führt zu einer Produktausbeute von 0.068 g (96%).

3 Exp.-Nr.: DS 362

Reaktion bis -20°C mit *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) und TiCl_4

Die Katalysator-Lösung wird hergestellt entsprechend der Beschreibung in Vorschrift # 1. Nach Abkühlen auf -78°C werden 0.0476 g (0.33 mmol, 10 äq) Dimethylfumarat **113** (gel. in 0.5 ml CH_2Cl_2) zugefügt, woraufhin sich die Lösung trübt. 15 Min. später gibt man 0.040 g (0.606 mmol, 2 äq) Cyclopentadien **83** hinzu und rührt für 16 h bei -78°C . Nach Erhöhung der Temperatur auf -45°C löst sich die Trübung und man rührt für 2 h bei dieser Temperatur. Nach Abschalten der Kühlung wird bei -20°C 5 ml 1 N HCl zugesetzt und mit 2 mal 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird zu 24 mg (34%) gewonnen.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = 0$ ($c = 1$ in CHCl_3).

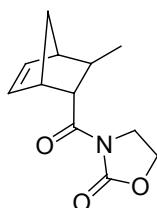
Lit.:^[112]

$[\alpha]_D^{25} = +136.6$ ($c = 0.48$ in CHCl_3) (für 99% *ee*).

4 Exp.-Nr.: DS 363

Blindreaktion bis -20°C ohne Katalysator

Die analoge Umsetzung (siehe # 3) von 0.0476 g (0.33 mmol) Dimethylfumarat **113** und 0.040 g (0.606 mmol) Cyclopentadien **83** unter den angegebenen Bedingungen (siehe # 3) ohne Zugabe eines Liganden oder Komplexes führt zu keinem Umsatz an Produkt.

6.15.5 Katalyse der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien **83 und *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115****

116 (*endo*)

1 Exp.-Nr.: DS 366

Komplex hergestellt aus *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) und TiCl₄·2THF

Zu einer Lösung von 0.0160 g (0.066 mmol MOM-Gruppen, 1 äq) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) bei -20°C gibt man 0.33 ml (0.033 mmol, 0.5 äq) einer 0.1 molaren Lösung von TiCl₄·2THF. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung orangefarben. Man lässt nach 30 Min. auf RT kommen, woraufhin ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Nach einer Stunde entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, wäscht den Niederschlag mit 3 ml CH₂Cl₂ (abs.) und suspendiert in 3 ml CH₂Cl₂. Durch Zugabe von 0.3 ml THF (abs.) löst sich der Niederschlag innerhalb weniger Minuten vollständig auf.

Die Lösung wird auf -50°C gekühlt und mit 0.0512 g (0.33 mmol, 10 äq) *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** (gel. in 0.5 ml CH₂Cl₂) und 0.066 g (1.00 mmol, 3 äq) Cyclopentadien **83** versetzt. Nach 16 h bei dieser Temperatur wird durch DC-Kontrolle kein Umsatz festgestellt, daher wird die Mischung bei 0°C weiter gerührt. Nach insgesamt 24 h findet man bei der DC-Kontrolle keinen Umsatz und lässt daher auf Raumtemperatur kommen. Weitere 16 h später ist auf dem DC ein teilweiser Umsatz des Eduktes erkennbar, die Reaktion wird durch Filtration über Kieselgel abgebrochen. Man erhält 0.055 g eines gelben Öls, die NMR-Analyse zeigt das Vorliegen des Eduktes neben dem *endo*- und *exo*-Produkt. Das *endo/exo*-Verhältnis der Rohproduktes wird durch Integration der ¹H-NMR-Spektren ermittelt.^[186] Nach Säulenchromatographie erhält man das *endo*-Produkt als farbloses Öl, welches teilweise kristallisiert. Die Ergebnisse dieser und der nachfolgenden Reaktionen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

2 Exp.-Nr.: DS 367

Blindreaktionen ohne Komplex

In einer analog zu # 1 durchgeführten Reaktion ohne Zugabe eines Liganden oder Komplexes ergibt sich aus 0.0512 g (0.33 mmol) *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** (gel. in 0.5 ml CH₂Cl₂) und 0.066 g (1.00 mmol) Cyclopentadien **83** nach 7 d bei RT laut DC-Kontrolle kein Umsatz. Bei der NMR-Analyse kann ebenfalls kein Produkt gefunden werden.

3 Exp.-Nr.: DS 387)

Reaktion mit Unterschuss an $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$

Zu einer Lösung von 0.0320 g (0.132 mmol MOM-Gruppen, 1äq) *poly*-(3MOMOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 3 ml CH_2Cl_2 (abs.) bei 0°C gibt man 0.33 ml (0.033 mmol, 0.5 äq) einer 0.1 molaren Lösung von $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung orange. Man lässt nach 10 Min. auf RT kommen, es bildet sich kein Niederschlag. Nach einer Stunde entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den Rückstand in 3 ml CH_2Cl_2 auf. Zu der gelb-orangen Lösung gibt man unter Kühlung auf 0°C 0.0512 g (0.33 mmol, 20 äq) *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** (gel. in 0.5 ml CH_2Cl_2) und 0.109 g (1.65 mmol, 50 äq) Cyclopentadien **83** und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 4 d wird die Reaktion abgebrochen durch Filtration über Kieselgel.

4 Exp.-Nr.: DS 388

Reaktion mit Unterschuss an $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$, keine Vakuumtrocknung des Komplexes

In einer Reaktion analog zu # 3 wird der Komplex hergestellt, aber sofort in Lösung weiter eingesetzt, ohne das Lösungsmittel zwischenzeitlich zu entfernen. Die weitere Durchführung entspricht der in # 3 beschriebenen Vorgehensweise.

5 Exp.-Nr.: DS 396

Komplex hergestellt aus *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) und $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$

Zu einer Lösung von 0.048 g (0.241 mmol OH-Gruppen, 1äq) *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 2 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ 1/1 gibt man bei Raumtemperatur 1.17 ml (0.121 mmol, 0.5 äq) einer 0.103 molaren Lösung von $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ in CH_2Cl_2 . Die Lösung wird sofort orange. Nach einer Stunde kühlt man auf -20°C und fügt 0.0939 g (0.605 mmol, 5 äq) *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** (gel. in 0.5 ml CH_2Cl_2) und 0.200 g (3.025 mmol, 25 äq) Cyclopentadien **83** hinzu. Nach 2.5 h bei -20°C und 16 h bei -5°C findet kein Umsatz statt, erst nach weiteren 8 h bei +5°C lässt sich eine Umsetzung zum Produkt feststellen. Nach 24 h bei +5°C bricht man die Reaktion durch Zugabe von 10 ml 1 N HCl-Lsg. ab, filtriert über Celite und extrahiert mit 2 mal 10 ml CH_2Cl_2 . Die vereinten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen,

getrocknet über MgSO₄ und am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

6 Exp.-Nr.: DS 397

Komplex hergestellt aus (S)-BINOL und TiCl₂(OiPr)₂

Die Reaktion wird analog Versuch # 5 durchgeführt, statt des polymeren Liganden *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) wird 0.0346 g (0.241 mmol OH-Gruppen, 1äq) (*S*)-BINOL eingesetzt. Das *endo/exo*-Verhältnis ist 85/15, das *endo*-Produkt wird in 22% Ausbeute gewonnen.

7 Exp.-Nr.: DS 411

**Komplex hergestellt aus *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) und TiCl₂(OiPr)₂,
Reaktion in CH₃CN**

Zu einer Lösung von 0.0297 g (0.149 mmol OH-Gruppen, 1äq) *poly*-(3HOPIC-*co*-(*R*)-3BOPIC) unter Ar in 3 ml CH₃CN (abs.) gibt man bei Raumtemperatur 0.580 ml (0.0598 mmol, 0.4 äq) einer 0.103 molaren Lösung von TiCl₂(OiPr)₂ in CH₂Cl₂. Die Lösung wird sofort orange, nach einigen Minuten bildet sich wenig Niederschlag. Nach einer Stunde wird auf -5°C gekühlt und 0.0463 g (0.298 mmol, 5 äq) *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** (gel. in 1 ml CH₃CN) und 0.0983 g (1.49 mmol, 25 äq) Cyclopentadien **83** hinzugefügt. Nach 16 h ist der Umsatz laut DC vollständig, die Reaktion wird durch Zugabe von 5 ml 1N HCl-Lsg. abgebrochen. Man extrahiert mit 2 mal 10 ml Et₂O, wäscht die vereinten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung, trocknet über MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.

8 Exp.-Nr.: DS 412

Blindreaktionen in CH₃CN ohne Katalysator

Die Reaktion von 0.018 g (0.298 mmol, 5 äq) *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115** (gel. in 1 ml CH₃CN) und 0.0050 g (1.49 mmol, 25 äq) Cyclopentadien **83** ohne in 2 ml CH₃CN wird analog den Bedingungen von Ansatz # 7 ohne Zusatz eines Liganden oder Übergangsmetallkomplexes durchgeführt. Nach 16 h lässt man auf RT kommen und rührt das Gemisch weitere 7 d bei RT. Bei der DC-Kontrolle ist keinerlei Umsatz erkennbar.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien **83** und *N*-Crotonyl-oxazolidin-2-on **115**

#	DS	<i>endo</i> / <i>exo</i> [a]	Ausbeute <i>endo</i> [g]	Ausbeute <i>endo</i> [%][b]	$[\alpha]_D^{25}$	<i>ee</i> [c] [%]	Konfig.[c]
1	366	83/17	0.023	32	+0.70	0.4	<i>R</i>
2	367	-	0	0	-	-	-
3	387	81/19	0.037	51	0.0	0.0	-
4	388	79/21	0.031	43	0.0	0.0	-
5	396	84/16	0.021	16	0.0	0.0	-
6	397	85/15	0.029	22	-5.38	3.2	<i>S</i>
7	411	85/15	0.054	82	+1.00	0.59	<i>R</i>
8	412	-	0	0	-	-	-

[a] Ermittelt durch Integration im ¹H-NMR-Spektrum. ^[186] [b] Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit PE/EE 5/1. [c] Bestimmt durch Messung des spezifischen Drehwertes in CHCl₃, Korrelation mit Probe eines bekannten *ee* und spezifischen Drehwertes $[\alpha]_D^{25} = +158.59$ (für 94% *ee* des *endo*-Produktes, $c = 0.48$ in CHCl₃).^[186]

7 Literatur und Anmerkungen

- [1] The Nobel Foundation, <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2001/index.html>, **2001**.
- [2] S. Stinson, *Chem. Eng. News* **2000**, *78*, 55-78.
- [3] N. M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *J. Chromat.* **2001**, *906*, 3-33.
- [4] <http://www.chemie.de/news/d/24586/>, **2003**.
- [5] M. Moorcroft, <http://www.chemicals.frost.com/>, **2003**.
- [6] H. Brunner, *Rechts oder Links - In der Natur und anderswo, Vol. 1*, Wiley-VCh, Weinheim, **1999**.
- [7] G. Beck, *Synlett* **2002**, *6*, 837-850.
- [8] W.-S. Huang, Q.-S. Hu, L. Pu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7940-7956.
- [9] W. Dumont, J. C. Poulin, D. T. Phat, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8295 - 8299.
- [10] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217-3273.
- [11] D. J. Gravert, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 489-509.
- [12] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 1196-1201.
- [13] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 1002-1006.
- [14] D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**.
- [15] T. J. Dickerson, N. N. Reed, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3325 - 3344.
- [16] E. Bayer, M. Mutter, *Nature* **1972**, *237*, 512-513.
- [17] M. Mutter, H. Hagenmaier, E. Bayer, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 883-884.
- [18] H. Han, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7632-7633.
- [19] C. Bolm, A. Gerlach, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 773-775.
- [20] Q.-H. Fan, Y.-M. Li, A. S. C. Chan, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3385-3465.
- [21] Q.-h. Fan, C.-y. Ren, C.-h. Yeung, W.-h. Hu, A. S. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7407-7408.
- [22] Q.-H. Fan, R. Wang, A. S. C. Chan, *Bioorg.Med.Chem.Lett.* **2002**, *12*, 1867-1871.
- [23] Q.-S. Hu, D. Vitharana, X.-F. Zheng, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8370-8377.
- [24] T. Yamashita, H. Yasueda, N. Nakamura, *Chem. Lett.* **1974**, 585-588.
- [25] T. Yamashita, H. Yasueda, Y. Miyauchi, N. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1532-1534.
- [26] S. Julia, J. Guixer, J. Masana, J. Rocas, S. Colonna, R. Annuziata, H. Molinari, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1982**, 1317-1324.
- [27] S. Julia, J. Masana, J. Rocas, S. Colonna, R. Annunziata, H. Molinari, *An. Quim., Ser. C* **1983**, *79*, 102-104.
- [28] S. Colonna, H. Molinari, S. Banfi, S. Julia, J. Masana, A. Alvarez, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1635-1641.
- [29] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413-447.
- [30] S. Banfi, S. Colonna, H. Molinari, S. Julia, J. Guixer, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5207-5211.
- [31] S. R. Gilbertson, G. Chen, M. McLoughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4481-4482.

- [32] S. R. Gilbertson, X. Wang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 434-435.
- [33] M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3211-3214.
- [34] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013-4038.
- [35] E. Yashima, K. Maeda, *ACS Symposium Series* **2002**, *812*, 41-53.
- [36] J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4039-4070.
- [37] Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349-372.
- [38] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11-19.
- [39] Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, M. Suginome, in *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. *120*, **1998**, pp. 11880-11893.
- [40] Dem Autor gelang die - unbeabsichtigte - thermisch und mechanisch induzierte zweifache Helix-Inversion eines 6 mm Steinbohrers. Da der ursprünglich vollständig rechtsgängige Bohrer aus gehärtetem Stahl besteht, kann die Inversionsbarriere dennoch als hoch angesehen werden.
- [41] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3336-3343.
- [42] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860-1866.
- [43] M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3328-3345.
- [44] M. Schultz, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2002**.
- [45] M. Holbach, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2003**.
- [46] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1684-1687.
- [47] A. J. Bur, L. J. Fetters, *Chemical Reviews* **1976**, *76*, 727-746.
- [48] S. M. Aharoni, *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*, John Wiley and Sons Ltd., Wiley, New York, **1997**.
- [49] S. Mayer, R. Zentel, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1973-2013.
- [50] S. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 457-496.
- [51] C. Kaiser, J. Weinstock, *Org. Synth.* **1971**, *51*, 48.
- [52] J. Weinstock, *J. Org. Chem.* **1961**, 3511.
- [53] H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 551-553.
- [54] D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4244-4245.
- [55] Das sehr giftige Gas Phosgen ist mittlerweile als Lösung in Toluol kommerziell erhältlich und daher auch in chemischen Laboratorien gut zu handhaben.
- [56] J. S. Nowick, D. L. Holmes, G. Noronha, E. M. Smith, T. M. Nguyen, S.-L. Huang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3929-3934.
- [57] D. L. Holmes, E. M. Smith, J. S. Nowick, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7665-7669.
- [58] K. Kurita, T. Matsumura, Y. Iwakura, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2070-2071.
- [59] H. A. Staab, W. Benz, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 72-82.
- [60] H. A. Staab, W. Benz, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 66.
- [61] W. Mormann, G. Leukel, *Synthesis* **1988**, 990-992.
- [62] V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3156-3156.
- [63] V. E. Shashoua, W. Sweeney, R. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 866-873.
- [64] K. Ute, T. Asai, Y. Fukunishi, K. Hatada, *Polymer J.* **1995**, *27*, 445.
- [65] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1906-1916.
- [66] Y. Okamoto, Y. Nagamura, K. Hatada, C. Khatri, M. M. Green, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5536-5538.

- [67] J.-S. Lee, S.-W. Ryu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2085-2087.
- [68] Y.-D. Shin, J.-H. Ahn, J.-S. Lee, *Polymer* **2001**, *42*, 7979-7985.
- [69] Y.-D. Shin, S.-Y. Kim, J.-H. Ahn, J.-S. Lee, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2408.
- [70] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1046-1052.
- [71] K. Maeda, N. Yamamoto, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5924-5926.
- [72] K. Maeda, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1998**, *30*, 100-105.
- [73] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5065-5066.
- [74] G. Maxein, H. Keller, B. M. Novak, R. Zentel, *Adv. Mater* **1998**, *3*, 341-345.
- [75] U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, *J. Polym. Sci., Part A-2* **1969**, *7*, 515-524.
- [76] S. Mayer, Dissertation, (Mainz), **2000**.
- [77] C. Aleman, M. M. Green, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 100-107.
- [78] S. Lifson, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850-8858.
- [79] S. Lifson, C. E. Felder, M. M. Green, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4142-4148.
- [80] J. A. Young, R. C. Cook, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3646-3653.
- [81] K. Ute, Y. Fukunishi, S. K. Jha, K.-S. Cheon, B. Munoz, K. Hatada, M. M. Green, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1304-1307.
- [82] M. M. Green, R. A. Gross, R. Cook, F. C. Schilling, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2636-2638.
- [83] G. Snatzke, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 78-87.
- [84] G. Snatzke, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 160-168.
- [85] M. Goodman, S. Chen, *Macromolecules* **1970**, *3*, 398-402.
- [86] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063-4065.
- [87] M. Mueller, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 101-116.
- [88] M. M. Green, R. A. Gross, C. Crosby, III, F. C. Schilling, *Macromolecules* **1987**, *20*, 992-999.
- [89] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 974-980.
- [90] K. Hino, K. Maeda, Y. Okamoto, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 361-367.
- [91] N. Okamoto, F. Mukaida, H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, S. Lifson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2878-2884.
- [92] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, S. Lifson, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1016-1024.
- [93] P. Wittung, P. E. Nielsen, O. Buchardt, M. Egholm, B. Norden, *Nature* **1994**, *368*, 561-562.
- [94] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452-6454.
- [95] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 58-61.
- [96] Eine scalemische Mischung ist eine Mischung ungleicher Mengen der Enantiomere einer chiralen Substanz: $0\% < ee < 100\%$.
- [97] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181-4182.
- [98] S. K. Jha, K.-S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1665-1673.
- [99] K. S. Cheon, J. V. Selinger, M. M. Green, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1542-1545.
- [100] K. Tang, M. M. Green, K. S. Cheon, J. V. Selinger, B. A. Garetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7313 - 7323.

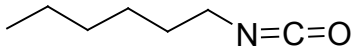
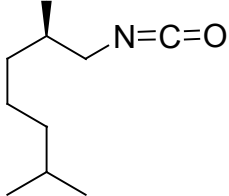
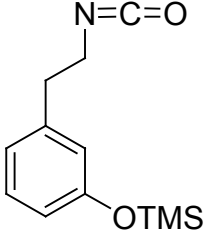
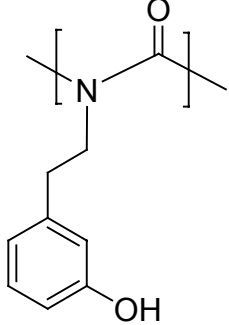
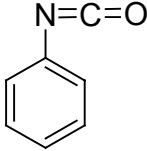
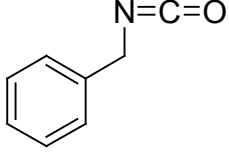
- [101] M. Mueller, R. Zentel, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1609-1617.
- [102] S. Mayer, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1675-1682.
- [103] S. Mayer, G. Maxein, R. Zentel, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8522-8525.
- [104] S. Mayer, G. Maxein, R. Zentel, *Macromol. Symp.* **1999**, *137*, 67-73.
- [105] C. A. Khatri, Y. Pavlova, M. M. Green, H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6991-6995.
- [106] M. M. Green, C. Khatri, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4941-4942.
- [107] Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, E. Yashima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 309-315.
- [108] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, Weinheim, **2000**.
- [109] D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 92-142.
- [110] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [111] Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. Y. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5765-5780.
- [112] Y. N. Ito, X. Ariza, A. K. Beck, A. Bohac, C. Ganter, R. E. Gawley, F. N. M. Kuehnle, J. Tuleja, Y. M. Wang, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2071-2110.
- [113] D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kuehnle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1788 - 1799.
- [114] Die SciFinder Recherche nach den CAS-Nummern der beiden Enantiomere ([18531-94-7] bzw. [18531-99-2]) ergab einen rapiden Anstieg der Nennungen in Publikationen von 1990 (ca. 20 pro Jahr) bis heute (über 100 pro Jahr).
- [115] R. Zimmer, J. Suhrbier, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 758-762.
- [116] L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405-2494.
- [117] C. Rosini, L. Franzini, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis* **1992**, 503-517.
- [118] J. Bao, W. D. Wulff, J. B. Dominy, M. J. Fumo, E. B. Grant, A. C. Rob, M. C. Whitcomb, S.-M. Yeung, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3392-3405.
- [119] M. Noji, M. Nakajima, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7983-7984.
- [120] Q.-S. Hu, D. Vitharana, L. Pu, *Tetrahedron: Asym.* **1995**, *6*, 2123-2126.
- [121] M. Nakajima, I. Miyoshi, K. Kanayama, S.-I. Hashimoto, M. Noji, K. Koga, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2264-2271.
- [122] K. Mikami, Y. Motoyama, M. Terada, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2812-2820.
- [123] K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 835-856.
- [124] F.-Y. Zhang, C.-W. Yip, R. Cao, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asym.* **1997**, *8*, 585-589.
- [125] J. Balsells, T. J. Davis, P. Carroll, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10336-10348.
- [126] Q.-S. Hu, W.-S. Huang, D. Vitharana, X.-F. Zheng, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12454-12464.
- [127] T. J. Katz, S. D. Dreher, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 815-822.
- [128] K. Ding, A. Ishii, K. Mikami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 497-501.
- [129] I. Sarvary, Y. Wan, T. Frejd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, *14*, 645-651.
- [130] B. H. Lipshutz, Y.-J. Shin, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9515-9521.
- [131] H. Sellner, C. Faber, P. B. Rheiner, D. Seebach, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 3692-3705.

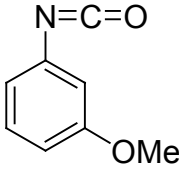
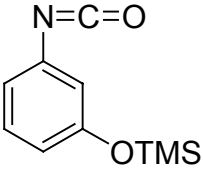
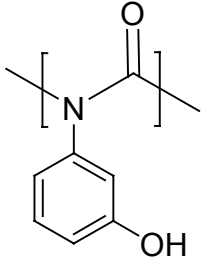
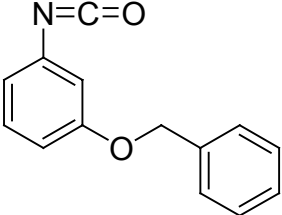
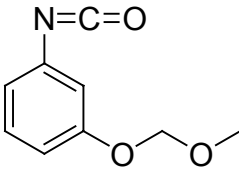
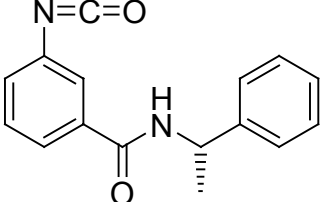
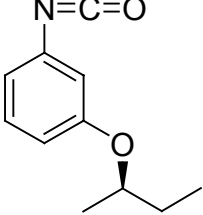
- [132] L. Pu, *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 2227-2232.
- [133] W.-S. Huang, Q.-S. Hu, X.-F. Zheng, J. Anderson, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4313-4314.
- [134] H.-B. Yu, X.-F. Zheng, Q.-S. Hu, L. Pu, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1999**, *40*, 546-547.
- [135] Q.-S. Hu, W.-S. Huang, L. Pu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2798-2799.
- [136] J. Plešek, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1957**, *22*, 644-647.
- [137] C. G. Overberg, H. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5640-5645.
- [138] J. D. White, J. C. Amedio, S. Gut, S. Ohira, L. R. Jayasinghe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2270-2284.
- [139] S. M. Aharoni, *Macromolecules* **1979**, *12*, 94.
- [140] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Third Edition ed., John Wiley & Sons, Weinheim, **1999**.
- [141] R. Bänteli, I. Brun, P. Hall, R. Metternich, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2109-2112.
- [142] G. Schwarz, H. Alberts, H. R. Kricheldorf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1257-1270.
- [143] C. Chapuis, J. Jurczak, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 436-440.
- [144] D. Kaufmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 568-569.
- [145] S. V. Luis, M. I. Burguete, N. Ramirez, J. A. Mayoral, C. Cativiela, A. J. Royo, *React. Poly.* **1992**, *18*, 237-248.
- [146] J. Bao, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814-3815.
- [147] M. T. Reetz, S. H. Kyung, C. Bolm, T. Zierke, *Chem. Ind.* **1986**, 824.
- [148] K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Org. Chem.* **1990**, *112*, 3949 - 3954.
- [149] Internetpräsenz: <http://www.schroedinger.com>.
- [150] D. C. Young, *Computational Chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*, John Wiley and Sons, New York, **2001**.
- [151] K. Mori, Y. Masuda, S. Kashino, *Acta Cryst. Sec. C : Cryst. Struct. Comm.* **1993**, *49*, 1224.
- [152] J. E. Baldwin, R. M. Adlington, J. C. Crabbe, T. Nomoto, C. J. Schofield, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4217-4220.
- [153] 319 € pro mol, Aldrich-Katalog 2003/2004.
- [154] R. J. Linderman, M. Jaber, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6499-6500.
- [155] J. M. Chong, L. Shen, *Synth. Comm.* **1998**, *28*, 2801-2806.
- [156] Durch die entwickelte Synthese wurden 80% der Chemikalienkosten eingespart, verglichen mit den publizierten Methoden. Die Chemikalienpreise sind dem Aldrich-Katalog 2003/2004 entnommen.
- [157] M. Skowronska-Ptasinska, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2690 - 2698.
- [158] M. Süsse, S. Johne, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 457-470.
- [159] D. L. Boger, R. M. Garbaccio, Q. Jin, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8875-8891.
- [160] R. Sakai, T. Satoh, R. Kakuchi, H. Kaga, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3709 - 3713.
- [161] F. G. Bordwell, R. J. McCallum, W. N. Olmstead, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1424 - 1427.
- [162] Die Trimerisierung wurde durch analoge NMR-Experimente nachgewiesen.

- [163] Der Vorteil struktureller Ähnlichkeit bei der Copolymerisation von Isocyanaten wurde ebenfalls in mündlichen Mitteilungen von M. M. Green und R. Zentel bestätigt.
- [164] R. T. Conley, A. G. Mohan, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3259-3263.
- [165] D. H. Burns, J. D. Miller, H.-K. Chan, M. O. Delaney, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2125-2133.
- [166] Das Signal bei 3.2 ppm entspricht der erwarteten chemischen Verschiebung für die *N*-Methylierung des Kettenendes, analoge *O*-Methylierung würden ein Signal bei 3.6 ppm erwarten lassen
- [167] Da der spezifische Drehwert null war, wurde auf eine weitere Analyse des Enantiomerenüberschuss durch chirale Chromatographie oder NMR-Shift-Experimente verzichtet.
- [168] D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1238 - 1256.
- [169] K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5340-5345.
- [170] K. Narasaka, M. Inoue, T. Yamada, J. Sugimori, N. Iwasawa, *Chem. Lett.* **1987**, 2409-2412.
- [171] C. Haase, C. R. Sarko, M. DiMare, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1777 - 1787.
- [172] V. A. Soloshonok, C. Cai, V. J. Hruby, L. Van Meervelt, T. Yamazaki, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6688 - 6696.
- [173] Autorenkollektiv, *Organikum*, Dt. Verlag d. Wiss., Berlin, **1993**.
- [174] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4 ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**.
- [175] J. S. Nowick, M. Pairish, I. Q. Lee, D. L. Holmes, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5413-5424.
- [176] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 188-196.
- [177] *Aldrich Katalog Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte*, **2000-2001**.
- [178] W. S. Johnson, J. Anderson, M., W. E. Shelberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 218-221.
- [179] N. A. Meanwell, Michael J. Rosenfeld, A. K. Trehan, J. J. K. Wright, C. L. Brassard, J. O. Buchanan, M. E. Federici, J. S. Fleming, M. Gamberdella, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 3483 - 3497.
- [180] B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1383-1385.
- [181] G. Tamagnan, Y. Gao, V. Bakthavachalam, W. White, J. L. Neumeyer, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5861-5864.
- [182] J. Sova, A. Sekera, C. Vrba, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1959**, *24*, 1170-1174.
- [183] Bei dieser ersten erfolgreichen Polymerisation des neuen Arylisocyanat-Monomeren wurde die CD „Open your eyes“ der Gruppe „Guano Apes“ gespielt.
- [184] P. N. Devine, T. Oh, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 396-399.
- [185] T. Harada, M. Takeuchi, M. Hatsuda, S. Ueda, A. Oku, *Tetrahedron: Asym.* **1996**, *7*, 2479-2482.
- [186] S. Kanemasa, Y. Oderaotoshi, S.-i. Sakaguchi, H. Yamamoto, J. Tanaka, E. Wada, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3074 - 3088.

8 Anhang

8.1 Liste der Isocyanat-Bausteine

<p><i>n</i>-Hexylisocyanat</p> <p>HexIC 37</p>	
<p>(<i>R</i>)-3,7-Dimethylheptylisocyanat</p> <p>(<i>R</i>)-DMHIC 15</p>	
<p>2-(3-Trimethylsilyloxy-phenyl)-ethylisocyanat</p> <p>3TMSOPEIC 81</p>	
<p>„2-(3-Hydroxy-phenyl)-ethylisocyanat“- Baustein</p> <p>3HOPEIC 77</p>	
<p>Phenylisocyanat</p> <p>PhIC 39</p>	
<p>Benzylisocyanat</p> <p>PhIC 76</p>	

<p>3-Methoxy-phenylisocyanat</p> <p>3MeOPIC 40</p>	
<p>3-Trimethylsilyloxy-phenylisocyanat</p> <p>3TMSOPIC 90</p>	
<p>„3-Hydroxy-phenylisocyanat“-Baustein</p> <p>3HOPIC 86</p>	
<p>3-Benzyloxy-phenylisocyanat</p> <p>3BnOPIC 93</p>	
<p>3-(Methoxymethoxy)-phenylisocyanat</p> <p>3MOMOPIC 100</p>	
<p>3-[<i>N</i>-(<i>S</i>)-(1-Phenyl-ethyl)amido]-phenylisocyanat</p> <p>(<i>S</i>)-3PEAPIC 48</p>	
<p>3-[(<i>R</i>)-1-<i>sec</i>-Butoxy]-phenylisocyanat</p> <p>(<i>R</i>)-3BOPIC 49</p>	

16.10.2003

Sebastian Dörr
Kurfürstenstraße 41
55118 Mainz

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Sebastian Dörr)

16.10.2003

Sebastian Dörr
Kurfürstenstraße 41
55118 Mainz

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Sebastian Dörr)

Lebenslauf

Sebastian Dörr
Kurfürstenstraße 41
55118 Mainz
sebastian.doerr@web.de

Geburtsdatum: 24. Oktober 1974
Geburtsort: Karlsruhe
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: Ledig, keine Kinder

Schulbildung

08/81-07/85 Städtische Gemeinschafts-Grundschule Schildgen
in Bergisch Gladbach
09/85-06/94 Integrierte Gesamtschule Paffrath
in Bergisch Gladbach
10.06.94 Allgemeine Hochschulreife
Note: Sehr gut (1,5)

Studium

10/94-09/99 Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe
(TH)
03/99-09/99 Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Wenz am Institut für
Makromolekulare Chemie der Universität Karlsruhe
(TH)
Thema: Regioselektiver Schutz und Alkylierung
von β -Cyclodextrin
30.09.99 Abschluss: Diplom-Chemiker
Note: Sehr gut (1,3)

Dissertation

seit 01/00 Promotionsarbeit bei Prof. Dr. M. Reggelin am
Institut für Organische Chemie der Universität
Mainz
Thema: Studien zu helicalen Polyisocyanaten als phenolische
Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse
seit 11/00 Fortsetzung der Promotionsarbeit bei Prof. Dr. M.
Reggelin am Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Darmstadt
06/00-05/02 Förderung der Promotionsarbeit durch den Fonds
der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium)

Mainz, 16.10.2003