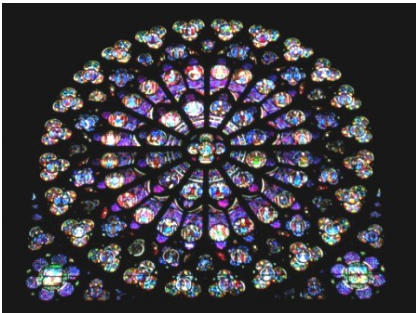
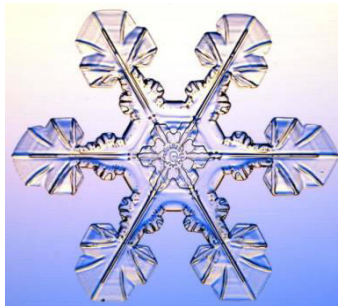


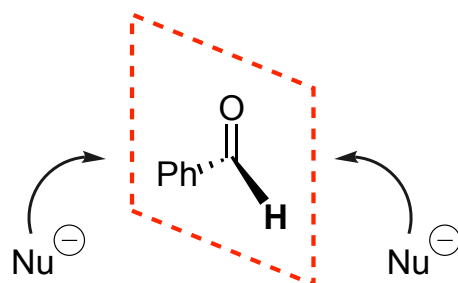
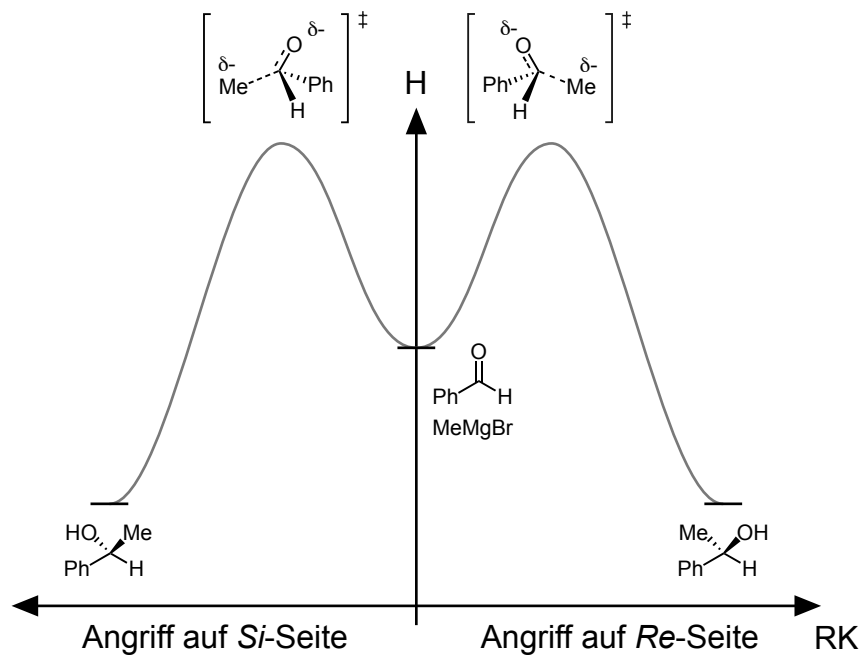
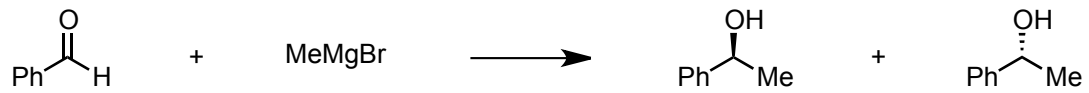
## Symmetrie im Alltag



## Chiralität im Alltag



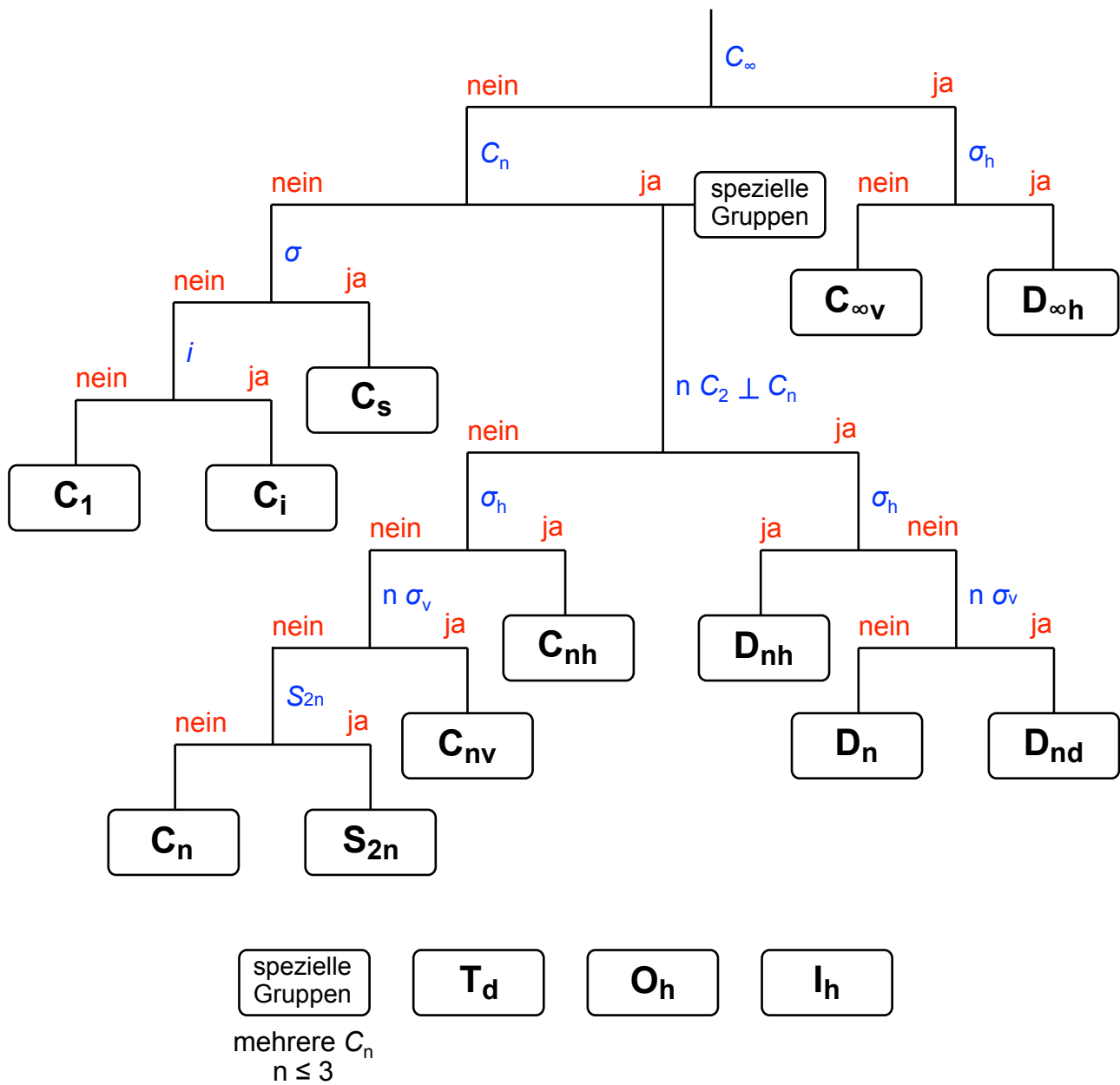
## Reaktionen prochiraler Verbindungen



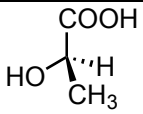

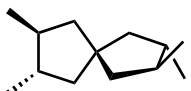
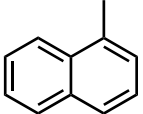
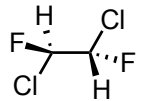
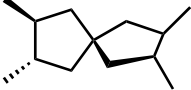
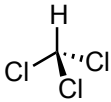

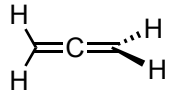

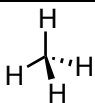


## Symmetrieelemente

| Symmetrieelement  | Symbol   | Beispiele |
|-------------------|----------|-----------|
| Drehachse         | $C_n$    |           |
| Spiegelebene      | $\sigma$ |           |
| Inversionszentrum | $i$      |           |
| Drehspiegelachse  | $S_n$    |           |

### Algorithmus zur Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls













## Punktgruppen

| Symbol         | Symmetrieelemente                                 | Chiralität | Beispiele  |
|----------------|---|------------|--|
| $C_1$          | keine   | ✓          |             |
| $C_n$          | $C_n$ ( $n > 1$ )                                 | ✓          |  $C_2$      |
| $D_n$          | $C_n$ und $n C_2$                                 | ✓          |  $D_2$      |
| $C_s$          | $\sigma$  |            |             |
| $C_i$          | $i$   |            |             |
| $S_n$          | $S_n$ ( $n > 2$ und geradzahlig)                  |            |  $S_4$      |
| $C_{nv}$       | $C_n$ und $n \sigma_v$                            |            |  $C_{3v}$ |
| $C_{nh}$       | $C_n$ und $\sigma_h$                              |            |  $C_{2h}$ |
| $D_{nd}$       | $C_n$ und $n C_2$ und $n \sigma_v$                |            |  $D_{2d}$ |
| $D_{nh}$       | $C_n$ und $n C_2$ und $n \sigma_v$ und $\sigma_h$ |            |  $D_{6h}$ |
| $C_{\infty v}$ | $C_{\infty}$ und $\infty \sigma_v$                |            | H-C≡N  |
| $D_{\infty h}$ | $C_{\infty}$ und $\infty \sigma_v$ und $\sigma_h$ |            | H-C≡C-H  |
| $T_d$          | 4 $C_3$ und 3 $C_2$ und 6 $\sigma$                |            |           |
| $O_h$          | 3 $C_4$ und 4 $C_3$ und 6 $C_2$ und 9 $\sigma$    |            |           |
| $K_h$          | alle  |            |           |

### Symmetrie von Molekülen mit tetraedrischem Zentralatom

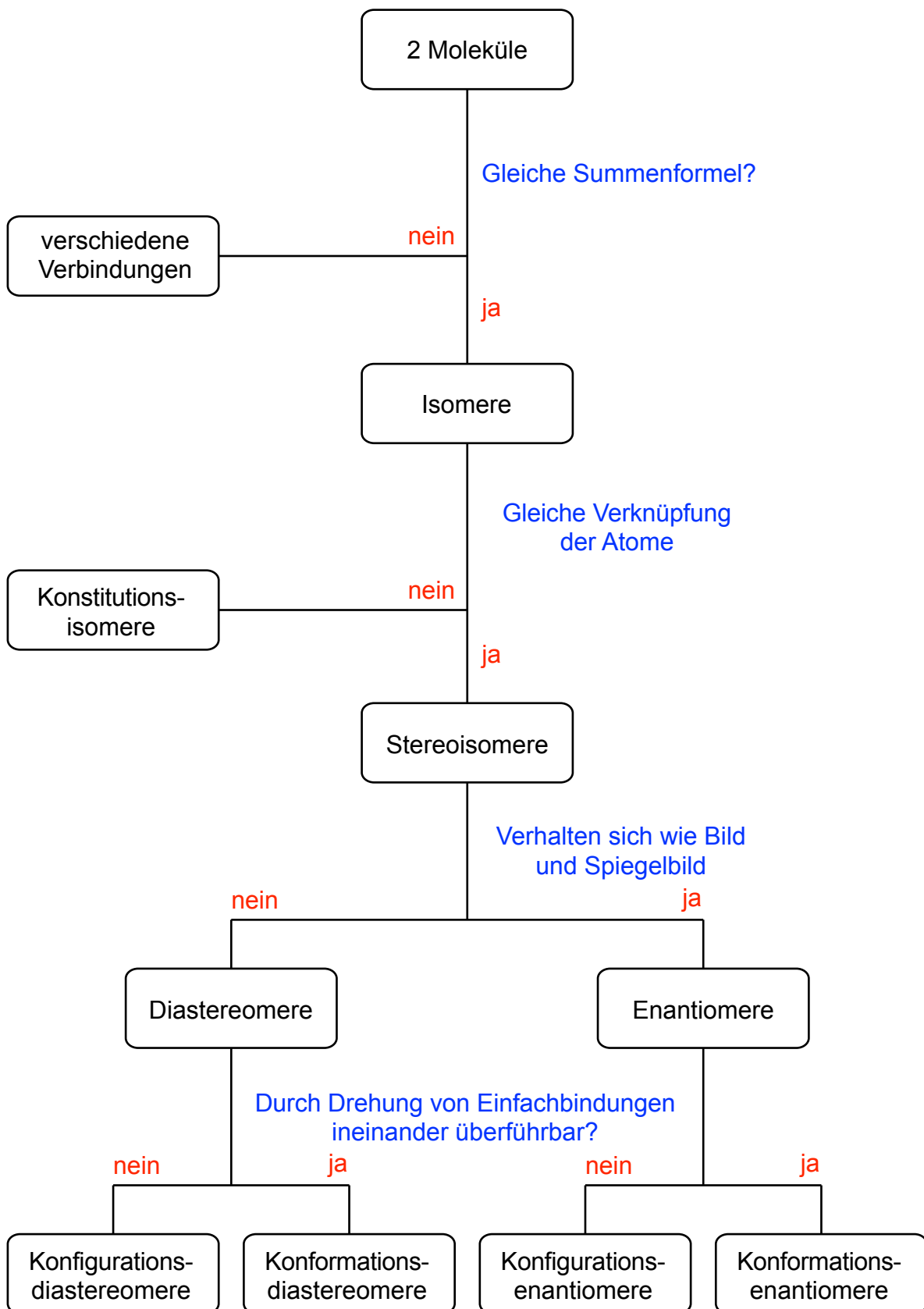
|                                | Punktgruppe           | Symmetrieelemente                                    | Chiralität |
|--------------------------------|-----------------------|--|------------|
| ZABCD                          | <b>C<sub>1</sub></b>  | keine  | ✓          |
| ZA <sub>2</sub> BC             | <b>C<sub>s</sub></b>  | $\sigma$   |            |
| ZA <sub>2</sub> B <sub>2</sub> | <b>C<sub>2v</sub></b> | C <sub>2</sub> und 2 $\sigma_v$                      |            |
| ZA <sub>3</sub> B              | <b>C<sub>3v</sub></b> | C <sub>3</sub> und 3 $\sigma_v$                      |            |
| ZA <sub>4</sub>                | <b>T<sub>d</sub></b>  | 4 C <sub>3</sub> und 3 C <sub>2</sub> und 6 $\sigma$ |            |

## Stereogene Zentren

| Struktur  |  | Inversionsbarriere /<br>kJ mol <sup>-1</sup> |
|---|--|--|
|    | gesättigte organische<br>Verbindungen                | > 200  |
|    | Silizium Verbindungen                                | > 200  |
|    | Ammonium Verbindungen                                | > 200  |
|   | Phosphonium Verbindungen<br>(Phosphate, Phosphonate) | > 200  |
|  | Carbanionen  | 10 - 90                                      |
|  | Amine  | 20 - 40                                      |
|  | Oxonium Verbindungen                                 | 5 - 20                                       |
|  | Phosphane  | 120 - 160                                    |
|  | Sulfonium Verbindungen                               | 120 - 160                                    |
|  | Sulfoxide  | 120 - 160                                    |



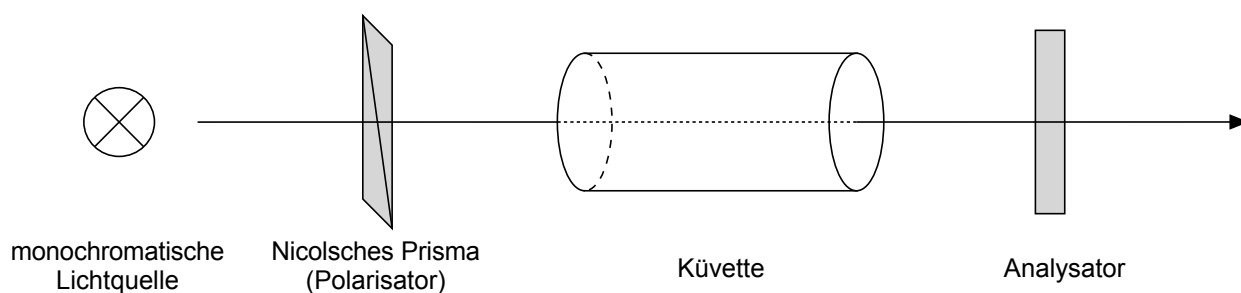
## Algorithmus zur Zuordnung des Isomerieverhältnisses zweier Moleküle



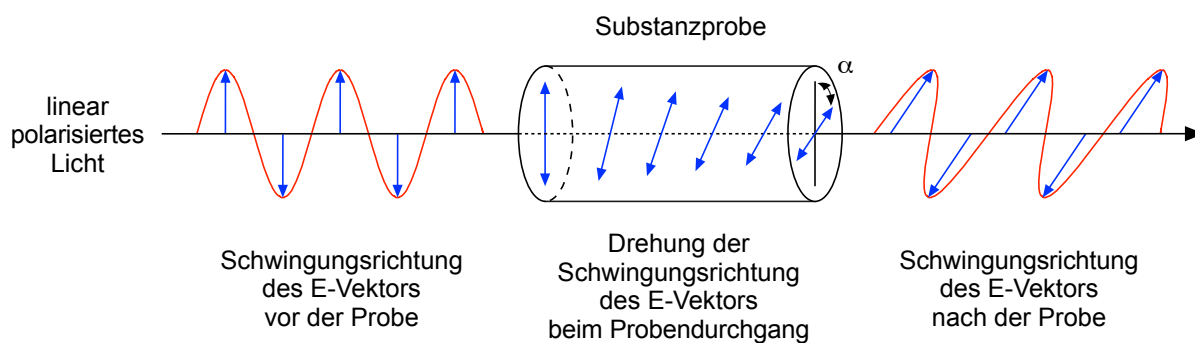
### Prioritäten von funktionellen Gruppen

|  |   |                                  |   |                                    |   |                                     |   |
|--|---|----------------------------------|---|------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| -I   | > | -Br                              | > | -Cl                                | > | -SPh                                | > |
| -SCH <sub>3</sub>                                | > | -F                               | > | -OPh                               | > | -OCH <sub>3</sub>                   | > |
| -OH  | > | -N <sub>3</sub>                  | > | -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | > | -NHPh                               | > |
| -NH <sub>2</sub>                                 | > | -COOCH <sub>3</sub>              | > | -COOH                              | > | -CONH <sub>2</sub>                  | > |
| -COCH <sub>3</sub>                               | > | -CHO                             | > | -CH <sub>2</sub> OH                | > | -CN                                 | > |
| -Ph  | > | -CH=CH <sub>2</sub>              | > | -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | > | -CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | > |
| -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | > | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | > | -CD <sub>3</sub>                   | > | -CH <sub>2</sub> D                  | > |
| -CH <sub>3</sub>                                 | > | -D                               | > | -H                                 | > | nicht-bindendes<br>Elektronenpaar   | > |

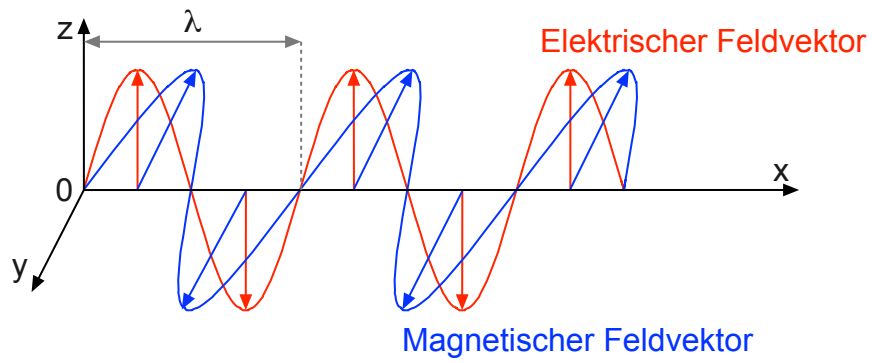
### Schematischer Aufbau eines Polarimeters



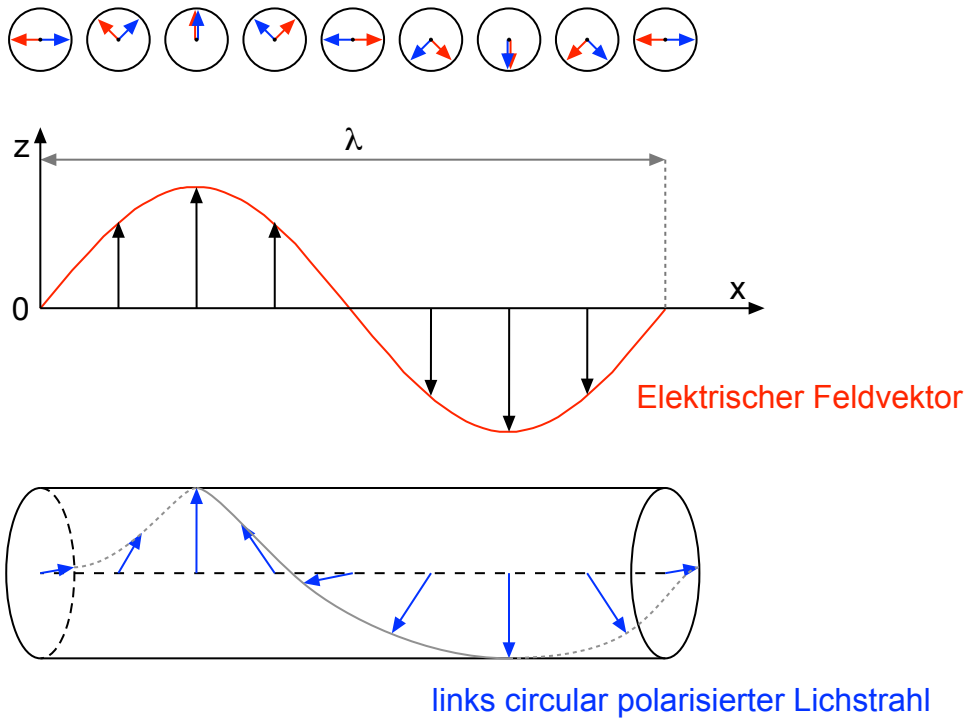
### Messprinzip



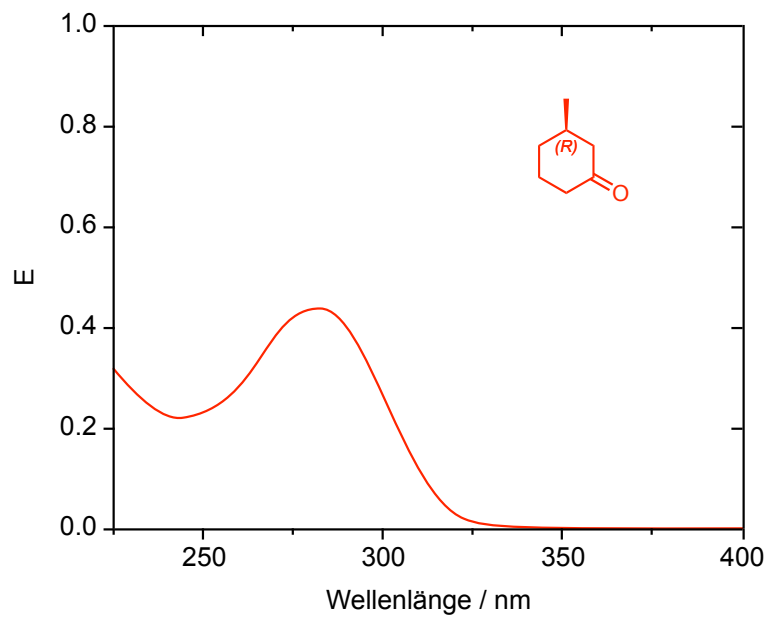
### Elektromagnetische Strahlung



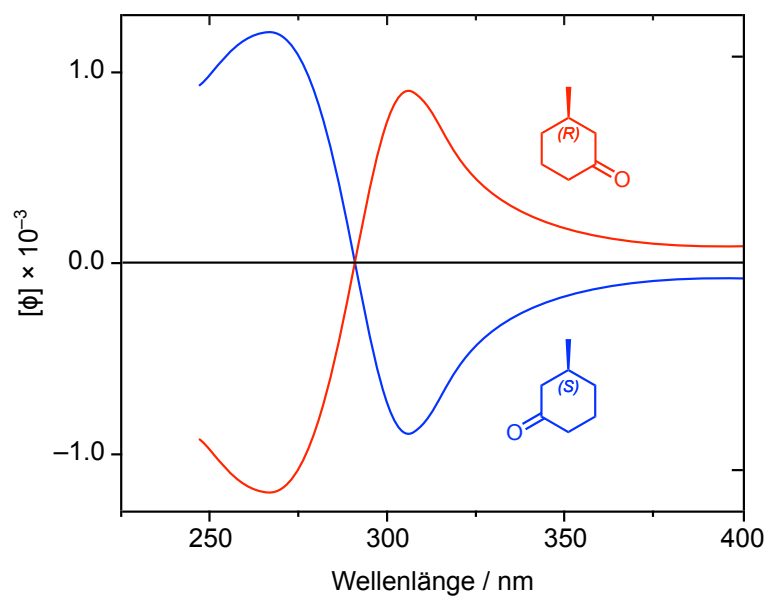
### Linear polarisiertes Licht



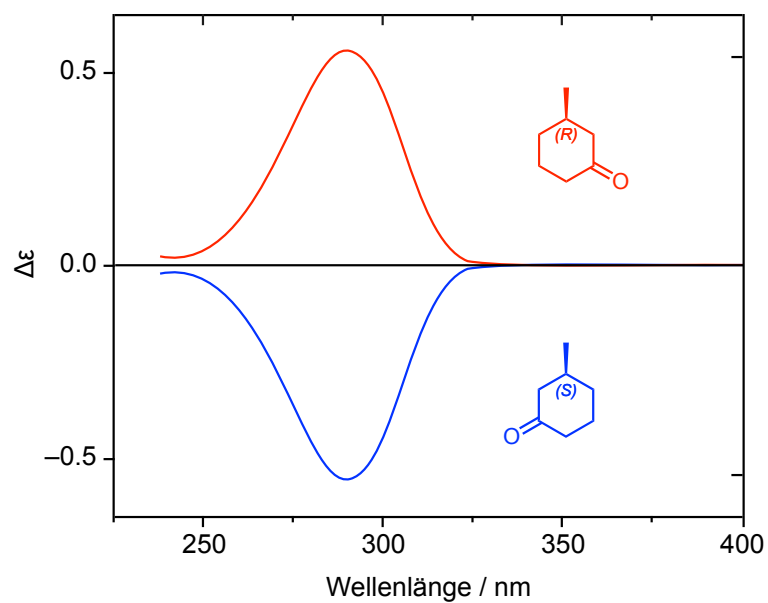
UV/Vis-Spektrum



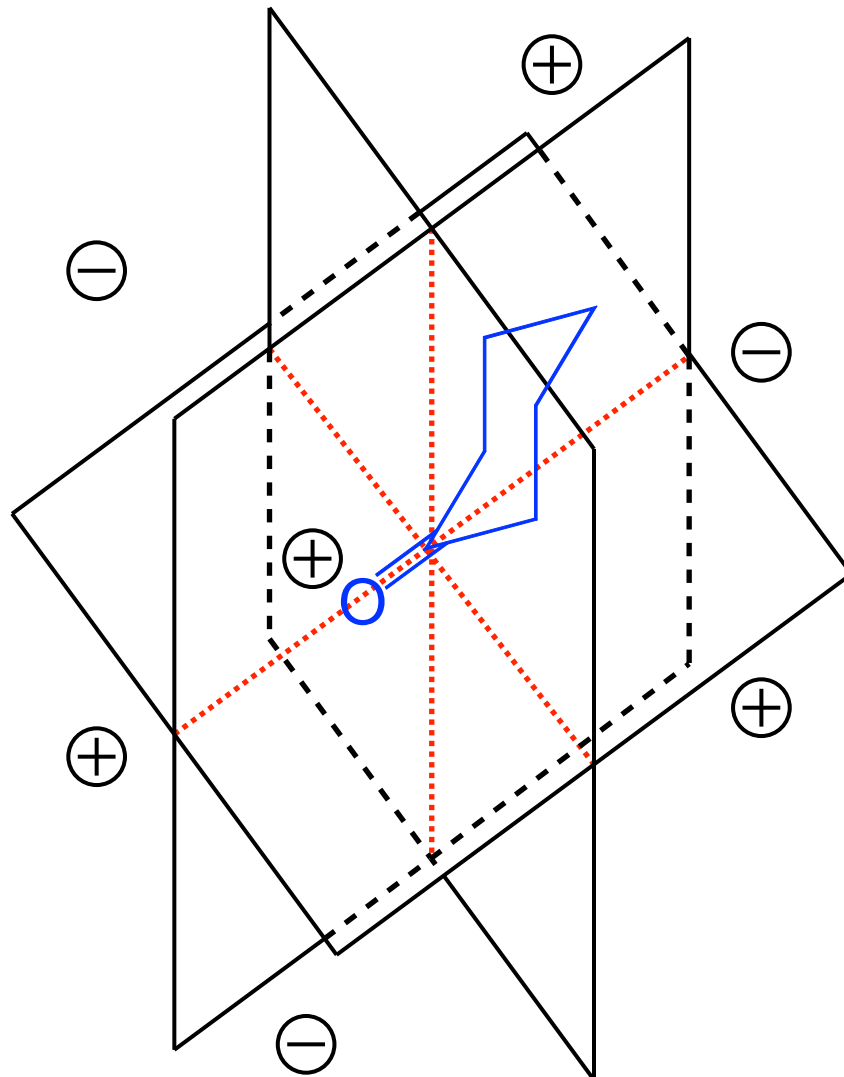
ORD-Spektrum



CD-Spektrum



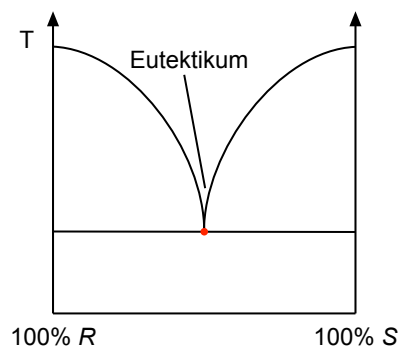
## Oktandenregel



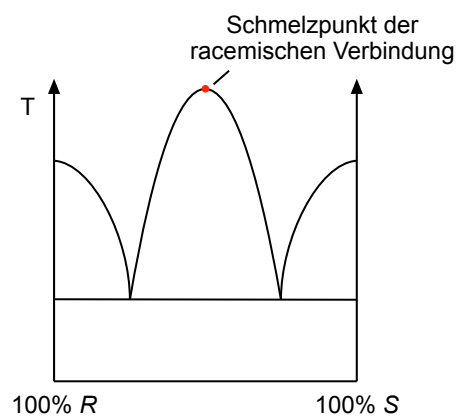
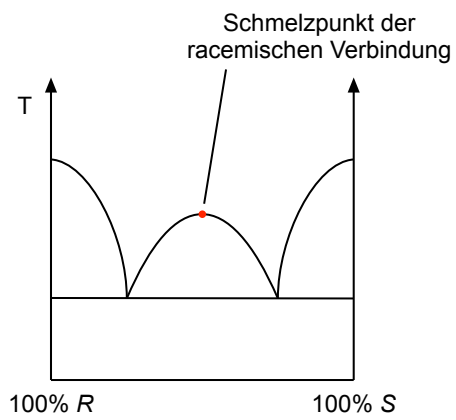
1. Atome, die von den Ebenen durchschnitten werden liefern keinen Beitrag.
2. Atome in den hinteren Oktanten rechts unten und links oben liefern einen positiven Beitrag.
3. Atome in den vorderen Oktanten rechts oben und links unten liefern ebenfalls einen positiven Beitrag.
4. Atome in den vier übrigen Oktanten leisten einen negativen Beitrag.
5. Das Vorzeichen des Cotton-Effekts hängt davon ab, in welchem der Oktanten sich der überwiegende Teil des Moleküls befindet.

### Phasendiagramme

**Racemische Gemische**  
(Konglomerate)



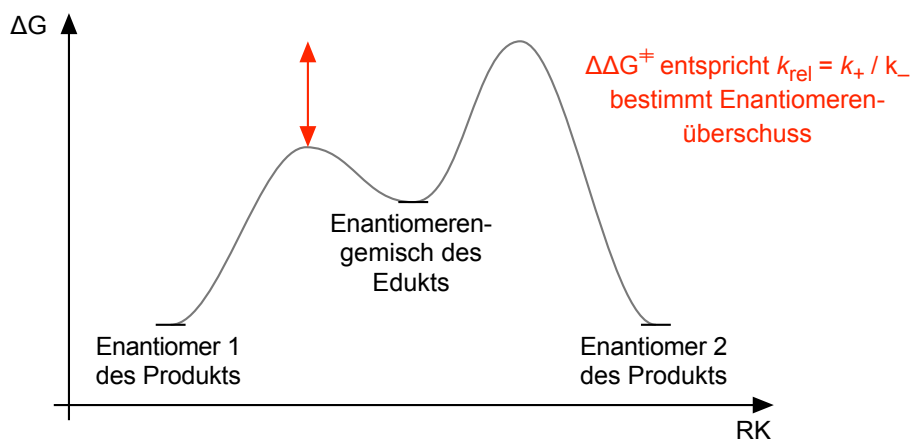
**Racemische Verbindungen**



## Kinetische Racematspaltung

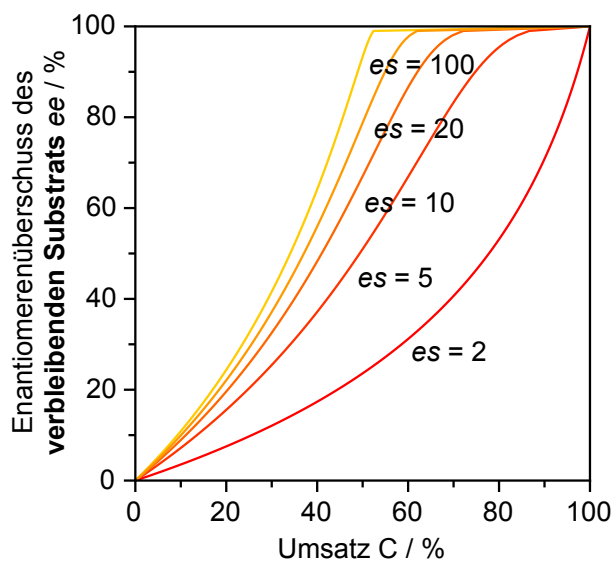
Die Enantioselektivität  
es ergibt sich aus dem  
Verhältnis  
der Geschwindigkeits-  
konstanten

$$k_{\text{schnell}}/k_{\text{langsam}}$$



Abhängigkeit des Enantiomerenüberschuss ee des **verbleibenden Substrats**  
von der Enantioselektivität es und vom Umsatz C

$$es = \frac{\ln[(1-C)(1-ee)]}{\ln[(1-C)(1+ee)]}$$

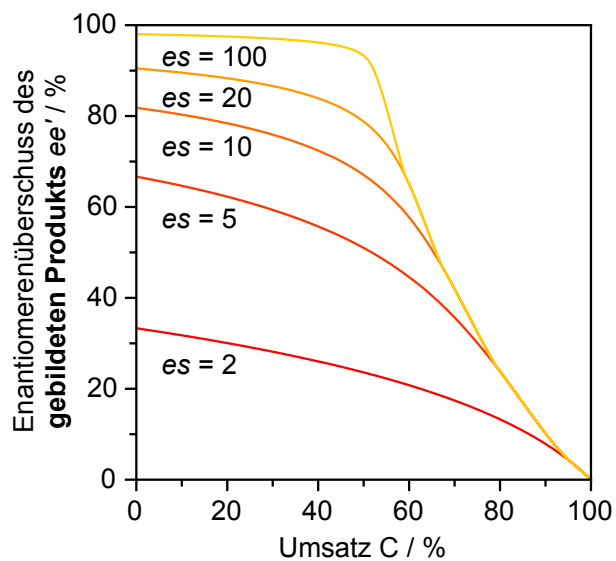


| es | Ausbeute (90% ee) |       | Ausbeute (95% ee) |       | Ausbeute (99% ee) |       |
|----|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
|    | C / %             | C / % | C / %             | C / % | C / %             | C / % |
| 5  | 74,7              | 25,3  | 79,4              | 20,6  | 86,6              | 13,4  |
| 10 | 62,0              | 38,0  | 65,8              | 34,2  | 72,0              | 28,0  |
| 20 | 54,9              | 45,1  | 57,7              | 42,3  | 61,9              | 38,1  |
| 30 | 52,4              | 47,6  | 54,8              | 45,2  | 58,1              | 41,9  |
| 40 | 51,1              | 48,9  | 53,3              | 46,7  | 56,1              | 43,9  |
| 50 | 50,4              | 49,6  | 52,4              | 47,6  | 54,8              | 45,2  |
| 60 | 49,9              | 50,1  | 51,8              | 48,2  | 54,0              | 46,0  |



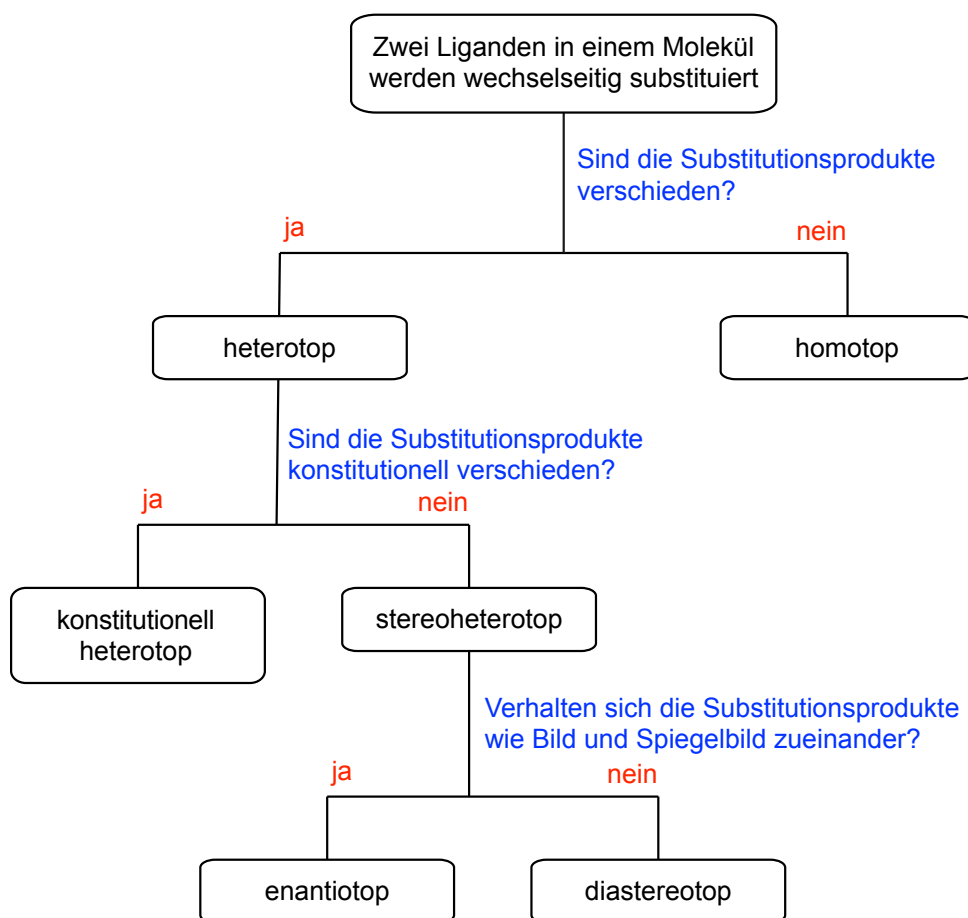
Abhängigkeit des Enantiomerenüberschuss  $ee'$  des **entstehenden Produkts** von der Enantioselectivität  $es$  und vom Umsatz  $C$

$$es = \frac{\ln[1 - C(1 - ee')]}{\ln[1 - C(1 + ee')]}$$

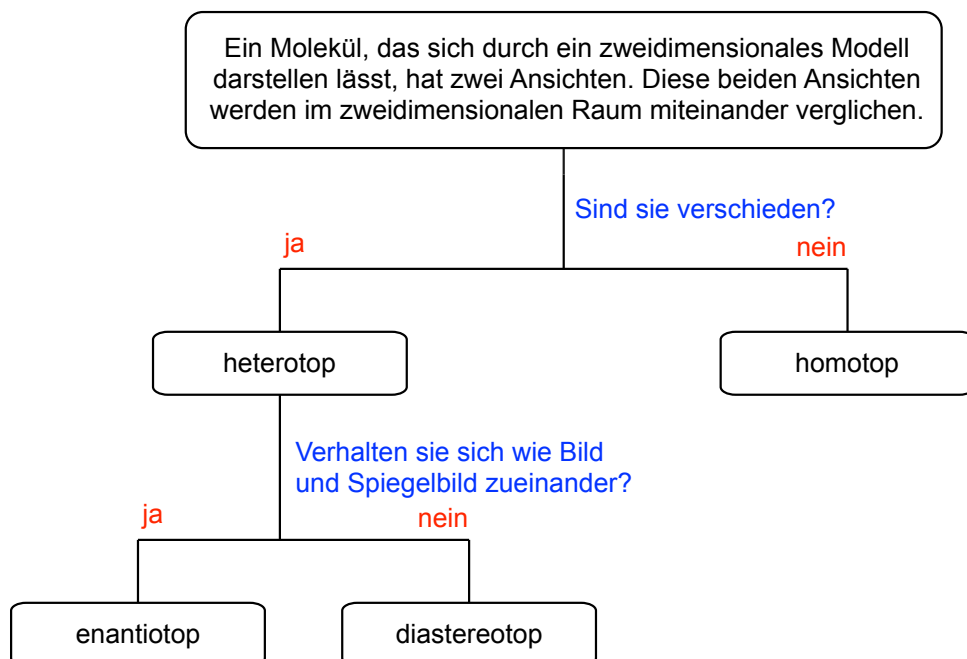


| es  | C = 1% | C = 10% | C = 20% | C = 30% | C = 40% | C = 50% |
|-----|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 10  | 81,7   | 80,3    | 78,5    | 75,9    | 72,4    | 67,1    |
| 20  | 90,4   | 89,6    | 88,3    | 86,6    | 83,9    | 78,7    |
| 30  | 93,4   | 92,9    | 92,0    | 90,7    | 88,6    | 83,8    |
| 50  | 96,0   | 95,5    | 95,1    | 94,2    | 92,7    | 88,7    |
| 100 | 98,0   | 97,8    | 97,5    | 97,0    | 96,2    | 93,3    |
| 200 | 99,0   | 98,6    | 98,7    | 98,5    | 98,1    | 96,1    |
| 500 | 99,6   | 99,6    | 99,5    | 99,4    | 99,2    | 98,1    |

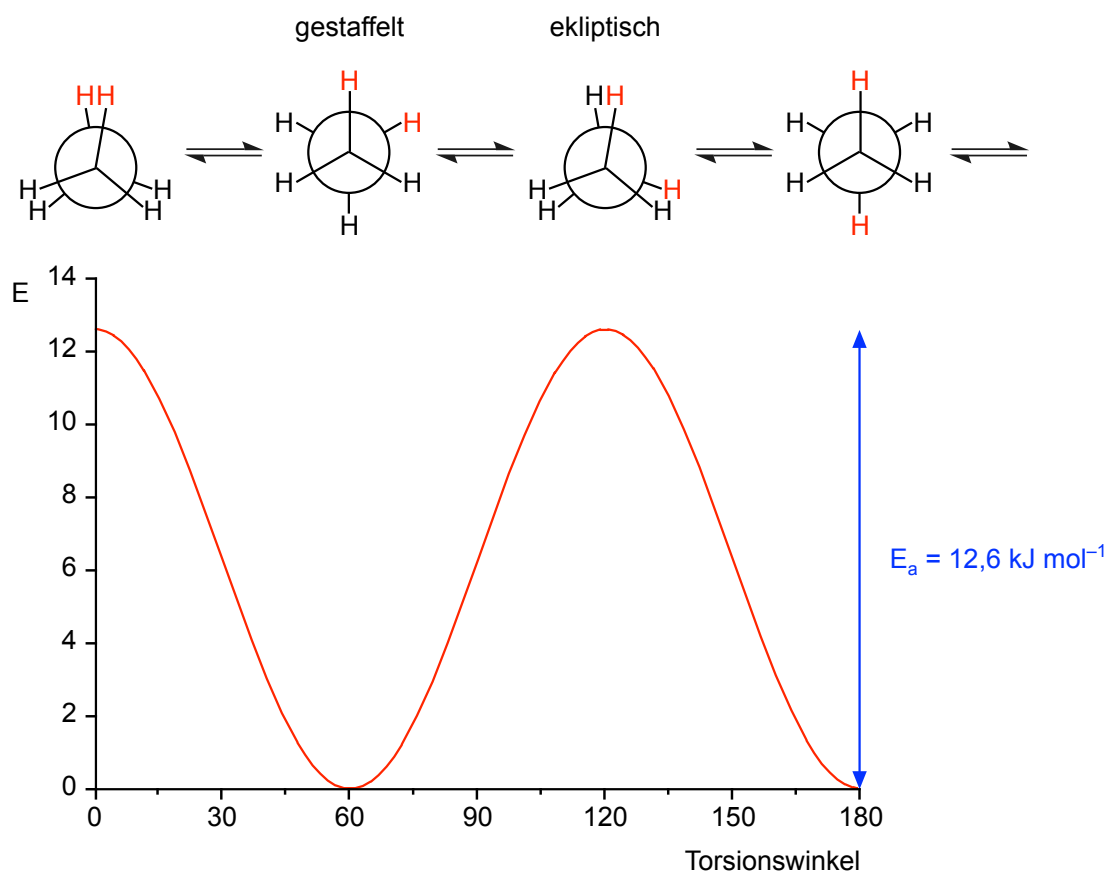
### Algorithmus zur Zuordnung der Topizität von Liganden



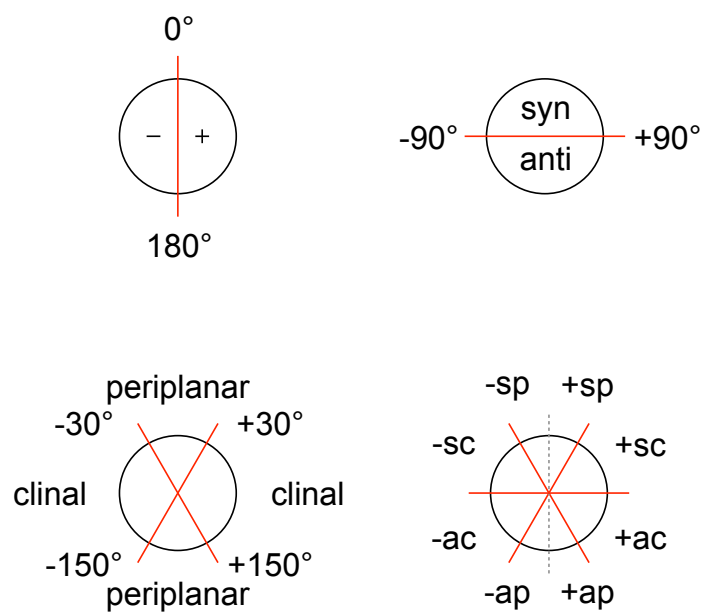
### Algorithmus zur Zuordnung der Topizität von Seiten



### Potentialkurve von Ethan

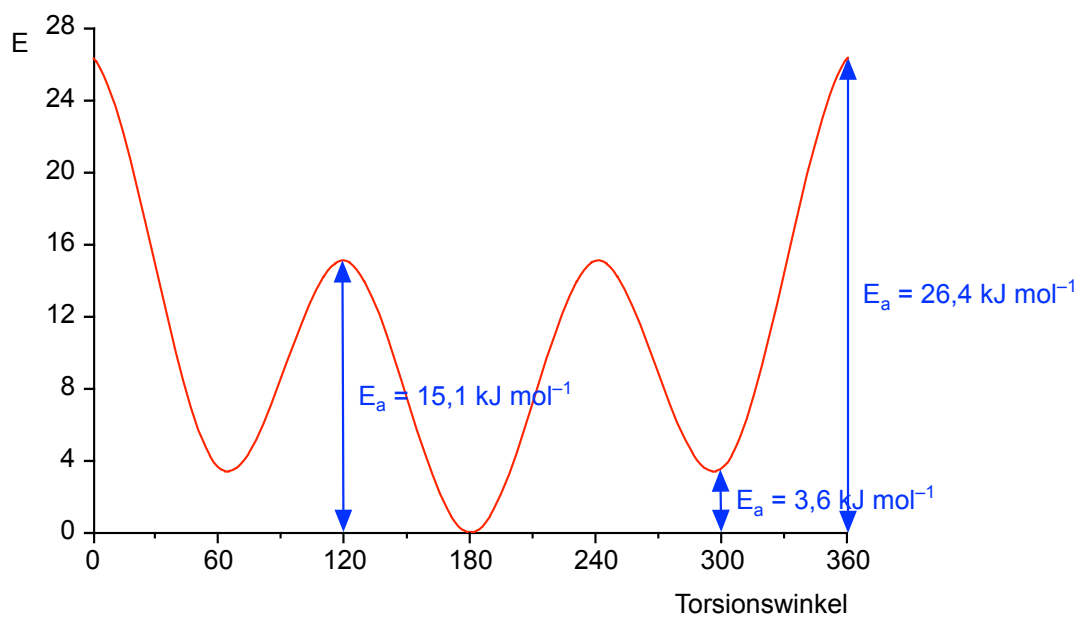
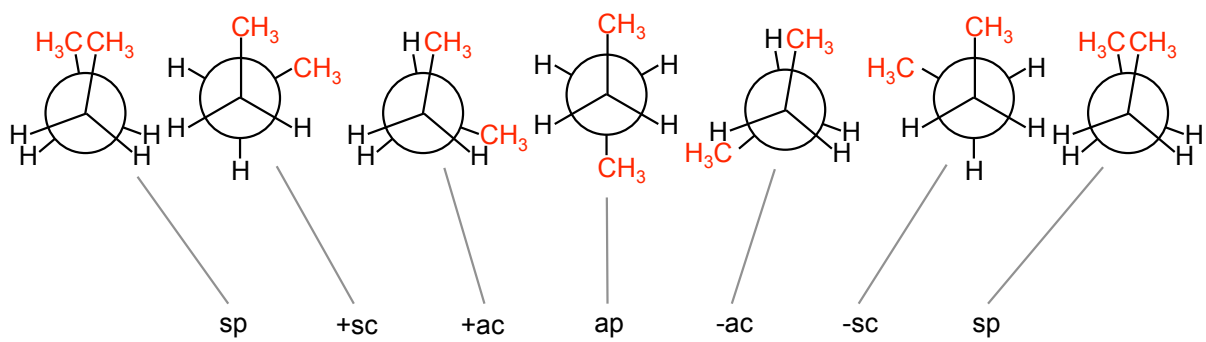


## Deskriptoren für Konformationen




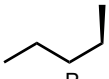


| Torsionswinkel $\Theta$   | Benennung            | Abkürzung |
|---------------------------|----------------------|-----------|
| $0^\circ \pm 30^\circ$    | $\pm$ synperiplanar  | $\pm$ sp  |
| $+60^\circ \pm 30^\circ$  | +synclinal           | +sc       |
| $+120^\circ \pm 30^\circ$ | +anticlinal          | +ac       |
| $180^\circ \pm 30^\circ$  | $\pm$ antiperiplanar | $\pm$ ap  |
| $-120^\circ \pm 30^\circ$ | -anticlinal          | -ac       |
| $-60^\circ \pm 30^\circ$  | -synclinal           | -sc       |

### Potentialkurve von Butan

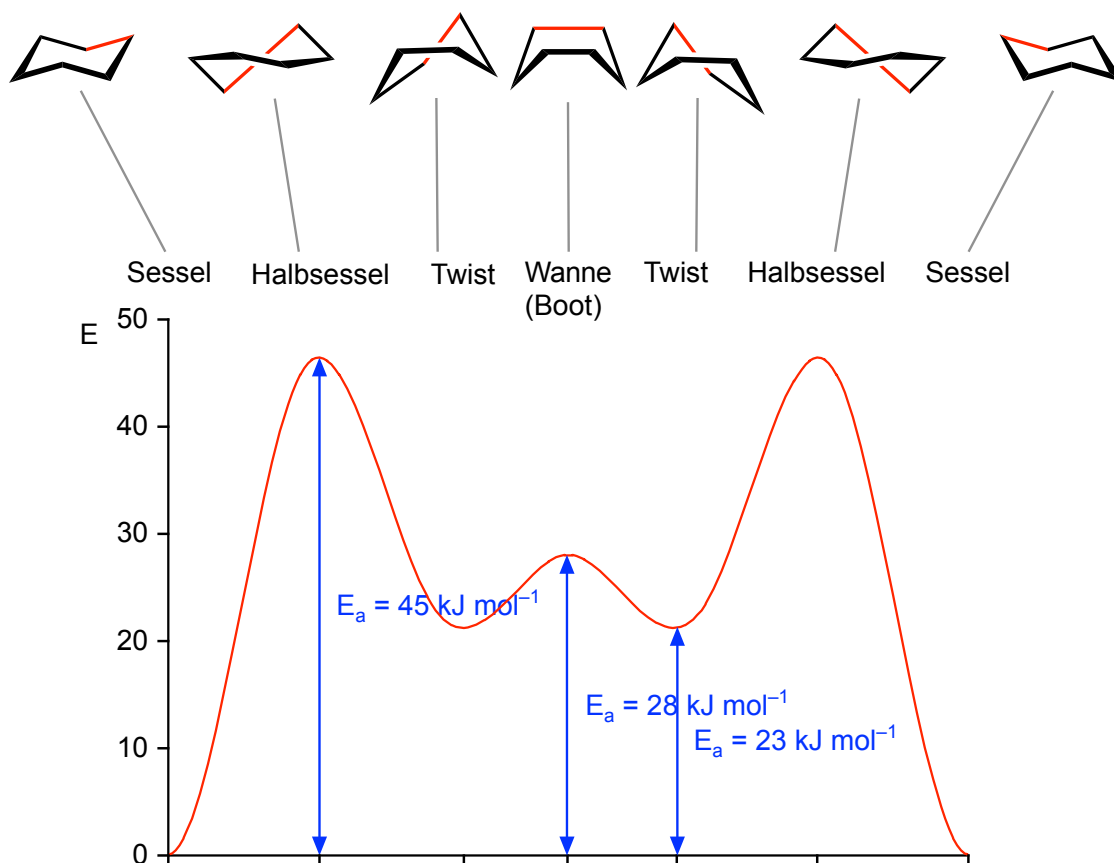


**syn-Pentan-Wechselwirkung**

## Gestaffelte Konformere von Pentan

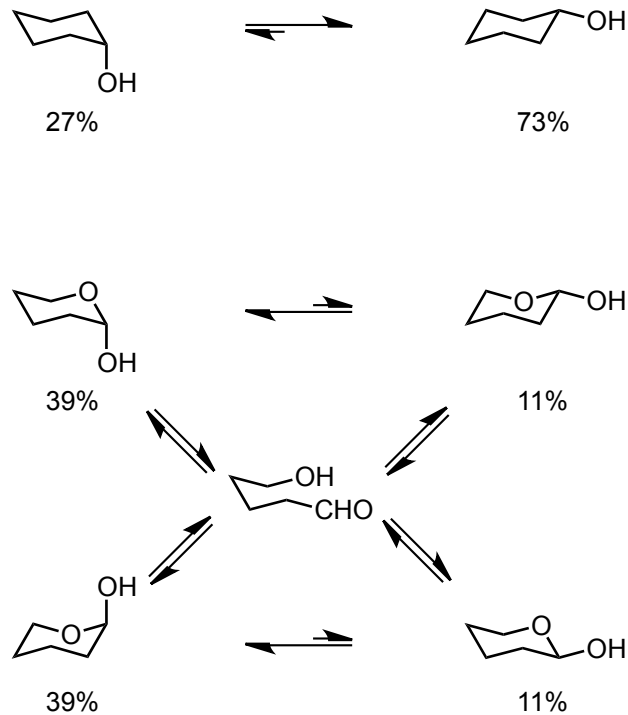
|   |   |  |  |  |
|---|---|--|--|--|
|   |  |  |  |  |
|   | aa  | ag <sup>P</sup>  | g <sup>P</sup> g <sup>P</sup>  | g <sup>M</sup> g <sup>P</sup>  |
| relative Energie<br>in kJ mol <sup>-1</sup> | 0   | 4  | 8  | 20   |
| Anteil in %                                 | 41  | 50   | 8  | < 1  |

## Potentialkurve von Cyclohexan

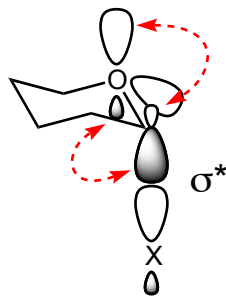


Energiebetrag, um den ein Sessel mit axialem Substituenten X einem Sessel mit äquatorialem Substituenten benachteiligt ist:

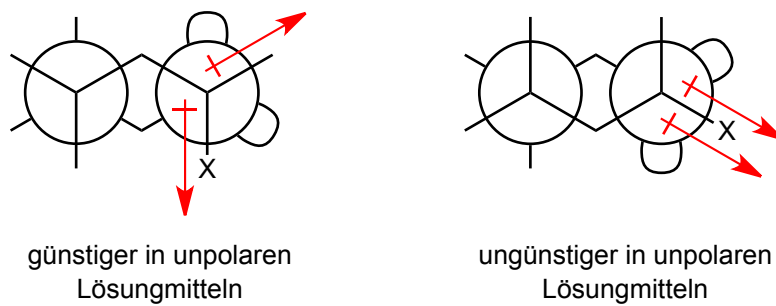
| X                | $\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$ | X                                 | $\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| F                | 0,6                             | NO <sub>2</sub>                   | 4,6                             |
| Br               | 1,6                             | NH <sub>2</sub>                   | 5,0                             |
| Cl               | 1,8                             | COOH                              | 5,6                             |
| I                | 1,8                             | CH <sub>3</sub>                   | 7,1                             |
| OH               | 2,2                             | CH <sub>2</sub> Ph                | 8,0                             |
| OCH <sub>3</sub> | 2,5                             | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 9,0                             |
| CHO              | 4,0                             | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 20,0                            |

**Anomerer Effekt**

Argumentation über stereoelektronischen Effekt:

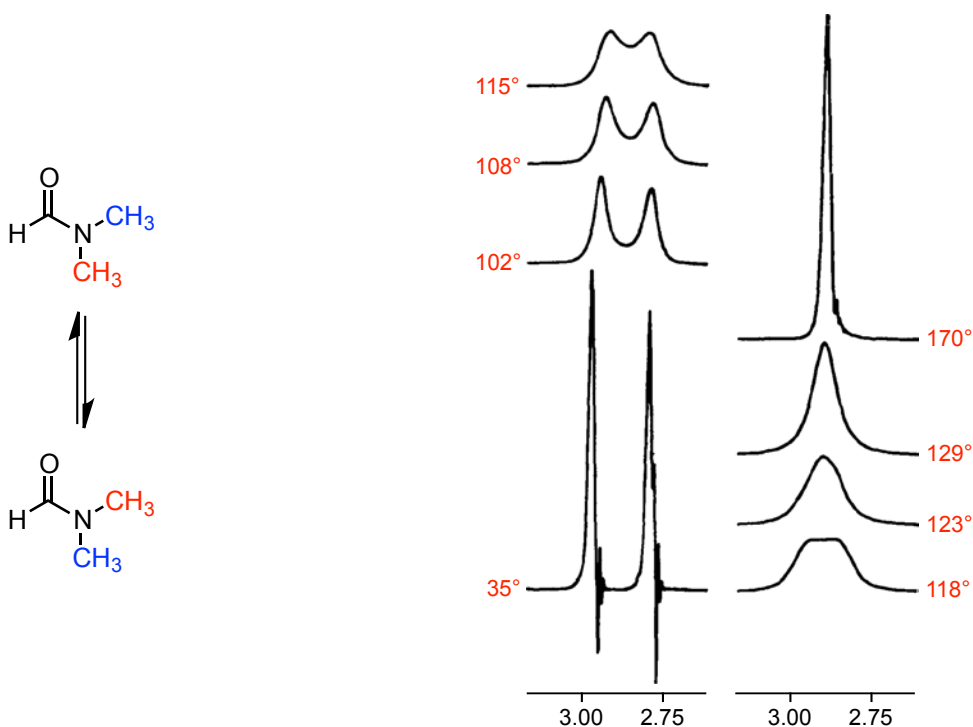


Argumentation über Dipolmoment:

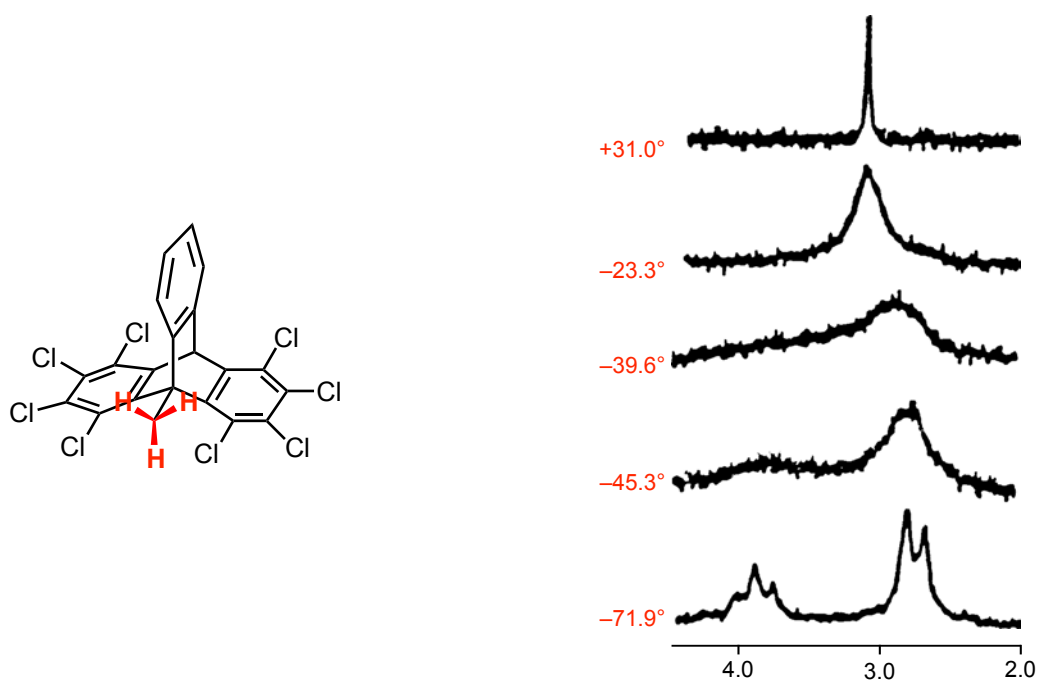




## Dynamische NMR-Spektroskopie

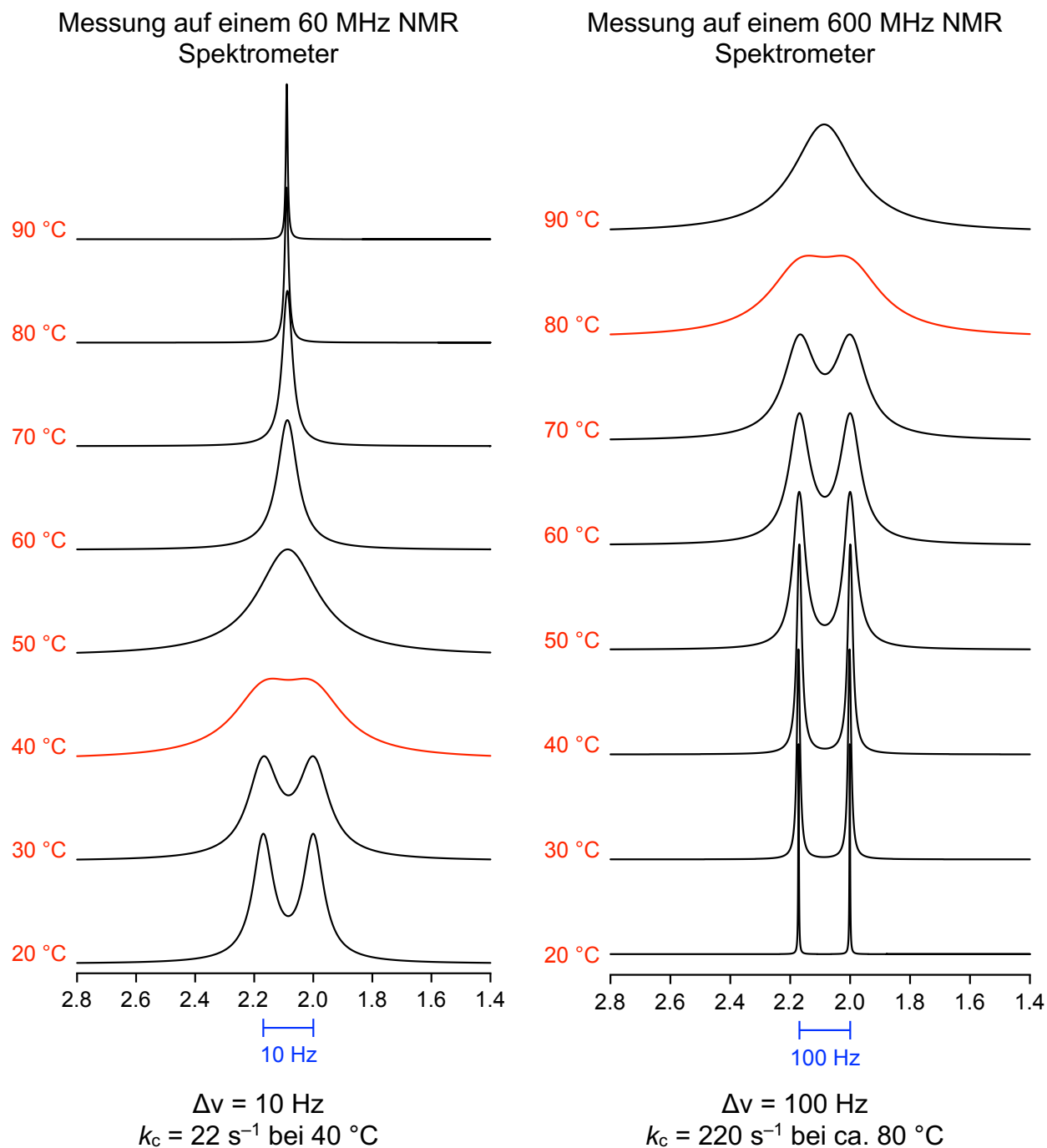
*N,N*-Dimethylformamid

## Methyloctachlortrypticinen



Man erkennt das Einfrieren der Methylrotation. Bei  $-72^{\circ}\text{C}$  ist aus dem  $A_3$ -Spinsystem ein  $A_2X$ -Spinsystem mit einem Triplett (1 Proton) und einem Dublett (2 Protonen) geworden. Die Austauschgeschwindigkeit bei  $T_c$  (etwa  $-40^{\circ}\text{C}$ ) beträgt  $156\text{ s}^{-1}$ . Bei  $-72^{\circ}\text{C}$  ist sie aber immer noch  $2.5\text{ s}^{-1}$ .

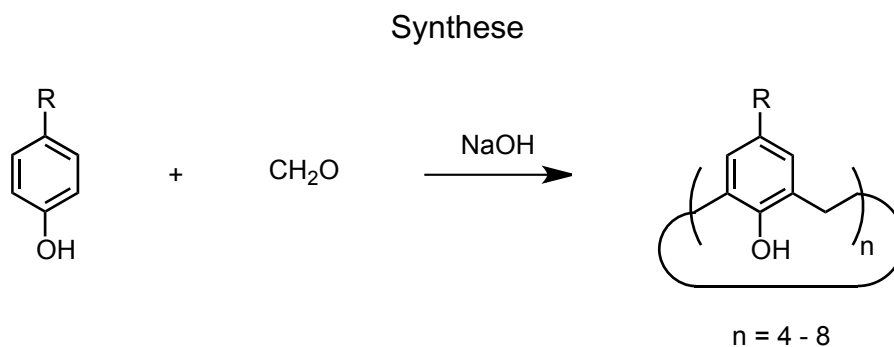
### Abhängigkeit von $k_c$ von der NMR Messfrequenz



Durch Erhöhung der Messfrequenz erhöht sich auch  $T_c$ .

Der Spektrenvergleich zeigt, dass sich die **Verringerung der Messfrequenz** wie eine **Temperaturerhöhung** auswirkt. Bei 60 MHz ist das Gleichgewicht der Umwandlung schon bei 70 °C schnell auf der NMR Zeitskala während bei 600 MHz bei dieser Temperatur noch breite Signale beobachtet werden.

## Stereochemische Aspekte bei Calix[4]arenen

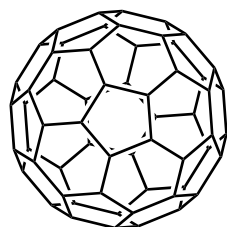


## Isomeriebeziehungen bei Calix[4]arenen

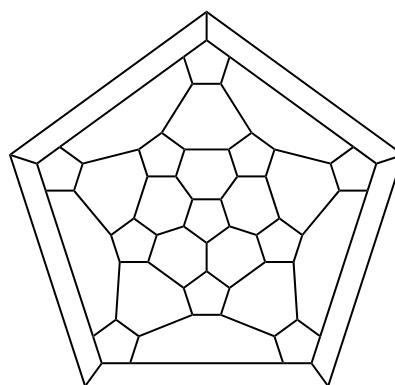
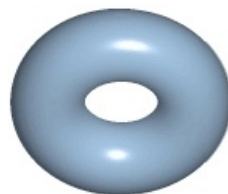
| Anzahl Substituenten | Isomere (unter Vernachlässigung von Konformationsisomeren)   |
|----------------------|--|
| 1                    |  |
| 2                    | <p style="text-align: center;">Konstitutionsisomere, wobei beides <i>meso</i> Formen sind.</p>   |
| 3                    | <p style="text-align: center;">Die beiden rechten Strukturen sind Enantiomere.</p>   |
| 4                    | <p style="text-align: right;">Enantiomere</p> <p style="text-align: center;">Darüber hinaus sind weitere Konstitutionsisomere möglich.</p> |

### Topologische Aspekte bei Alltagsobjekten und Molekülen

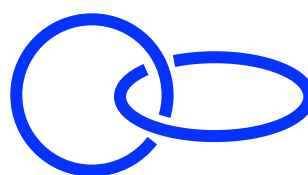
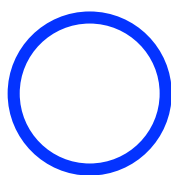
3D Darstellung



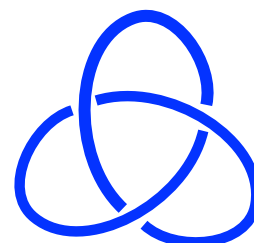
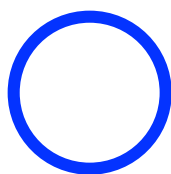
Planare Graphen



Unter der Annahme, dass folgende schematisch dargestellten Strukturen aus derselben Anzahl Methyleneinheiten aufgebaut sind, stehen sie in den folgenden Isomeriebeziehungen.



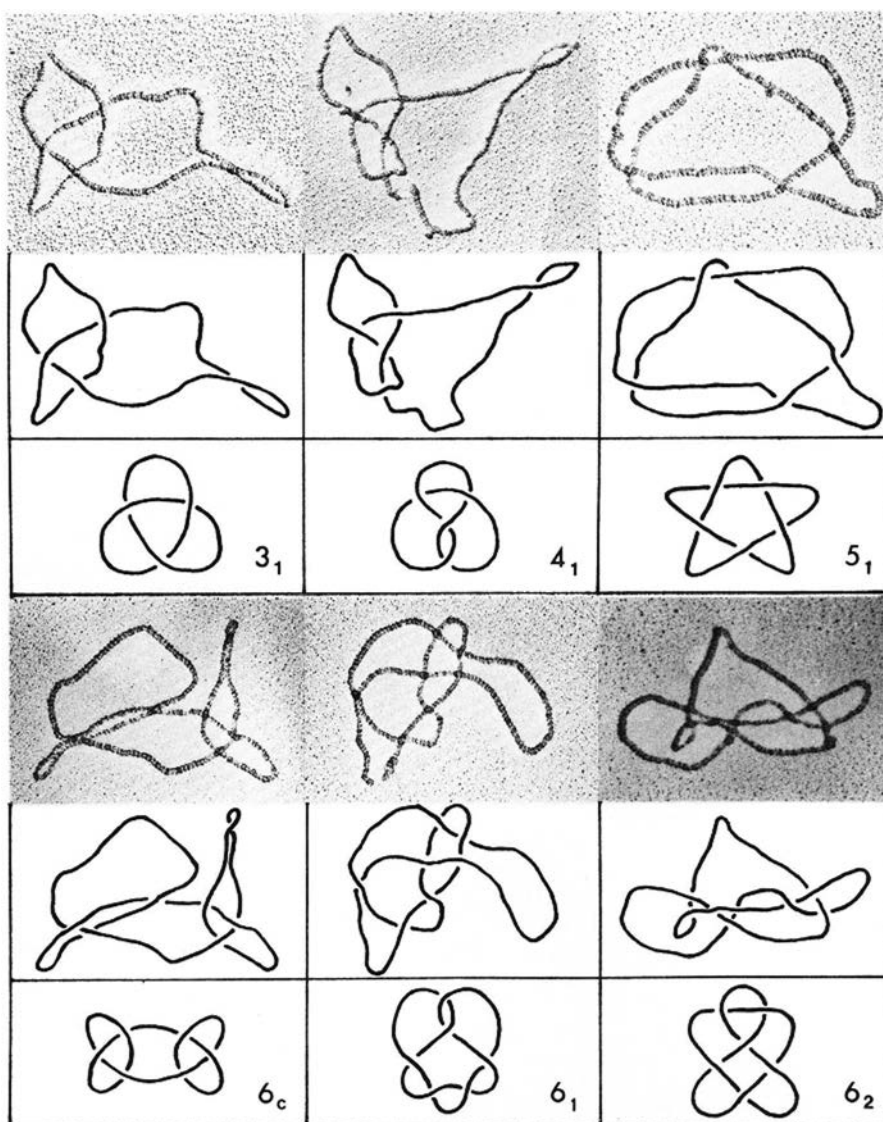
Konstitutionsisomere



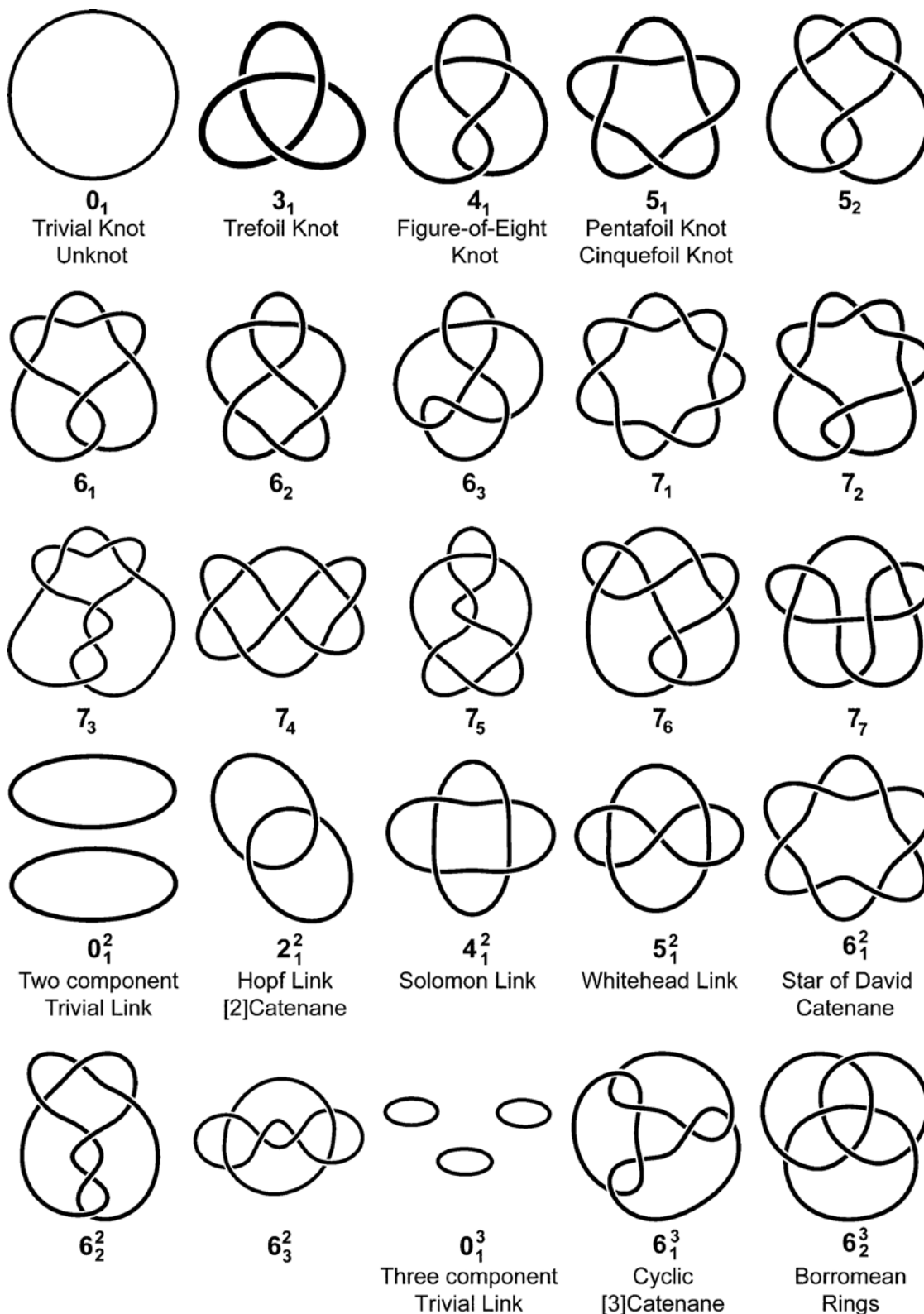
Enantiomere

Konfigurationsisomere

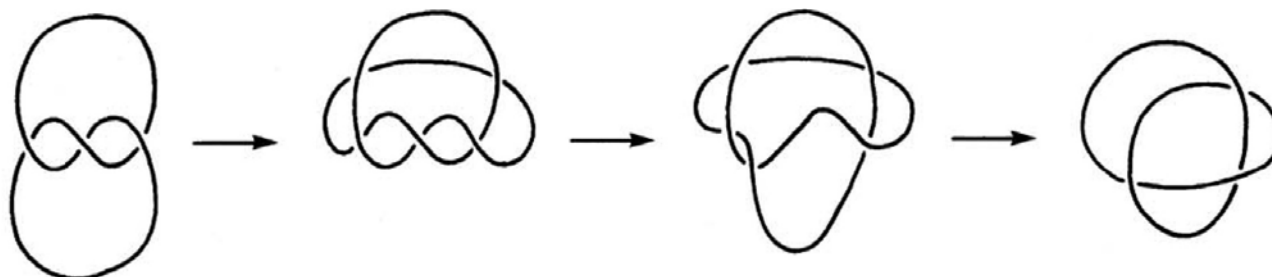
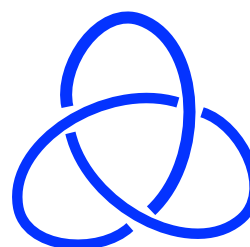
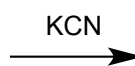
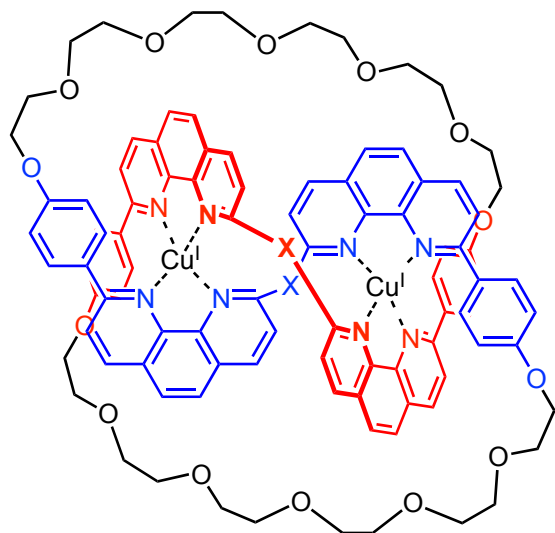
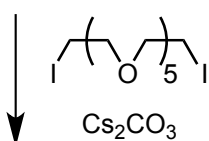
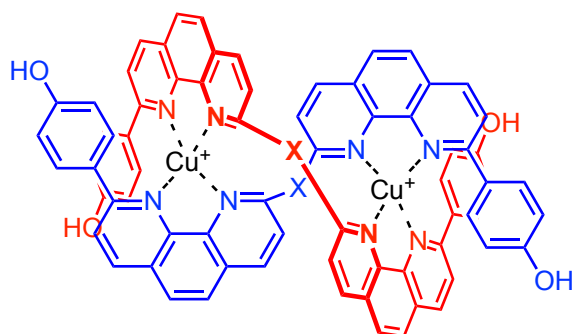
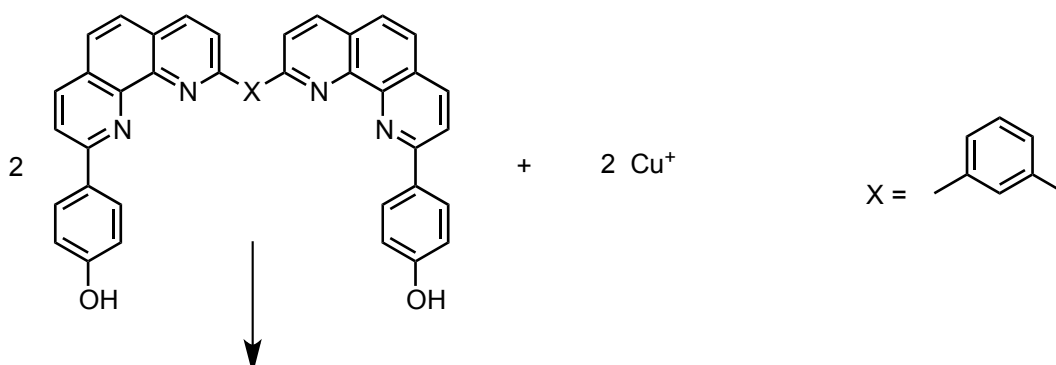
### Elektronenmikroskopische Aufnahmen von verknoteten DNA Strukturen



## Übersicht über die Topologie ausgewählter Knoten

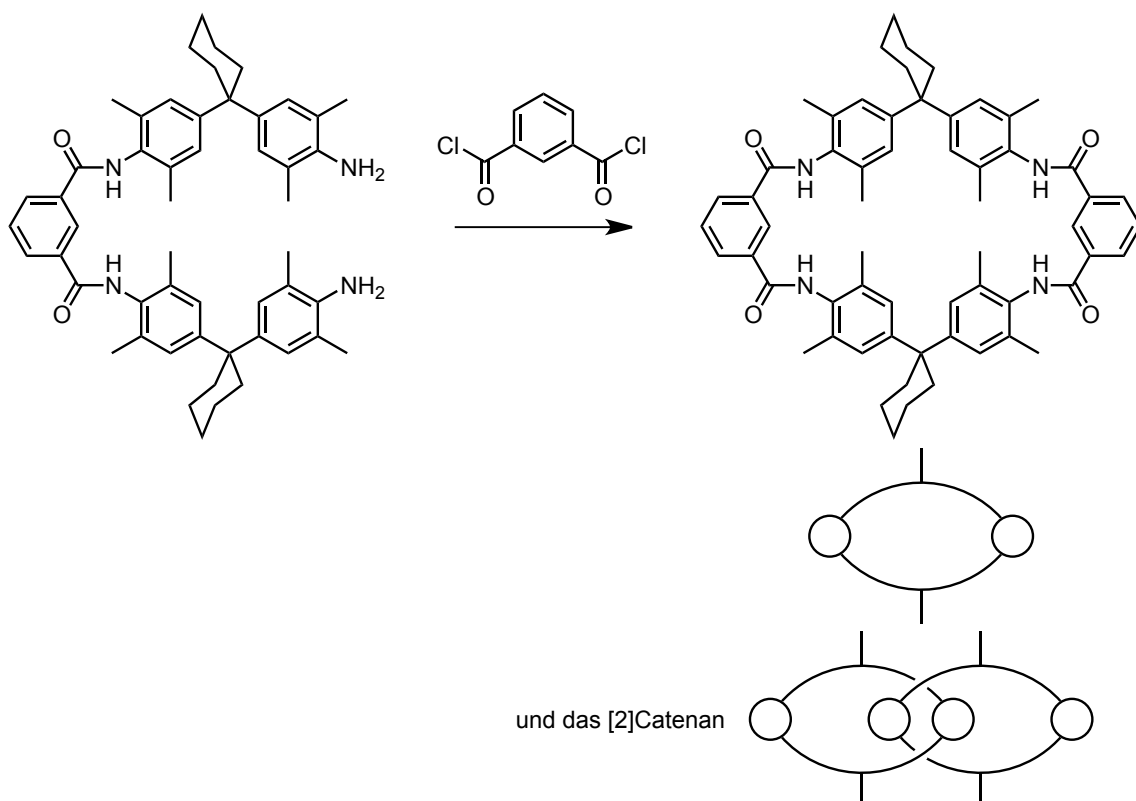


## Knotensynthese mithilfe von Metallhelikaten

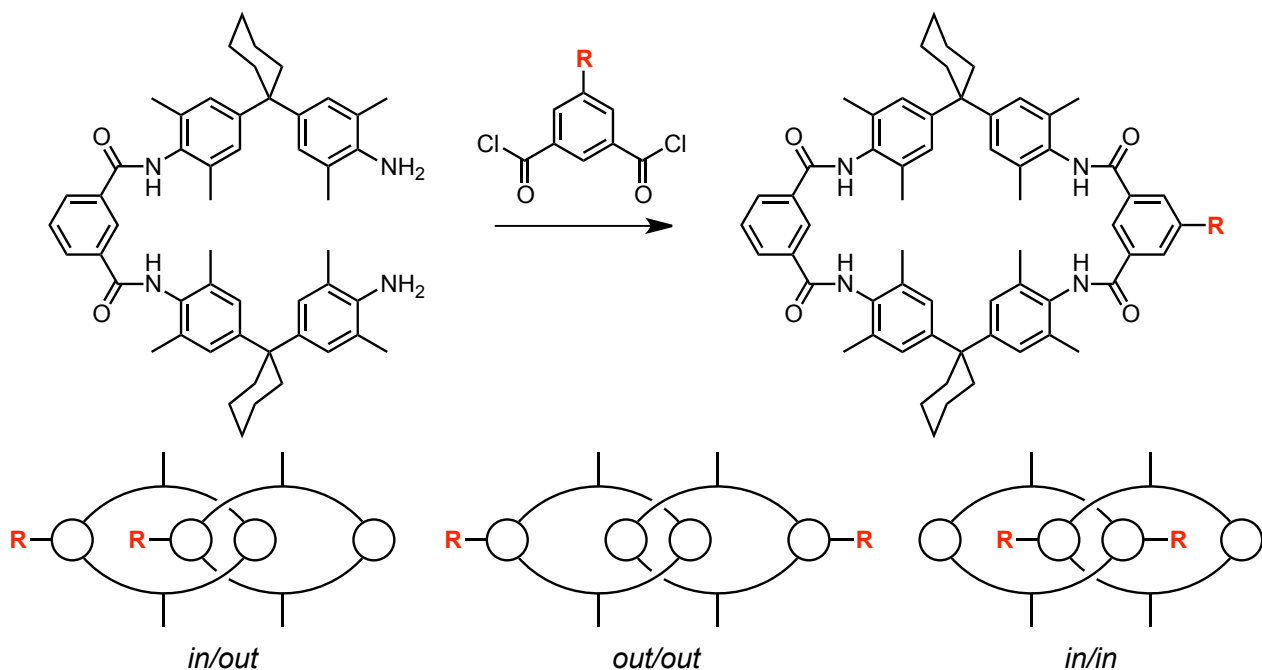


### Stereochemische Aspekte bei Catenanen

Bei der folgenden Makrocyclisierung beobachtet man die Bildung eines [2]Catenans in signifikanten Mengen.



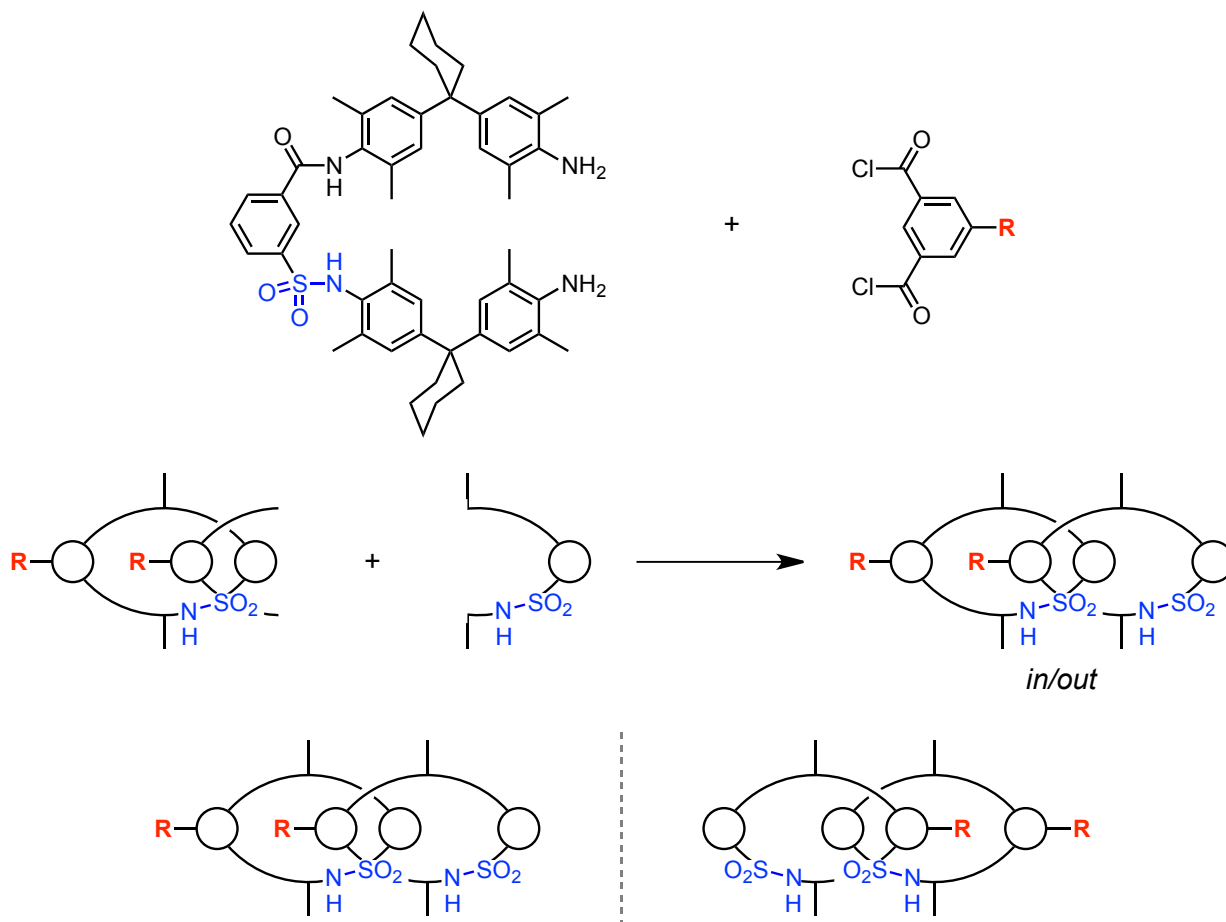
Verwendet man bei der Synthese des Catenans ein substituiertes Isophthaloyldichlorid sind drei isomere Produkte denkbar.





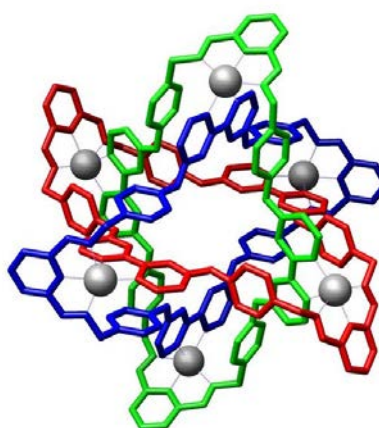
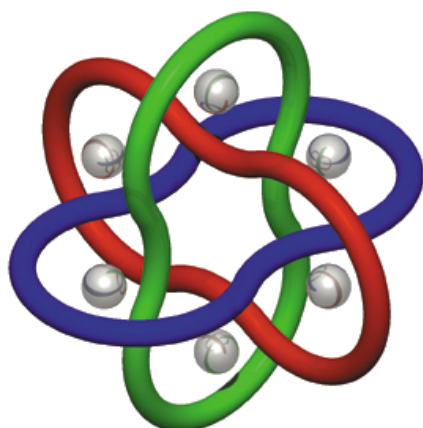
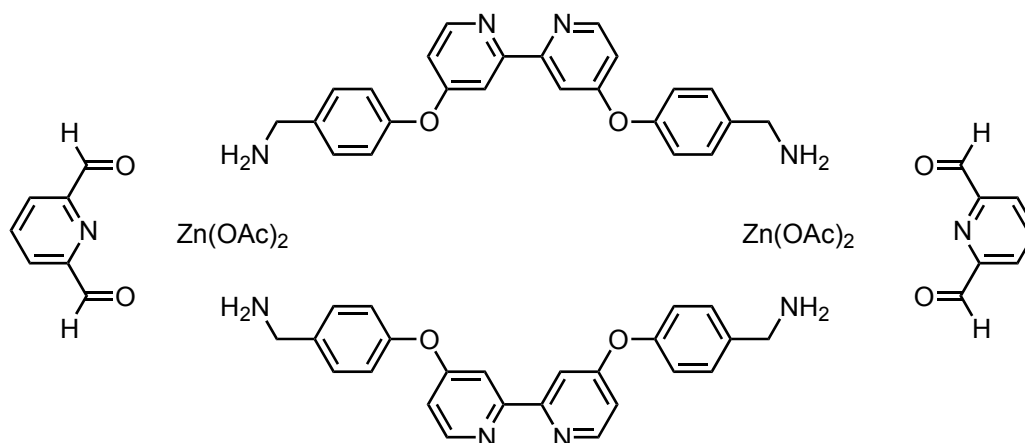
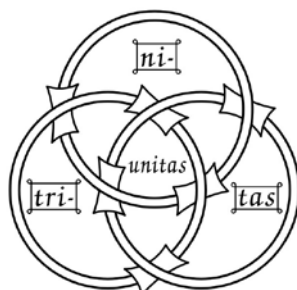
Da durch die sperrigen Cyclohexylsubstituenten eine Rotation der Ringe verhindert wird, sind diese Isomere stabil und isolierbar. Sie verhalten sich stereochemisch wie Diastereomere (bei der Synthese werden immer nur zwei der drei möglichen Isomere gebildet, was durch den Mechanismus der Catenanbildung erklärbar ist).

Führt man Sulfonamidgruppen in die Ringe ein, verringert sich die Symmetrie. In diesem Fall sind spiegelbildliche Isomere dieser Catenane denkbar.



(Von den beiden möglichen Produkten (*in/out* und *in/in*) bildet sich nur das *in/out* Isomer, da Sulfonamide stabilere Wasserstoffbrücken zu C=O Gruppen ausbilden als Amide.)

## Synthese Borromäischer Ringe

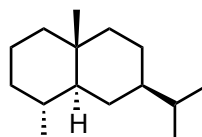
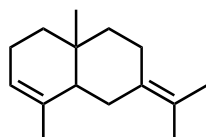


Quelle: K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart  
*Science* **2004**, 304, 1308-1312.

## Beispiele für Retrosynthesen

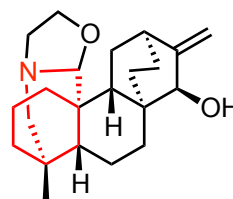
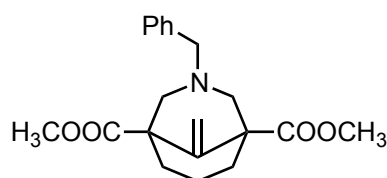
### Ein Eudesman Sesquiterpen

(E. J. Corey, R. L. Carney „New Methods for Carbocyclic Synthesis Applicable to the Gibberellic Acids. Stereoselective Introduction of the Angular Vinyl Grouping and Pinacolic Cyclization of Keto Aldehydes “ *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7318-7319)



Eudesman

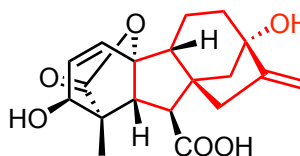
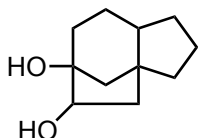
### Eine Zwischenstufe einer Atisin Synthese



Atisin

(M. Ihara, M. Suzuki, K. Fukumoto, T. Kametani, C. Kabuto „Stereoselective Total Synthesis of (±)-Atisine via Intramolecular Double Michael Reaction“ *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1963-1964)

### Eine Teilstruktur der Gibberellinsäure



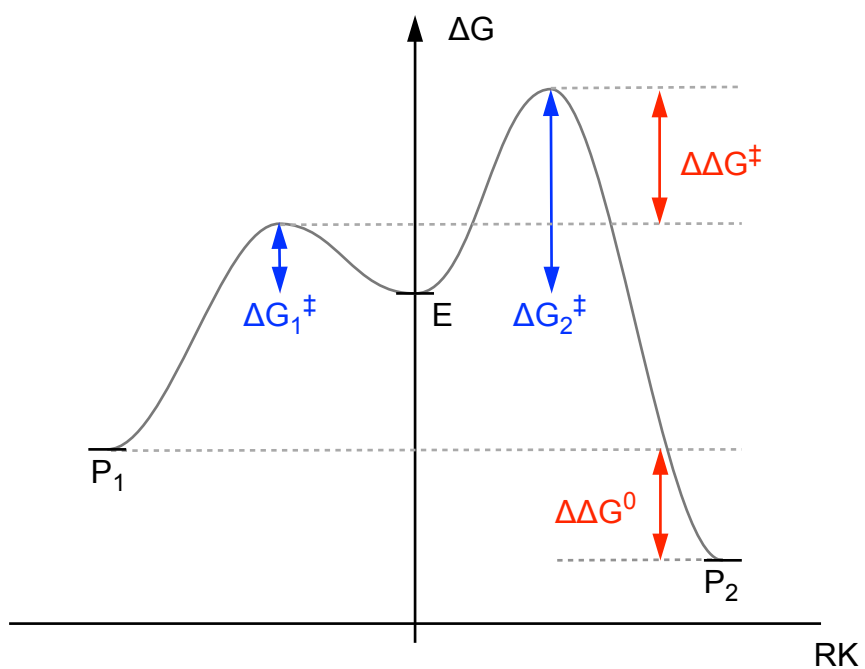
Gibberellinsäure

(E. J. Corey, R. L. Carney „New Methods for Carbocyclic Synthesis Applicable to the Gibberellic Acids. Stereoselective Introduction of the Angular Vinyl Grouping and Pinacolic Cyclization of Keto Aldehydes “ *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7318-7319)

## Selektivität organischer Reaktionen

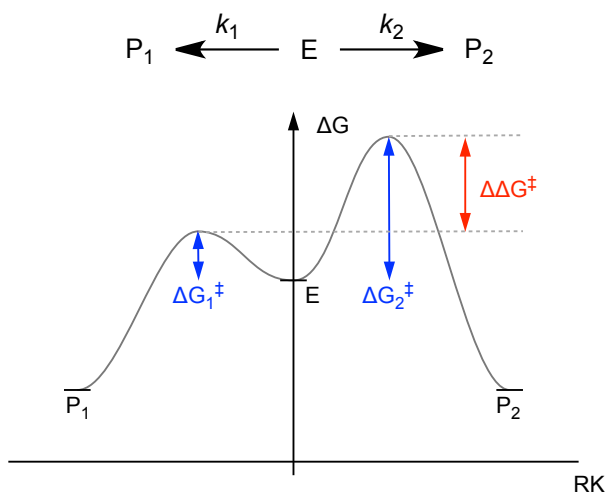
Kinetische Kontrolle

Thermodynamische Kontrolle



## Selektivität organischer Reaktionen

### Kinetische Kontrolle

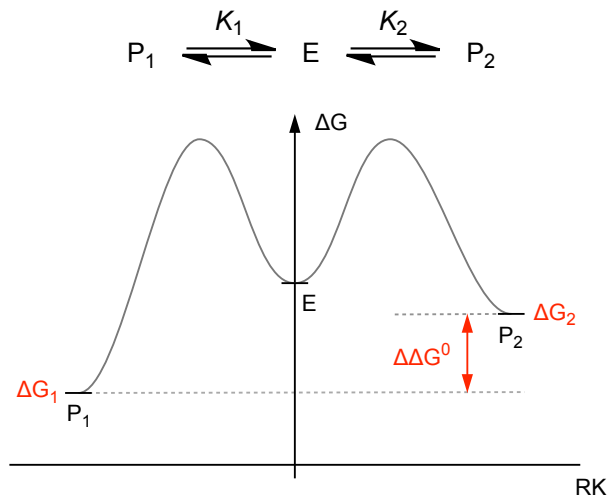


$$\frac{[P_1]}{[P_2]} = e^{-\frac{\Delta\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

| [P <sub>1</sub> ] / [P <sub>2</sub> ] | ΔΔG <sup>‡</sup> / kJ mol <sup>-1</sup> |
|---------------------------------------|---|
| 100:1                                 | 11,4                                    |
| 10:1                                  | 5,7                                     |

bei 298 K

### Thermodynamische Kontrolle



$$\frac{[P_1]}{[P_2]} = e^{-\frac{\Delta\Delta G^0}{RT}}$$

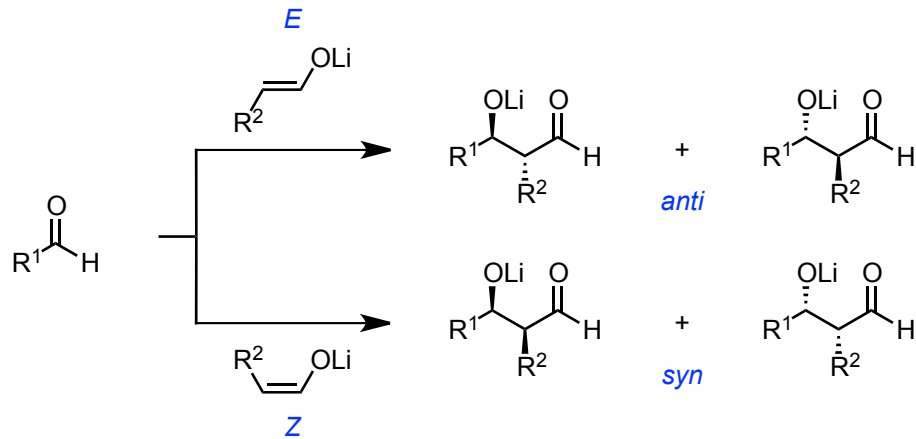
| [P <sub>1</sub> ] / [P <sub>2</sub> ] | ΔΔG <sup>0</sup> / kJ mol <sup>-1</sup> |
|---------------------------------------|---|
| 100:1                                 | 11,4                                    |
| 10:1                                  | 5,7                                     |

bei 298 K

### Temperaturabhängigkeit

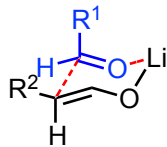
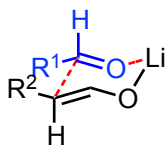
| ΔΔG <sup>‡</sup> bzw. ΔΔG <sup>0</sup> | Temperatur / °C | Selektivität |
|--|-----------------|--------------|
| 5,7                                    | 25              | 10:1         |
| 5,7                                    | -25             | 16:1         |
| 5,7                                    | -78             | 34:1         |
| 5,7                                    | 25              | 10:1         |
| 4,7                                    | -25             | 10:1         |
| 3,7                                    | -78             | 10:1         |

## Aldolreaktion



## Zimmermann-Traxler-Modell

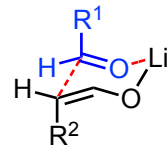
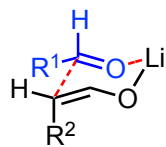
Übergangszustände bei  
Reaktion des (*E*)-Enolat



stabiler  
führen zum Racemat  
des *anti*-Produkts

instabiler  
führen zum Racemat  
des *syn*-Produkts

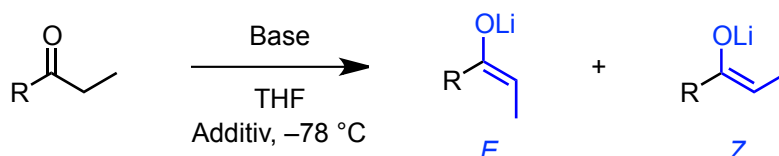
Übergangszustände bei  
Reaktion des (*Z*)-Enolat



stabiler  
führen zum Racemat  
des *syn*-Produkts

instabiler  
führen zum Racemat  
des *anti*-Produkts

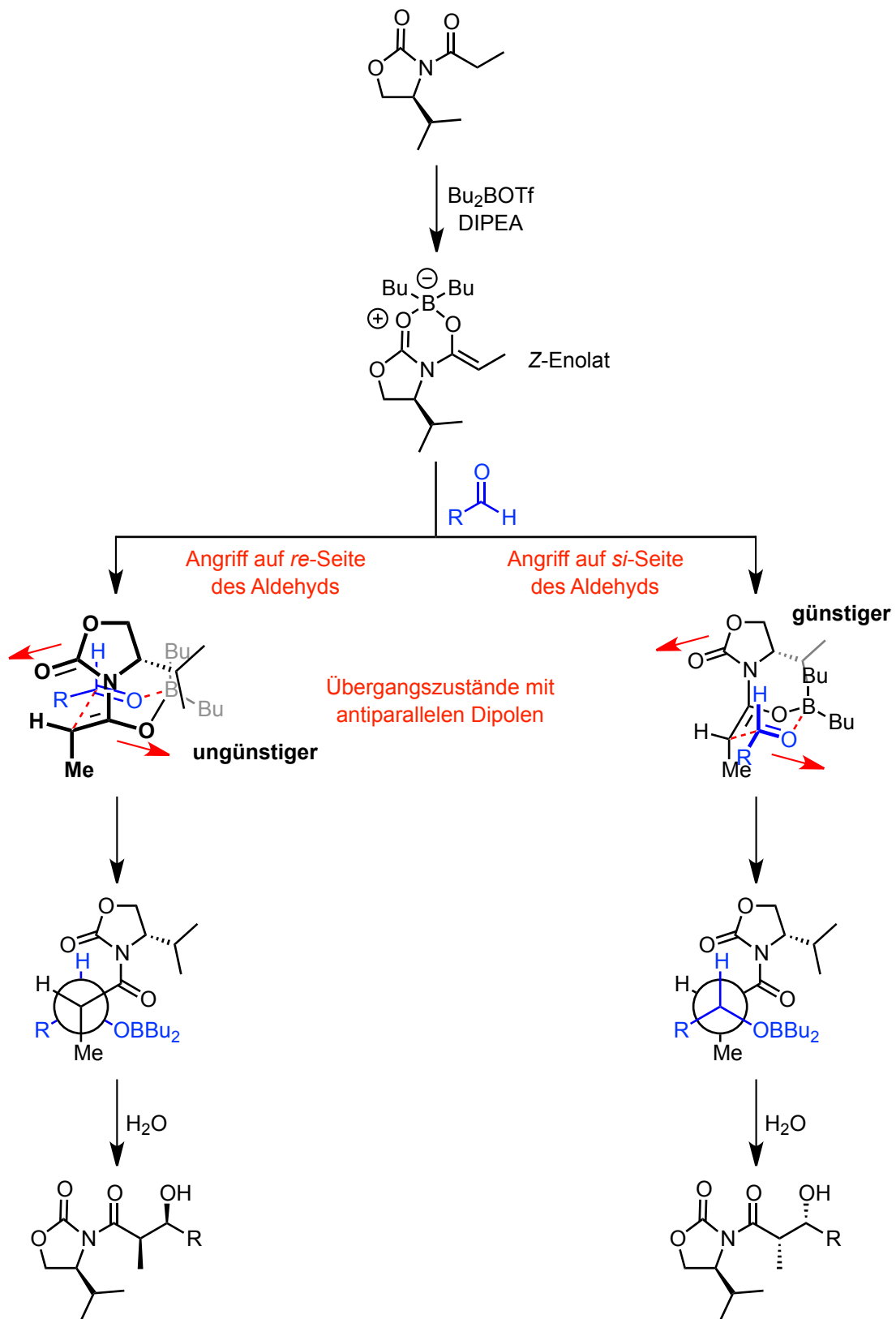
### Stereoselektivität der Enolatbildung



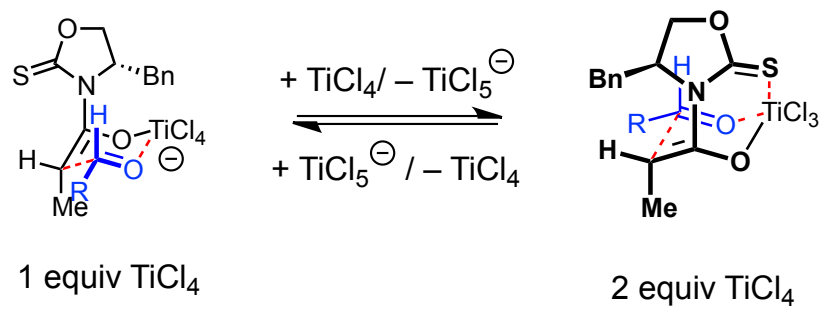
| Base   | Additiv | R                               | <i>E</i> : <i>Z</i> |
|--|---------|---------------------------------|---------------------|
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | –       | –OMe                            | 95 : 5              |
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | HMPA    | –OMe                            | 16 : 84             |
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | –       | –OtBu                           | 95 : 5              |
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | –       | –Et                             | 70 : 30             |
| LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (LHMDS) | –       | –Et                             | 30 : 70             |
| LiN(SiEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>         | –       | –Et                             | 1 : 99              |
| LiN(SiMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>       | –       | –Et                             | 0 : 100             |
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | –       | – <i>i</i> Pr                   | 40 : 60             |
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | –       | –C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | 39 : 61             |
| LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (LHMDS) | –       | –C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | 15 : 85             |
| LiN(SiEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>         | –       | –C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | 4 : 96              |
| LiN(SiMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>       | –       | –C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | 0 : 100             |
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | –       | – <i>t</i> Bu                   | 0 : 100             |
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | –       | –Ph                             | 0 : 100             |
| LiN( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (LDA)         | –       | –NMe <sub>2</sub>               | 0 : 100             |

(N.B.: Wenn R = OR' kehren sich bei den obigen Strukturen die Deskriptoren formal um. Zur besseren Vergleichbarkeit beziehen sich die verwendeten Deskriptoren auf die jeweilig blau hervor gehobene Anordnung der Gruppen an der Doppelbindung ohne Berücksichtigung der Priorität von R in Bezug auf die anderen Substituenten.)

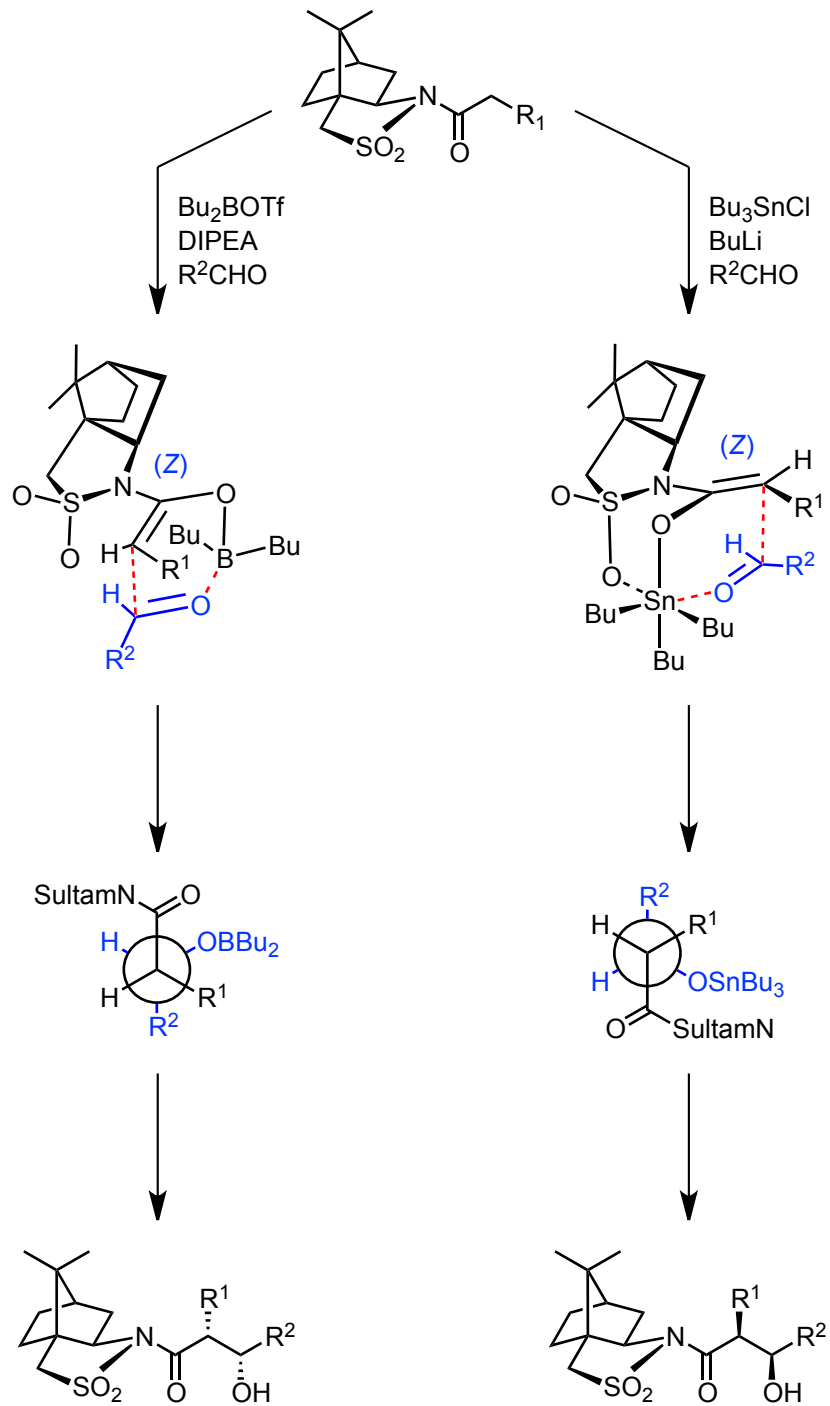
## Enantioselektive Aldolreaktion nach Evans





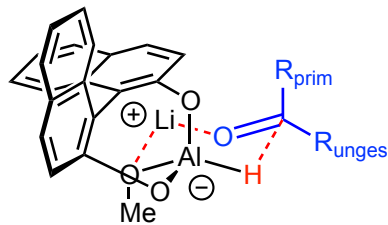
**Einfluss von Titan-tetrachlorid**

## Enantioselective Aldolreaktion nach Oppolzer



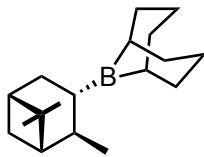
## Reduktion von prochiralen Carbonylverbindungen

### Noyori-Reduktion

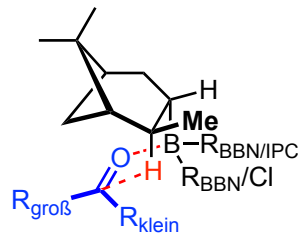
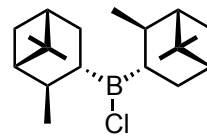


### Reduktion mit chiralen Boranen

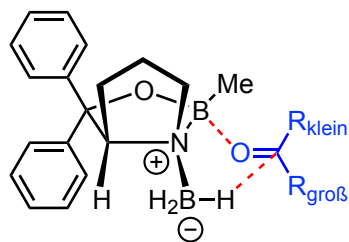
Alpine-Boran®



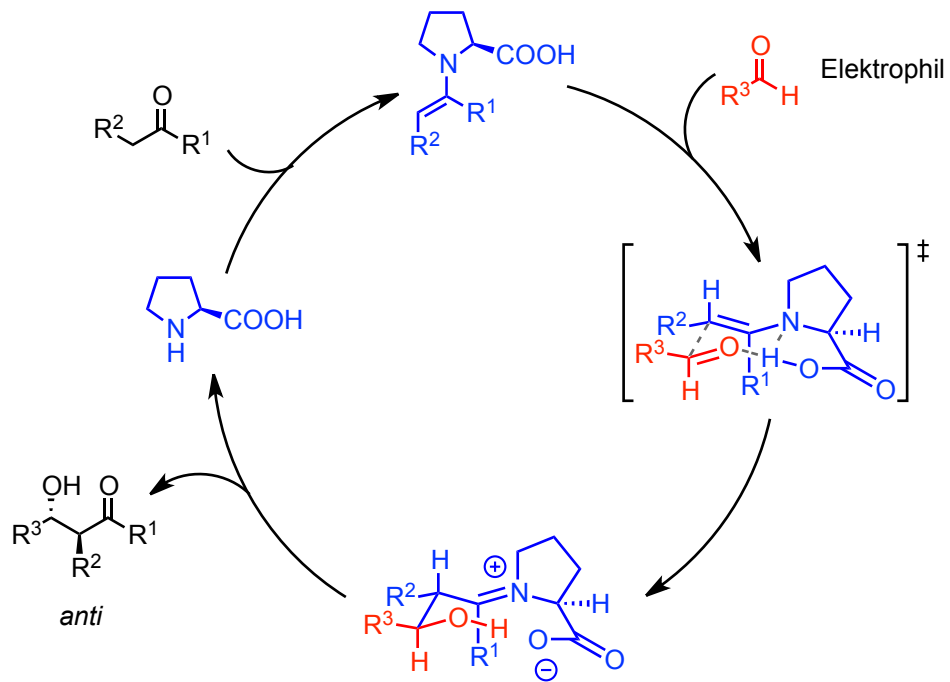
Diisopinocampheylchlorboran  
(IPC)<sub>2</sub>BCl



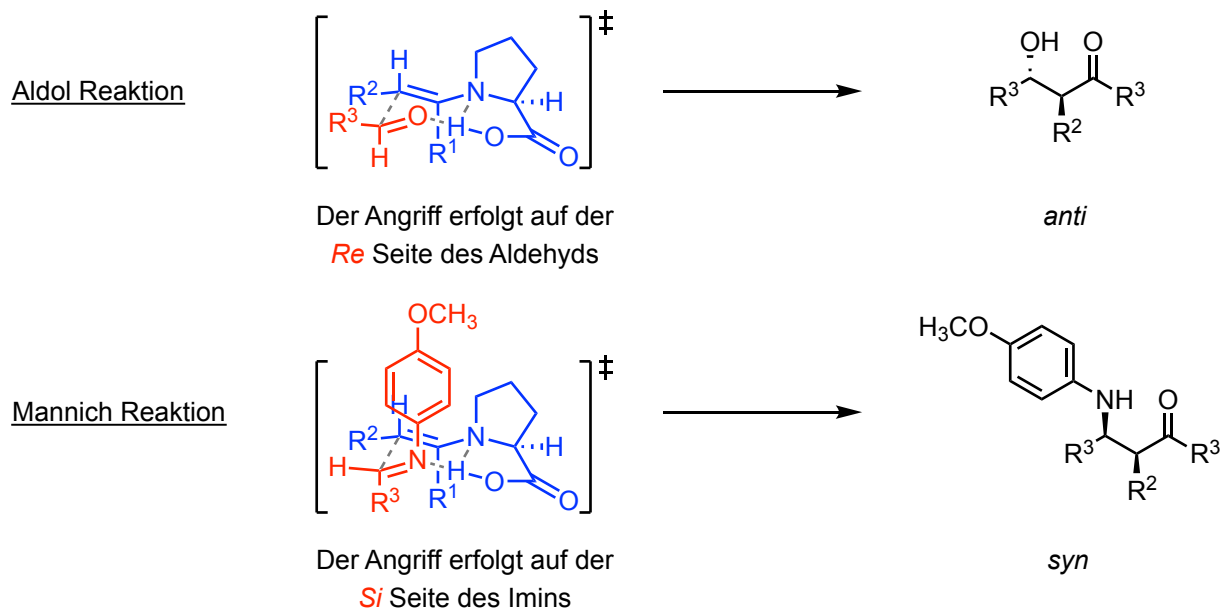
### Corey-Itsuno-Reaktion



### Katalysecyclus der Prolin-vermittelten Aldolreaktion

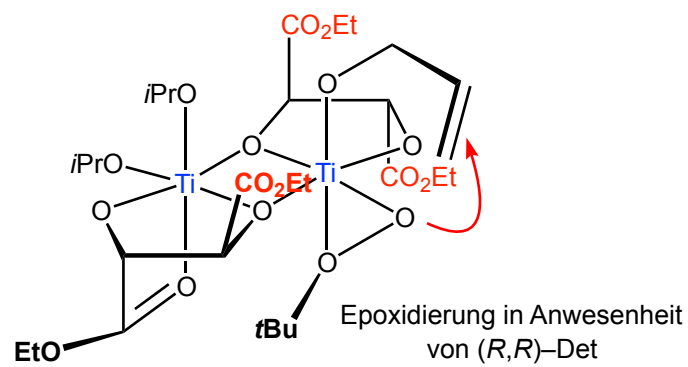


### Vergleich der Übergangszustände der Prolin-vermittelten Aldol- und Mannich-Reaktion

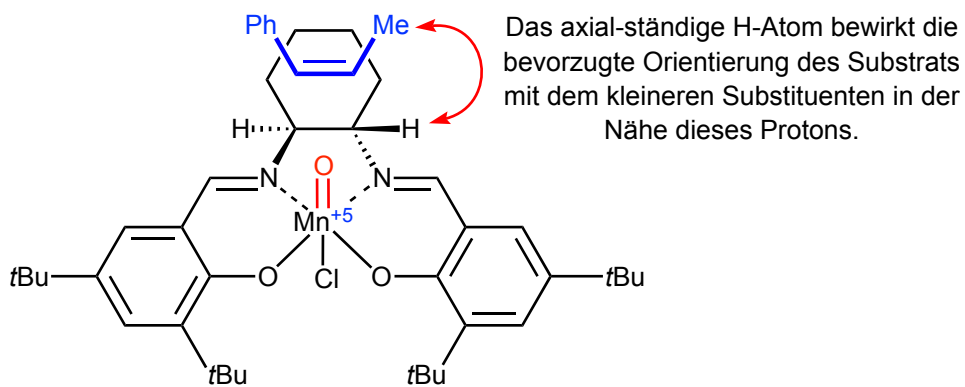


(dabei liegt bevorzugt das *E* Imin vor)

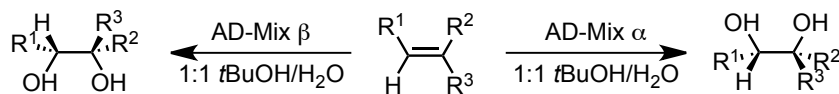
### Übergangszustand der Sharpless Epoxidierung



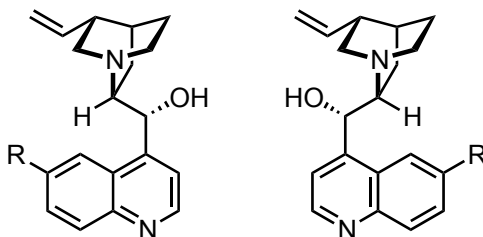
### Übergangszustand der Jacobsen-Katsuki Epoxidierung



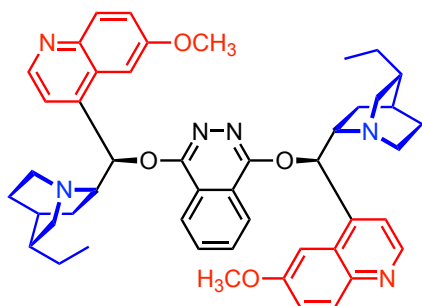
## Asymmetrische Dihydroxylierung nach Sharpless



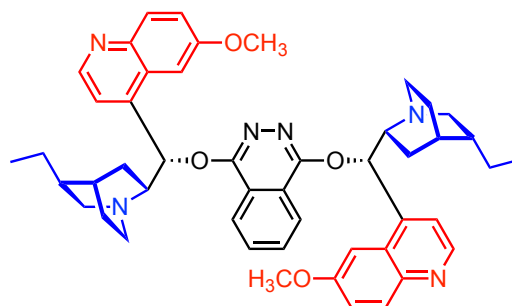
AD-Mix  $\alpha$ : 0.2 mol%  $\text{K}_2\text{OsO}_2(\text{OH})_4$ , 1 mol%  $(\text{DHQ})_2\text{-PHAL}$ , 3-fache Molmenge  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 3-fache Molmenge  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 AD-Mix  $\beta$ : 0.2 mol%  $\text{K}_2\text{OsO}_2(\text{OH})_4$ , 1 mol%  $(\text{DHQD})_2\text{-PHAL}$ , 3-fache Molmenge  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 3-fache Molmenge  $\text{K}_2\text{CO}_3$



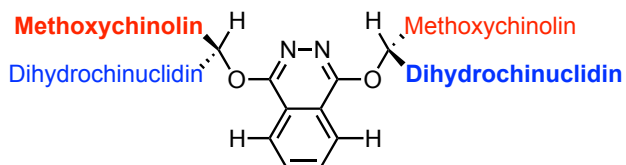
R =  $\text{OCH}_3$  (-)-Chinin  
 R = H (-)-Cinchonidin  
 (+)-Chinidin  
 (+)-Cinchonin

(DHQ)<sub>2</sub>PHAL

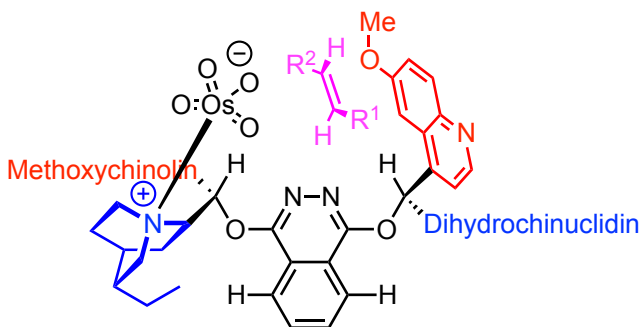
DHQ: Dihydrochinin (dihydroquinine)  
 PHAL: Phthalazin

(DHQD)<sub>2</sub>PHAL

DHQD: Dihydrochinidin (dihydroquinidine)  
 PHAL: Phthalazin

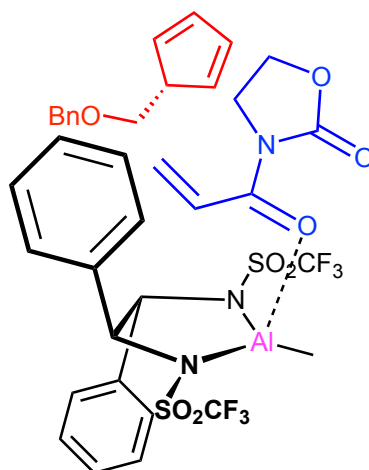


Übergangszustand in Gegenwart  
 von  $(\text{DHQD})_2\text{PHAL}$ :

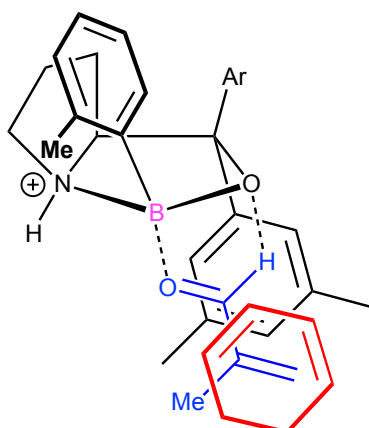


## Asymmetrische Diels-Alder Reaktionen

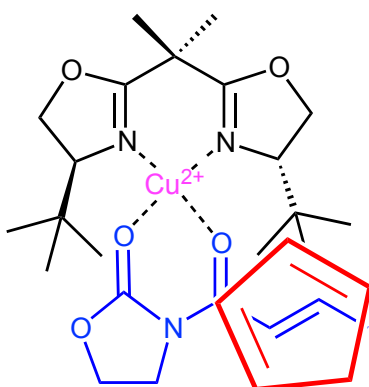
### Diazaaluminolidine



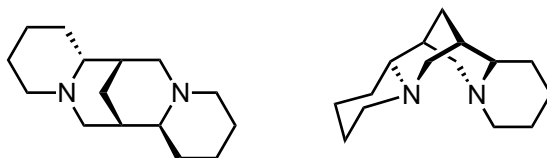
### Oxazaborolidine



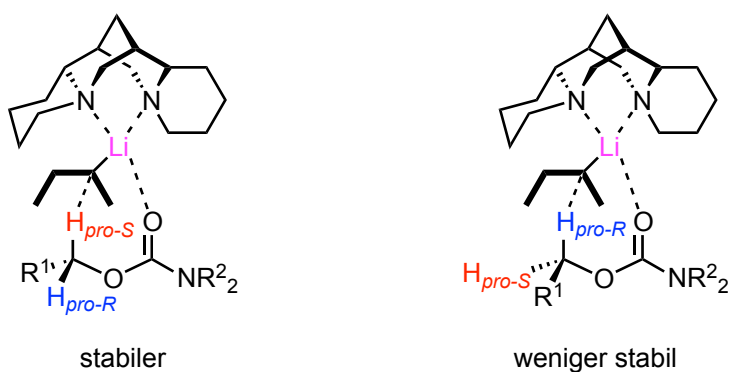
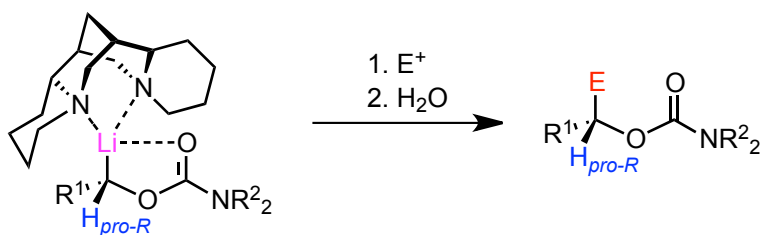
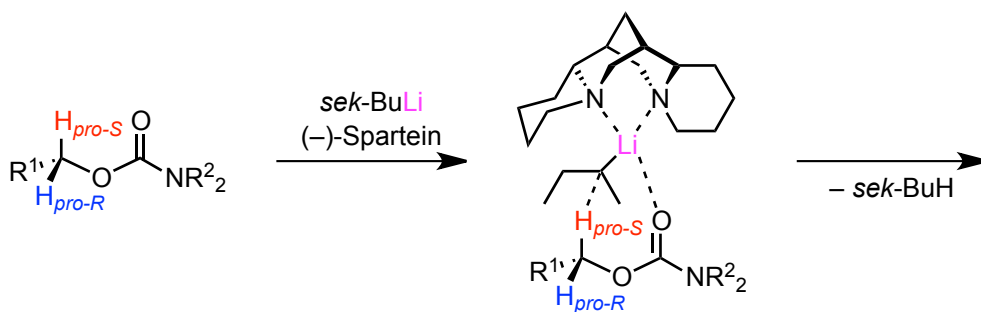
### Bis(oxazolin)-Kupfer(II)-Komplexe



## Enantioselective Deprotonierungen



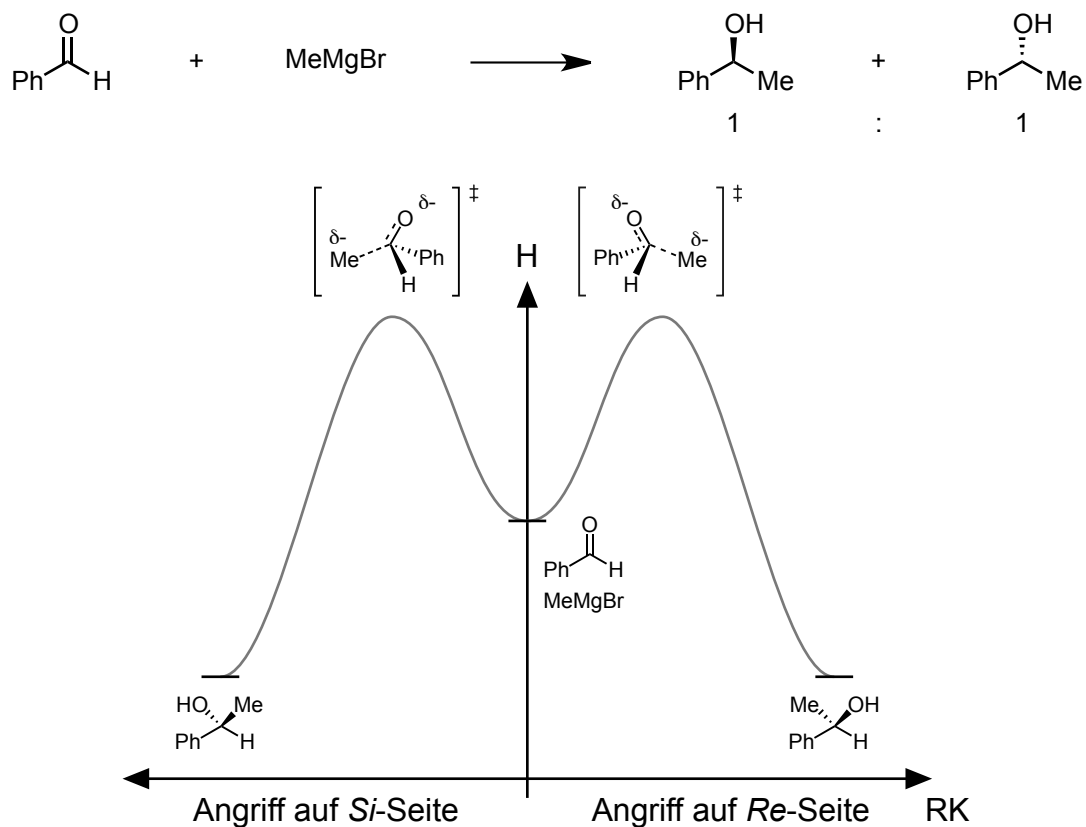
(-)-Sparteine



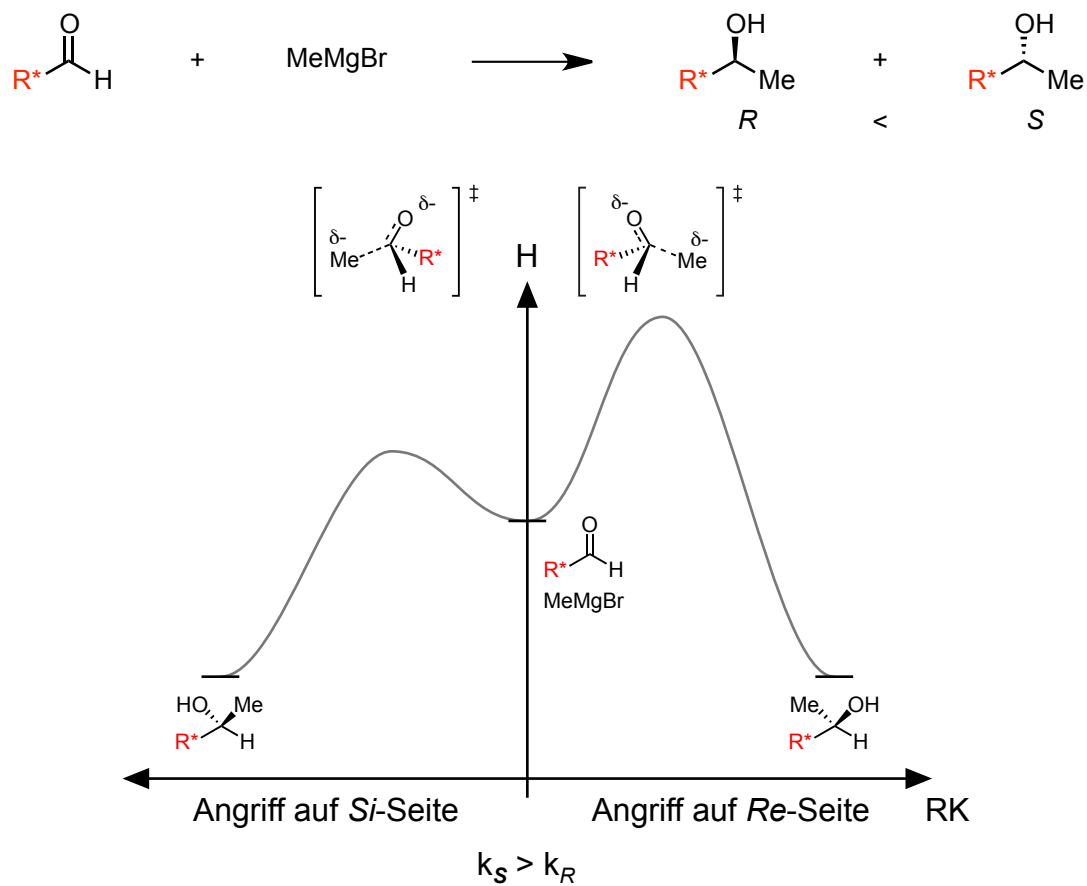
Die Stereoselektivität der Deprotonierung ist kinetisch kontrolliert.



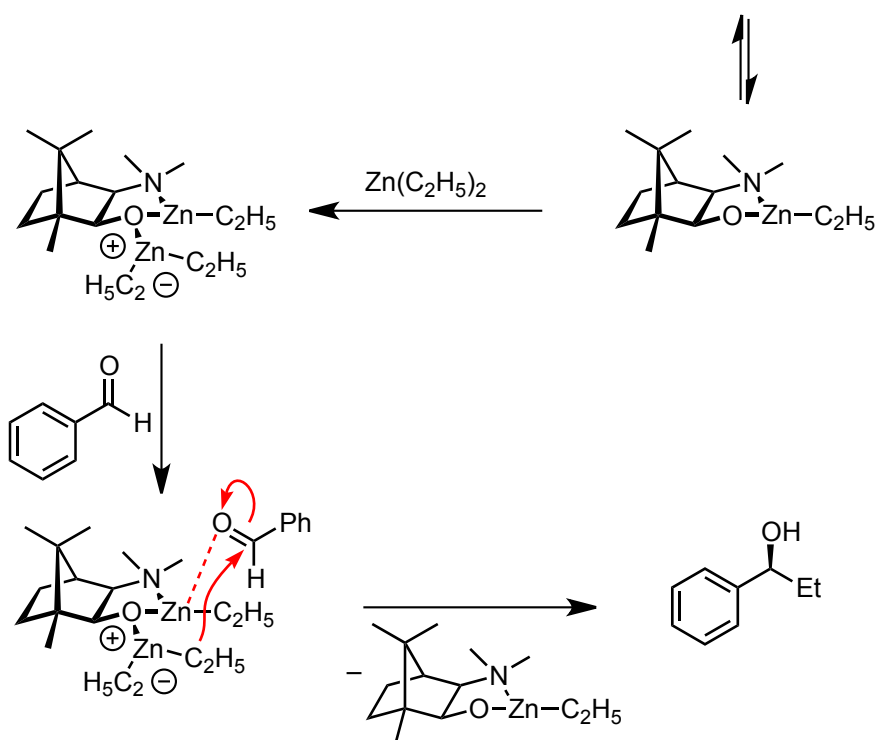
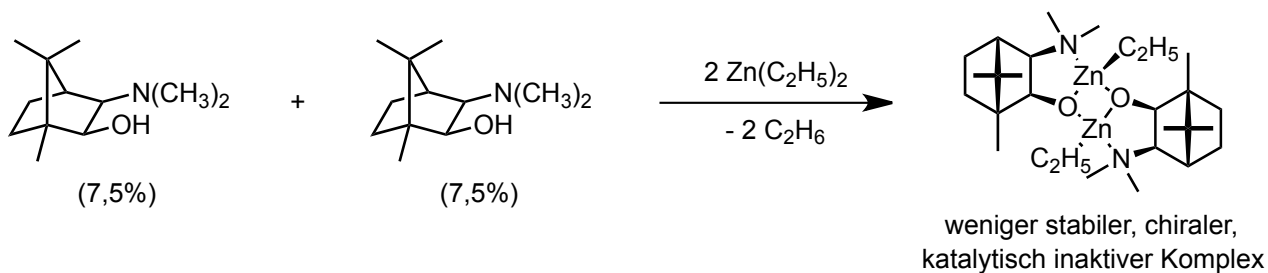
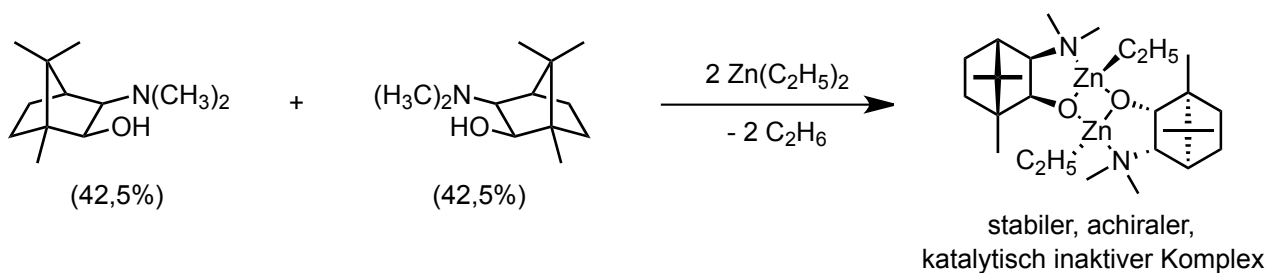
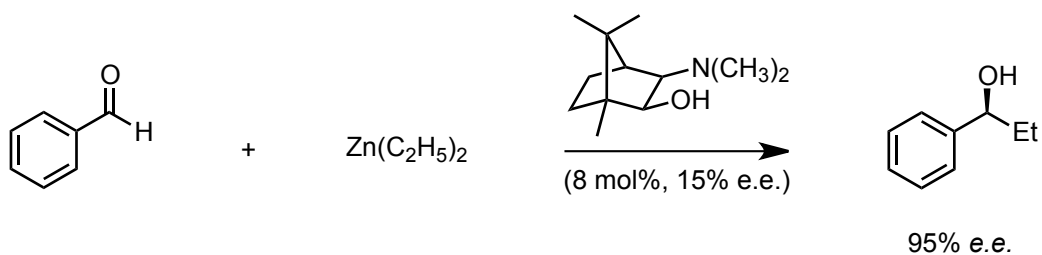
## Reaktionspfade ohne chirale Induktion



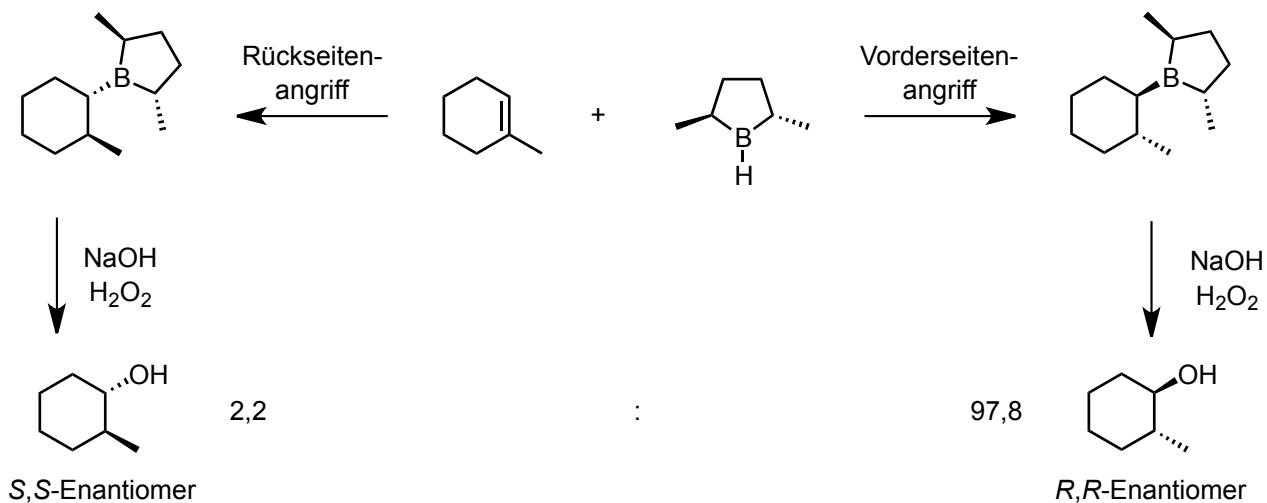
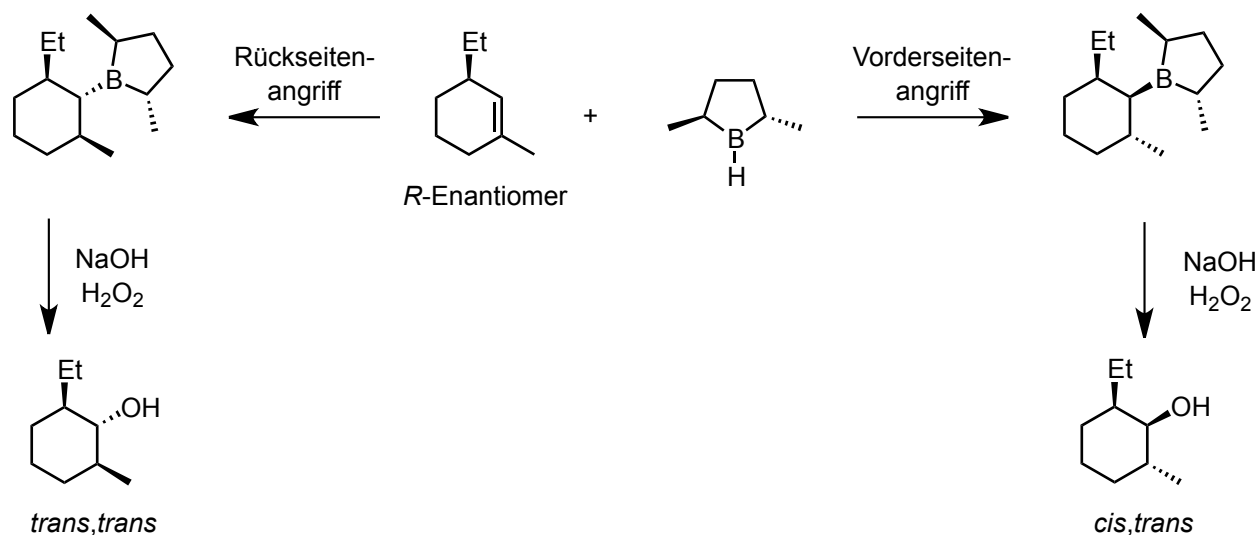
## Reaktionspfade mit chiraler Induktion



## Chirale Verstärkung



## Doppelte Stereodifferenzierung

Reagenzkontrolle:mismatched-Paar:matched-Paar: