

**Synthese von Koordinationsclathraten
und ihre Strukturzuordnung mit Hilfe
von Kristallstrukturuntersuchungen**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dipl.-Chem. DANIEL MARKUS RIDDER

aus Solingen

Darmstadt

2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

- 1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Braun
- 2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Mootz

Tag der mündlichen Prüfung: 20.01.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1994 bis Januar 1996 und von März 1997 bis Mai 1999 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. M. Braun angefertigt.

Herrn Prof. Dr. M. Braun danke ich recht herzlich für die äußerst interessante und aktuelle Themenstellung und ganz besonders für die aktive Betreuung meiner Arbeit durch vielfältige Anregungen und Diskussionen. Herrn Prof. Dr. D. Mootz danke ich ebenso herzlich für die Erlaubnis zur Durchführung der Kristallstrukturuntersuchungen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

D. Ridder, H. Wunderlich, M. Braun,

„1,1,2-Triphenyl-1,2-ethanediol: A Host for Carboxylic Acids and Amides in Coordinato-clathrates“,

Eur. J. Org. Chem. **1998**, 1071.

Meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
1.1.	Allgemeines	1
1.2.	Problemstellung	8
II.	Hauptteil	9
2.1.	Synthese und Strukturen von (<i>R</i>)- und <i>rac</i> -1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7	9
2.2.	Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)- bzw. (<i>S</i>)- 1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7	17
2.2.1.	Koordinationsclathrate und deren Strukturen von Diol 7 mit Säuren	17
2.2.2.	Koordinationsclathrate und deren Strukturen von Diol 7 mit Amiden	28
2.2.3.	Koordinationsclathrate von Diol 7 mit 2,3-Butandiolen	36
2.2.4.	Analyse der Koordinationsclathrate mit 1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7	37
2.3.	Synthese von (<i>R</i>)-(+)-1,1-Bis(<i>p</i> -fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 11	41
2.4.	Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)-1,1-Bis(<i>p</i> -fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 11	42
2.5.	Synthese von (<i>R</i>)-1,1-Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 12	45
2.6.	Koordinationsclathrate und deren Strukturen von Diol 12	46
2.7.	Synthese und Struktur von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1- <i>p</i> -Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 14	56
2.8.	Koordinationsclathrate mit (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1- <i>p</i> -Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 14	59
2.9.	Synthese von (<i>R</i>)-1,1-Bis(<i>p</i> -bromphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 15	62
2.10.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 15 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	63
2.11.	Synthese und Koordinationsverhalten von (<i>R</i>)-1,1-Bis(<i>p-tert.</i> -butylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 16	64
2.12.	Synthese und Einschlußverhalten der (<i>R</i>)-1,1-Bis(methylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiole 17 und 18	65
2.13.	Synthese und Koordinationsclathrate von (<i>R</i>)-1,1-Bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 19	66
2.14.	Synthese von (<i>R</i>)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol 20	68
2.15.	Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol 20	69
2.15.1.	Koordinationsclathrate von (<i>R</i>)-Diol 20 mit Säuren	69
2.15.2.	Koordinationsclathrate von (<i>R</i>)-Diol 20 mit Amiden	70
2.15.3.	Analyse der Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol 20	73

2.16.	Synthese und Struktur von <i>rac</i> -1-Naphthalin-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 21	75
2.17.	Koordinationsclathrat des <i>rac</i> -Diols 21 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	78
2.18.	Synthese und Einschlußverhalten von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- und <i>rac</i> -1-Dibenzofuran-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 22	79
2.19.	Vergleich der Diole in ihrer Eigenschaft als Wirte in Einschlußverbindungen	80
2.20.	Verhalten der Diole in Lösung - Eignung als Shift-Reagenzien	83
III.	Zusammenfassung	86
IV.	Experimenteller Teil	
4.1.	Geräte	94
4.1.1.	Röntgenstrukturanalysen	95
4.2.	Lösungsmittel und Reagenzien	96
4.3.	Allgemeine Hinweise zum Arbeiten unter Inertgasbedingungen	97
4.4.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ethandiole (AAV 1)	98
4.5.	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Koordinationsclathrate	99
4.6.	(<i>R</i>)-, (<i>S</i>)- und <i>rac</i> -Mandelsäuremethylester 9	100
4.7.	(<i>R</i>)- und <i>rac</i> -Benzoin 13	100
4.8.	(<i>R</i>)-, (<i>S</i>)- und <i>rac</i> -1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7	101
4.8.1.	(<i>R</i>)- und (<i>S</i>)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7	101
4.8.2.	<i>rac</i> -1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7	107
4.9.	Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)- bzw. (<i>S</i>)- 1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7	110
4.9.1.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit Essigsäure	110
4.9.2.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit Phenylelessigsäure	115
4.9.3.	Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit <i>p</i> -Hydroxyphenylelessigsäure	116
4.9.4.	Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit Cyclohexylelessigsäure	117
4.9.5.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit Chloressigsäure	118
4.9.6.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit Bromessigsäure	118
4.9.7.	Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit Iodessigsäure	119
4.9.8.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit Dichloressigsäure	120
4.9.9.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit Propionsäure	121
4.9.10.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-bzw. (<i>S</i>)-Diol 7 mit 2-Chlorpropionsäure	122
4.9.11.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit 2-Brompropionsäure	124
4.9.12.	Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit <i>E</i> -Zimtsäure	124

4.9.13. Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit <i>N</i> -Methylformamid	125
4.9.14. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	129
4.9.15. Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit Acetamid	130
4.9.16. Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit <i>N</i> -Methylacetamid	131
4.9.17. Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	132
4.9.18. Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit <i>N,N</i> -Diethylacetamid	133
4.9.19. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit Propionamid	134
4.9.20. Koordinationsclathrat von (<i>S</i>)-Diol 7 mit Hippursäureethylester	135
4.9.21. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit <i>meso</i> -2,3-Butandiol	136
4.9.22. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 7 mit <i>meso</i> -, <i>rac</i> -2,3-Butandiol	137
4.9.23. Reaktionen von (<i>R</i>)- bzw. (<i>S</i>)-Diol 7 mit weiteren potentiellen Gästen	138
4.10. (<i>R</i>)-(+)-1,1-Bis(<i>p</i> -fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 11	141
4.11. Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)-1,1-Bis(<i>p</i> -fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol	142
4.11.1. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 11 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	142
4.11.2. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 11 mit <i>N</i> -Methylacetamid	143
4.11.3. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 11 mit <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	144
4.11.4. Reaktionen von (<i>R</i>)-Diol 11 mit weiteren potentiellen Gästen	145
4.12. (<i>R</i>)-(+)-1,1-Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 12	146
4.13. Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)-1,1-Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol	147
4.13.1. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 12 mit Phenylelessigsäure	147
4.13.2. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 12 mit <i>N</i> -Methylformamid	148
4.13.3. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 12 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	149
4.13.4. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 12 mit Acetamid	150
4.13.5. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 12 mit <i>N</i> -Methylacetamid	155
4.13.6. Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 12 mit <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	156
4.13.7. Reaktionen von (<i>R</i>)-Diol 12 mit weiteren potentiellen Gästen	157
4.14. (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-(+)-1- <i>p</i> -Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 14	158
4.15. Koordinationsclathrate mit (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1- <i>p</i> -Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol	163
4.15.1. Koordinationsclathrat von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diol 14 mit Essigsäure	163
4.15.2. Koordinationsclathrat von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diol 14 mit <i>N</i> -Methylformamid	163
4.15.3. Koordinationsclathrat von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diol 14 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	164
4.15.4. Reaktionen von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diol 14 mit weiteren potentiellen Gästen	165

4.16.	(<i>R</i>)-(+)-1,1-Bis(<i>p</i> -bromphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 15	166
4.17.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 15 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	167
4.18.	(<i>R</i>)-(+)-1,1-Bis(<i>p-tert.</i> -butylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 16	168
4.19.	Reaktionen von (<i>R</i>)-Diol 16 mit potentiellen Gästen	169
4.19.1.	Diastereomerenanreicherung von <i>meso</i> -2,3-Butandiol	169
4.19.2.	Reaktionen von (<i>R</i>)-Diol 16 mit weiteren potentiellen Gästen	170
4.20.	(<i>R</i>)-(+)-1,1-Bis(<i>p</i> -methylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 17	171
4.21.	Reaktionen von (<i>R</i>)-Diol 17 mit potentiellen Gästen	172
4.22.	(<i>R</i>)-(+)-1,1-Bis(<i>m</i> -methylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 18	173
4.23.	Reaktionen von (<i>R</i>)-Diol 18 mit potentiellen Gästen	174
4.24.	(<i>R</i>)-(+)-1,1-Bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 19	174
4.25.	Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)-1,1-Bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol	175
4.25.1.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 19 mit Phenylelessigsäure	175
4.25.2.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 19 mit Cyclohexylelessigsäure	176
4.25.3.	Reaktionen von (<i>R</i>)-Diol 19 mit weiteren potentiellen Gästen	177
4.26.	(<i>R</i>)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol 20	178
4.27.	Koordinationsclathrate mit (<i>R</i>)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol	179
4.27.1.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 20 mit Essigsäure	179
4.27.2.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 20 mit Cyclohexylelessigsäure	179
4.27.3.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 20 mit <i>N</i> -Methylformamid	180
4.27.4.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 20 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	181
4.27.5.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 20 mit Acetamid	182
4.27.6.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 20 mit <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	182
4.27.7.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 20 mit <i>E</i> -Zimtsäureamid	183
4.27.8.	Koordinationsclathrat von (<i>R</i>)-Diol 20 mit Hippursäureethylester	184
4.27.9.	Reaktionen von (<i>R</i>)-Diol 20 mit weiteren potentiellen Gästen	184
4.28.	<i>rac</i> -1-Naphthalin-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 21	187
4.29.	Koordinationsclathrat von <i>rac</i> -Diol 21 mit <i>N,N</i> -Dimethylformamid	194
4.30.	Reaktionen von <i>rac</i> -Diol 21 mit weiteren potentiellen Gästen	194
4.31.	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-(+)- und <i>rac</i> -1-Dibenzofuran-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 22	195
4.32.	Reaktionen von (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- und <i>rac</i> -Diol 22 mit potentiellen Gästen	196
V.	Literatur und Anmerkungen	197

Liste der verwendeten Abkürzungen

A	Akzeptor
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Ar	Arylrest
D	Donor
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DTA	Differential-Thermoanalyse
e.e.	enantiomeric excess
EI	electronic ionisation
Et	Ethylrest
F	Strukturfaktor
FAB	fast atom bombardement
IR	Infrarot
Me	Methylrest
MS	Massenspektrum bzw. -spektrometrie
NBA	<i>m</i> -Nitrobenzylalkohol
NMR	nuclear magnetic resonance
Ph	Phenylrest
THF	Tetrahydrofuran
TG	Thermogravimetrie
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan

I. Einleitung

1.1. Allgemeines

In dieser Arbeit nehmen supramolekulare Wirt-Gast-Strukturen und Wasserstoffbrückenbindungen eine dominierende Stellung ein. Daher soll an dieser Stelle eine kurze Einführung in diese beiden Themen erfolgen.

In der klassischen, molekularen Chemie, speziell in der klassischen organischen Chemie, werden die Verbindungen nur durch kovalente Bindungen aufgebaut. Wasserstoffbrücken spielen hierbei keine Rolle. Durch die Entwicklung und Verbesserung von neueren Analysemethoden wie Röntgenstrukturanalyse und Infrarotspektroskopie gelang es im Laufe dieses Jahrhunderts, Wasserstoffbrücken zu identifizieren und zu charakterisieren. Dabei stellte sich heraus, daß Wasserstoffbrücken nicht zuletzt in der Natur von großer Bedeutung sind. Zum Beispiel sind Proteine hochpolymere Peptide, die sich aus verschiedenen α -Aminosäuren als Monomere zusammensetzen. Ihre Gestalt, speziell ihre sog. Sekundärstruktur, erhalten sie durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken des Typs $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Je nach Verknüpfung einzelner Monomereinheiten durch Wasserstoffbrücken unterscheidet man zwischen einer schraubenförmigen, rechtsgewundenen α -Helix und einer durch gegenüberliegende Anordnung zweier oder mehrerer Polypeptid-Ketten zustande kommenden β -Faltblatt-Struktur. Eine wichtige Proteinklasse stellen die Enzyme dar. Das sind Biokatalysatoren, die durch Beeinflussung der Aktivierungsenergie die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Prozesse im Organismus spezifisch zu erhöhen vermögen. Charakteristisch für Enzyme sind die sog. aktiven Zentren, wie z.B. Amino-, Thiol- oder Carboxygruppen, und spezifische Bindungstaschen für das umzusetzende Substrat, in denen die betreffenden Moleküle durch nicht-kovalente Wechselwirkungen gebunden werden.

Bei diesen Enzym-Substrat-Komplexen handelt es sich um ein natürliches Beispiel für Wirt-Gast-Aggregate. Im allgemeinen stellt bei den Wirt-Gast-Komplexen der größere Wirt Hohlräume zur Verfügung, in die der kleinere Gast eingelagert werden kann. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für supramolekulare Spezies. Bei einem Wirt-Gast-Komplex spricht man auch von einem „Übermolekül“ oder von einem „Supramolekül“.^[1] Lehn definiert in seinem Nobel-Vortrag die Supramolekulare Chemie als „Chemie über das Molekül hinaus, als Chemie der maßgeschneiderten intermolekularen Wechselwirkungen“.^[2] Bei diesen intermolekularen Wechselwirkungen handelt es sich um zwischenmolekulare Kräfte, wie van der Waals-Kräfte und/oder Wasserstoffbrücken. In Abhängigkeit von der Art der zwischenmolekularen Kräfte und der Art der Hohlräume unterscheidet man zwischen verschiedenen Typen von Einschluß-

verbindungen. Laut Weber lassen sich drei Grenzfälle definieren: Komplexe, Cavitate und Clathrate.^[3-5] Bei Komplexen existieren nur koordinative Wechselwirkungen (z.B. bei von Kronenethern eingeschlossene Metallionen), bei den anderen beiden Grenzfällen nur van der Waals-Wechselwirkungen. Während Cavitate intramolekulare Wirt-Gast-Aggregate, d.h. monomolekulare Einschlußverbindungen darstellen (das betrachtete Molekül agiert gleichzeitig als Wirt und als Gast), sind Clathrate extramolekulare Wirt-Gast-Aggregate, d.h. bi- oder multimolekulare Einschlußverbindungen.^[6] Mit anderen Worten: bei Komplexen ist die Wirt-Gast-Wechselwirkung, bei Cavitaten und Clathraten die Art der Hohlräume bestimmend. Die drei Arten lassen sich durch ihr Verhalten in Lösung unterscheiden: Komplexe sind stabil, Cavitate sind häufig stabil (die Stabilität ist meist abhängig vom Lösungsmittel), Clathrate zerfallen.

Auf ein Problem in der Literatur sei an dieser Stelle noch hingewiesen: Häufig wird der Begriff „Clathrate“ allgemein als Synonym für Wirt-Gast-Verbindungen verwendet, was nach der neueren Definition von Weber nicht korrekt ist.

In dieser Arbeit sind besonders die koordinativen Wechselwirkungen in extramolekularen Wirt-Gast-Aggregaten interessant. Es läßt sich ein fließender Übergang von Komplexen zu Clathraten beschreiben:

Komplex - Clathratkomplex - Koordinationsclathrat - Clathrat

Während die Begriffe „Komplex“ und „Clathrat“ bereits definiert wurden, sollen jetzt die beiden anderen Begriffe erläutert werden. „Clathratkomplexe“ stehen den Komplexen nahe und daher ist bei ihnen die Komplexierung der vorherrschende Faktor. Der Einschluß des Gastes ist ein zusätzlicher Effekt. Als Beispiele lassen sich einige Wirt-Gast-Komplexe zwischen Kronenethern und organischen Molekülen anführen.^[7-9] Bei „Koordinationsclathraten“ ist der Einschluß des Gastes der vorherrschende Faktor, die koordinativen Wechselwirkungen ergeben eine zusätzliche Stabilisierung.

Bei Clathraten und Koordinationsclathraten existieren vier mögliche Typen. „Echte Clathrate“ liegen vor, wenn weder koordinative Wirt-Gast- noch Wirt-Wirt-Wechselwirkungen existieren. Sind koordinative Wechselwirkungen zwischen den Wirtsmolekülen, aber nicht zwischen den Gast- und den Wirtsmolekülen vorhanden, findet man Clathrate mit durch Koordination stabilisierten Wirtsgittern. Bei „echten Koordinationsclathraten“ gibt es nur koordinative Wirt-Gast-Wechselwirkungen, bei Koordinationsclathraten mit einem durch Koordination stabilisierten Wirtsgitter existieren zusätzlich noch koordinative Wechselwirkungen zwischen den Wirtsmolekülen.^[5]

Die extramolekularen Hohlräume können bei den Wirten entweder bereits vorhanden sein oder erst durch Einlagerung eines Gastes induziert werden. Potentielle Wirtsmoleküle des ersten Typs zeichnen sich durch eine geringe Packungsdichte im Kristallgitter und dadurch bedingt durch vorhandene Höhlungen oder Kanäle aus. Die geringe Packungsdichte wird mit sperrigen Substituenten erreicht. Werden kleinere Moleküle in das reguläre Gitter eingelagert, nimmt die Packungsdichte zu, die Enthalpie ab.^[10] Zur Bildung der Einschlußverbindungen muß die Enthalpieabnahme dabei die Entropieabnahme überkompensieren. Sind starke zwischenmolekulare Kräfte vorhanden, ergibt sich durch weitere Enthalpieabnahme eine zusätzliche Stabilisierung. Die Gäste nehmen dann wohldefinierte Positionen innerhalb des Gitters ein.

In Clathraten ohne oder mit nur sehr schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen liegen die Gäste aufgrund des Entropiegewinns ungeordnet vor. Im Falle von abgeschlossenen Höhlungen lassen sich als Arten von Unordnung unterscheiden: die Anzahl der besetzten Höhlungen, die Position der Gäste in den Höhlungen, die Orientierung der Gäste in den Höhlungen und die Schwingungsbewegungen der Gäste in den Höhlungen.^[11]

In Koordinationsclathraten anzutreffende Wirte zeichnen sich durch eine unpolare, sterisch anspruchsvolle und durch eine polare Region aus. Die unpolare Region bildet durch ihre sperrigen Gruppen das Gittergerüst mit den Hohlräumen und dient der sterischen Abschirmung der Gäste. Die polare Region, dargestellt durch funktionelle Gruppen wie -CHO, -OH, -COOH, -CONHR oder -CN, interagiert mit funktionellen Gruppen der Gäste und stabilisiert die Einschlußverbindung. Koordinationsclathrate sind daher stabiler als reine Clathrate. Die funktionellen Gruppen der Wirtsmoleküle werden auch als „Sensor-Gruppen“ bezeichnet.^[5]

Eine weitere wichtige Voraussetzung zur Bildung von Koordinationsclathraten ist die Unterbindung von Wechselwirkungen sowohl zwischen den funktionellen Gruppen der Gastmoleküle untereinander als auch zwischen den funktionellen Gruppen der Wirtsmoleküle untereinander. Auch hierzu dienen die sperrigen Gruppen des Wirtes.^[12] Voluminöse Substituenten bewirken andererseits eine Instabilität des Kristallgitters, da der Energieinhalt umso größer ist, je weniger dicht die Teilchen gepackt sind. Diese Instabilität kann – in allerdings begrenztem Maße – kompensiert werden, wenn intermolekulare Adhäsions- und Orientierungskräfte wirken können, was bei aromatischen Gruppen wie Phenyl-, Naphthyl- und Anthrylgruppen sowie deren Derivaten der Fall ist.

Begünstigt für die Clathratbildung sind symmetrische Wirte mit einer C_2 - oder C_3 -Rotationsachse. Sie zeichnen sich meist durch spezielle Geometrien aus, die als „Rad und Achse“, „Dach“, „Schere“ oder „Spinne“ bezeichnet werden.^[5]

Die „Rad und Achse“-Strategie geht auf F. Toda und H. Hart zurück.^[13] Moleküle dieser Geometrie bestehen aus einer rigiden Molekülachse, die bei länger-kettigen Molekülen durch sp -hybridisierte C-Atome erreicht wird, und zwei sp^3 -hybridisierten C-Atomen an den Enden mit sperrigen Substituenten als „Rad“. Wichtigste sperrige Endgruppen sind Phenyl- oder Arylgruppen. Das kleinste von F. Toda synthetisierte Molekül dieser Art stellt das Tetraphenylethandiol **1a** dar (Abb. 1):

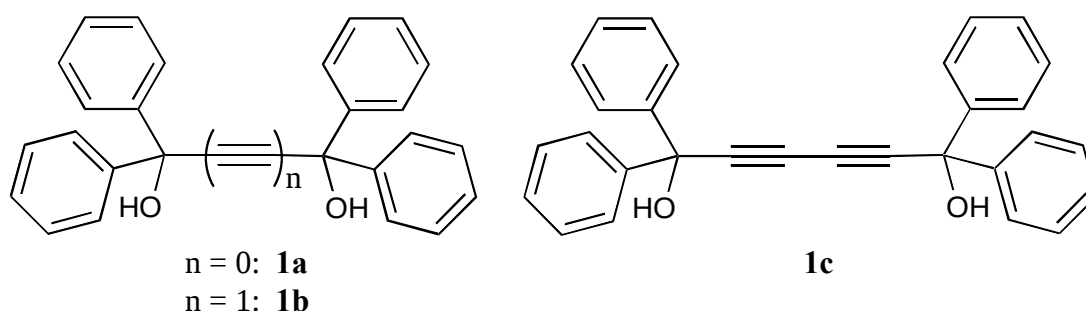


Abb. 1

Eingeschlossen werden u.a. Cyclopentanon (Verhältnis Diol:Gast = 1:2), γ -Butyrolacton (1:2), Aceton (1:2), THF (1:1), Tetrachlorkohlenstoff (1:1), DMF (1:2), Benzol (1:1) und *p*-Xylol (1:2). Beim *p*-Xylolclathrat findet sich der Gast eingeschlossen zwischen den Phenylgruppen zweier Wirtsmoleküle. Es sind keine Wasserstoffbrücken vorhanden, nur van der Waals-Wechselwirkungen, so daß man von einem echten Clathrat sprechen muß. Auch die anderen Gäste sind unpolar oder schwach polar, woran zu ersehen ist, daß die Bildung von Wasserstoffbrücken nicht der vorherrschende Faktor für den Einschluß eines Gastes sein kann.

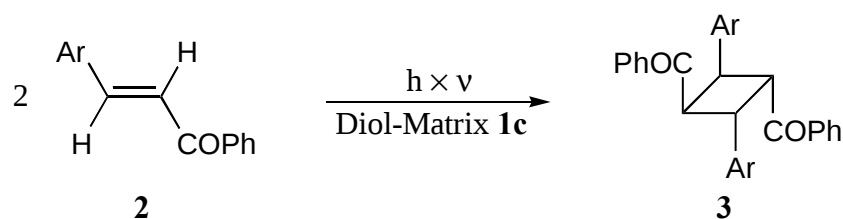
Das Tetraphenylbutindiol **1b** kann als das nächst höhere Homologe angesehen werden.^[13-15] Das Diol bildet Wirt-Gast-Komplexe mit Aldehyden, Estern, Ethern, Amiden, Aminen, Nitrilen, Sulfoxiden, Sulfiden und einigen Ketonen.^[13] Die Gäste zählen zu den guten n -Donoren, während mit schwachen n -Donoren, wie z.B. Diethylketon, Acetophenon und Dibenzylketon, und π -Donoren keine Einschlußverbindungen zu erhalten sind. Damit spielen die Donoreigenschaften der Gäste im Gegensatz zum niedrigeren Diolhomologen eine entscheidende Rolle, und die Größe der Gastmoleküle ist bei nicht zu großen Molekülen weniger wichtig. Das übliche Verhältnis von Diol zu Gast beträgt 1:1. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Einschlußverbindungen keine klaren Schmelzpunkte zeigen. Sind die Endgruppen keine Phenyl- sondern Methylgruppen, wie beim Tetramethylderivat, können keine Gäste eingelagert werden.^[14]

Als bisher vielseitigstes Homologes erwies sich das Tetraphenylhexadiindiol **1c**.^[13-15] Dieser Wirt schließt acyclische und cyclische Ketone, aromatische Aldehyde, acyclische, cyclische und

aromatische Amine, Formamid, DMF, cyclische Ether, Sulfoxide, Benzol, alkylsubstituierte Benzole, Zimtsäure und Halogenalkane ein.^[13] Gäste sind n- oder π -Donoren. Die Elektronendichte wird bei der Clathratisierung von den Donoren auf die alkoholischen Protonen übertragen. Aus der Röntgenstrukturanalyse des Acetonadduktes geht hervor, daß an jede OH-Gruppe des Diols ein Acetonmolekül mit seinem Sauerstoffatom gebunden ist. Daher resultiert ein übliches Verhältnis von Diol zu Gast von 1:2. Der Nachweis des größten Teils der Wirt-Gast-Verbindungen erfolgte mittels IR. Gemessen wurde der Unterschied der OH-Valenzschwingung zwischen der Cyclohexanolösung des reinen Diols und der Einschlußverbindung im festen Zustand. Beim clathratisiertem Diol ist die OH-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Übliche Verschiebungen liegen zwischen 180 und 312 cm^{-1} . Ausnahmen sind die Verbindungen mit Pyridin und DMSO, bei denen die Verschiebungen größer als 500 cm^{-1} sind.^[15]

Vergleicht man das thermische Verhalten der Einschlußverbindungen mit n-Donoren mit dem thermischen Verhalten von Verbindungen mit π -Donoren, so ist hier ein klarer Unterschied zu verzeichnen. Die stabilen Clathrate mit n-Donoren zeigen scharfe Schmelzpunkte, die instabilen mit π -Donoren hingegen besitzen keine scharfen Schmelzpunkte.^[14]

Die Möglichkeit der Durchführung von chemischen Reaktionen, vor allem Photoreaktionen, in Einschlußverbindungen soll nicht unerwähnt bleiben. Mit dem Tetraphenylhexadiindiol **1c** ist eine Photodimerisierung des Olefins **2** möglich, wobei selektiv das *syn*-Kopf-Schwanz-Isomere entsteht (**Schema 1**):^[16-18]



Schema 1

Die Dimerisierung ist mit verschiedenen Aromaten Ar nachgewiesen worden. Röntgenographisch erkennt man in der Wirt-Gast-Verbindung zwei benachbarte Gäste, die eine *syn*-Kopf-Schwanz-Anordnung zueinander aufweisen.^[19] Die Carbonylgruppen der Gäste sind jeweils an eine der *anti*-orientierten Hydroxylgruppen des Wirtes gebunden. Sperrige Aromaten Ar führen zu schwächeren Wasserstoffbrücken und größeren Abständen zwischen den Olefinen; Photoreaktionen sind in diesem Fall nicht mehr möglich. Es läßt sich sagen, daß die Doppelbindungen umso näher beieinander liegen, je stärker und damit je kürzer die Wasserstoffbrücken sind.

Ein Derivat des Diols **1c** ist das 1,6-Bis(*o*-chlorphenyl)-1,6-diphenylhexa-2,4-diin-1,6-diol **4** (**Abb. 2**):

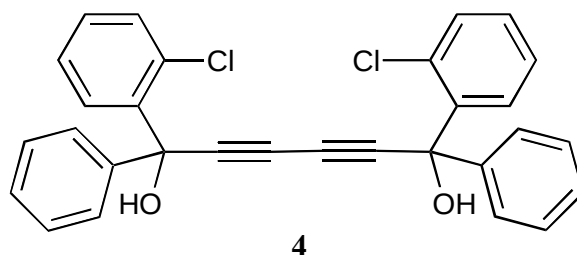


Abb. 2

Dieses Molekül ist chiral und kann daher zu Racematspaltungen eingesetzt werden. Die Enantiomerentrennung ist möglich bei cyclischen Ketonen, Lactonen, Epoxiden, Furanen, Pyranen und Epoxiden.^[13, 20-22]

Alle von Toda dargestellten Wirt-Gast-Verbindungen zeigen die OH-Gruppen des Wirtes in *anti*-Position zueinander.

Ein Kennzeichen für die bisher vorgestellten Wirte sind die Diarylhydroxymethyleinheiten,^[23] die auch in den sog. TADDOLen **5** ($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole, **Abb. 3**) vorhanden sind.^[24]

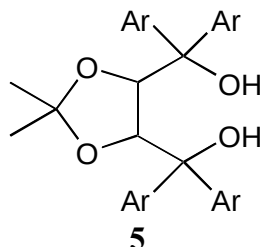


Abb. 3

Verschiedene TADDOL-Derivate konnten als potentielle Wirtsmoleküle charakterisiert werden. Allen TADDOLen ist die *p*-Substitution der vier Phenylgruppen gemein. Als Substituenten kommen *p*-Me, *p*-F, *p*-Cl und *p*-CF₃ in Frage. Unabhängig von den Substituenten in *p*-Stellung zeigen alle TADDOLe ein vergleichbares Einschlußverhalten: es werden sowohl polare als auch unpolare Gäste eingelagert. Im speziellen sind dies acyclische und cyclische Amine, Ketone, DMF, DMSO, cyclische Ether und Alkohole als polare Gäste und Benzol und dessen Derivate als unpolare Gäste.

Ein anderer Wirtstyp geht von Harnstoff als Grundmolekül aus. Als besonders gut geeigneter Substituent hat sich die Triphenylmethyl- (Trityl-)gruppe erwiesen.^[25-27] Einschlußverbindungen sind möglich bei mono- oder disubstituiertem Harnstoff (**Abb. 4**).

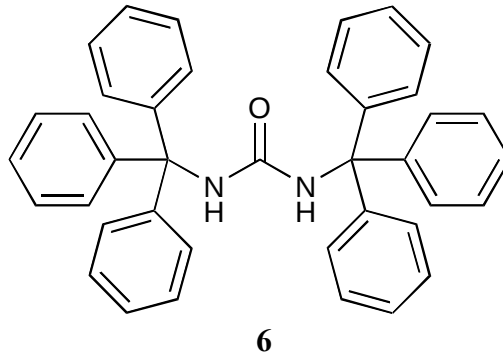


Abb. 4

N,N'-Ditritylharnstoff (*N,N'*-Ditritylurea, DTU, **6**) schließt polare Moleküle wie Ether, Amine, Alkohole und Ester ein. Die NH-Gruppe fungiert als Protonendonator, der Carbonylsauerstoff als Protonenakzeptor. Durch die sperrigen Gruppen sind intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffmolekülen nicht möglich. Ist nur ein N-Atom mit einer Tritylgruppe substituiert, kristallisiert ein Wirtskristall, der durch intermolekulare H-Brücken zusammengehalten wird. Eingelagert werden jetzt weniger polare Verbindungen, die sich in den extramolekularen Hohlräumen zwischen den verbliebenen sperrigen Substituenten aufhalten können.

1.2. Problemstellung

In der dieser Dissertation vorausgehenden Diplomarbeit^[28] konnte gezeigt werden, daß (*R*)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol **7** als Wirt mit den Gästen Essigsäure, Phenylessigsäure, Cyclohexylessigsäure, Chloressigsäure, Bromessigsäure, Dichloressigsäure, Propionsäure, 2-Chlorpropionsäure, 2-Brompropionsäure, *N*-Methylformamid und *N,N*-Dimethylformamid Koordinationsclathrate des Rad-Achse-Typs bildet. Der Beweis für das Vorhandensein eines Koordinationsclathrates erfolgte mittels IR-Spektroskopie, die Bestimmung der Zusammensetzung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und teilweise mittels DTA/TG-Messungen.

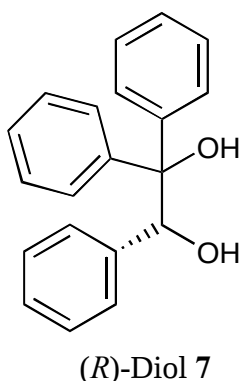


Abb. 5

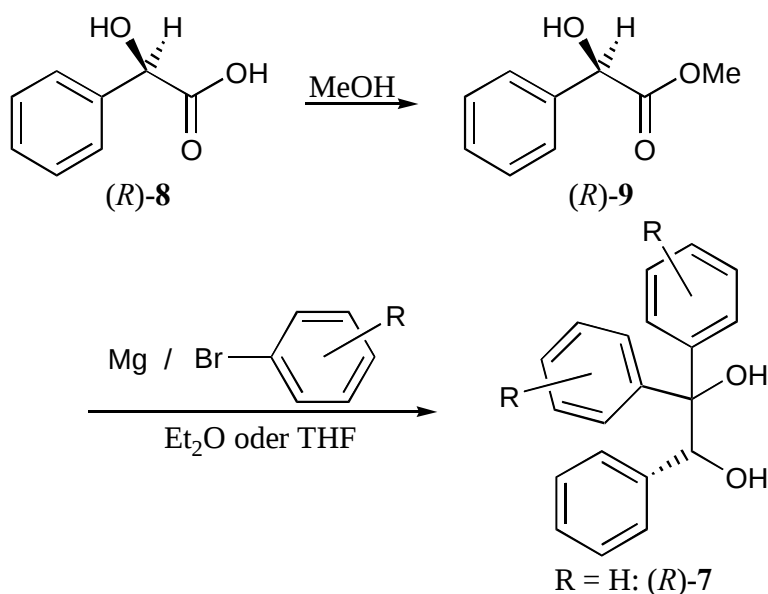
Eine exakte Analyse der Stärke der Wasserstoffbrücken konnte ohne FT-IR-spektrometrische Untersuchungen nicht durchgeführt werden, ebensowenig eine exakte Strukturbestimmung ohne begleitende röntgenographische Untersuchungen.

Ziel dieser Arbeit ist es zunächst, eine exakte Analyse der H-Brücken in den Koordinationsclathraten des Diols **7** mittels FT-IR-Spektren zu erbringen, sowie durch Röntgenstrukturanalyse ausgewählter Vertreter eine exakte Strukturbestimmung durchzuführen. Im weiteren Verlauf soll dann untersucht werden, inwieweit und mit welchen potentiellen Gästen dieses Diol zur Bildung von Koordinationsclathraten befähigt ist. Im nächsten Teil sollen weitere Diole synthetisiert werden und mit einigen ausgewählten potentiellen Gästen auf ihre Bereitschaft zur Koordinationsclathratbildung hin überprüft werden. Mittels begleitender Röntgenstrukturanalysen sollen die aus FT-IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse untermauert werden. Hierbei sind sowohl strukturelle Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede der Koordinationsclathrate herauszustellen. Im abschließenden Teil dieser Doktorarbeit sollen für die zu synthetisierenden Diole und Koordinationsclathrate Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt werden.

II. Hauptteil

2.1. Synthese und Strukturen von (*R*)-, (*S*)- und *rac*-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7

(*R*)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol wurde in einer zweistufigen Synthese aus (*R*)-Mandelsäure **8** erhalten, wobei die Mandelsäure zuerst mit Methanol zum (*R*)-Mandelsäureester **9** und dieser anschließend in einer Grignard-Reaktion zum gewünschten (*R*)-Diol **7** umgesetzt wurde (Schema 2):^[29]



Schema 2: Synthese von (*R*)-Diol 7.

(*S*)-Diol **7** und *rac*-Diol **7** sind auf gleiche Art und Weise zu erhalten.

Um das Einschlußverhalten des Diols **7** zu analysieren, wurde zunächst eine Kristallstrukturbestimmung des (*R*)-Enantiomeren durchgeführt.^[30a,b] In **Abb. 6** ist die asymmetrische Einheit als Lewis-Formel, in **Abb. 7** als SHELXTL-Grafik^[31] dargestellt:

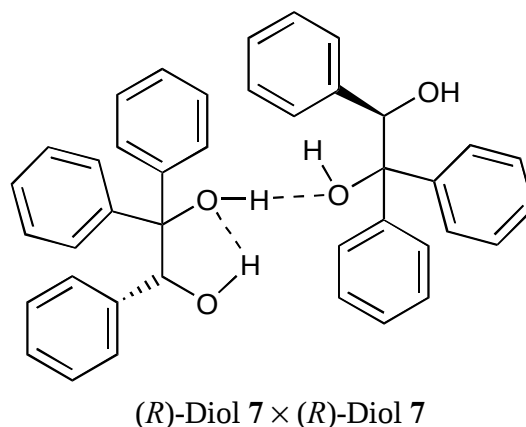


Abb. 6: Asymmetrische Einheit des (*R*)-Diols 7.

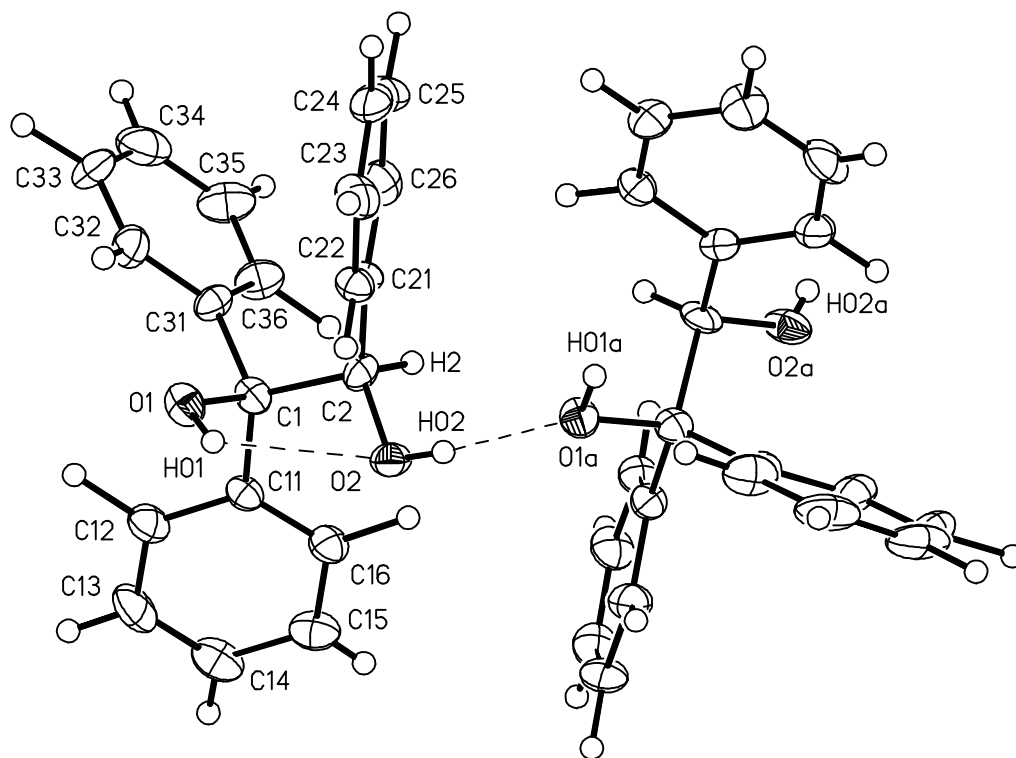


Abb. 7: Asymmetrische Einheit des (*R*)-Diols **7**.^[32] In der rechten Dioleinheit sind der besseren Übersicht halber nur die Hydroxylgruppen benannt.

Man erkennt zwei Typen von Dioleinheiten. In der im linken Bereich dargestellten Dioleinheit stehen die beiden Hydroxylgruppen *gauche* zueinander, der Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 beträgt 64.4(6)°. Bei der Dioleinheit im rechten Teil der Grafik nehmen die beiden Hydroxylgruppen eine *anti*-Konformation ein, mit einem Torsionswinkel O1a-C1a-C2a-O2a von -173.4(5)°. Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß beide Konformationen einen ähnlichen Energieinhalt aufweisen. Für die H-Brücken resultiert ein gänzlich unterschiedliches Verhalten.

Bindung	l (D-H) [Å]	l (H...A) [Å]	l (D...A) [Å]	< (DHA) [°]	$\tilde{\nu}_{\text{val}}$ [cm ⁻¹]
O2-H02...O1a	0.78(6)	2.00(6)	2.780(6)	173(7)	3328
O1-H01...O2	0.99(9)	2.44(9)	2.794(7)	100(6)	3449
O1a-H01a	1.01(7)				3536
O2a-H02a	0.63(5)				3564

Tab. 1: Korrelation der Röntgenstrukturdaten mit den FT-IR-Daten des (*R*)-Diols **7** (D = Donor, A = Akzeptor).

Anhand **Abb. 7** und **Tab. 1** ist zu erkennen, daß im Falle der *gauche*-Konformation beide Hydroxylgruppen als H-Donor fungieren, O2 zusätzlich als H-Akzeptor. Im Falle der *anti*-Konformation agiert nur das Sauerstoffatom O1a als H-Akzeptor, während H01a, O2a und H02a an keiner Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Die Wasserstoffbrücke O2-H02...O1a ist aufgrund des kurzen O2...O1a-Abstandes und aufgrund des DHA-Winkels von annähernd 180° als starke Wasserstoffbrücke anzusehen. Je stärker eine Wasserstoffbrücke ist, desto mehr wird die eigentliche O-H-Bindung geschwächt und desto leichter ist die Anregung der Valenzschwingung (kleine Kraftkonstante k , s.u.). Für die Schwingungsanregung muß dann weniger Energie aufgewendet werden. Energie und Wellenzahl sind proportional, daher muß die FT-IR-Bande bei 3328 cm^{-1} der assoziierten O2-H02-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die etwas schwächere H-Brücke zwischen O1-H01 und O2 erscheint im FT-IR-Spektrum bei 3449 cm^{-1} . Die Zuordnung der unassoziierten scharfen Banden erfolgt ebenfalls mittels der Schwingungsgleichung eines zweiatomigen Moleküles,^[33] die hier näherungsweise angewendet werden kann:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

mit ν = Schwingungsfrequenz,

k = Kraftkonstante,

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} = \text{reduzierte Masse}$$

Als Randbedingung für diese Formel wird ein Atom mit seiner Umgebung als ein Punkt angesehen. Die reduzierte Masse des tertiären O-Atoms ist somit größer als diejenige des sekundären O-Atoms. Weiterhin ist die reduzierte Masse umgekehrt proportional zur Schwingungsfrequenz ν , diese wiederum proportional zur Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Somit muß die tertiäre OH-Gruppe bei niedrigeren Wellenzahlen erscheinen als die sekundäre (**Tab. 1**).

Die räumliche Struktur des (*R*)-Diols **7** ist in den **Abb. 8** und **9** wiedergegeben, wobei in **Abb. 8** besonders die dimeren Dioleinheiten und in **Abb. 9** die Stapelung entlang der *a*-Achse verdeutlicht werden.

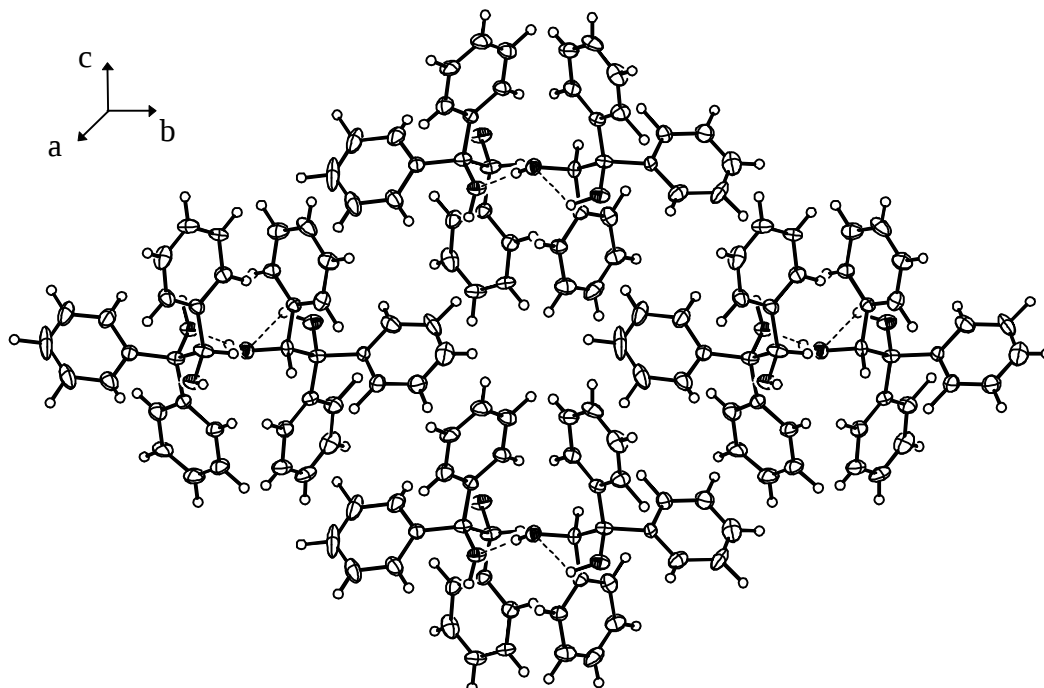


Abb. 8: Räumliche Darstellung des (*R*)-Diols **7**.^[32]

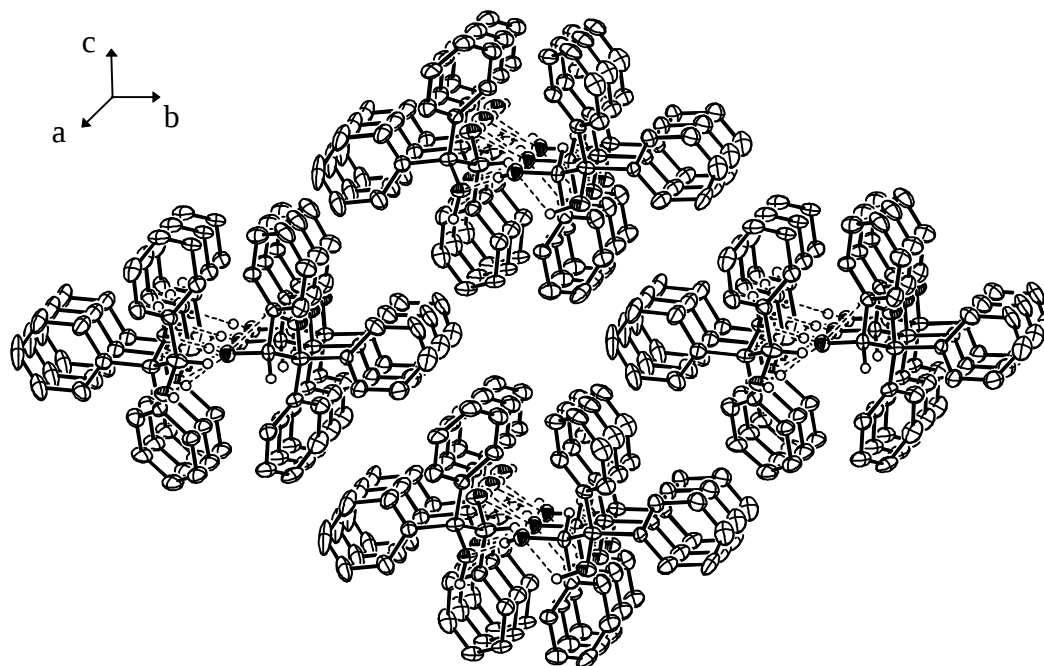


Abb. 9: Stapelung entlang der *a*-Achse des (*R*)-Diols **7**.^[32] Die H-Atome der Phenylringe sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

Auffällig ist, daß weder mit Blickrichtung entlang der exemplarisch dargestellten *a*-, noch entlang der *b*- oder *c*-Achse Hohlräume zu entdecken sind. Daher ist davon auszugehen, daß die Hohlräume erst durch Zugabe eines Gastes entstehen, was im Laufe dieser Arbeit bestätigt wird. Ein gänzlich unterschiedliches Verhalten im Festkörper zeigt das *rac*-Diol 7.^[29b] Zunächst sei dessen asymmetrische Einheit inklusive der Benennung der Atome dargestellt (**Abb. 10**):

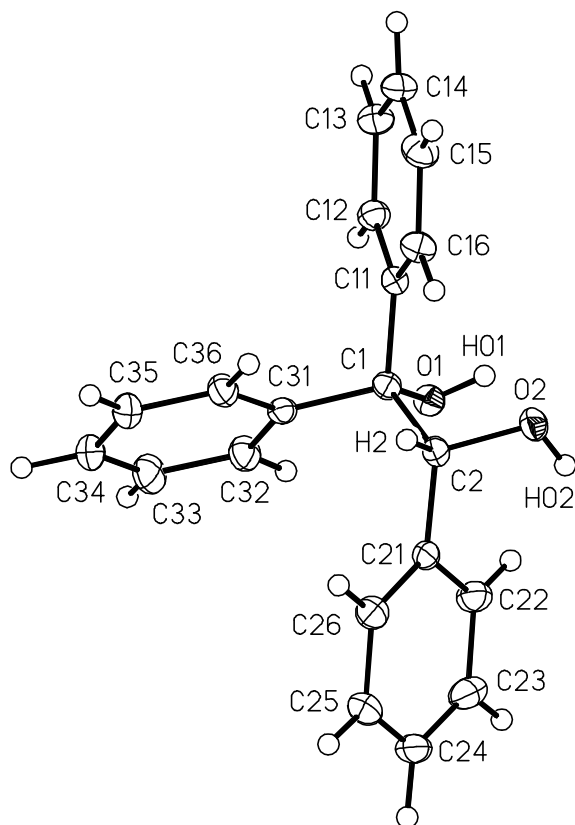


Abb. 10: Asymmetrische Einheit des *rac*-Diols 7.^[32]

Die Verknüpfung der (*R*)-Diol- bzw. (*S*)-Diol-Einheiten via Wasserstoffbrücken wird in **Abb. 11** als Lewis-Formel und in **Abb. 12** als SHELXTL-Grafik dargestellt:

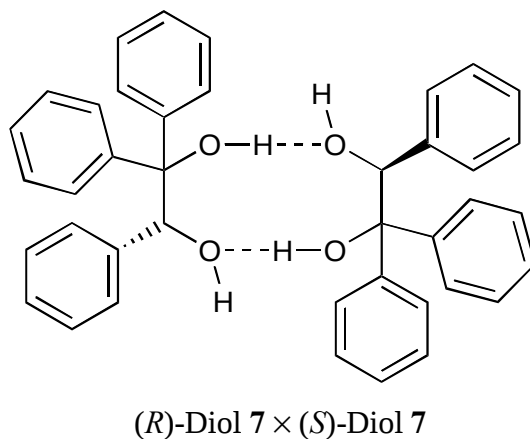


Abb. 11: Verknüpfung einer (*R*)-Diol-Einheit mit einer (*S*)-Diol-Einheit im *rac*-Diol 7.

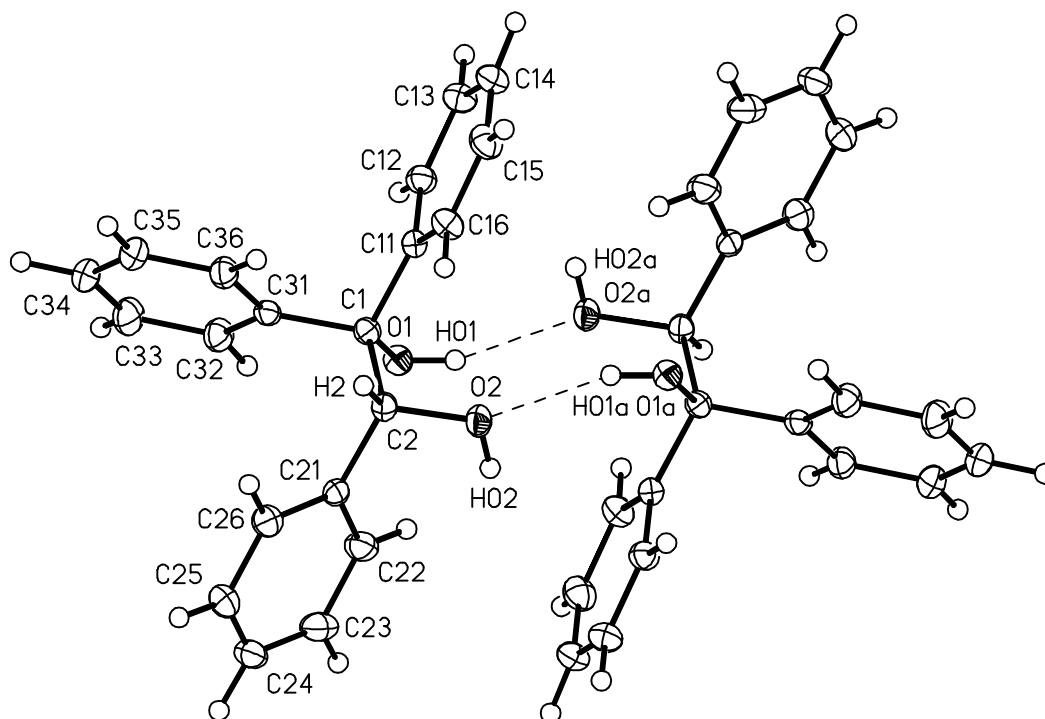


Abb. 12: Verknüpfung einer (*R*)-Diol-Einheit mit einer (*S*)-Diol-Einheit im *rac*-Diol **7**.^[32]

Je eine Einheit des einen Enantiomeren ist mit einer Einheit des anderen Enantiomeren durch eine Wasserstoffbrücke verknüpft, die das Proton der tertiären OH-Gruppe als H-Donor und das Sauerstoffatom der sekundären OH-Gruppe als H-Akzeptor beschreibt. Es resultiert ein (*R*)-(*S*)-Enantiomerenpaar. In der linken, der (*R*)-Diol-Einheit, fungiert die OH-Gruppe O1-H01 als H-Donor, das O-Atom O2 als H-Akzeptor, in der rechten, der (*S*)-Diol-Einheit, die OH-Gruppe O1a-H01a als Donor und das O-Atom O2a als Akzeptor. Im Gegensatz zum (*R*)-Diol **7** zeigt das *rac*-Diol **7** somit ein symmetrisches H-Brückenbindungsverhalten. Aufgrund dieser Bindungen müssen die OH-Gruppen beider Dioleinheiten in der *gauche*-Konformation vorliegen, wobei die Torsionswinkel jeweils $62.7(2)^\circ$ betragen. Aus der Verknüpfung resultiert ein zehngliedriger Ring. Im FT-IR-Spektrum erscheinen wegen der symmetrischen Verknüpfung nur zwei Banden im OH-Valenzschwingungsbereich: eine für die Valenzschwingung der assoziierten tertiären und eine für die Valenzschwingung der unassoziierten sekundären OH-Gruppe (**Tab. 2**).

Bindung	$l(\text{D-H}) [\text{\AA}]$	$l(\text{H}\cdots\text{A}) [\text{\AA}]$	$l(\text{D}\cdots\text{A}) [\text{\AA}]$	$\angle(\text{DHA}) [^\circ]$	$\tilde{\nu}_{\text{val}} [\text{cm}^{-1}]$
O1-H01 $\cdots$ O2a	0.86(3)	2.097(26)	2.922(2)	160(2)	3458
O2-H02	0.84(3)				3559

Tab. 2: Korrelation der Röntgenstrukturdaten mit den FT-IR-Daten des *rac*-Diols **7**.

Die Stapelung entlang der *a*-Achse ist in **Abb. 13** verdeutlicht:

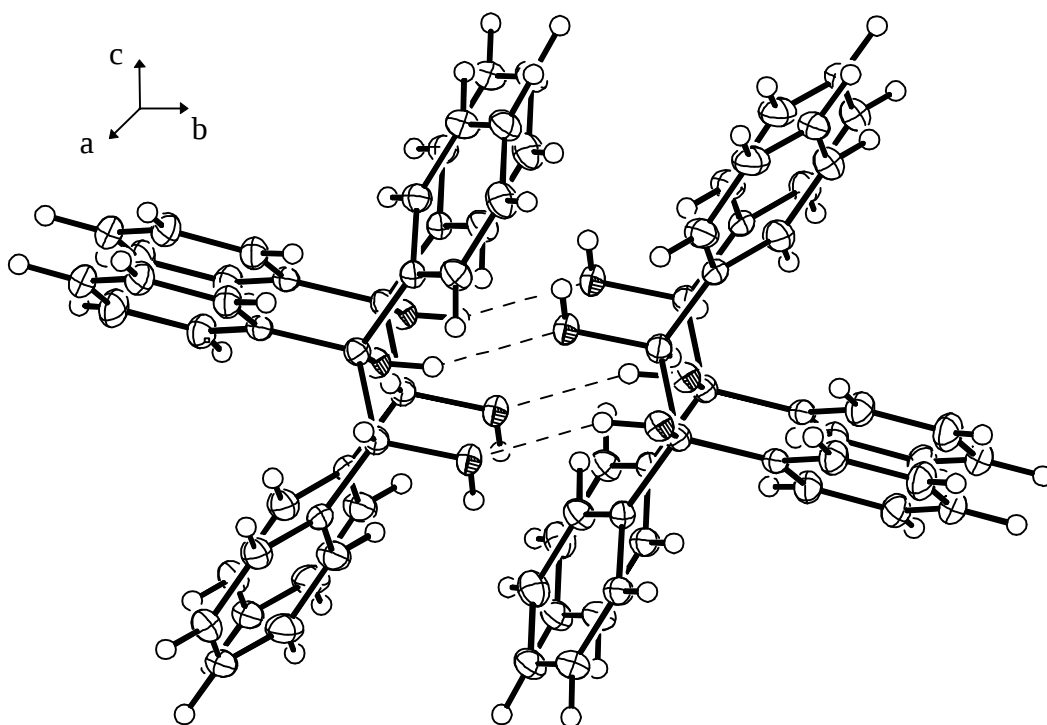


Abb. 13: Stapelung entlang der *a*-Achse des *rac*-Diols 7.^[32]

In der Elementarzelle mit $Z = 4$ (monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$) befinden sich je zwei durch H-Brücken verknüpfte Enantiomerenpaare (**Abb. 14**):

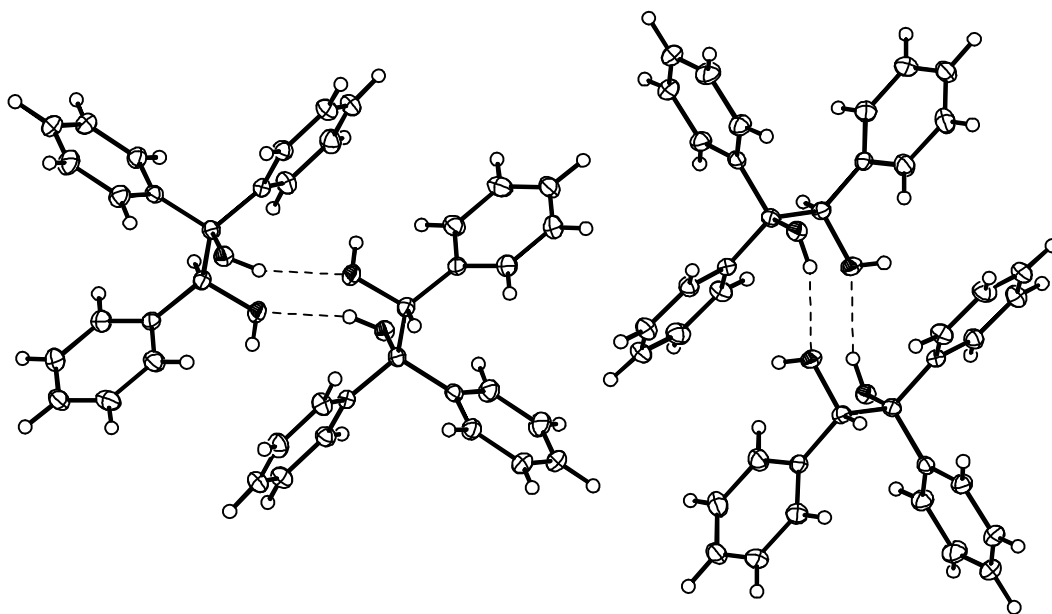


Abb. 14: Elementarzelle des *rac*-Diols 7.^[32]

Aus der vergrößerten Ansicht können die räumliche Anordnung der einzelnen Enantiomerenpaare sowie die 2_1 -Schraubenachse und die zu ihr senkrecht stehende c -Gleitspiegelebene entnommen werden (**Abb. 15**):

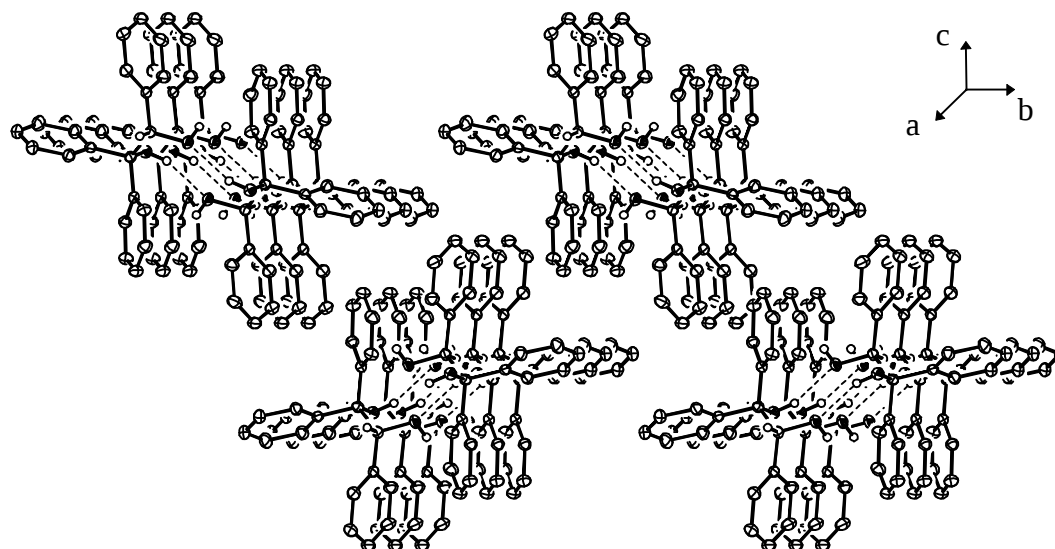


Abb. 15: Stapelung der Enantiomerenpaare des *rac*-Diols 7.^[32] Die H-Atome der Phenylringe sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ebenso wie im (*R*)-Diol 7 sind hier keine Hohlräume für einzulagernde Gäste vorhanden. Sieht man jedoch ein Enantiomer als Wirt an und betrachtet losgelöst vom anderen Enantiomeren (dem „Gast-Enantiomeren“) dessen Stapelung, so kann man die Bereitstellung von Kanälen erkennen. In diese Kanäle wäre dann das „Gast-Enantiomere“ eingelagert und via H-Brücken an das „Wirt-Enantiomere“ koordiniert.

2.2. Koordinationsclathrate mit (*R*)- bzw. (*S*)- 1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7

Das Diol **7** bildet als Wirt mit einer Reihe von Säuren und Säureamiden sowie 2,3-Butandiolen stabile Einschlußverbindungen. Aus der Klasse der Carbonsäuren werden Essigsäure und -derivate, Propionsäure und -derivate sowie die *E*-Zimtsäure eingelagert, wobei sich das kristalline Wirt-Gast-Aggregat von (*R*)-Diol **7** mit Essigsäure als stabilste Verbindung herausgestellt hat. Die asymmetrische Einheit dieses Wirt-Gast-Aggregates (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$) ist in **Abb. 16** veranschaulicht.^[30a]

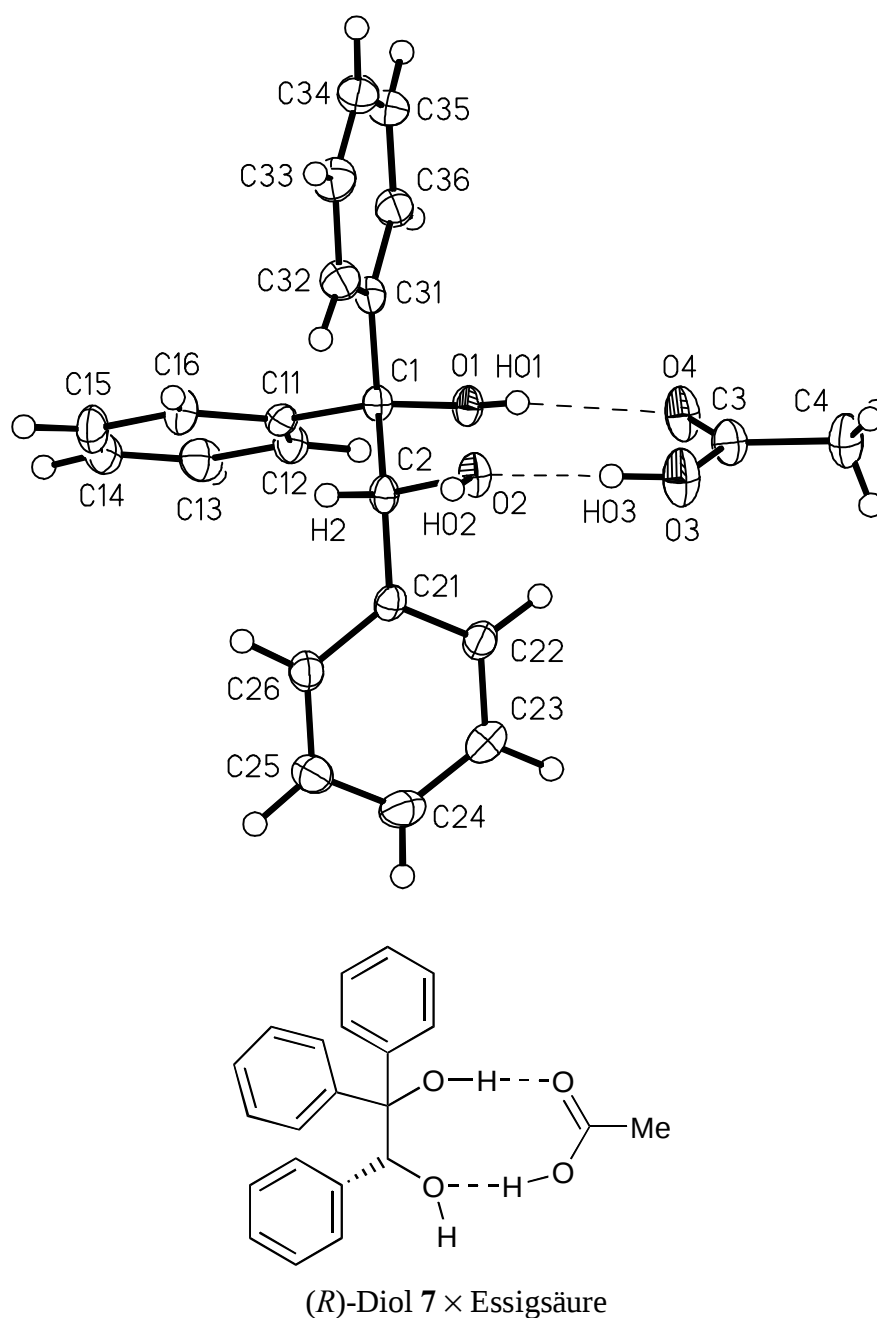


Abb. 16: Asymmetrische Einheit von (*R*)-Diol **7** × Essigsäure.^[32]

Zwischen der vicinalen Dioleinheit und der Säure bildet sich mittels zweier Wasserstoffbrücken ein neungliedriger Ring aus: vom Carboxylproton zum Sauerstoffatom der sekundären Hydroxygruppe sowie vom tertiären Hydroxylproton zum Carbonylsauerstoff. Durch die Koordination mit dem Gast werden die beiden OH-Gruppen des Triphenylglycols in einer *gauche*-Konformation mit einem Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 von $64.2(2)^\circ$ fixiert, eine *anti*-Konformation wie in dem freien (*R*)-Diol **7** ist nicht mehr möglich. Das zunächst noch frei gebliebene Proton des sekundären Alkohols dient zur Verknüpfung der (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure-Einheiten, indem es zum Carbonylsauerstoff einer benachbarten Triphenylglycol-Essigsäure-Einheit eine weitere Wasserstoffbrücke ausbildet. Da für den Einschluß der Essigsäure in das Triphenylglycol-Gitter nicht in erster Linie Größe und Gestalt des Gastes verantwortlich sind (s.u.), sondern die Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen, handelt es sich bei dem hier vorgestellten Produkt nach der von Weber vorgeschlagenen Terminologie^[5] um ein Koordinationsclathrat. Die Bedeutung der sekundären OH-Gruppe für die Bildung des Koordinationsclathrates wird aus **Abb. 17** ersichtlich:

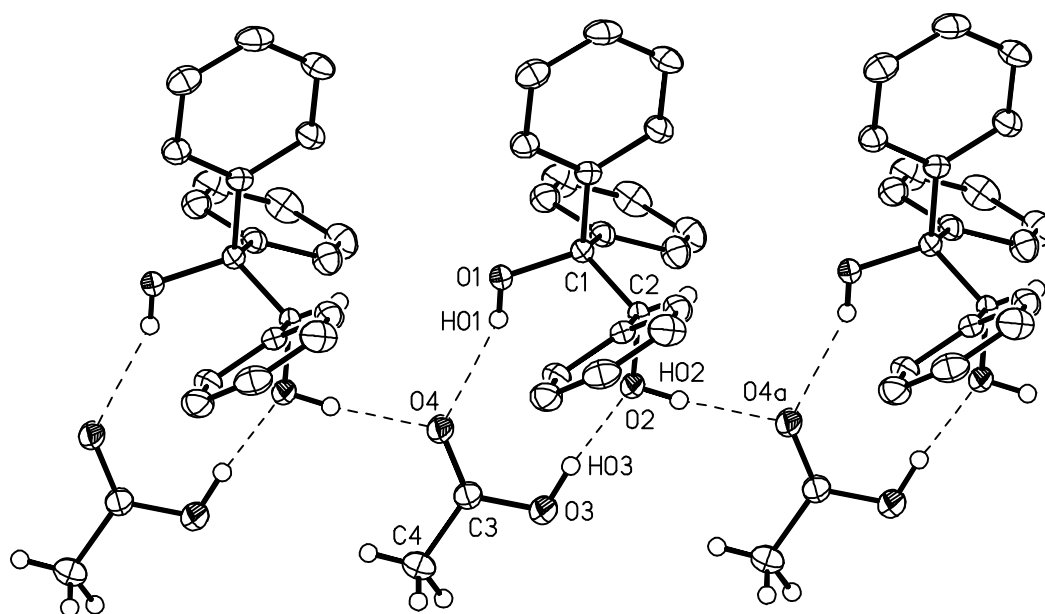


Abb. 17: Verknüpfung der Formeleinheiten von (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure.^[32] Die H-Atome der Phenylringe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Während der O-O-Abstand zwischen der tertiären OH-Gruppe und dem Carboxylsauerstoffatom mit $2.858(2)$ Å (**Tab. 3**) im Bereich der H-Brücken des freien (*R*)- bzw. *rac*-Diols **7** mit O-O-Abständen von 2.78 Å bis 2.92 Å (**Tab. 1** und **2**) liegt, ist die H-Brücke O2-H02...O4a mit einem O-O-Abstand von $2.697(3)$ Å (**Tab. 3**) bemerkenswert kurz. Auch der Winkel an dieser H-Brücke von $175(3)^\circ$ spricht für eine sehr starke Bindung.

Bindung	$l(\text{D-H}) [\text{\AA}]$	$l(\text{H}\cdots\text{A}) [\text{\AA}]$	$l(\text{D}\cdots\text{A}) [\text{\AA}]$	$\angle(\text{DHA}) [^\circ]$	$\tilde{\nu}_{\text{val}} [\text{cm}^{-1}]$
O1-H01 $\cdots$ O4	0.78(4)	2.139(39)	2.858(2)	154(3)	3459
O2-H02 $\cdots$ O4a	0.82(3)	1.883(31)	2.697(3)	175(3)	3255
O3-H03 $\cdots$ O2	0.90(5)	1.740(54)	2.634(3)	174(4)	sehr breit

Tab. 3: Korrelation der Röntgenstrukturdaten mit den FT-IR-Daten des (*R*)-Diols **7** $\times$ Essigsäure.

Die Bedeutung der Wasserstoffbrücken für die Bildung der Einschlußverbindungen wird ebenfalls durch die Aufnahme von FT-IR-Spektren in Kaliumbromid deutlich. Im chlathratisierten Zustand liegen die OH-Valenzschwingungen mit 3255 cm^{-1} (*sek.* OH-Gruppe) bzw. 3459 cm^{-1} (*tert.* OH-Gruppe) zwar im Bereich der assoziierten Banden des freien (*R*)-Diols **7** (Tab. 3 und 4), sind jedoch gegenüber den unassozierten Banden zu erheblich niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im Speziellen zeigt $\Delta\tilde{\nu}_2$, daß die Wasserstoffbrücke der tertiären OH-Gruppe im Clathrat etwas weniger stabil ist als die Wasserstoffbrücke im freien Diol. Diese Enthalpieerhöhung – die Wellenzahl ist der Energie und damit der Enthalpie direkt proportional – wird durch den durch $\Delta\tilde{\nu}_1$ ausgedrückten Energiegewinn vollständig überkompensiert. $\Delta\tilde{\nu}_1$ stellt bezüglich der tertiären OH-Gruppe die Wellenzahldifferenz zwischen Clathrat und freiem Diol dar. Die bereits angekungene Bedeutung der von der sekundären OH-Gruppe ausgehenden Wasserstoffbrücke wird in den Wellenzahldifferenzen noch einmal bekräftigt. Besonders markant ist der Energiegewinn im Vergleich zur unassozierten OH-Gruppe im freien (*R*)-Diol **7** ($\Delta\tilde{\nu}_3$), bzw. im *rac*-Diol **7** ($\Delta\tilde{\nu}_4$). $\Delta\tilde{\nu}_5$ zeigt, daß diese Wasserstoffbrücke sogar stabiler ist als diejenige des freien (*R*)-Diols **7**.

OH-Gruppe	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}_1 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}_2 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}_3 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}_4 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}_5 [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$
<i>tert.</i> OH	3459	-77	+10			
<i>sek.</i> OH	3255			-309	-304	-73

[a] $\Delta\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}(\text{tert. OH, Koordinationsclathrat}) - \tilde{\nu}(\text{tert. OH, anti, unassoziert, (R)-Diol})$;

$\Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}(\text{tert. OH, Koordinationsclathrat}) - \tilde{\nu}(\text{tert. OH, gauche, assoziiert, (R)-Diol})$;

$\Delta\tilde{\nu}_3 = \tilde{\nu}(\text{sek. OH, Koordinationsclathrat}) - \tilde{\nu}(\text{sek. OH, anti, unassoziert, (R)-Diol})$;

$\Delta\tilde{\nu}_4 = \tilde{\nu}(\text{sek. OH, Koordinationsclathrat}) - \tilde{\nu}(\text{sek. OH, gauche, unassoziert, rac-Diol})$;

$\Delta\tilde{\nu}_5 = \tilde{\nu}(\text{sek. OH, Koordinationsclathrat}) - \tilde{\nu}(\text{sek. OH, gauche, assoziiert, (R)-Diol})$.

Tab. 4: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen dem (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure-Koordinationsclathrat und dem freien Diol.

Auch die Carbonylschwingung reagiert eindeutig auf die Clathratbildung: der in Kaliumbromid beobachtete Wert des (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure-Adduktes von 1678 cm^{-1} der als Akzeptor einer Wasserstoffbrücke fungierenden Carbonylgruppe liegt erheblich tiefer als die entsprechenden Werte der monomeren (1788 cm^{-1} in der Gasphase)^[34a] bzw. dimeren Essigsäure (1715 cm^{-1} in CHCl_3 ; 1747 cm^{-1} in der Gasphase).^[34a,b] Die OH-Schwingung der Carboxylgruppe ist hingegen so breit, daß sie von den starken OH-Banden des Diols überlagert wird und daher nicht eindeutig zu identifizieren ist, was auf alle OH-Schwingungen der hier eingeschlossenen Säuren zutrifft.

In **Abb. 18** sind die Stapel entlang der *a*-Achse dargestellt.

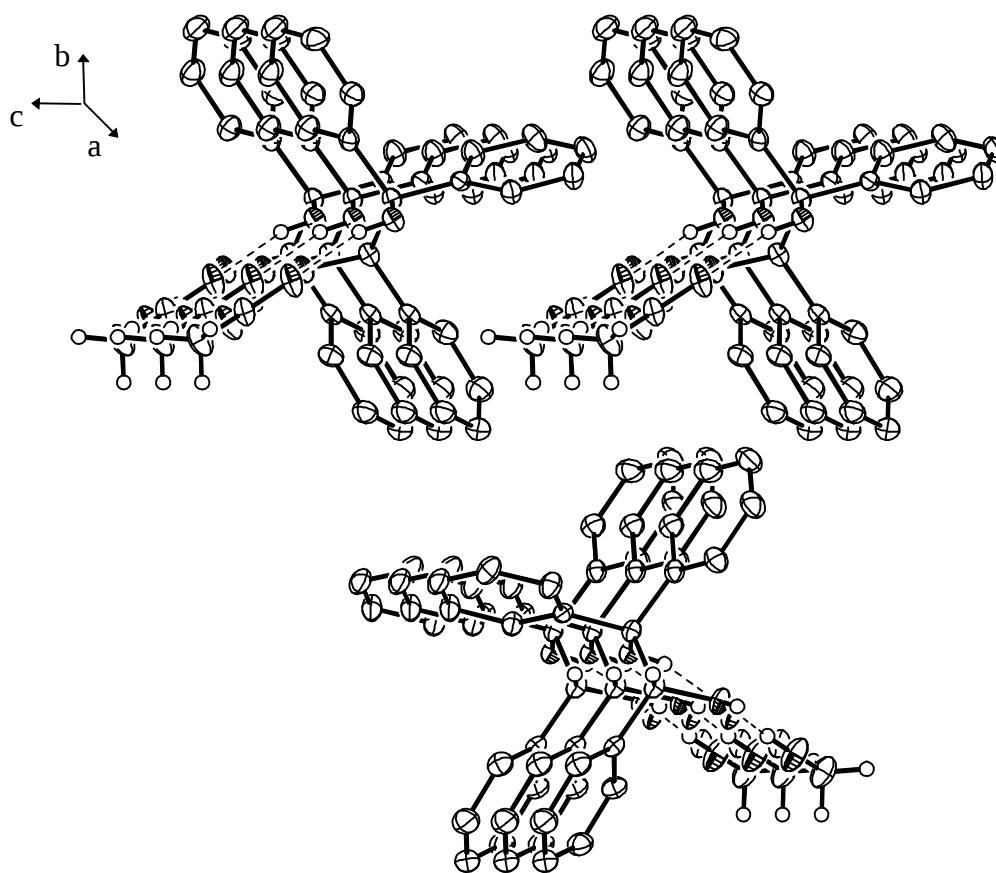


Abb. 18: Kanalbildung durch Stapelung der Dioleinheiten in (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure entlang der *a*-Achse.^[32] Die H-Atome der Phenylringe sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

Die Essigsäuremoleküle sitzen in Kanälen aus jeweils fünf Phenylgruppenstapeln, wobei der Gast minimal 2.916 Å und maximal 3.847 Å von dem nächsten Kohlenstoffatom des Wirtes entfernt ist. Die resultierenden Stapel entsprechen denen des *rac*-Diols **7** (s. **Abb. 15**). Sie unterscheiden sich darin, daß das eine Enantiomere, das (*S*)-Enantiomere, durch Essigsäure substituiert ist. Die Länge der *a*-Achse differiert bei diesen beiden Verbindungen nur unwesentlich: sie beträgt beim *rac*-Diol **7** $5.965(1)\text{ Å}$ und beim (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure-Koordinationsclathrat $5.857(1)\text{ Å}$. Zum Vergleich beträgt die Achslänge beim (*R*)-Diol **7** $7.306(4)\text{ Å}$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Koordinationsclathratbildung auf zwei Effekten beruht. Zum einen auf der Ausbildung einer sehr starken Wasserstoffbrücke von der sekundären Hydroxylgruppe der einen Struktureinheit zur Carboxylgruppe der benachbarten Einheit. Die sich daraus ergebende Verknüpfung generiert die Kanäle, in die die Gastmoleküle eingelagert werden können. Es handelt sich bei dieser Art von Koordinationsclathraten somit um supramolekulare Spezies, bei der die extramolekularen Hohlräume erst durch Zugabe eines Gastes induziert werden. Dies wird bekräftigt bei Betrachtung der berechneten Dichten. Sowohl (*R*)- und *rac*-Diol **7** als auch das Diol **7** × Essigsäure-Koordinationsclathrat weisen ähnliche berechneten Dichten auf: $\rho_{\text{ber.}}[(R)\text{-Diol } 7] = 1.233 \text{ mg/mm}^3$, $\rho_{\text{ber.}}(rac\text{-Diol } 7) = 1.261 \text{ mg/mm}^3$, $\rho_{\text{ber.}}[(R)\text{-Diol } 7 \times \text{Essigsäure}] = 1.241 \text{ mg/mm}^3$. Der Einschluß in vorhandene Hohlräume und die damit einhergehende Enthalpieherabsetzung ist somit nicht der entscheidende Faktor. Der Enthalpiegewinn resultiert vornehmlich oder ausschließlich auf der Wasserstoffbrückenbildung. Über das entropische Verhalten des Systems Diol **7** / Essigsäure läßt sich im Rahmen dieser Dissertation keine genaue Aussage machen. Die Entropieeffekte scheinen aber in erster Näherung vernachlässigbar zu sein. Es ist zu erwarten, daß durch den Einschluß eines Gastes die Entropie des Systems Wirt / Gast erniedrigt wird. Wie aus den in den folgenden Kapiteln vorgestellten FT-IR-Daten zu ersehen ist, werden auch Clathrate gebildet, bei denen die Enthalpie der OH-Gruppen nur wenig unterhalb derjenigen der freien Diole liegt (z.B. beim (*R*)-Diol **7** × Dichloressigsäure, **Tab. 5**). Eine merkliche Entropieherabsetzung würde aber die Bildung dieser Koordinationsclathrate bei Raumtemperatur unmöglich machen.

Wie bereits erwähnt, wurden mit verschiedenen Essigsäurederivaten weitere Einschlußverbindungen erhalten: das amorphe (*R*)-Diol **7** × Phenylelessigsäure-, das kristalline (*S*)-Diol **7** × *p*-Hydroxyphenylelessigsäure-, das amorphe (*S*)-Diol **7** × Cyclohexylelessigsäure-, das kristalline (*R*)-Diol **7** × Chloressigsäure-, das amorphe (*R*)-Diol **7** × Bromessigsäure-, das amorphe (*S*)-Diol **7** × Iodessigsäure- und das amorphe (*R*)-Diol **7** × Dichloressigsäure-Koordinationsclathrat. Trotz der Unterschiede in der Kristallinität zeigen alle diese Koordinationsclathrate scharfe, mit Differential-Thermoanalyse und auf konventionelle Art und Weise bestimmte Schmelzpunkte, was auf homogene Verbindungen hinweist. Eine weitere Gemeinsamkeit ist das Wirt:Gast-Verhältnis von 1:1, das jeweils mit ^1H -NMR-Spektroskopie, Polarimetrie und bei den Verbindungen mit Chlor-, Brom- und Dichloressigsäure auch mittels Thermogravimetrie nachgewiesen wurde.

Die zur Charakterisierung der Koordinationsclathrate relevanten FT-IR-Daten sind in **Tab. 5** aufgeführt:

OH-Gruppe	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_3$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_4$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_5$ [cm ⁻¹] ^[a]
(R)-Diol 7 × Phenylelessigsäure:						
<i>tert.</i> OH	3508	-28	+59			
<i>sek.</i> OH	3294			-270	-265	-34
(S)-Diol 7 × <i>p</i> -Hydroxyphenylelessigsäure:						
<i>tert.</i> OH	3489	-47	+40			
<i>sek.</i> OH	3247			-317	-312	-81
(S)-Diol 7 × Cyclohexylelessigsäure:						
<i>tert.</i> OH	3508	-28	+59			
<i>sek.</i> OH	3260			-304	-299	-68
(R)-Diol 7 × Chloressigsäure:						
<i>tert.</i> OH	3495	-41	+46			
<i>sek.</i> OH	3366			-198	-193	+38
(R)-Diol 7 × Bromessigsäure:						
<i>tert.</i> OH	3516	-20	+67			
<i>sek.</i> OH	3348			-216	-211	+20
(S)-Diols 7 × Iodessigsäure:						
<i>tert.</i> OH	3513	-23	+64			
<i>sek.</i> OH	3337			-227	-222	+9
(R)-Diols 7 × Dichloressigsäure:						
<i>tert.</i> OH	3526	-10	+77			
<i>sek.</i> OH	3411			-153	-148	+83

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 4** auf S. 19.

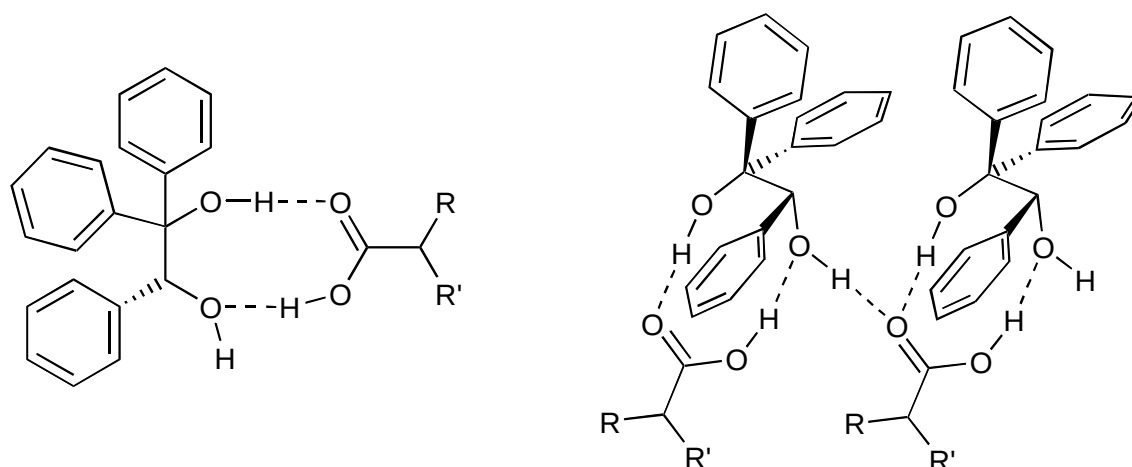
Tab. 5: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen von Diol **7** in Koordinationsclathraten mit Essigsäurederivaten und freiem Diol.

Die Koordinationsclathrate mit Essigsäurederivaten zeigen alle dem (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure-Koordinationsclathrat vergleichbare FT-IR-Spektren mit zwei charakteristischen Banden im OH-Valenzschwingungsbereich und zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene Carbonylschwingungen (deren genauen Wellenzahlverschiebungen Kap. IV entnommen werden können). Wie bereits beschrieben, strebt das Triphenylglycol stets danach, seine Enthalpie dadurch zu minimieren, daß beide OH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Dies erfolgt in den bisher bekannten, durch Kristallstrukturanalysen bewiesenen Fällen (s. auch Struktur mit *N*-Methylformamid und Lit. 30b) immer auf die gleiche Art und Weise: die tertiäre Hydroxylgruppe fungiert als H-Donor, die sekundäre als H-Akzeptor; ist ein als H-Akzeptor geeigneter Gast vorhanden, agiert auch die sekundäre Hydroxylgruppe als H-Donor. Man erkennt anhand der OH-Valenzschwingungen, daß dieses Bindungsprinzip auf die Koordinationsclathrate mit den Essigsäurederivaten ebenso zutrifft. Es existiert jeweils eine schwache und eine starke Wasserstoffbrücke. Die schwache Wasserstoffbrücke ist der tertiären Hydroxygruppe zuzuordnen. Die geringe Variationsbreite der Wellenzahlen von 3495 bis 3526 cm⁻¹ spricht für nahezu gleich starke Wasserstoffbrücken, die allesamt weniger stabil sind als die entsprechende des freien Diols **7**. Im Falle des (*S*)-Diol **7** $\times$ *p*-Hydroxyphenylelessigsäure-Koordinationsclathrates wird dieser destabilisierende Effekt von der stabilisierenden Absättigung der H-Brückenbindungsmöglichkeiten der tertiären OH-Gruppe überkompensiert. In den anderen sechs Beispielen wirkt diese schwache Wasserstoffbrücke insgesamt destabilisierend gegenüber dem freien Diol **7** ($\Delta \tilde{n}_1$ und $\Delta \tilde{n}_2$).

Eine andere Situation liegt bei der sekundären OH-Gruppe vor, bei der die Wellenzahlen zwischen 3247 und 3411 cm⁻¹ schwanken. Die Koordinationsclathrate mit der Phenyl-, der *p*-Hydroxyphenyl- und der Cyclohexylelessigsäure zeigen eine sehr starke Wasserstoffbrücke, die erheblich stärker ist als die entsprechende des reinen Diols **7**. Erstaunlicherweise bilden die sperrigen Gäste *p*-Hydroxyphenylelessigsäure und Cyclohexylelessigsäure die stabilsten Clathrate aus. Mit den halogenierten Essigsäuren bilden sich H-Brücken, die schwächer sind als diejenige des freien Diols **7**. Die elektronenziehenden Halogenatome bewirken eine verminderte Elektronendichte sowohl am Carbonyl- als auch am Hydroxylsauerstoff der Säure. Es resultiert eine mit der Elektronegativität zunehmende Acidität der Säure und damit eine zunehmende H-Bindungsstärke zwischen der Hydroxylgruppe der Säure und dem sekundären O-Atom des Diols. Dies wiederum bewirkt eine Erniedrigung der Elektronendichte am sekundären O-Atom und eine Erhöhung der Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken. Dem gegenüber steht eine mit dem -I-Effekt des Halogens abnehmende Elektronendichte am Carbonylsauerstoff und damit

eine abnehmende Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung. Der letztgenannte Effekt ist der dominierende, wie aus der abnehmenden Bindungsstärke in der Reihenfolge Iodessigsäure > Bromessigsäure > Chloressigsäure > Dichloressigsäure hervorgeht.

Die 1:1-Zusammensetzung und die aus den FT-IR-Daten hergeleiteten Bindungsverhältnisse sprechen für eine dem (*R*)-Diol **7** × Essigsäure-Koordinationsclathrate analoge Struktur. In **Abb. 19** sind die Strukturvorschläge für die Verbindungen mit dem (*R*)-Diol **7** als Wirt wiedergegeben, in **Abb. 20** mit dem (*S*)-Diol **7**:



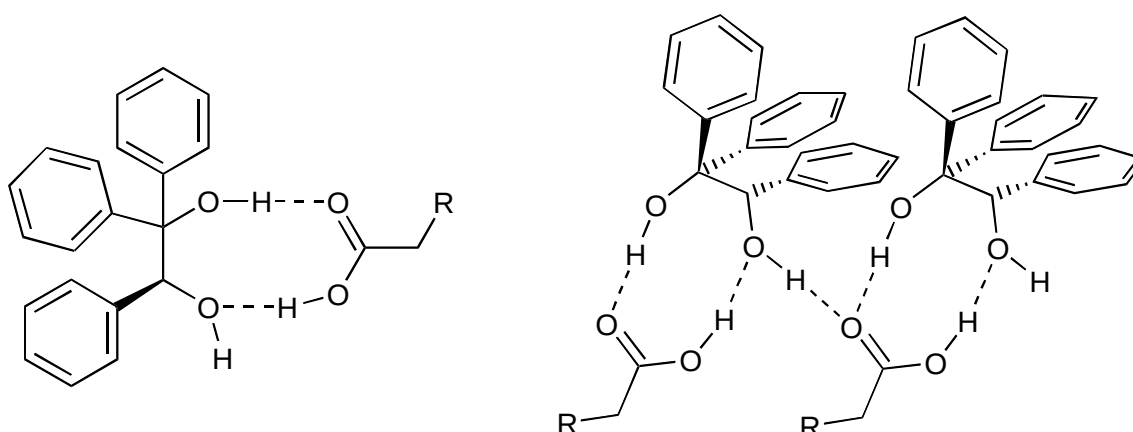
R = Ph, R' = H: (*R*)-Diol **7** × Phenylelessigsäure

R = Cl, R' = H: (*R*)-Diol **7** × Chloressigsäure

R = Br, R' = H: (*R*)-Diol **7** × Bromessigsäure

R = R' = Cl: (*R*)-Diol **7** × Dichloressigsäure

Abb. 19: Koordinationsclathrate des (*R*)-Diols **7** mit Essigsäurederivaten. Links: Struktureinheit; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.



R = *p*-HO-C₆H₄: (*S*)-Diol **7** × *p*-Hydroxyphenylelessigsäure

R = *c*-C₆H₁₁: (*S*)-Diol **7** × Cyclohexylelessigsäure

R = I: (*S*)-Diol **7** × Iodessigsäure

Abb. 20: Koordinationsclathrate des (*S*)-Diols **7** mit Essigsäurederivaten. Links: Struktureinheit; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

Eine interessante Anwendung zeigt das (*S*)-Diol **7** $\times$ Iodessigsäure-Koordinationsclathrat. Iodessigsäure selbst ist eine gegenüber Sonnenlicht sehr instabile Verbindung und zerfällt zum großen Teil bereits innerhalb weniger Tage. Daher kann sie nur in braunen Flaschen lichtgeschützt aufbewahrt werden. Im eingeschlossenen Zustand ist die Iodessigsäure hingegen mindestens ein Jahr lang stabil, was sowohl die optische Prüfung als auch das FT-IR bestätigten.

Drei unterschiedliche Verbindungen konnten mit Propionsäuregästen erhalten werden: das (*R*)-Diol **7** $\times$ Propionsäure- und das (*R*)-Diol **7** $\times$ *rac*-2-Brompropionsäure-Koordinationsclathrat sowie die (*R*)- und (*S*)-Diol **7** $\times$ *rac*-2-Chlorpropionsäure-Koordinationsclathrate. Alle hier aufgeführten Verbindungen sind amorph.

Die H-Brückenbindungsverhältnisse können aus **Tab. 6** abgelesen werden:

OH-Gruppe	$\tilde{n}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_3$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_4$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_5$ [cm ⁻¹] ^[a]
<i>(R)</i> -Diol 7 $\times$ Propionsäure:						
<i>tert.</i> OH	3496	-40	+47			
<i>sek.</i> OH	3306			-258	-253	-22
<i>(R)</i> -bzw. (<i>S</i>)-Diol 7 $\times$ <i>rac</i> -2-Chlorpropionsäure:						
<i>tert.</i> OH	3504	-32	+55			
<i>sek.</i> OH	3404			-160	-155	+76
<i>(R)</i> -Diol 7 $\times$ <i>rac</i> -2-Brompropionsäure:						
<i>tert.</i> OH	3491	-45	+42			
<i>sek.</i> OH	3387			-177	-172	+59

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 4** auf S. 19.

Tab. 6: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen des Diols **7** in Koordinationsclathraten mit Propionsäure und -derivaten und freiem Diol.

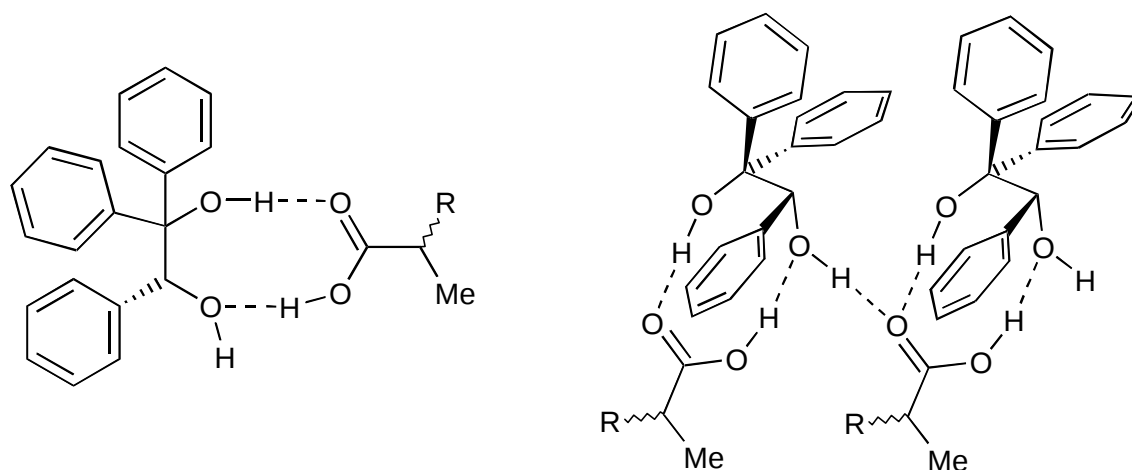
Man erkennt sofort Übereinstimmungen in den H-Brückenbindungsverhältnissen. Die beiden assoziierten FT-IR-Banden im OH-Valenzschwingungsbereich sind den Wasserstoffbrücken der tertiären und sekundären OH-Gruppen des Diols **7** zuzuordnen. Die schwachen tertiären erbringen keine Stabilisierung für das Koordinationsclathrat gegenüber dem freien Diol. Die Absättigung der H-Brückenbildungsmöglichkeiten ergibt eine Enthalpieerniedrigung ($\Delta\tilde{n}_1$), die

von der Enthalpieerhöhung aufgrund der im Vergleich zum freien Triphenylglycol instabileren Wasserstoffbrücke kompensiert wird ($\Delta \tilde{n}_2$).

Die sekundäre Wasserstoffbrücke ist deutlich stabiler, was an den niedrigeren Wellenzahlen abgelesen werden kann. Ein von ihren Derivaten verschiedenes Verhalten zeigt die Propionsäure. Die Wasserstoffbrücke der sekundären OH-Gruppe ist in der Wirt-Gast-Verbindung stabiler als im freien Diol. Bei den halogenierten Propionsäuren hingegen ist diese H-Brücke schwächer als im freien Diol, und zwar umso mehr, je stärker der -I-Effekt des Halogenatoms die Elektronendichte am Carbonylsauerstoffatom erniedrigt. Durch Absättigung der H-Brückenbildungsmöglichkeiten wirkt die sekundäre H-Brücke insgesamt stabilisierend.

Auch anhand der in Kap. IV berechneten Wellenzahldifferenzen, nach denen die Wasserstoffbrücken in den drei Clathraten stabiler sind als in den reinen festen Säuren, läßt sich die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen in den Koordinationsclathraten beweisen.

Bei allen drei Produkten handelt es sich um 1:1-Wirt-Gast-Einschlußverbindungen, was mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, Polarimetrie und TG [außer (*R*)-Diol **7** $\times$ Propionsäure] nachgewiesen wurde. Mit DTA [außer (*R*)-Diol **7** $\times$ Propionsäure] und auf konventionellem Wege bestimmte scharfe Schmelzpunkte zeigen die Homogenität der Verbindungen. Die erläuterten Aspekte lassen auch hier auf eine dem (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure-Koordinationsclathrat analoge Struktur schließen (**Abb. 21**):



R = H: (*R*)-Diol **7** $\times$ Propionsäure

R = Cl: (*R*)-Diol **7** $\times$ *rac*-2-Chlorpropionsäure

R = Br: (*R*)-Diol **7** $\times$ *rac*-2-Brompropionsäure

Abb. 21: Koordinationsclathrate des (*R*)-Diols **7** mit Propionsäure und -derivaten. Links: Struktureinheit; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

Der Einschluß eines racemischen Gastes in das enantiomerenreine Wirtsgitter läßt eine Anreicherung eines der Enantiomere erwarten. Die Anreicherung war bei der *rac*-2-Chlorpropionsäure erfolgreich. Das (*S*)-Triphenylglycol **7** reichert die (*R*)-(+)-2-Chlorpropionsäure im Clathrat an, in der Lösung wird die (*S*)-(-)-2-Chlorpropionsäure angereichert. Der Überschuß des (*S*)-Enantiomeren wurde in zwei Versuchen zu 11 bzw. 12% e.e. mit Hilfe des Drehwertes bestimmt. In Kapitel 2.20. wird gezeigt, daß sich das Triphenylglycol **7** als Shift-Reagenz eignet. Daher kann nach Zugabe von weiterem Triphenylglycol zu dem Koordinationsclathrat der Enantiomerenüberschuß direkt bei der ¹H-NMR-Messung ermittelt werden. Der auf diese Weise bei dem (*R*)-Diol **7** × 2-Chlorpropionsäure-Koordinationsclathrat bestimmte Enantiomerenüberschuß betrug 6% an (*S*)-2-Chlorpropionsäure.

Nicht direkt verwandt mit den Essig- bzw. Propionsäuren ist die *E*-Zimtsäure. Das mit dem (*S*)-Triphenylglycol **7** gebildete Koordinationsclathrat zeigt dennoch ein vergleichbares FT-IR-Spektrum, wobei allerdings die starke Wasserstoffbrücke der tertiären Hydroxygruppe auffällt (**Tab. 7**). Mit keiner anderen Säure bildet das Diol **7** eine stärkere tertiäre H-Brücke. Auch die Wasserstoffbrücke der sekundären OH-Gruppe ist als sehr stabil einzuschätzen. Beide Wasserstoffbrücken tragen daher erheblich zur Stabilisierung des Koordinationsclathrates bei.

OH-Gruppe	$\tilde{n}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_3$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_4$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_5$ [cm ⁻¹] ^[a]
<i>tert.</i> OH	3457	-79	+8			
<i>sek.</i> OH	3292			-272	-267	-36

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 4** auf S. 19.

Tab. 7: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen dem (*S*)-Diol **7** × *E*-Zimtsäure-Koordinationsclathrat und dem freien Diol.

Das kristalline Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit der *E*-Zimtsäure weist ein 1:1-Verhältnis von Diol und Säure auf und sollte demzufolge die in **Abb. 22** vorgestellte Struktur besitzen:

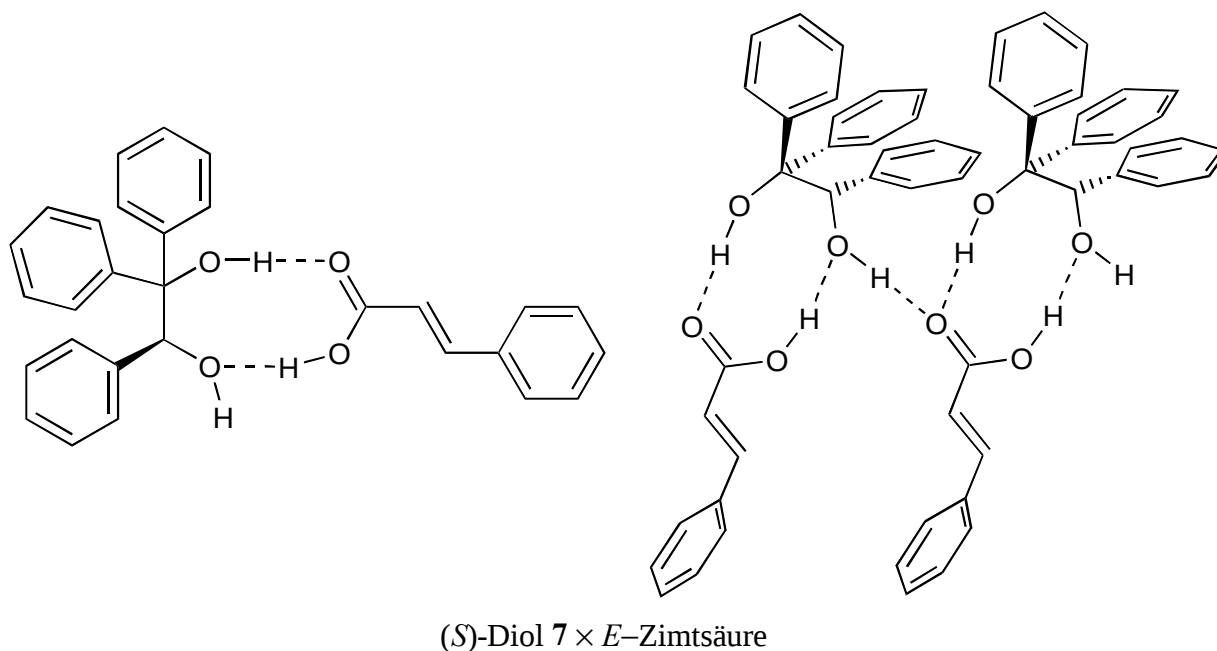


Abb. 22: Links: Struktureinheit des (*S*)-Diols **7** × *E*-Zimtsäure; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

2.2.2. Koordinationsclathrate und deren Strukturen von Diol **7** mit Amiden

Zur Strukturzuordnung der in diesem Kapitel vorgestellten Einschlußverbindungen wurde das Koordinationsclathrat von Triphenylglycol **7** mit *N*-Methylformamid als Referenzverbindung genauestens untersucht. ¹H-NMR-Spektroskopie, Polarimetrie und Thermogravimetrie, die einen Gewichtsanteil von 17% *N*-Methylformamid lieferte, zeigen ein Wirt:Gast-Verhältnis von 1:1. DTA und konventionell untersuchtes Schmelzverhalten zeigen einen scharfen Schmelzpunkt und signalisieren eine homogene Verbindung.

OH-Gruppe	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_3$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_4$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_5$ [cm ⁻¹] ^[a]
<i>tert.</i> OH	3403	-133	-46			
<i>sek.</i> OH	3360			-204	-199	+32

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 4** auf S. 19.

Tab. 8: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen dem (*S*)-Diol **7** × *N*-Methylformamid-Koordinationsclathrat und freiem Diol.

Im FT-IR-Spektrum überlagern sich die beiden Banden der assoziierten Hydroxygruppen teilweise, die Bande der tertiären OH-Gruppe erscheint nur als Schulter. Dies zeigt zwei nahezu gleich starke Wasserstoffbrücken. Die tertiäre ist im Clathrat stabiler als im freien Diol, die sekundäre ist im Clathrat etwas weniger stabil (**Tab. 8**).

Den eindeutigen Nachweis für die Bildung des Triphenylglycol-*N*-Methylformamid-Clathrats erbringt wieder die Kristallstrukturanalyse. In **Abb. 23** ist die asymmetrische Einheit dargestellt:

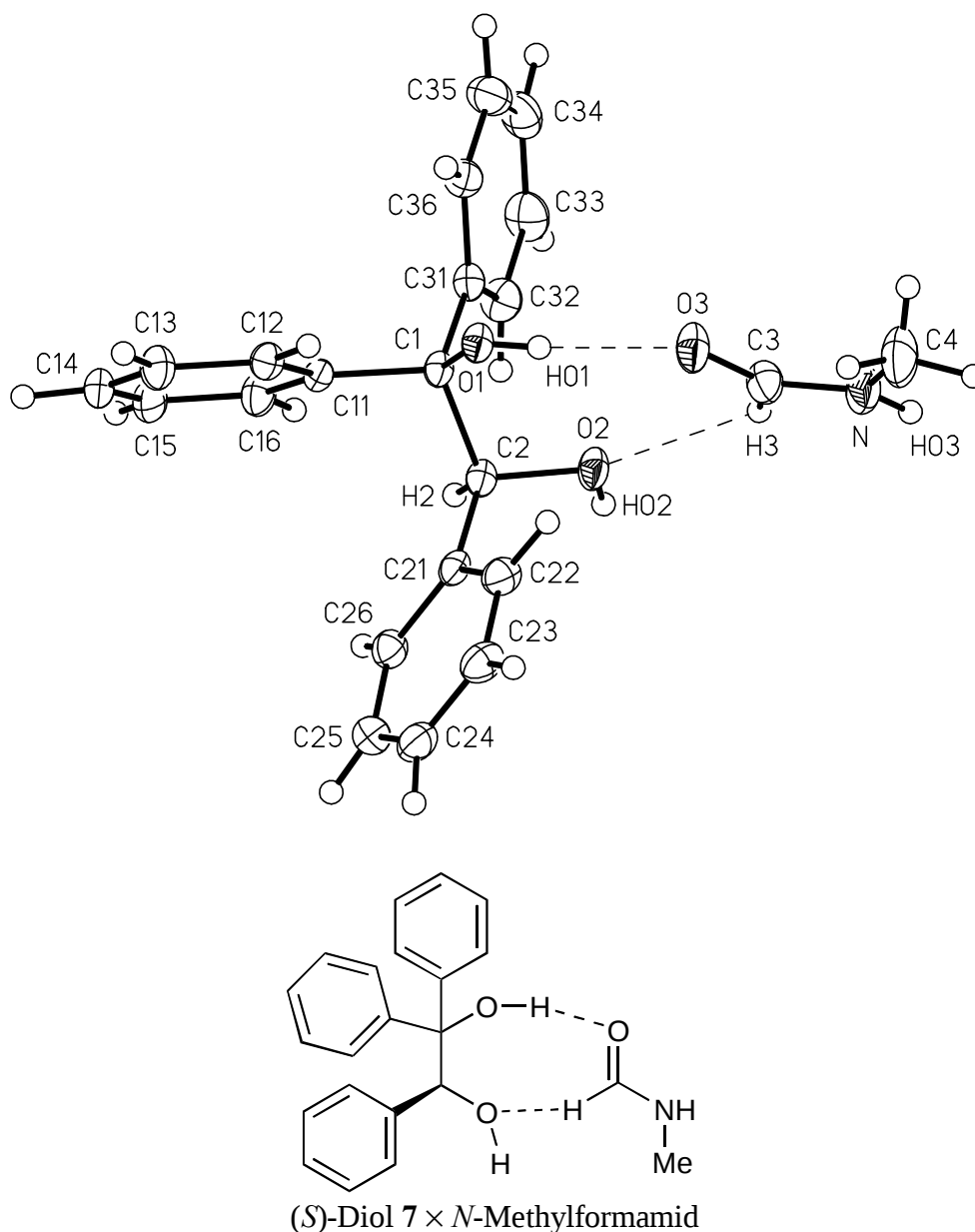


Abb. 23: Asymmetrische Einheit von (*S*)-Diol 7 × *N*-Methylformamid.^[32]

Bemerkenswert ist hierbei die Wasserstoffbrücke zwischen dem sekundären Sauerstoffatom des Diols als Akzeptor und dem Formylproton des Gastes als Donor, was durch Bildung eines achtgliedrigen Ringes zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Koordinationsclathrates führt.

Durch den Ring ergibt sich eine *gauche*-Konformation der OH-Gruppen mit einem Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 von 64.2(2)°. Diese Wasserstoffbrücke liefert den Grund für die im Vergleich zu den Koordinationsclathraten mit den Säuren relativ starke Wasserstoffbrücke der tertiären OH-Gruppe. Der Platzbedarf des formylischen Protons ist im Vergleich zum Platzbedarf einer Hydroxygruppe gering, so daß das Gastmolekül näher an das Diol herankommen kann. Der O-O-Abstand der tertiären Wasserstoffbrücke ist von 2.858(2) Å im Essigsäureclathrat auf 2.847(2) Å im *N*-Methylformamidclathrat reduziert (**Tab. 9**).

Bindung	l (D-H) [Å]	l (H...A) [Å]	l (D...A) [Å]	< (DHA) [°]	$\tilde{n}_{\text{val}}$ [cm ⁻¹]
O1-H01...O3	0.78(3)	2.11(4)	2.847(2)	156(3)	3403
O2-H02...O3a	0.80(3)	1.96(3)	2.762(2)	173(3)	3360
C3-H3...O2	0.99(3)	2.46(3)	3.131(3)	124(2)	

Tab. 9: Korrelation der Röntgenstrukturdaten mit den FT-IR-Daten des (*S*)-Diol 7 × *N*-Methylformamid (Symmetrietransformation für das generierte äquivalente Atom O3a: x-1,y,z).

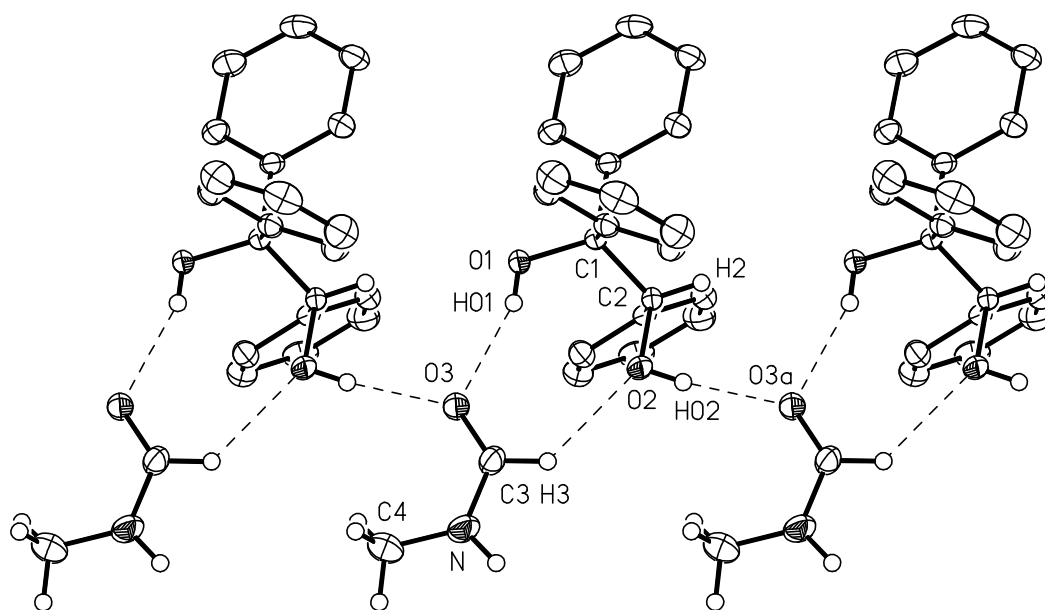


Abb. 24: Verknüpfung der Struktureinheiten von (*S*)-Diol 7 × *N*-Methylformamid.^[32] Die H-Atome der Phenylringe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Auch in dem hier vorgestellten Koordinationsclathrat trifft man auf das bereits erörterte Bauprinzip: Die tertiäre Hydroxylgruppe fungiert als H-Donor, die sekundäre als H-Akzeptor und, da ein geeigneter Akzeptor vorhanden ist, ebenso als H-Donor (**Abb. 24**). Diese

Verknüpfung führt analog zum Koordinationsclathrat aus (*R*)-Diol **7** und Essigsäure zu einer Kanalbildung entlang der *a*-Achse (**Abb. 25**):

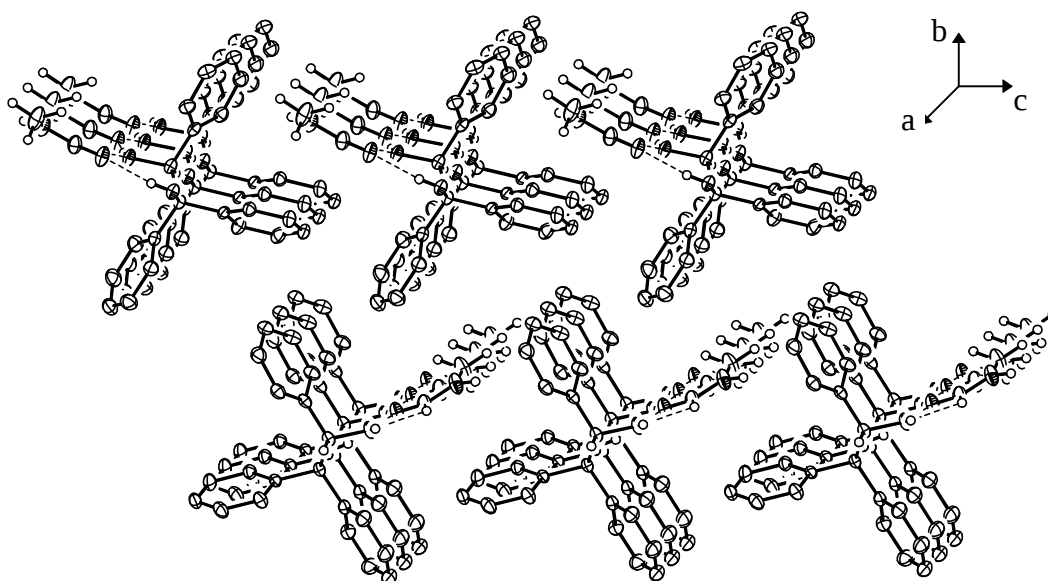


Abb. 25: Kanalbildung durch Stapelung der Dioleinheiten in (*S*)-Diol **7** $\times$ *N*-Methylformamid entlang der *a*-Achse.^[32] Die H-Atome der Phenylringe sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

Die Ähnlichkeit in den Wasserstoffbrücken lässt ein dem Essigsäure-Koordinationsclathrat vergleichbares Wirtsgitter vermuten. Tatsächlich konnte nach einer rechnerischen Überführung in die enantiomerengleichen Strukturen Isotypie festgestellt werden. In **Tab. 10** sind die relevanten Daten gegenübergestellt:

Diol 7 $\times$ MeCOOH		Diol 7 $\times$ HCONHMe
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe; <i>Z</i>	$P2_1$; 2	$P2_1$; 2
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	5.857(1)	5.895(2)
<i>b</i>	18.043(4)	17.990(5)
<i>c</i>	9.048(2)	9.168(2)
β [°]	101.19(2)	105.02(2)
Zellvolumen [Å ³]	938.0(3)	939.1(5)
Dichte (ber.) [mg/mm ³]	1.241	1.236

Tab. 10: Vergleich der Koordinationsclathrate des Diols **7** mit Essigsäure bzw. *N*-Methylformamid.

Das mit dem *N*-Methylformamid verwandte DMF bildet mit dem (*R*)-Diol **7** eine analoge Einschlußverbindung mit nahezu gleichem Schmelzpunkt und gleichem Wirt:Gast-Verhältnis aus. Im FT-IR-Spektrum des (*R*)-Diols $7 \times \text{DMF}$ liefern die nahezu gleich starken Wasserstoffbrücken der beiden OH-Gruppen eine einzige breite Bande bei 3370 cm^{-1} (**Tab. 11**). Dabei drückt $\Delta\tilde{n}_2$ einen Energiegewinn aus, der durch die Koordination der tertiären OH-Gruppe an das Amid im Vergleich zur Koordination an das vicinale O-Atom erhalten wird.

OH-Gruppe	$\tilde{n} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{n}_1 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{n}_2 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{n}_3 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{n}_4 [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{n}_5 [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$
<i>tert.</i> OH	3370	-166	-79			
<i>sek.</i> OH	3370			-194	-189	+42

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 4** auf S. 19.

Tab. 11: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen dem (*R*)-Diol $7 \times \text{DMF}$ -Koordinationsclathrat und dem freien Diol.

Die Struktur des Koordinationsclathrates sollte folgendes Aussehen haben (**Abb. 26**):

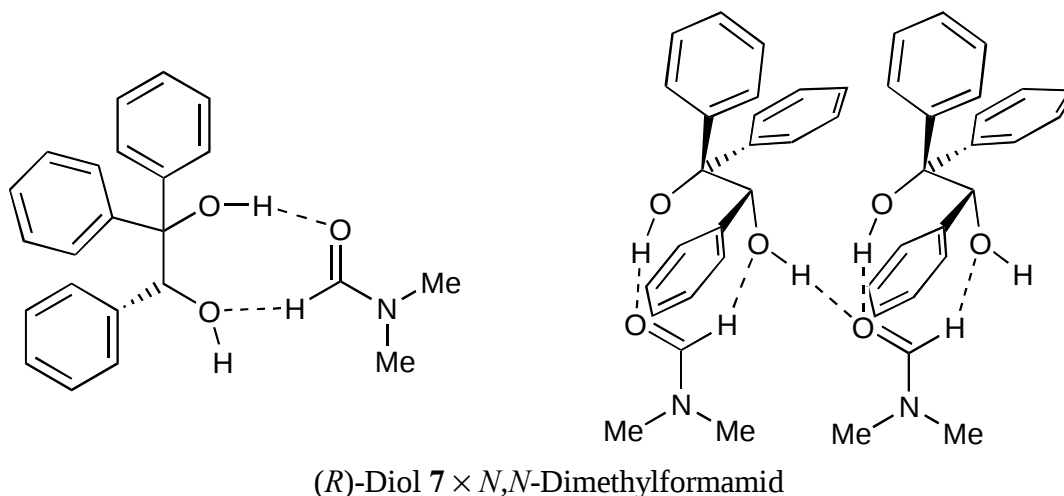


Abb. 26: Links: Struktureinheit des (*R*)-Diols $7 \times N,N$ -Dimethylformamid; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

Neben den beiden Formamiden konnten insgesamt vier unterschiedliche Acetamide in die extramolekularen Hohlräume des Triphenylglycolgitters eingelagert werden. Es resultierten die amorphen Koordinationsclathrate (*S*)-Diol $7 \times \text{Acetamid}$ und (*S*)-Diol $7 \times N$ -Methylacetamid, sowie die kristallinen Verbindungen (*S*)-Diol $7 \times N,N$ -Dimethylacetamid und (*S*)-Diol $7 \times N,N$ -Diethylacetamid.

Als Gemeinsamkeiten weisen alle vier Koordinationsclathrate eine 1:1-Zusammensetzung und einen scharfen Schmelzpunkt auf, der homogene Verbindungen anzeigt.

Die FT-IR-Daten sind der **Tab. 12** zu entnehmen:

OH-Gruppe	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_3$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_4$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_5$ [cm ⁻¹] ^[a]
(S)-Diol 7 × Acetamid:						
<i>tert.</i> OH	3215	-321	-234			
<i>sek.</i> OH	3164			-400	-395	-164
(S)-Diol 7 × <i>N</i> -Methylacetamid:						
<i>tert.</i> OH	3417	-119	-32			
<i>sek.</i> OH	3314			-250	-245	-14
(S)-Diol 7 × <i>N,N</i> -Dimethylacetamid:						
<i>tert.</i> OH	3393	-143	-56			
<i>sek.</i> OH	3327			-237	-232	-1
(S)-Diol 7 × <i>N,N</i> -Diethylacetamid:						
<i>tert.</i> OH	3404	-132	-45			
<i>sek.</i> OH	3404			-160	-155	+76

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 4** auf S. 19.

Tab. 12: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen des Diols **7** zwischen den Koordinationsclathraten mit Acetamid und *N*-substituierten Acetamiden und dem freien Diol.

Die Interpretation des FT-IR-Spektrums von (S)-Diol **7** × Acetamid bereitet einige Schwierigkeiten. Im Wellenzahlbereich oberhalb 3000 cm⁻¹ befinden sich zwei unassoziierte Banden bei 3462 und 3421 cm⁻¹, die im typischen Wellenzahlbereich unassoziierter NH-Valenzschwingungen^[33] auftreten und deshalb dieser Schwingungsart zugeordnet werden sollten. Zwei assoziierte Banden treten bei 3215 und 3164 cm⁻¹ auf und müssen den OH-Gruppen zugerechnet werden. Diese sehr niedrigen Schwingungsfrequenzen zeugen von zwei sehr stabilen Wasserstoffbrücken.

Das FT-IR-Spektrum des (S)-Diols **7** × *N*-Methylacetamid ist eindeutig zuzuordnen: Eine Schulter bei ca. 3480 cm⁻¹ korrespondiert mit der Valenzschwingung der unassozierten NH-Gruppe, die Banden bei 3417 und 3314 cm⁻¹ mit den Valenzschwingungen der assoziierten

OH-Gruppen. Das Koordinationsverhalten ist aufgrund des Fehlens eines formylischen Protons weniger mit der Verbindung Diol **7** $\times$ *N*-Methylformamid zu vergleichen, sondern vielmehr – abgesehen von dem unterschiedlichen Diol:Amid-Verhältnis – mit [Diol **12**]₂ $\times$ Acetamid (Kap. 2.6.). Die schwächere Wasserstoffbrücke ist in beiden Fällen der tertiären OH-Gruppe zuzuordnen. Die sekundäre OH-Gruppe bildet, entsprechend den Wirt-Gast-Verbindungen der Säuren, die stärkere Wasserstoffbrücke. Beide Bindungen sind stärker als diejenigen im freien Triphenylglycol **7**, d.h. sie tragen beide zur Stabilisierung der Einschlußverbindung gegenüber dem reinen Diol **7** bei. Die Carbonylschwingung des Gastes erscheint bei 1645 cm⁻¹ und ist damit um 7 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen – gegenüber des mit dem gleichen Gerät gemessenen Spektrums des reinen Amids – verschoben.

Im Vergleich der Koordinationsclathrate (*S*)-Diol **7** $\times$ Acetamid und (*S*)-Diol **7** $\times$ *N*-Methylacetamid ist das erste erheblich stabiler, sowohl tertiäre als auch sekundäre assoziierte OH-Valenzschwingungen erscheinen bei diesem im Bereich niedrigerer Wellenzahlen.

Das (*S*)-Diol **7** $\times$ *N,N*-Dimethylacetamid-Koordinationsclathrat ist ähnlich stabil wie das niedrigere Homologe. Die tertiäre Wasserstoffbrücke weist einen etwas niedrigeren, die sekundäre einen etwas höheren Energieinhalt auf. Beide Wasserstoffbrücken sind dabei stabiler als im reinen Triphenylglycol **7**.

Einzig im (*S*)-Diol **7** $\times$ *N,N*-Diethylacetamid-Koordinationsclathrat ist die sekundäre H-Brücke weniger stabil als im freien Diol **7** ($\Delta \tilde{\nu}_5$).

Als Tendenz ist festzustellen, daß mit zunehmendem sterischen Anspruch der Acetamide die Stabilitäten der Einschlußverbindungen sinken.

Da keine vergleichbare Kristallstruktur vorliegt (auch die Struktur des Diols **12** $\times$ Acetamid ist aufgrund dessen 2:1-Zusammensetzung nicht übertragbar), kann keine exakte Aussage über die Wasserstoffbrückenbindungsverhältnisse und damit über die genaue Struktur der hier vorgestellten Koordinationsclathrate gemacht werden.

Auch räumlich anspruchsvollere Amide können in das Triphenylglycol-Wirtsgitter eingelagert werden, was anhand der beiden amorphen 1:1-Koordinationsclathrate (*R*)-Diol **7** × Propionamid und (*S*)-Diol **7** × Hippursäureethylester **10** bestätigt wird.

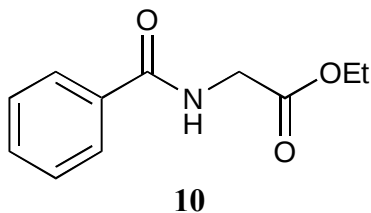


Abb. 27: Hippursäureethylester.

Die FT-IR-Daten der Einschlußverbindungen sind in **Tab. 13** aufgeführt:

OH-Gruppe	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_3$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_4$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_5$ [cm ⁻¹] ^[a]
<i>(R)</i> -Diol 7 × Propionamid:						
<i>tert.</i> OH	3266	-270	-183			
<i>sek.</i> OH	3215			-349	-344	-113
<i>(S)</i> -Diol 7 × Hippursäureethylester 10 :						
<i>tert.</i> OH	3435	-110	-14			
<i>sek.</i> OH	3327			-237	-232	-1

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 4** auf S. 19.

Tab. 13: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen des Diols **7** zwischen den Koordinationsclathraten mit Propionamid und Hippursäureethylester und dem freien Diol.

Die beiden scharfen Banden im FT-IR-Spektrum des (*R*)-Diol **7** × Propionamid-Clathrates bei 3461 und 3415 cm⁻¹ sind den unassoziierten NH-Valenzschwingungen zuzuordnen, die beiden breiten Banden bei 3266 und 3215 cm⁻¹ den assoziierten OH-Valenzschwingungen. Beide Wasserstoffbrücken sind bemerkenswert stabil, was anhand der stark negativen Wellenzahldifferenzen erkannt werden kann. Beide Brücken liefern einen ähnlichen Beitrag zur Gesamtstabilität des Koordinationsclathrates. Dieses Verhalten entspricht den Koordinationsclathraten mit Formamiden und Acetamiden als Gästen.

Im FT-IR-Spektrum des (*S*)-Diols **7** × Hippursäureethylester **10** finden sich neben einer unassoziierten Bande der NH-Valenzschwingung zwei assoziierte Banden der OH-Valenzschwingungen bei 3435 und 3327 cm⁻¹. Beide sind im Vergleich zum freien Diol sowohl

gegenüber den unassoziierten als auch gegenüber den assoziierten Banden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Das mit dem gleichen Gerät detektierte Spektrum des Hippursäureethylesters zeigt drei Carbonylbanden bei 1758 cm^{-1} (C=O-Valenz), bei 1642 cm^{-1} (C=O-Valenz, Amid I) und bei 1531 cm^{-1} (C=O-Deformation, Amid II). Im Clathrat treten diese Banden bei 1730 cm^{-1} ($\Delta\tilde{n}_{\text{val}} = -28\text{ cm}^{-1}$), bei 1635 cm^{-1} ($\Delta\tilde{n}_{\text{val}} = -7\text{ cm}^{-1}$) und bei 1546 cm^{-1} ($\Delta\tilde{n}_{\text{def}} = +15\text{ cm}^{-1}$) auf. Die Valenzschwingungen sind also zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, die Deformationsschwingung zu höheren Wellenzahlen. Diese Informationen lassen darauf schließen, daß im Clathrat beide C=O-Gruppen koordiniert sind.

2.2.3. Koordinationsclathrate von Diol **7** mit 2,3-Butandiolen

In Kap. 2.1. wurde das racemische Triphenylglycol u.a. derart beschrieben, daß ein Enantiomer als Wirt und das andere als Gast agiert. Folglich sollten auch Einschlußverbindungen mit anderen Diolen als Gästen möglich sein.

Mit *meso*-2,3-Butandiol bildet das enantiomerenreine Triphenylglycol **7** ein amorphes 1:1-Koordinationsclathrat. Im FT-IR-Spektrum sind vier OH-Schwingungen zu erkennen: eine unassoziierte bei 3544 , eine leicht assoziierte bei 3499 , sowie zwei assoziierte bei 3374 und 3194 cm^{-1} . Diese vier Banden sind ohne Kristallstrukturanalyse nicht genau zuzuordnen, zeigen jedoch aufgrund ihrer Verschiebungen zu den Banden des reinen Triphenylglycols die Bildung einer neuen Verbindung an.

Mit einem (käuflichen) Gemisch aus *meso*- und *rac*-2,3-Butandiol (93% *meso*-Diastereomer, 7% *rac*-Diastereomer) erhält man ebenfalls ein amorphes 1:1-Koordinationsclathrat. Das FT-IR-Spektrum entspricht erwartungsgemäß dem Spektrum des Koordinationsclathrates von Diol **7** mit *meso*-2,3-Butandiol.

Das enantiomerenreine Wirtsgitter läßt die Möglichkeit einer Diastereomerenanreicherung eines der Butandioldiastereomeren vermuten. In der Tat wird von dem (*R*)-Diol **7** bevorzugt das *meso*-Butandiol eingelagert. Die Anreicherung führte je nach Reaktionsbedingungen zu einem Diastereomerenüberschuß von 96-98% *meso*-Butandiol im Clathrat. In der Lösung betrug der Anteil des *meso*-Diastereomeren maximal 92%.

2.2.4. Analyse der Koordinationsclathrate mit 1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol **7**

Zur Analyse der Stabilitätsunterschiede der einzelnen Koordinationsclathrate werden die Wellenzahldifferenzen der OH-Schwingungen im Clathrat und im reinen Triphenylglycol **7** herangezogen (**Tab. 14**). Dabei werden willkürlich die mit den unassozierten Valenzschwingungen des reinen Diols erhaltenen Wellenzahldifferenzen verwendet; die mit den assoziierten Valenzschwingungen erhaltenen Differenzen würden die gleichen Ergebnisse liefern.

Verbindung	$\Delta \tilde{n}_1$	$\Delta \tilde{n}_3$
7 × Essigsäure	-77	-309
7 × Phenylelessigsäure	-28	-270
7 × <i>p</i> -Hydroxyphenylelessigsäure	-47	-317
7 × Cyclohexylelessigsäure	-28	-304
7 × Chloressigsäure	-41	-198
7 × Bromessigsäure	-20	-216
7 × Iodessigsäure	-23	-227
7 × Dichloressigsäure	-10	-153
7 × Propionsäure	-40	-258
7 × <i>rac</i> -2-Chlorpropionsäure	-32	-160
7 × <i>rac</i> -2-Brompropionäure	-45	-177
7 × Zimtsäure	-79	-272
7 × <i>N</i> -Methylformamid	-133	-204
7 × <i>N,N</i> -Dimethylformamid	-166	-194
7 × Acetamid	-321	-400
7 × <i>N</i> -Methylacetamid	-119	-250
7 × <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	-143	-237
7 × <i>N,N</i> -Diethylacetamid	-132	-160
7 × Propionamid	-270	-349
7 × Hippursäureethylester	-110	-237

[a] $\Delta \tilde{n}_1 = \tilde{n}$ (*tert.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ [*tert.* OH, *anti*, unassoziert, (*R*)-Diol];

$\Delta \tilde{n}_3 = \tilde{n}$ (*sek.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ [*sek.* OH, *anti*, unassoziert, (*R*)-Diol].

Tab. 14: Vergleich der Wellenzahldifferenzen der OH-Schwingungen in den verschiedenen Clathraten.

Die Wellenzahldifferenzen der C=O-Valenzschwingungen zwischen clathratisiertem und unclathratisiertem Zustand der Gäste werden in diesem Kapitel nicht diskutiert, da Vergleiche aufgrund unterschiedlicher Meßbedingungen bei der Aufnahme der Gastspektren (z.B. verschiedene Lösungsmittel und Geräte) nur wenig Aussagekraft besitzen. Im allgemeinen läßt sich aus der Betrachtung der C=O-Valenzschwingungen nur ableiten, daß sie im eingeschlossenen Zustand meist bei niedrigeren Wellenzahlen erscheinen, was eine Folge der stabileren Wasserstoffbrücken ist. Die einzelnen Wellenzahldifferenzen sind in Kapitel IV aufgeführt und können dort nachgelesen werden.

Betrachtet man einzig die tertiäre OH-Gruppe, ergibt sich folgende Stabilitätsreihenfolge:

$7 \times \text{Acetamid} > 7 \times \text{Propionamid} > 7 \times N,N\text{-Dimethylformamid} > 7 \times N,N\text{-Dimethylacetamid}$
 $> 7 \times N\text{-Methylformamid} > 7 \times N,N\text{-Diethylacetamid} > 7 \times N\text{-Methylacetamid} >$
 $7 \times \text{Hippursäureethylester} > 7 \times \text{Zimtsäure} > 7 \times \text{Essigsäure} >$
 $7 \times p\text{-Hydroxyphenylelessigsäure} > 7 \times \text{rac-2-Brompropionäure} > 7 \times \text{Chloressigsäure} >$
 $7 \times \text{Propionsäure} > 7 \times \text{rac-2-Chlorpropionsäure} > 7 \times \text{Phenylelessigsäure} =$
 $7 \times \text{Cyclohexylelessigsäure} > 7 \times \text{Iodessigsäure} > 7 \times \text{Bromessigsäure} > 7 \times \text{Dichloressigsäure}.$

Die aus dieser Stabilitätsreihenfolge zu ermittelnden Tendenzen sollen – unter Ausschluß der bereits behandelten Aspekte – im folgenden näher diskutiert werden. Die als Donor wirkende tertiäre OH-Gruppe kann diese Funktion umso besser ausfüllen, je stärker sich der Gast dieser Gruppe annähern kann. In den Säureclathraten behindert die Wasserstoffbrücke zwischen der carboxylischen OH-Gruppe und dem sekundären Sauerstoffatom des Diols diese Annäherung. In den Amidclathraten, besonders in den Clathraten mit den sterisch wenig anspruchsvollen primären Amid, ist die Annäherung nicht gehindert. Es resultieren sehr starke Wasserstoffbrücken. Interessanterweise bilden tertiäre Amide stärkere Wasserstoffbrücken als sekundäre. Dies trifft sowohl auf den Vergleich von DMF mit *N*-Methylformamid als auch auf den Vergleich des *N,N*-Dimethylacetamids mit *N*-Methylacetamid zu. Es ist davon auszugehen, daß die durch die Hyperkonjugation erhöhte Elektronendichte am O-Atom bei den tertiären Amid, die zu einer erhöhten H-Akzeptorfähigkeit führt, in diesem Vergleich den Ausschlag gibt. Dieser Effekt tritt in Konkurrenz mit dem sterischen Effekt, nach dem die kleineren Formamide, unterstützt durch die C-H $\cdots$ O₂-Wasserstoffbrücke, stabilere H-Brücken bilden als die größeren Acetamide.

Auch bei den Säureclathraten sind sowohl sterische als auch elektronische Effekte zu beachten. Je kleiner der Gast, desto besser ist die Annäherung und desto stärker ist die Wasserstoffbrücke.

Dieses Verhalten erkennt man in der Reihe $7 \times \text{Essigsäure} > 7 \times \text{Propionsäure} > 7 \times \text{Cyclohexylelessigsäure}$, bzw. bei $7 \times \text{Zimtsäure} > 7 \times \text{Phenylelessigsäure}$. Die tertiäre OH-Gruppe wird von zwei Phenylgruppen umhüllt, die den für den Gast zur Verfügung gestellten Platz beschränken. Bei sterisch anspruchsvollen Gästen besteht die Gefahr der Überlappung ihrer van der Waals-Radien mit den van der Waals-Radien der Phenylgruppen, was zu einer Destabilisierung der Wasserstoffbrücke führen muß. Der Vergleich zwischen der Phenylelessigsäure und der Zimtsäure bekräftigt diese Aussage. Bei beiden Gästen ist die terminale Gruppe eine sterisch anspruchsvolle Phenylgruppe. Während die Phenylgruppe bei der Phenylelessigsäure an das α -C-Atom gebunden ist, wird bei der Zimtsäure die Phenylgruppe von dem α -C-Atom durch eine Doppelbindung getrennt. Als Konsequenz gibt es keine abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen des Wirtes und der Phenylgruppe des Gastes, und die Wasserstoffbrücke wird nicht destabilisiert.

In den Clathraten mit halogenierten Säuren wirken sowohl der -I-Effekt als auch der räumliche Anspruch der Halogenatome destabilisierend auf die Wasserstoffbrücke. Welcher der beiden Effekte jeweils überwiegt, hängt von den einzelnen Partnern ab. Der elektronische Effekt kommt zum Tragen in den Reihen $7 \times \text{Iodessigsäure} > 7 \times \text{Bromessigsäure} > 7 \times \text{Dichloressigsäure}$ und $7 \times \text{rac-2-Brompropionäure} > 7 \times \text{rac-2-Chlorpropionsäure}$. Das Diol $7 \times \text{Chloressigsäure-Koordinationsclathrat}$ fällt mit seiner relativ starken tertiären H-Brücke etwas aus dem Rahmen. Im Vergleich mit dem Diol $7 \times \text{Bromessigsäure-Koordinationsclathrat}$ begünstigt offensichtlich der geringere Platzbedarf des Chloratoms die Wasserstoffbrückenbildung.

Der tabellarische Vergleich zeigt noch einmal sehr deutlich die Bedeutung der von der sekundären OH-Gruppe gebildeten H-Brücke. Die Stabilitäten der H-Brücken mit dieser OH-Gruppe sinken in folgender Reihe:

$7 \times \text{Acetamid} > 7 \times \text{Propionamid} > 7 \times p\text{-Hydroxyphenylelessigsäure} > 7 \times \text{Essigsäure} >$
 $7 \times \text{Cyclohexylelessigsäure} > 7 \times \text{Zimtsäure} > 7 \times \text{Phenylelessigsäure} > 7 \times \text{Propionsäure} >$
 $7 \times N\text{-Methylacetamid} > 7 \times N,N\text{-Dimethylacetamid} = 7 \times \text{Hippursäureethylester} >$
 $7 \times \text{Iodessigsäure} > 7 \times \text{Bromessigsäure} > 7 \times N\text{-Methylformamid} > 7 \times \text{Chloressigsäure} >$
 $7 \times N,N\text{-Dimethylformamid} > 7 \times \text{rac-2-Brompropionäure} > 7 \times \text{rac-2-Chlorpropionsäure} =$
 $7 \times N,N\text{-Diethylacetamid} > 7 \times \text{Dichloressigsäure}.$

Man erkennt, daß die sekundäre Hydroxygruppe nicht signifikant zwischen Säuren und Säureamiden unterscheidet, sondern individuelle sterische und vor allem elektronische Effekte des Gastes für die Stärke der Wasserstoffbrücke ausschlaggebend sind.

Die elektronischen Effekte wurden bereits in Kap. 2.2.1. diskutiert und sollen an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden.

Mit den Essigsäuren bilden sich dank ihres geringeren Raumanpruches im Vergleich zu den Propionsäuren die stabileren H-Brücken.

In der Stabilitätsreihe $7 \times \text{Cyclohexylelessigsäure} > 7 \times \text{Zimtsäure} > 7 \times \text{Phenylelessigsäure}$ weist die Cyclohexylgruppe einen +I-Effekt auf, die Phenylelessigsäure einen stärkeren -I-Effekt als die Zimtsäure. Die für die halogenierten Säuren in Kap. 2.2.1. gemachten Aussagen treffen somit auch auf diese Reihe zu.

Vor allem sterische Effekte sind bei den Säureamiden für die Stärke der von der sekundären OH-Gruppe gebildeten Wasserstoffbrücke entscheidend: Je größer der Platzbedarf des Gastes, desto schwächer ist die H-Brücke. Bestätigt wird dies in den Reihen *N*-Methylformamid $>$ *N,N*-Dimethylformamid, Acetamid $>$ Propionamid und *N*-Methylacetamid $>$ *N,N*-Dimethylacetamid $>$ *N,N*-Diethylacetamid.

Mit einer großen Zahl weiterer potentieller Gäste wurde eine Clathratbildung versucht, ohne daß sie Einschlußverbindungen bildeten: *o*-Hydroxyphenylelessigsäure, *p*-Methoxyphenylelessigsäure, *o*-Chlorphenylelessigsäure, *rac*-Mandelsäure, *rac*-Milchsäure, *N*-Ethylacetamid, Iodacetamid, 1-Naphthylelessigsäureamid, *N*-Methylpropionamid, 2-Chlorpropionsäureamid, Zimtsäureamid, 1,3-Propandiol, *ortho*-Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Diethylphosphit und α -Hydroxybenzylphosphonsäurediethylester. In der dieser Doktorarbeit vorausgehenden Diplomarbeit^[28] wurden zusätzlich untersucht: Benzoesäure, Ameisensäure, Pivalinsäure, Cyclohexancarbonsäure, 2-Phenylpropionsäure, Malonsäure, Ethanol, Acetonitril und THF. Folgende vier Tendenzen zeichnen sich bei der Analyse der Gäste ab:

- 1.) Bevorzugt werden Carbonsäuren oder Carbonsäureamide eingelagert.
- 2.) Die Carbonsäureamide bilden i.a. stabilere Koordinatonsclathrate als die Carbonsäuren.
- 3.) In α -Stellung stark verzweigte Moleküle (z.B. Mandelsäure, Benzoesäure, Pivalinsäure, Cyclohexancarbonsäure, 2-Phenylpropionsäure, Malonsäure) werden nicht eingelagert.
- 4.) Verzweigte Moleküle sind generell als Gäste ungünstig (z.B. wird *p*-Hydroxyphenylelessigsäure eingelagert, *o*-Hydroxyphenylelessigsäure, *p*-Methoxyphenylelessigsäure und *o*-Chlorphenylelessigsäure hingegen nicht).

2.3. Synthese von (*R*)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **11**

Das (*R*)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **11** (**Abb. 28**) wurde analog **Schema 2** ($R = p\text{-F}$) aus 1-Brom-4-fluorbenzol und (*R*)-Mandelsäureester **9** mit einer Ausbeute von 42% erhalten.^[35]

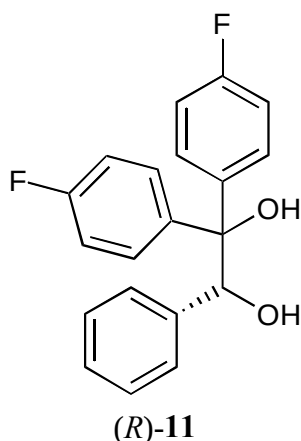


Abb. 28: (*R*)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol.

Das FT-IR-Spektrum zeigt zwei unassoziierte Banden bei 3560 und 3525 cm^{-1} , sowie zwei assoziierte Banden bei 3443 und 3326 cm^{-1} und ähnelt damit dem Spektrum des Triphenylglycols. Es ist davon auszugehen, daß die beiden Diole eine vergleichbare Struktur bezüglich der H-Brücken aufweisen, d.h. beim (*R*)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol existiert eine Struktureinheit, in der die beiden Hydroxylgruppen in *gauche*-Konformation zueinander stehen, und eine Struktureinheit, in der sie sich in *anti*-Position befinden (**Abb. 29**). Aus der *gauche*-Struktureinheit resultieren die beiden assoziierten, aus der *anti*-Struktureinheit die beiden unassoziierten OH-Banden.

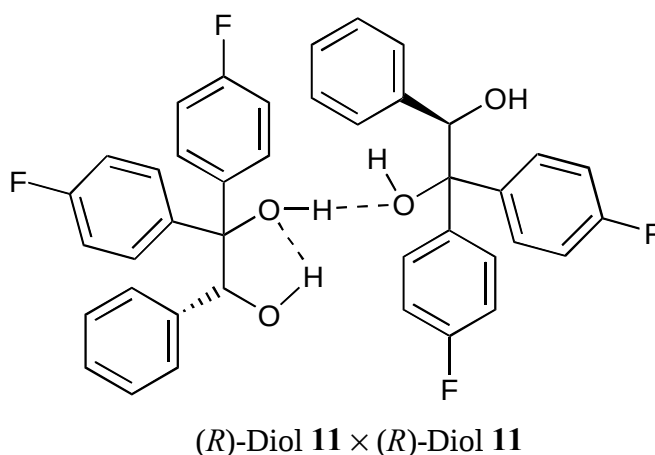


Abb. 29: Verknüpfung zweier (*R*)-Diol **11**-Struktureinheiten.

2.4. Koordinationsclathrate mit (*R*)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **11**

Mit dem Diol **11** wurden drei neue Einschlußverbindungen synthetisiert: das kristalline (*R*)-Diol **11** $\times$ *N,N*-Dimethylformamid-, das glasartige (*R*)-Diol **11** $\times$ *N*-Methylacetamid- und das amorphe (*R*)-Diol **11** $\times$ *N,N*-Dimethylacetamid-Koordinationsclathrat.

Allen drei Einschlußverbindungen ist das 1:1-Verhältnis gemein, während sie sich in allen anderen Eigenschaften unterscheiden. Neben dem unterschiedlichen Kristallisationsverhalten zeigt sich ein unterschiedliches Schmelzverhalten: die kristalline und die amorphe Verbindung besitzen einen scharfen Schmelzpunkt, die glasartige einen Schmelzbereich von 4°C.

Auch in den FT-IR-Spektren lassen sich Unterschiede feststellen (**Tab. 13**). Das (*R*)-Diol **11** $\times$ *N,N*-Dimethylformamid-Koordinationsclathrat bildet laut FT-IR zwei unterschiedlich starke Wasserstoffbrücken, wobei die tertiäre die schwächere darstellt. Im Vergleich der Wasserstoffbrücken im Clathrat und im freien Diol **11** erkennt man nahezu gleich starke Bindungen ($\Delta\tilde{n}_2$ und $\Delta\tilde{n}_4$). Die Stabilität der Einschlußverbindung wird durch die Absättigung der H-Brückenbildungsmöglichkeiten erreicht. Insbesondere wird dabei durch die sekundäre Wasserstoffbrücke die Enthalpie des Systems Diol **11** / DMF erniedrigt ($\Delta\tilde{n}_3$). Da die Struktur des Diols **11** als analog der Struktur des Triphenylglycols **7** angenommen wird, sollten auch die Strukturen der Koordinationsclathrate mit DMF als analog angenommen werden (**Abb. 30**):

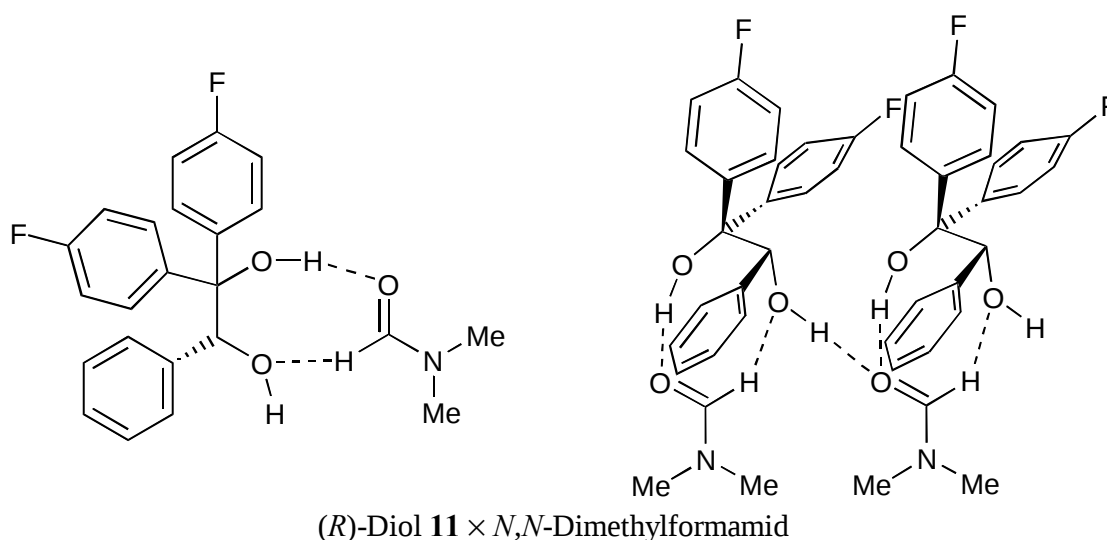


Abb. 30: Links: Struktureinheit des (*R*)-Diols **11** $\times$ DMF; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

Eine ähnliche Stabilität weist das Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **11** mit *N*-Methylacetamid auf. Die Wellenzahlen der OH-Valenzschwingungen unterscheiden sich kaum (**Tab. 13**). Aufgrund des fehlenden formylischen Protons beim *N*-Methylacetamid müssen sich die beiden

Verbindungen in ihrer Struktur unterscheiden, wobei jedoch ohne vergleichbare Kristallstruktur keine Aussage über die Struktur von (*R*)-Diol **11** $\times$ *N*-Methylacetamid gemacht werden kann.

OH-Gruppe	$\tilde{n}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_3$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_4$ [cm ⁻¹] ^[a]
(<i>R</i>)-Diol 11 $\times$ <i>N,N</i>-Dimethylformamid:					
<i>tert.</i> OH	3441	-84	-2		
<i>sek.</i> OH	3311			-249	-15
(<i>R</i>)-Diol 11 $\times$ <i>N</i>-Methylacetamid:					
<i>tert.</i> OH	3430	-95	-13		
<i>sek.</i> OH	3309			-251	-17
(<i>R</i>)-Diol 11 $\times$ <i>N,N</i>-Dimethylacetamid:					
<i>tert.</i> OH	3356	-169	-87		
<i>sek.</i> OH	3356			-204	+30
[a] $\Delta\tilde{n}_1 = \tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, <i>anti</i> , unassoziiert); $\Delta\tilde{n}_2 = \tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, <i>gauche</i> , assoziiert); $\Delta\tilde{n}_3 = \tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, <i>anti</i> , unassoziiert); $\Delta\tilde{n}_4 = \tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, <i>gauche</i> , assoziiert).					

Tab.13: OH-Wellenzahldifferenzen zwischen den Koordinationsclathraten des Diols **11** und reinem Diol.

Das 1:1- Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **11** mit *N,N*-Dimethylacetamid weist zwei nahezu gleich starke Wasserstoffbrücken auf, wie die breite, assoziierte FT-IR-Bande bei 3356 cm⁻¹ aussagt. Die H-Brücke der tertiären OH-Gruppe ist im Clathrat stärker als die entsprechende des freien Diols ($\Delta\tilde{n}_2$), die H-Brücke der sekundären OH-Gruppe schwächer ($\Delta\tilde{n}_4$). Wie aber an der starken Verschiebung der Wellenzahl gegenüber der unassoziierten OH-Gruppe zu erkennen ist ($\Delta\tilde{n}_3$), trägt die sekundäre OH-Gruppe ebenfalls beträchtlich zur Stabilität des Clathrates bei (**Tab. 13**).

Alle drei Einschlußverbindungen sind näherungsweise gleich stabil. Die durch die Koordination freiwerdende Energie resultiert bei den beiden ersten Clathraten vornehmlich aus der Bildung der sekundären Wasserstoffbrücke, beim letzten Clathrat überwiegend aus der tertiären Wasserstoffbrücke.

In die extramolekularen Hohlräume des (*R*)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiols nicht eingelagert werden Essigsäure, *N*-Methylformamid, Acetamid, Propionamid und Zimtsäureamid. Wie in Kap. 2.3. ausgeführt, existiert aus sterischer Sicht kein großer Unterschied zwischen dem Triphenylglycol und dem Diol **11**. Die geringere Tendenz zur Einlagerung von Gästen muß somit primär auf elektronische Effekte zurückzuführen sein. Die Fluoratome zeigen einen +M-Effekt und einen -I-Effekt. Der mesomere Effekt braucht nicht weiter beachtet zu werden, da die Mesomerie zwischen den Fluoratomen und den Hydroxygruppen durch die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome unterbrochen ist. Der induktive Effekt gehorcht dem Coulomb-Gesetz und nimmt daher mit der Entfernung stark ab, ist aber offensichtlich für die Wasserstoffbrücken noch relevant. Die elektronenziehenden Fluoratome reduzieren die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen, was sich günstig auf die H-Donation, aber ungünstig auf die H-Akzeptanz auswirkt. Eine geringe H-Akzeptorwirkung des sekundären Sauerstoffatoms beeinträchtigt vor allem die Bildung von Koordinationsclathraten mit Carbonsäuren, da bei ihnen die Wasserstoffbrücke mit dem sekundären Sauerstoffatom von größerer Bedeutung ist als bei den Carbonsäureamiden.

Wie in dieser Arbeit noch gezeigt wird, dürfen die „through space“-Wechselwirkungen von Halogenatomen mit benachbarten Struktureinheiten bei der Diskussion der Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken nicht außer acht gelassen werden. Sie sind aber selbst nach Aufnahme von Kristallstrukturen nur schwer zu charakterisieren.

2.5. Synthese von (*R*)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **12**

Das (*R*)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **12** (**Abb. 31**) konnte durch Grignard-Reaktion von (*R*)-Mandelsäuremethylester **9** mit 1-Brom-4-chlorbenzol analog **Schema 2** (*R* = *p*-Cl) mit einer Ausbeute von 55% erhalten werden:

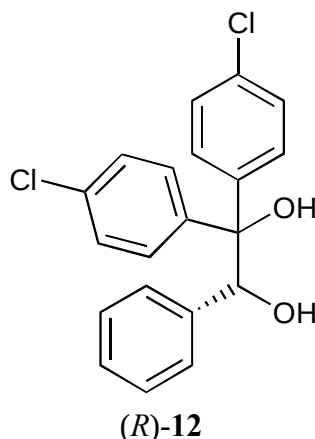


Abb 31: (*R*)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol.

Im FT-IR-Spektrum erscheinen nur zwei Banden bei 3524 (*sek.* OH, unassoziiert) und 3424 cm⁻¹ (*tert.* OH, leicht assoziiert). Die Zuordnung der Banden erfolgt über die näherungsweise Anwendung der Schwingungsgleichung eines zweiatomigen Molekels (Kap. 2.1.) und unter Berücksichtigung der Struktur des (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiols (Kap. 2.7.). Beim (*R*)-Diol **12** sollte aufgrund der Analogie der FT-IR-Spektren von einer vergleichbaren Struktur ausgegangen werden. Das heißt die OH-Gruppen befinden sich in einer *gauche*-Konformation mit einer schwachen Wasserstoffbrücke von der tertiären Hydroxygruppe zum sekundären Sauerstoffatom.

2.6. Koordinationsclathrate und deren Strukturen von Diol 12

Das Diol **12** preferiert wie das eben beschriebene Diol **11** eindeutig die Carbonsäureamide gegenüber den Carbonsäuren. Dies wird aus **Tab. 15** ersichtlich:

OH-Gruppe	$\tilde{n}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_2$ [cm ⁻¹] ^[a]
<i>(R)</i> -Diol 12 × Phenylelessigsäure:			
<i>tert.</i> OH	3467	+43	
<i>sek.</i> OH	3288		-236
[(<i>R</i>)-Diol 12] ₂ × <i>N</i> -Methylformamid:			
<i>tert.</i> OH	3435	+11	
<i>sek.</i> OH	3287		-237
<i>(R)</i> -Diol 12 × DMF:			
<i>tert.</i> OH	3358	-66	
<i>sek.</i> OH	3220		-214
[(<i>R</i>)-Diol 12] ₂ × Acetamid:			
<i>tert.</i> OH	3453	+29	
<i>sek.</i> OH	3361		-163
<i>(R)</i> -Diol 12 × <i>N</i> -Methylacetamid:			
<i>tert.</i> OH	3313	-111	
<i>sek.</i> OH	3266		-258
<i>(R)</i> -Diol 12 × <i>N,N</i> -Dimethylacetamid:			
<i>tert.</i> OH	3424	±0	
<i>sek.</i> OH	3370		-154
[a] $\Delta\tilde{n}_1 = \tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, <i>gauche</i> , freies Diol, leicht assoziiert); $\Delta\tilde{n}_2 = \tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, <i>gauche</i> , freies Diol, unassoziiert).			

Tab. 15: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen den Koordinationsclathraten des (*R*)-Diols **12** und dem freien Diol.

Alle sechs Verbindungen sind kristallin, weisen aber unterschiedliche, mit ^1H -NMR und Polarimetrie bestimmte, Zusammensetzungen auf. Während die Einschlußverbindungen mit Phenylelessigsäure, DMF, *N*-Methylacetamid und *N,N*-Dimethylacetamid erwartungsgemäß 1:1-Verbindungen darstellen, zeigen die beiden anderen ein Diol:Amid-Verhältnis von 2:1. Das Verhältnis wurde auch hier mittels ^1H -NMR und Polarimetrie bestimmt; von dem Clathrat mit dem eingeschlossenen Acetamid wurde zusätzlich dessen Kristallstruktur bestimmt. Daher soll an dieser Stelle zuerst dieses Clathrat – abweichend von der üblichen Reihenfolge Säuren, Formamide, Acetamide – vorgestellt werden.

Die asymmetrische Einheit des $[(R)\text{-Diol } \mathbf{12}]_2 \times \text{Acetamid}$ -Koordinationsclathrates zeigt **Abb. 32** (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $C2$ mit $Z = 2$):

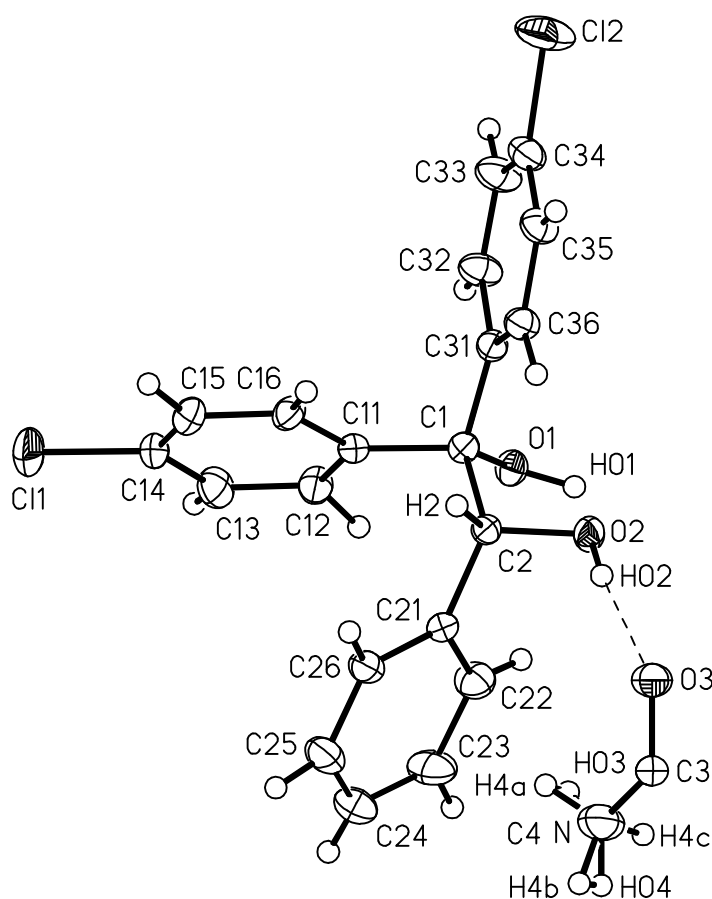


Abb. 32: Asymmetrische Einheit von $[(R)\text{-Diol } \mathbf{12}]_2 \times \text{Acetamid}$.^[32]

Auffällig ist das in der asymmetrischen Einheit nur unvollständig enthaltene Acetamidmolekül. Es befindet sich auf einer speziellen Lage, der C_2 -Drehachse. Zwei Erklärungen sind für diesen Befund plausibel: Der Platzbedarf einer NH_2 -Gruppe ist nicht sehr stark verschieden von dem Platzbedarf einer CH_3 -Gruppe, so daß beide Gruppen dieselbe Position einnehmen könnten. Dies würde zu einer jeweils 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Gruppen auf derselben

Position führen, was bei der Strukturverfeinerung rechnerisch bestätigt wurde. Eine alternative Erklärung bezieht sich auf die Elektronenzahl. Beide Gruppen besitzen sieben Außenelektronen. H-Atome sind generell schwierig zu lokalisieren, besonders H-Atome von Methylgruppen aufgrund der freien Drehbarkeit um die C-C-Achse. So ist es möglich, daß die sieben Außenelektronen nicht exakt zu lokalisieren sind und die beiden Gruppen bei der Verfeinerung von der Software als gleichartig angesehen werden. Die in der **Abb. 33** vorgenommene Trennung zwischen Methyl- und NH₂-Gruppe erfolgte manuell durch Generierung der Methylgruppe:

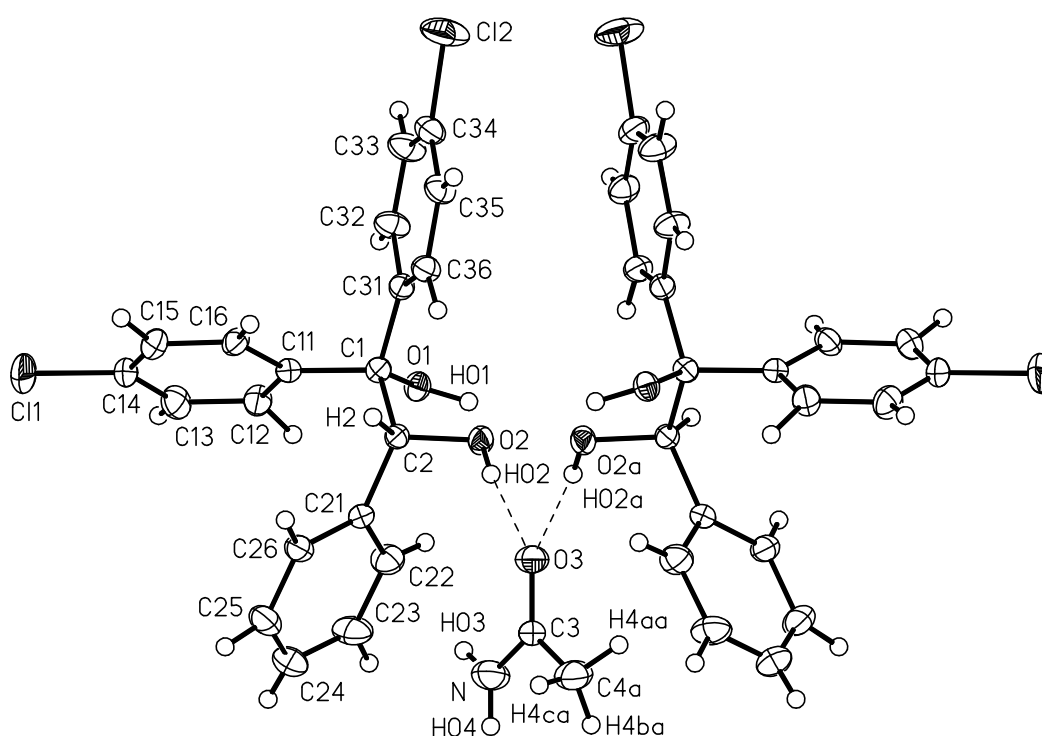


Abb. 33: Struktureinheit von [(*R*)-Diol **12**]₂ × Acetamid.^[32] Im rechten Diolmolekül ist nur die *sek.* OH-Gruppe benannt, die Benennung der übrigen Atome ergibt sich aus dem linken Molekül.

Die beiden Hydroxygruppen befinden sich in einer *gauche*-Position zueinander, mit einem Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 von 56.8(3)°. In **Abb. 33** gut zu erkennen ist die C₂-Symmetrie um die C=O-Drehachse. Ein Acetamidmolekül verknüpft also zwei Diolmoleküle durch zwei H-Brücken miteinander, die es mit den beiden sekundären OH-Gruppen bildet. In **Abb. 34** wird das eben Gesagte nochmal anhand einer Lewis-Formel verdeutlicht:

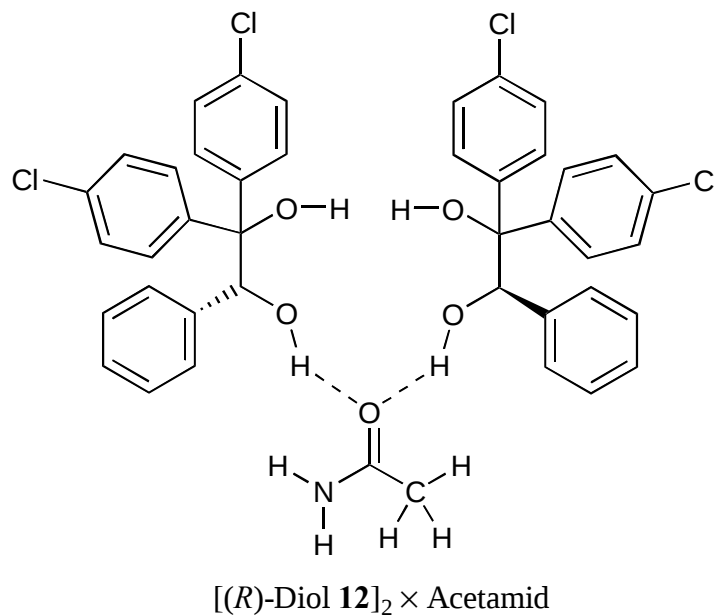


Abb. 34: Struktureinheit von [(*R*)-Diol **12**]₂ × Acetamid.

In **Abb. 35** sind zusätzlich die von der tertiären Hydroxygruppe ausgehenden Wasserstoffbrücken veranschaulicht:

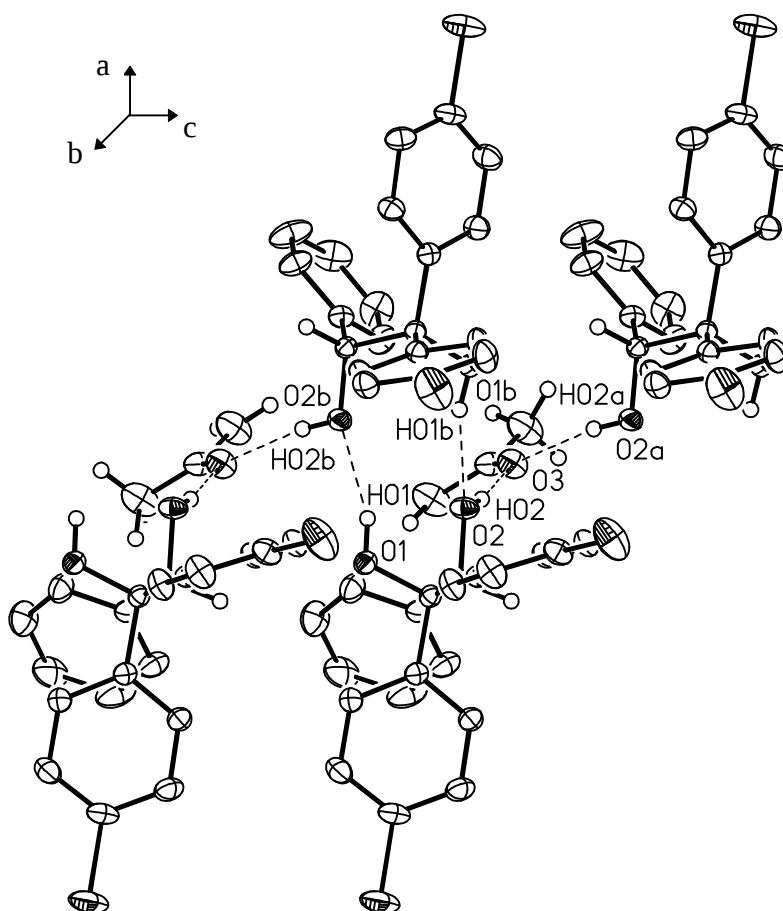


Abb. 35: Elementarzelle von [(*R*)-Diol **12**]₂ × Acetamid mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse.^[32] Die H-Atome der Phenylgruppen sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Die tertiäre Hydroxygruppe bildet als H-Donor eine Wasserstoffbrücke zum sekundären Sauerstoffatom des gegenüberliegenden Diols und vice versa. Diese Verbrückung erfolgt entlang der *c*-Achse, wie aus **Abb. 36** zu entnehmen ist:

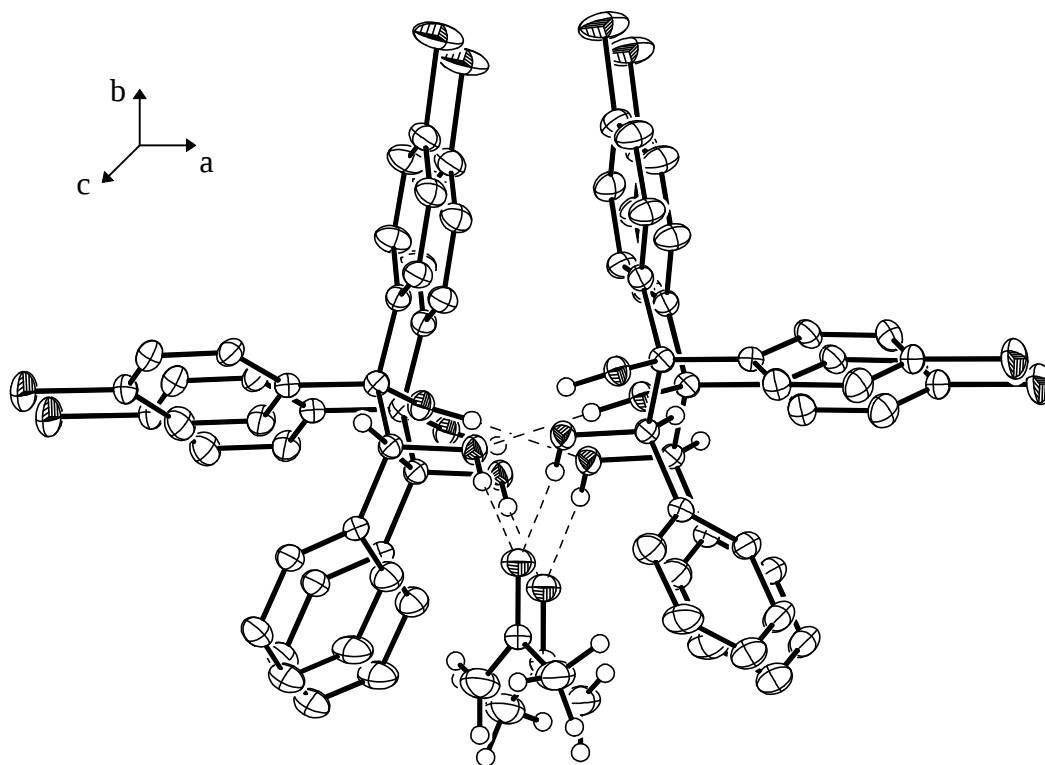


Abb. 36: Elementarzelle von $[(R)\text{-Diol } \mathbf{12}]_2 \times \text{Acetamid}$ mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse.^[32] Die H-Atome der Phenylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Mit diesen Informationen lässt sich das FT-IR-Spektrum eindeutig interpretieren. Eine schwache Wasserstoffbrücke mit einem O-O-Abstand von 2.933(4) Å geht vom H-Atom der tertiären Hydroxygruppe zum sekundären O-Atom eines gegenüberliegenden Sauerstoffatoms. Diese schwache H-Brücke korreliert mit der Bande bei 3453 cm⁻¹ (**Tab. 16**):

Bindung	<i>l</i> (D-H) [Å]	<i>l</i> (H...A) [Å]	<i>l</i> (D...A) [Å]	< (DHA) [°]	$\tilde{\nu}_{\text{val}}$ [cm ⁻¹]
O1-H01...O2#2	0.91(5)	2.06(5)	2.933(4)	162(4)	3453
O2-H02...O3	0.82(4)	1.97(4)	2.780(4)	170(4)	3361

Tab. 16: Korrelation der Röntgenstrukturdaten mit den FT-IR-Daten des $[(R)\text{-Diol } \mathbf{12}]_2 \times \text{Acetamid}$ (Symmetrietransformation für generierte äquivalente Atome: #2 = -x+1,y,-z+1).

Die tertiäre OH-Gruppe bildet hier nicht wie gewohnt eine Wasserstoffbrücke mit dem Gast, sondern mit einem anderen Diolmolekül und stabilisiert und immobilisiert dadurch das

Wirtsgerüst. Eine starke Wasserstoffbrücke mit einem O-O-Abstand von 2.780(4) Å und einem Bindungswinkel von 170(4)° geht von der sekundären OH-Gruppe zum Carbonylsauerstoff des Gastes. Die entsprechende Schwingung liegt bei 3361 cm⁻¹ (**Tab. 16**).

Aus **Abb. 37** ist ersichtlich, daß die Verknüpfung entlang der *c*-Achse zur Bildung von Kanälen führt, in die die Gastmoleküle eingelagert werden:

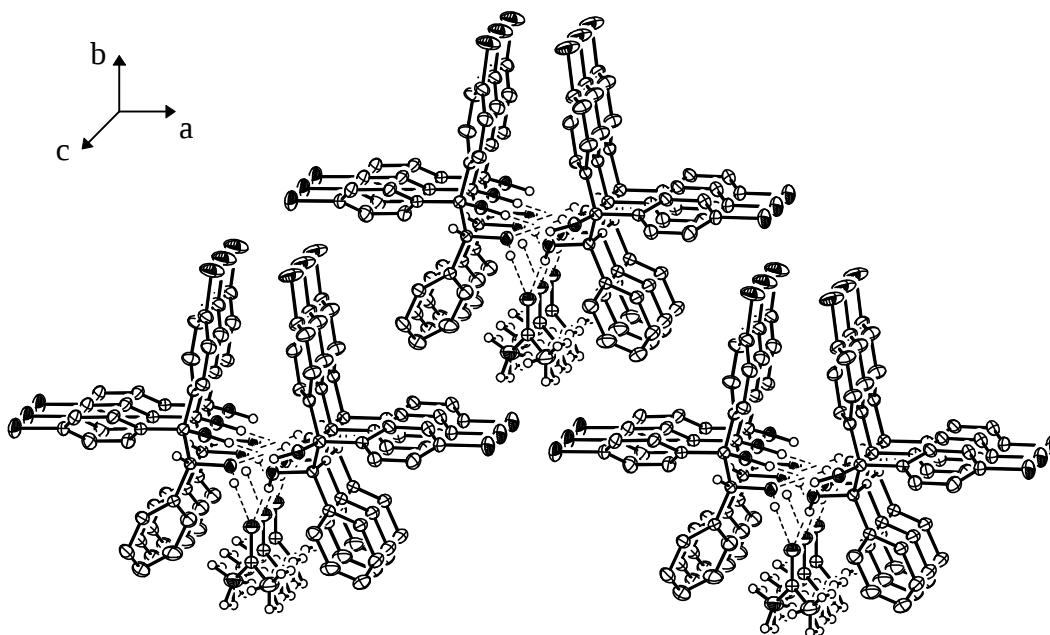


Abb. 37: Bildung von Kanälen bei [(*R*)-Diol **12**]₂ × Acetamid mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse.^[32]

Die H-Atome der Phenylgruppen sind wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **12** mit *N*-Methylformamid ist die zweite 2:1-Verbindung. Dessen FT-IR-Spektrum (vgl. auch **Tab. 15**) zeigt im Wellenzahlenbereich über 3100 cm⁻¹ drei Banden: der unassoziierten Bande bei 3450 cm⁻¹ ist die NH-Valenzschwingung zuzuordnen, der assoziierten bei 3435 der tertiären und der assoziierten bei 3287 der sekundären OH-Valenzschwingung. Die Analyse der letzten beiden Schwingungen ergibt, daß die Stabilität des Clathrates ausschließlich auf die starke Wasserstoffbrücke der sekundären OH-Gruppe zurückzuführen ist ($\Delta\tilde{n}_2 = -237$ cm⁻¹).

Unter Berücksichtigung der eben vorgestellten Kristallstruktur ist von folgender, dem [(*R*)-Diol **12**]₂ × Acetamid analogen, Struktur auszugehen (**Abb. 38**):

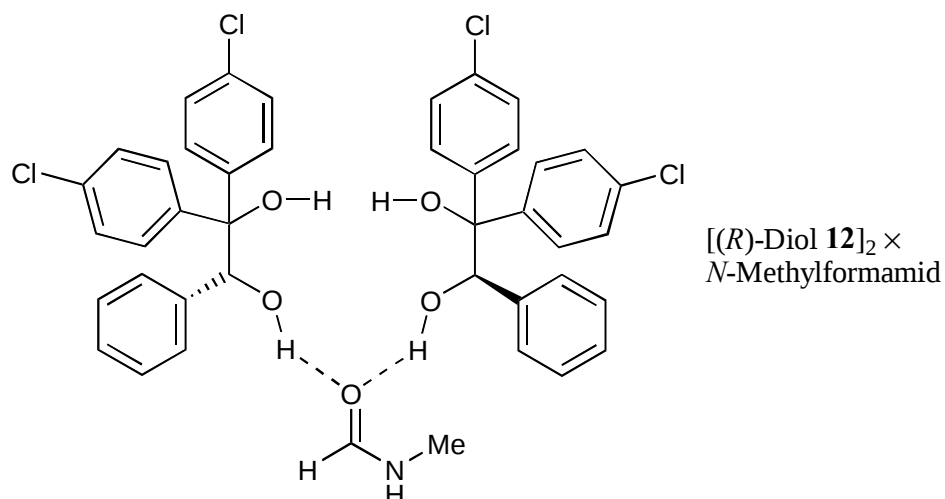


Abb. 38: Struktureinheit des [(*R*)-Diol **12**]₂ × *N*-Methylformamid.

Die in der Zeichnung frei gebliebenen tertiären OH-Gruppen können auch in diesem Fall durch Verbrückung mit anderen Struktureinheiten die Wirtsstruktur stabilisieren.

Von den vier 1:1-Verbindungen lassen sich nur zu den Koordinationsclathraten mit Phenyllessigsäure und DMF Strukturen zuordnen.

Die Analyse des FT-IR-Spektrums des (*R*)-Diol **12** × Phenyllessigsäure-Adduktes zeigt eine sehr schwache, von der tertiären OH-Gruppe ausgehende, und eine starke, von der sekundären OH-Gruppe ausgehende H-Brücke (**Tab. 15**). Die Stabilisierung des Clathrates gegenüber dem freien Diol **12** durch die Brücke der sekundären OH-Gruppe ($\Delta \tilde{n}_2$) ist dabei größer als die von der tertiären OH-Gruppe ausgehende Destabilisierung ($\Delta \tilde{n}_1$). Durch Vergleich mit dem (*R*)-Diol **7** × Phenyllessigsäure-Koordinationsclathrat kann folgende Struktur angenommen werden (**Abb. 39**):

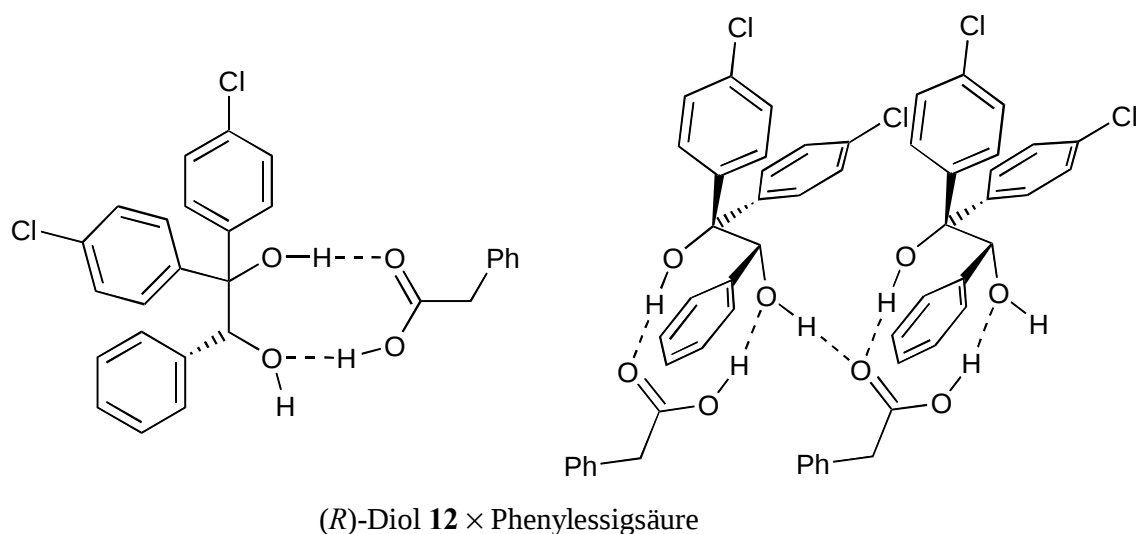


Abb. 39: Links: Struktureinheit des (*R*)-Diols **12** × Phenyllessigsäure; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

Die FT-IR-Daten des Koordinationsclathrates von (*R*)-Diol **12** mit *N,N*-Dimethylformamid sind aus **Tab. 15** zu entnehmen. Man erkennt zwei nahezu gleich starke Wasserstoffbrücken; die Schwingungsbanden sind überlagert, die Bande der sekundären OH-Gruppe taucht nur als Schulter auf. Nahezu gleich starke sekundäre und tertiäre Wasserstoffbrücken in 1:1-Koordinationsclathraten sind kennzeichnend für Einschlußverbindungen mit Säureamiden, wie bereits mehrfach veranschaulicht werden konnte.

Die Struktur des (*R*)-Diol **12** $\times$ DMF-Koordinationsclathrates sollte aufgrund der Zusammensetzung und der H-Brückenverhältnisse dem (*R*)-Diol **7** $\times$ DMF-Koordinationsclathrat entsprechen (**Abb. 40**):

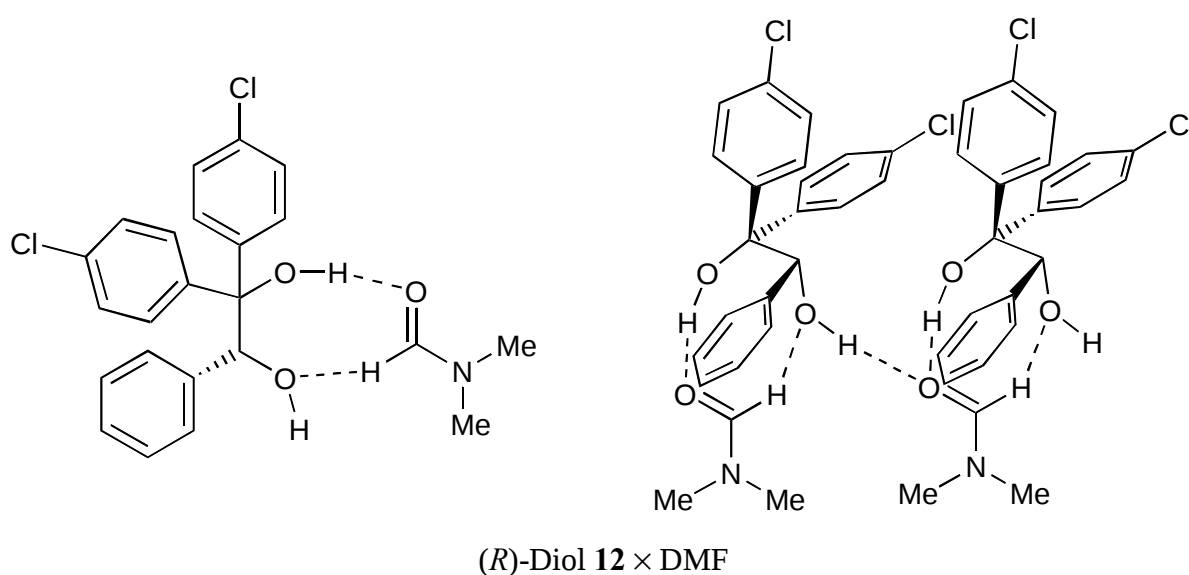


Abb. 40: Links: Struktureinheit des (*R*)-Diols **12** $\times$ DMF; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

Für die Koordinationsclathrate von (*R*)-Diol **12** mit *N*-Methylacetamid und *N,N*-Dimethylacetamid lassen sich keine genauen Strukturvoraussagen treffen. Beide stellen 1:1-Verbindungen dar und sollten daher eher den entsprechenden Einschlußverbindungen mit dem Triphenylglycol **7** als dem Diol **12** $\times$ Acetamid-Koordinationsclathrat gleichen.

Im FT-IR-Spektrum des (*R*)-Diol **12** $\times$ *N*-Methylacetamid-Koordinationsclathrates sind zwei starke Wasserstoffbrücken zu erkennen, die beide erheblichen Anteil an der Stabilität des Clathrates haben (**Tab. 15**). Sowohl die tertiäre als auch die sekundäre Wasserstoffbrücke erniedrigen die Enthalpie des Systems Diol **12** / *N*-Methylacetamid.

Zwei nahezu gleich starke Wasserstoffbrücken (die Bande der *sek.* OH-Gruppe erscheint nur als Schulter; **Tab. 15**) kennzeichnen das (*R*)-Diol **12** $\times$ *N,N*-Dimethylacetamid-Koordinations-

clathrat. Die Stabilität des Clathrates gegenüber des reinen Diols ergibt sich vollständig aus der sekundären Wasserstoffbrücke ($\Delta\tilde{n}_1 = 0$, $\Delta\tilde{n}_2$ negativ).

Der Vergleich dieser beiden Verbindungen zeigt, daß das *N,N*-Dimethylacetamid aufgrund der größeren räumlichen Ausdehnung das weniger stabile Clathrat bildet. Dies zeigen die Wellenzahlverschiebungen der jeweiligen Wasserstoffbrücken.

Das Kapitel abschließend werden nun die vom (*R*)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **12** gebildeten Koordinationsclathrate in ihren Stabilitäten verglichen. Dazu bedient man sich geeigneterweise der Wellenzahldifferenzen der OH-Schwingungen im Clathrat und im reinen Diol, die in **Tab. 17** noch einmal in komprimierter Form präsentiert werden:

Verbindung	$\Delta\tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_2$ [cm ⁻¹] ^[a]
12 × Phenylelessigsäure	+43	-236
12 × <i>N</i> -Methylformamid	+11	-237
12 × DMF	-66	-214
12 × Acetamid	+29	-163
12 × <i>N</i> -Methylacetamid	-111	-258
12 × <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	±0	-154

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 15**, S. 46.

Tab. 17: Vergleich der Wellenzahldifferenzen der OH-Schwingungen in den verschiedenen Clathraten.

Folgende Tendenzen sind unter Heranziehung dieser Tabelle erkennbar:

Die kleineren Gäste *N*-Methylformamid und Acetamid bilden Koordinationsclathrate mit einem Wirt:Gast-Verhältnis von 2:1 und vergleichsweise schwachen H-Brücken. Besonders die tertiäre Wasserstoffbrücke ist sehr schwach. Die größeren Gäste geben 1:1-Verbindungen.

Als einzige Säure konnte Phenylelessigsäure in die Hohlräume des Wirtsgitters eingelagert werden, während Essigsäure, *p*-Hydroxyphenylelessigsäure und Dichloressigsäure keine Clathrate ergaben. Wie bereits beschrieben, verringern elektronenziehende Substituenten an den Phenylringen des Wirtes die H-Akzeptorfähigkeit des sekundären Sauerstoffatoms. Die resultierende Wasserstoffbrücke ist für die Koordination der Carbonsäuren von größerer Wichtigkeit als bei den Amiden, so daß erstere gegenüber letzteren diskriminiert werden.

Interessanterweise stellt das [Diol **12**]₂ × Acetamid das instabilste, das Homologe Diol **12** × *N*-Methylacetamid das stabilste Clathrat dar. In diesem Vergleich ist der Unterschied in der Struktur

und der Zusammensetzung evident. Die variable Anordnung des Acetamides in den Hohlräumen erhöht zwar die Entropie des Clathrates, zeigt aber auch, daß es kein definiertes Potentialminimum gibt.

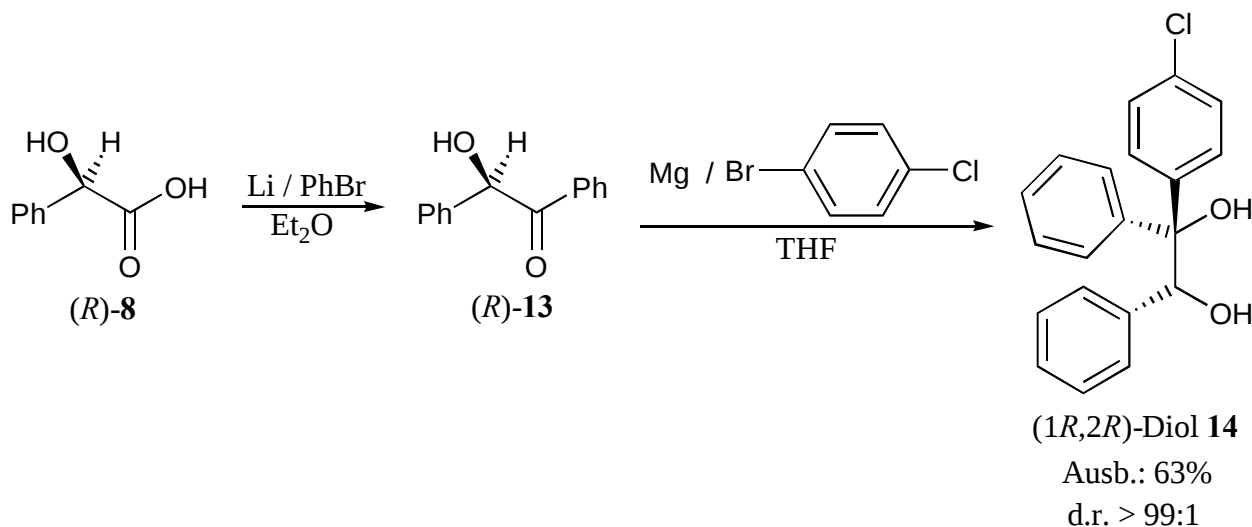
Man könnte aufgrund der scheinbaren Gleichheit der Methyl- und der NH_2 -Gruppe erwarten, daß Aceton ein dem Diol **12** $\times$ Acetamid analoges Koordinationsclathrat bilden sollte. Die Kristallisation von (*R*)-Diol **12** aus Aceton erbrachte jedoch nur die Bildung von reinen Diolkristallen. Dieser Befund zeigt, daß die durch Mesomerie erhöhte Elektronendichte am Sauerstoffatom von entscheidender Bedeutung für die Bildung der von den Hydroxylgruppen ausgehenden H-Brücken ist. Aus der im Vergleich zu den Carbonsäureamiden verringerten Elektronendichte am Carbonylsauerstoff des Acetons ergibt sich eine geringere Tendenz zur Koordinationsclathratbildung.

Die sterisch relativ anspruchsvollen Amide, wie Iodacetamid, Propionamid oder Zimtsäureamid werden nicht eingelagert.

Mit Diolen, im Speziellen mit 1,3-Propandiol, *meso*-2,3-Butandiol und *rac*-2,3-Butandiol können ebenfalls keine Koordinationsclathrate nachgewiesen werden. Allerdings kann aus einem *meso*-, *rac*-2,3-Butandiol-Gemisch das *meso*-Diastereomere in Gegenwart von (*R*)-Diol **12** im Feststoff angereichert werden. Der erhaltene amorphe Feststoff zeigt laut ^1H -NMR ein Wirt:Gast-Verhältnis von 2:1, bei einer Anreicherung des *meso*-Diastereomeren von 93% auf 97%.

2.7. Synthese und Struktur von (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **14**

Die Darstellung des (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandials gelingt in einer zweistufigen Synthese aus (*R*)-Mandelsäure **8**. Das im ersten Schritt synthetisierte (*R*)-Benzoin **13** wird anschließend in einer Grignard-Reaktion mit 1-Brom-4-chlorbenzol zum (1*R*,2*R*)-Diol **14** umgesetzt (**Schema 3**):



Schema 3: Darstellung von (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol.

Der Angriff des Grignard-Reagenzes (allg.: der Angriff eines Nucleophils Nu⁻) an das Carbonyl-C-Atom kann von oben (*Si*-Seitenangriff) oder unten (*Re*-Seitenangriff) erfolgen (**Abb. 41**):

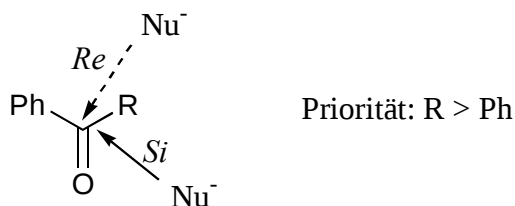
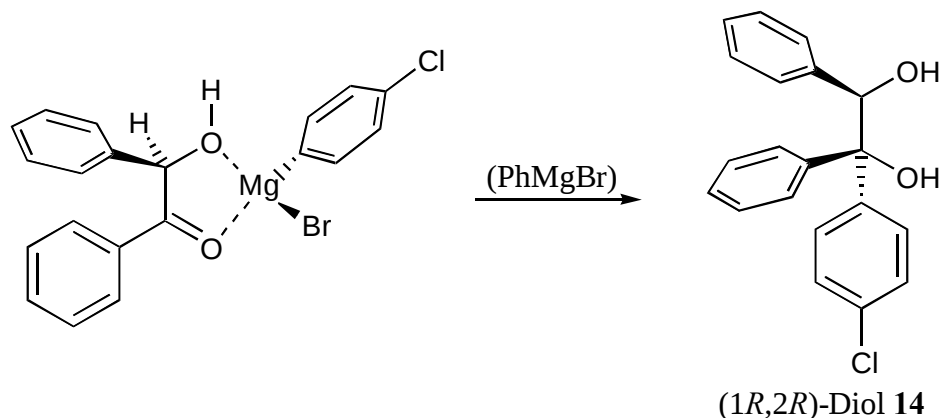


Abb. 41: *Re*- bzw. *Si*-Seitenangriff eines Nucleophils an eine benzoylische Carbonylgruppe.

Ohne eine stereogene Einheit im Molekül wären *Re*- und *Si*-Seitenangriff gleich wahrscheinlich, es ergäbe sich ein 50:50-Gemisch der beiden Stereoisomeren. In dem hier vorgestellten Fall beinhaltet der Rest R ein stereogenes Zentrum, weswegen eine der beiden Trajektorien bevorzugt sein sollte. Anzuwenden ist das cyclische Cramsche Modell (**Schema 4**).^[36a,b] Die *p*-Chlorphenylgruppe greift von der Seite an, auf der sich der kleinere Substituent, das H-Atom, befindet. Es handelt sich somit um einen *Re*-Seitenangriff:



Schema 4: Cyclisches Cram'sches Modell für den *Re*-Seitenangriff an das Benzoin.

Der *Re*-Seitenangriff ist aufgrund der sperrigen Phenylgruppen selektiv, das andere Diastereomer konnte im ^1H -NMR (300 MHz) nicht nachgewiesen werden. In **Schema 4** ist für die Darstellung des Diols eine andere Ansicht als bisher gewählt worden, um die Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse sofort sichtbar zu machen. Die in **Abb. 42** vorgestellte Kristallstruktur liefert den Beweis für die Übereinstimmung von Modell und Experiment.

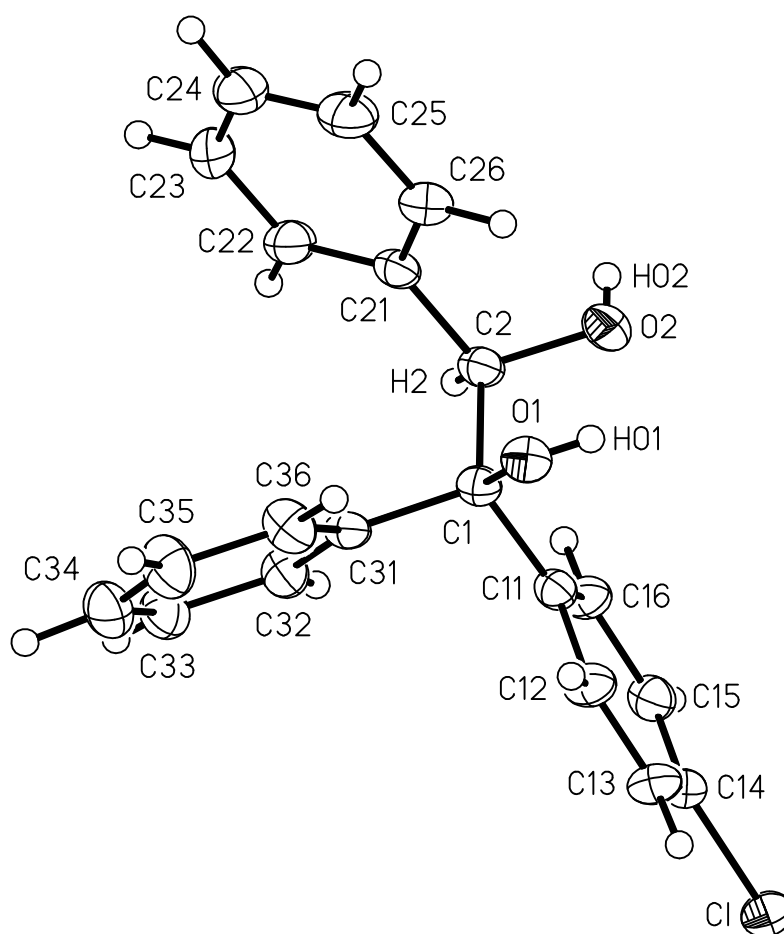


Abb. 42: Asymmetrische Einheit des (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **14**.^[32]

Eine *gauche*-Anordnung der beiden Hydroxylgruppen stellt auch hier die bevorzugte Konformation dar, der Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 beträgt $57.5(3)^\circ$. Obwohl der Abstand der beiden O-Atome mit $2.727(4)$ Å relativ kurz ist, zeigen FT-IR und H $\cdots$ O-Abstand [$2.35(6)$ Å] nur eine sehr schwache Wasserstoffbrücke der tertiären Hydroxygruppe. Es scheint, daß eine weitere räumliche Wechselwirkung die Ursache dafür ist, und zwar die Wechselwirkung des Protons der tertiären OH-Gruppe mit dem nächstgelegenen Cl-Atom mit den Koordinaten $-x+3/2, y+1/2, -z+1$ und dem Abstand $2.98(5)$ Å. Dieser Befund wird in **Abb. 43** verdeutlicht. Die C_2 -Drehachse befindet sich in etwa senkrecht auf der Papierebene:

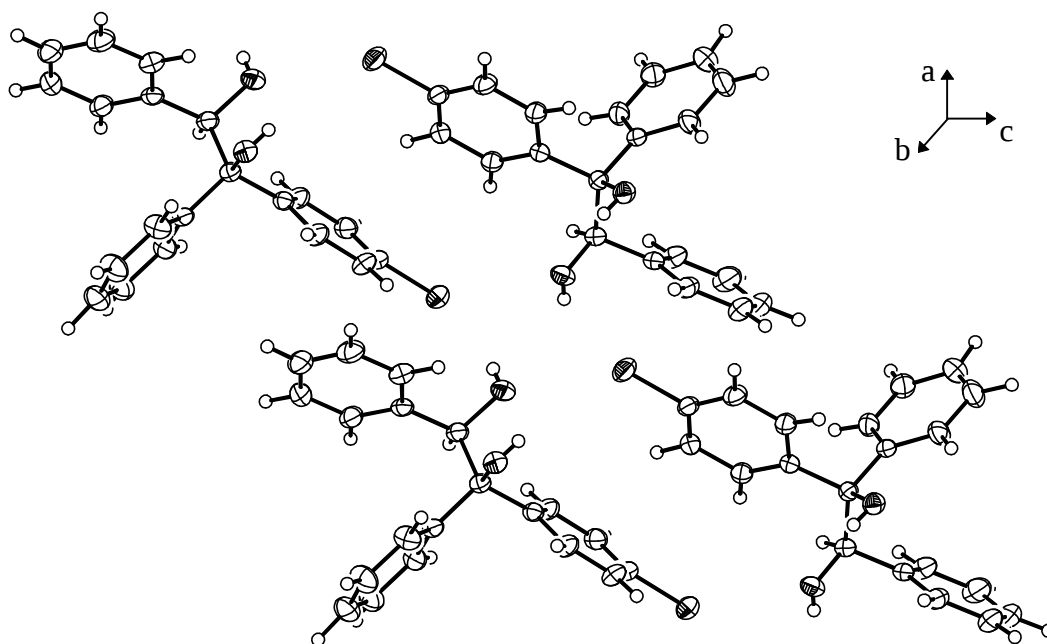


Abb. 43: Elementarzelle des (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiols **14**.^[32]

Die OH-Valenzschwingungen lassen sich exakt zuordnen (**Tab. 18**):

Bindung	l (D-H) [Å]	l (H $\cdots$ A) [Å]	l (D $\cdots$ A) [Å]	$\angle$ (DHA) [$^\circ$]	$\tilde{\nu}_{\text{val}}$ [cm^{-1}]
O1-H01 $\cdots$ O2	0.75(5)	2.35(6)	2.727(4)	112(5)	3530
O2-H02	0.62(4)				3592

Tab. 18: Korrelation der Röntgenstrukturdaten mit den FT-IR-Daten des (1*R*,2*R*)-Diols **14**.

2.8. Koordinationsclathrate mit (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol

Das Diol **14** bildet mit Carbonsäuren und Carbonsäureamiden Koordinationsclathrate unterschiedlicher Zusammensetzung und damit auch unterschiedlicher Struktur. Bei dem amorphen (1*R*,2*R*)-Diol **14** × Essigsäure-Koordinationsclathrat handelt es sich um eine 1:1-Verbindung, bei dem kristallinen (1*R*,2*R*)-Diol **14** × *N*-Methylformamid- und dem amorphen (1*R*,2*R*)-Diol **14** × DMF-Koordinationsclathrat um 2:1-Verbindungen.

OH-Gruppe	$\tilde{n}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_2$ [cm ⁻¹] ^[a]
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diol 14 × Essigsäure:			
<i>tert.</i> OH	3466	-64	
<i>sek.</i> OH	3308		-284
[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diol 14] ₂ × <i>N</i> -Methylformamid:			
<i>tert.</i> OH	3438	-92	
<i>sek.</i> OH	3307		-285
[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Diol 14] ₂ × DMF:			
<i>tert.</i> OH	3446	-84	
<i>sek.</i> OH	3273		-319
[a] $\Delta\tilde{n}_1 = \tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, <i>gauche</i> , freies Diol, leicht assoziiert);			
$\Delta\tilde{n}_2 = \tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, <i>gauche</i> , freies Diol, unassoziiert).			

Tab. 19: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen den Koordinationsclathraten des Diols **14** und dem freien Diol.

Das FT-IR-Spektrum der Verbindung mit der Essigsäure zeigt nennenswerte Verschiebungen der OH-Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen durch die Koordination an den Gast (**Tab. 19**). Beide Wasserstoffbrücken dienen somit der Stabilität des Koordinationsclathrates. Die Ähnlichkeit des FT-IR-Spektrums mit dem Spektrum des Diol **7** $\times$ Essigsäure-Adduktes, sowie die vergleichbaren Kristallstrukturen der freien Diole **7** und **14** lassen für das (1*R*,2*R*)-Diol **14** $\times$ Essigsäure-Koordinationsclathrat folgende Struktur erwarten (**Abb. 44**):

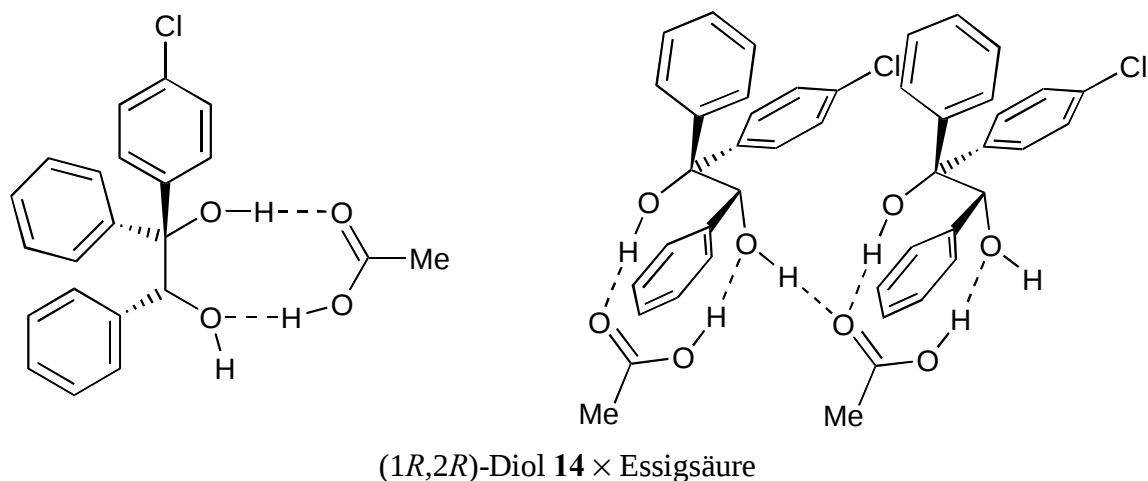


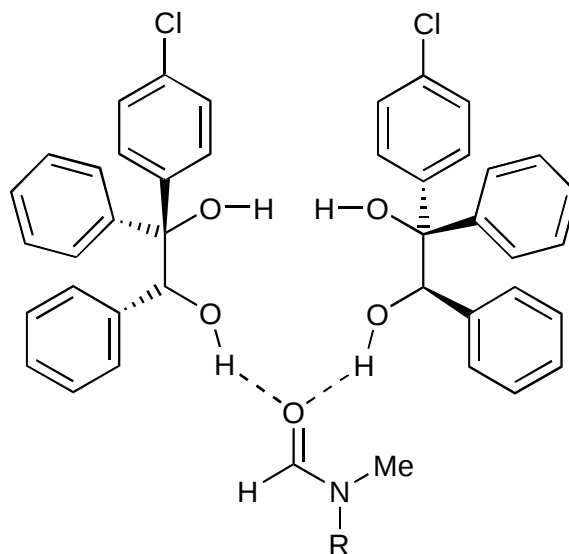
Abb. 44: Links: Struktureinheit von (1*R*,2*R*)-Diol **14** $\times$ Essigsäure; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

Im FT-IR-Spektrum des Koordinationsclathrates von (1*R*,2*R*)-Diol **14** mit *N*-Methylformamid sind zwei assoziierte Banden bei 3438 und 3307 cm⁻¹ zu erkennen, die den OH-Valenzschwingungen zugeordnet werden müssen (**Tab. 19**). Sie zeigen zwei stabile Wasserstoffbrücken an. Die NH-Bande der unassoziierten Valenzschwingung ist von der breiten Bande der tertiären OH-Gruppe überlagert.

Auch das Koordinationsclathrat von (1*R*,2*R*)-Diol **14** mit *N,N*-Dimethylformamid weist zwei starke Wasserstoffbrücken auf, wobei die sekundäre stabiler ist (**Tab. 19**).

Ein Vergleich der beiden Clathrate zeigt eine annähernd gleich große Stabilität. Die tertiäre Wasserstoffbrücke ist im Koordinationsclathrat mit dem *N*-Methylformamid etwas energieärmer, die sekundäre im Koordinationsclathrat mit dem DMF.

Aufgrund ihres Wirt:Gast-Verhältnisses von 2:1 ist bei beiden Einschlußverbindungen von folgender Struktur auszugehen, die dem Diol **14** $\times$ Acetamid entspricht (**Abb. 45**):



R = H: [(1*R*,2*R*)-Diol **14**]₂ × *N*-Methylformamid

R = Me: [(1*R*,2*R*)-Diol **14**]₂ × *N,N*-Dimethylformamid

Abb. 45: Struktur der Koordinationsclathrate von (1*R*,2*R*)-Diol **14** mit Formamiden.

An dieser Stelle soll noch einmal zusammenfassend das Einschlußverhalten des (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiols **14** diskutiert werden. Bei diesem Diol galt es vornehmlich, die Eignung als Wirt für die Herstellung von Einschlußverbindungen zu testen. Daher wurde nur mit wenigen potentiellen Gästen gearbeitet.

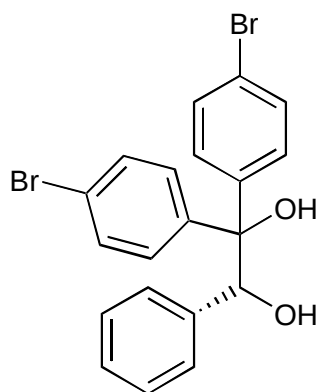
(1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **14** bildet sowohl mit Carbonsäuren als auch mit Carbonsäureamiden Koordinationsclathrate. Strukturell und von der Zusammensetzung her geben die beiden Verbindungsklassen völlig unterschiedliche Wirt-Gast-Aggregate. Die Essigsäure bildet ein 1:1-Clathrat, mit Wasserstoffbrücken von der tertiären OH-Gruppe zum Carbonylsauerstoff, von der OH-Gruppe der Säure zum sekundären O-Atom und von der sekundären OH-Gruppe zum Carbonylsauerstoff einer benachbarten Struktureinheit.

In den beiden Amidclathraten verbindet ein Gastmolekül als H-Akzeptor zweier mit den sekundären OH-Gruppen gebildeten Wasserstoffbrücken zwei Diolmoleküle, wodurch 2:1-Clathrate entstehen.

Als dritte Verbindungsklasse wurden Diole als Gäste untersucht. 1,3-Propandiol, *meso*-2,3-Butandiol und ein Gemisch aus 93% *meso*- und 7% *rac*-2,3-Butandiol ergaben keine Koordinationsclathrate. Allerdings konnte aus diesem Gemisch durch unspezifische Addukt-bildung das *meso*-Diastereomere auf 97% angereichert werden, bei einem mit ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellten 2:1-Verhältnis von (1*R*,2*R*)-Diol **14** zu Butandiol.

2.9. Synthese von (*R*)-1,1-Bis(*p*-bromphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **15**

Die Darstellung des (*R*)-1,1-Bis(*p*-bromphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiole erfolgte entsprechend **Schema 2** ($R = p\text{-Br}$) durch Grignard-Reaktion des (*R*)-Mandelsäuremethylesters **9** mit 1,4-Dibrombenzol (**Abb 46**):



(*R*)-15

Ausb.: 29%

Abb. 46: (*R*)-1,1-Bis(*p*-bromphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol.

Problematisch bei dieser Darstellung ist die Anwesenheit eines zweiten Bromatoms am Aromaten. Das zwischenzeitlich hergestellte Grignard-Reagenz kann mit dem Dibrombenzol durch Kupplung zum 4,4'-Dibrombiphenyl reagieren. Weitere Kupplungsreaktionen führen zu einem Gemisch aus diversen dibromierten Aromaten, die alle mit dem Mandelsäureester zu verschiedenen Diolen umgesetzt werden können. Das nach Reinigung erhaltene Diolgemisch enthielt lediglich 52% des (*R*)-Diols **15**. Als außerordentlich problematisch hat sich die Abtrennung des gewünschten Diols aus dem Diolgemisch erwiesen. Die üblichen Trennungsmethoden wie Extraktion, Säulenchromatographie oder Kristallisation führten nicht zum gewünschten Ziel. Hingegen führt die Trennung via Koordinationsclathrat auf einfachem Weg zum Erfolg. Wird das Diolgemisch mit DMF zur Kristallisation gebracht, kann das (*R*)-Diol **15** in einem ersten Schritt auf 88%, im zweiten Schritt bereits vollständig angereichert werden. Die Trennung von Wirt und Gast ist mit einer Filtrationssäule möglich.

Die Struktur des Diols ergibt sich aus dem FT-IR-Spektrum unter Berücksichtigung der bisher vorgestellten Kristallstrukturen. Das FT-IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 3526 cm^{-1} einer unassoziierten OH-Gruppe, der sekundären Hydroxygruppe, und bei 3428 cm^{-1} die Bande einer leicht assoziierten OH-Gruppe, der tertiären Hydroxygruppe. Weitere Banden sind im OH-Valenzbereich nicht vorhanden, so daß von einer einzigen Konformation, der *gauche*-Konformation ausgegangen werden muß.

2.10. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **15** mit *N,N*-Dimethylformamid

Das kristalline (*R*)-Diol **15** $\times$ *N,N*-Dimethylformamid-Koordinationsclathrat weist eine 1:1-Zusammensetzung auf. Das FT-IR zeigt zwei starke Wasserstoffbrücken, die beide das Clathrat gegenüber dem freien Diol stabilisieren (**Tab. 20**).

OH-Gruppe	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹] ^[a]
<i>tert.</i> OH	3384	-44	
<i>sek.</i> OH	3384		-142

[a] $\Delta\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}$ (*tert.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{\nu}$ (*tert.* OH, *gauche*, freies Diol, leicht assoziiert);
 $\Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}$ (*sek.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{\nu}$ (*sek.* OH, *gauche*, freies Diol, unassoziiert).

Tab. 20: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen dem (*R*)-Diol **15** $\times$ *N,N*-Dimethylformamid-Koordinationsclathrat und dem freien Diol.

Sowohl das FT-IR als auch die Zusammensetzung lässt auf folgende Struktur schließen (**Abb. 47**):

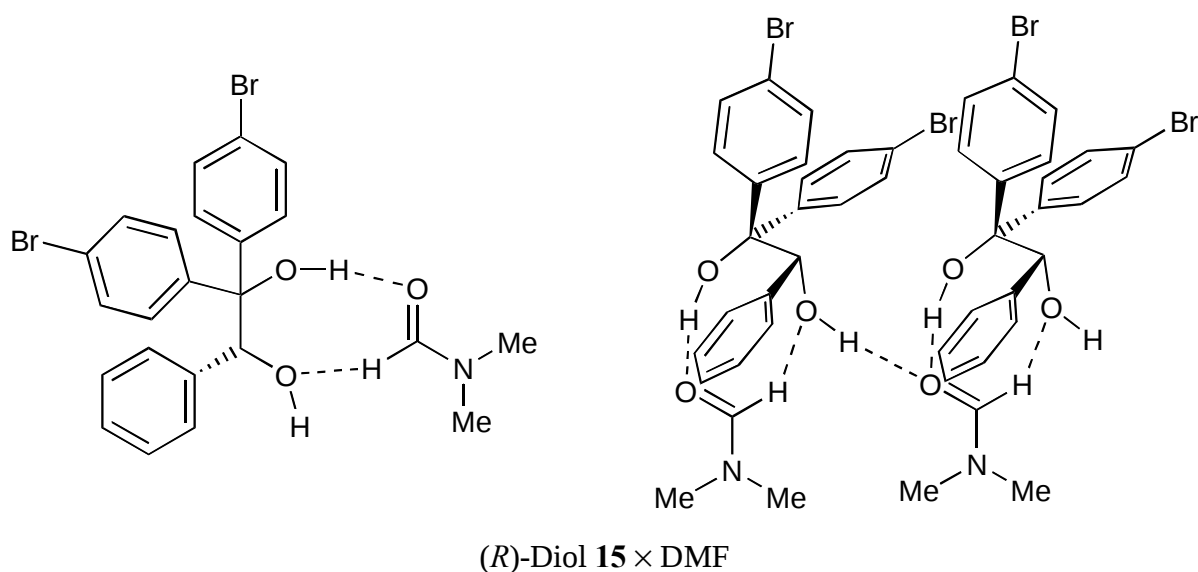


Abb. 47: Links: Struktureinheit von Diol **15** $\times$ DMF; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

2.11. Synthese und Koordinationsverhalten von (*R*)-1,1-Bis(*p*-*tert*.-butylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 16

Die Darstellung des (*R*)-1,1-Bis(*p*-*tert*.-butylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol (**Abb. 48**) ist durch Grignard-Reaktion von (*R*)-Mandelsäureester **9** mit *p*-*tert*.-Butylphenylbromid analog **Schema 2** (*R* = *t*Bu) mit einer Ausbeute von 52% möglich:

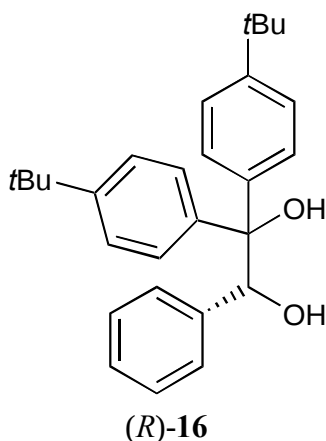


Abb. 48: (*R*)-1,1-Bis(*p*-*tert*.-butylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol.

Das FT-IR-Spektrum zeigt zwei Banden im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3513 cm^{-1} (*sek.* OH, unassoziiert) und 3429 cm^{-1} (*tert.* OH, assoziiert). Die räumliche Struktur des Diols ist somit mit den bisher vorgestellten Strukturen zu vergleichen, d.h. die OH-Gruppen stehen in *gauche*-Position zueinander und die tertiäre Hydroxygruppe bildet als H-Donor eine Wasserstoffbrücke zum sekundären O-Atom als H-Akzeptor aus. Da die sekundäre Hydroxygruppe keine weitere Wasserstoffbrücke eingeht, sind die Dioleinheiten als isoliert zu betrachten.

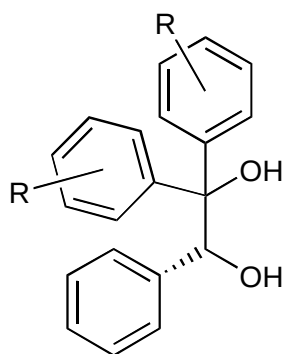
Es wurde eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen mit unterschiedlichen Gästen durchgeführt. Dabei wurden Essigsäure, Cyclohexylessigsäure, Dichloressigsäure, Pivalinsäure, *N,N*-Dimethylformamid und Acetamid eingesetzt. Allerdings konnte mit keinem dieser Gäste ein Koordinationsclathrat gebildet werden. Der Grund stellt die *tert.* Butylgruppe dar. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, ist vor allem die sekundäre OH-Gruppe als H-Donor zu dem Gast der benachbarten asymmetrischen Einheit für die Stabilität der Koordinationsclathrate verantwortlich. Dank dieser H-Brücke stapeln sich die Einheiten unter Bildung von Kanälen, in die die Gastmoleküle eingelagert werden können. Die außerordentlich voluminöse *tert.* Butylgruppe stört diese Stapelung und damit die Bildung der Einschlußverbindungen.

Ein sehr interessantes Ergebnis erhält man bei der Reaktion von (*R*)-Diol **16** mit einem Gemisch aus 93% *meso*- und 7% *rac*-2,3-Butandiol. Man erhält einen amorphen Niederschlag, der auf 96% angereichertes *meso*-Diastereomer enthält. Das amorphe Produkt stellt laut FT-IR-Spektrum kein Koordinationsclathrat dar, obwohl das ^1H -NMR ein definiertes 1:1-Verhältnis von (*R*)-Diol **16** und 2,3-Butandiol zeigt. Wird dieses angereicherte Butandiolgemisch erneut mit dem (*R*)-Diol **16** zur Reaktion gebracht, erhält man eine verbesserte Anreicherung des *meso*-Diastereomeren auf 99.3%, erneut bei einem Verhältnis von 1:1.

Da die Anreicherung nicht auf die Bildung eines Koordinationsclathrates zurückzuführen ist, muß sie mit Adduktbildung zwischen dem (*R*)-Diol **16** und dem *meso*-2,3-Butandiol begründet werden, bei der das 2,3-Butandiol nicht in Hohlräume eingelagert, aber via Wasserstoffbrücken an das (*R*)-Diol **16** koordiniert ist.

2.12. Synthese und Einschlußverhalten der (*R*)-1,1-Bis(methylphenyl)- 2-phenyl-1,2-ethandiole **17** und **18**

Die Synthese des (*R*)-1,1-Bis(*p*-methylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiole **17**^[35] und des (*R*)-1,1-Bis(*m*-methylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiole **18**^[35] erfolgte gemäß **Schema 2** durch Grignard-Reaktion von (*R*)-Mandelsäuremethylester **9** mit dem jeweiligen Methylphenylbromid (**Abb 49**):



R = *p*-Me: (*R*)-Diol **17** (Ausb.: 56%)

R = *m*-Me: (*R*)-Diol **18** (Ausb.: 52%)

Abb. 49: (*R*)-1,1-Bis(methylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiole.

Das FT-IR-Spektrum des (*R*)-Diols **17** mit zwei Banden im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3525 cm^{-1} (*sek.* OH, unassoziiert) und 3476 cm^{-1} (*tert.* OH, assoziiert) spricht erneut für eine *gauche*-Konformation der beiden Hydroxygruppen und eine Wasserstoffbrücke von der tertiären OH-Gruppe zum sekundären O-Atom isolierter Diolmoleküle.

Mit den potentiellen Gästen Essigsäure, *N,N*-Dimethylformamid, Acetamid, Propionamid, *meso*- und *rac*-2,3-Butandiol bilden sich keine Koordinationsclathrate, mit dem 2,3-Butandiol ist auch

keine Diastereomerenanreicherung möglich. Die Begründung liegt analog dem (*R*)-Diol **16** in der sperrigen Methylgruppe, die eine durch Wasserstoffbrücken fixierte Stapelung der Moleküle und damit die extramolekulare Hohlraumbildung erheblich erschwert.

Das FT-IR-Spektrum des (*R*)-Diols **18** beinhaltet im OH-Valenzschwingungsbereich zwei Banden bei 3546 cm^{-1} (*sek.* OH, unassoziiert) und 3447 cm^{-1} (*tert.* OH, assoziiert). Auch bei *meta*-Substitution ist die *gauche*-Anordnung der beiden Hydroxygruppen somit die bevorzugte Konformation. Die Wasserstoffbrücke verläuft von der tertiären OH-Gruppe zum sekundären O-Atom des gleichen Diolmoleküls, eine Verknüpfung mit benachbarten Diolmolekülen ist nicht vorhanden. Die Wasserstoffbrücke ist bei diesem Diol etwas stärker als beim Diol **17**.

Trotz der scheinbar höheren Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung konnten mit dem Diol **18** noch keine Einschlußverbindungen erhalten werden. Als problematisch erwies sich der nur wenig über Raumtemperatur liegende Schmelzpunkt von $37\text{--}38.5^\circ\text{C}$ [zum Vergleich: (*R*)-Diol **17** schmilzt bei $154\text{--}155^\circ\text{C}$]. In Gegenwart von Essigsäure oder DMF bildete sich weder festes Diol **18** zurück, noch kristallines oder amorphes Koordinationsclathrat.

2.14. Synthese und Koordinationsclathrate von (*R*)-1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **19**

Die Grignard-Reaktion des (*R*)-Mandelsäuremethylesters **9** mit *p*-Bromanisol führte entsprechend **Schema 2** ($R = p\text{-OMe}$) mit einer Ausbeute von 56% zu dem (*R*)-1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **19** (**Abb. 50**):^[35]

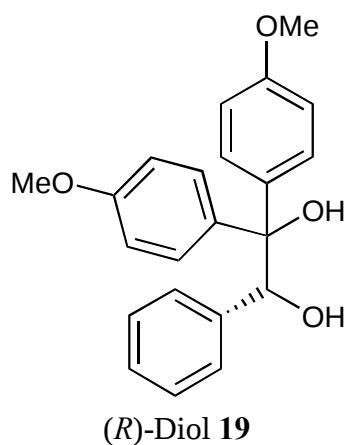


Abb. 50: (*R*)-1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol.

Die beiden Banden im OH-Valenzschwingungsbereich bei 3530 cm^{-1} (*sek.* OH, unassoziiert) und 3477 cm^{-1} (*tert.* OH, leicht assoziiert) sprechen erneut für isolierte Dioleinheiten, in denen eine

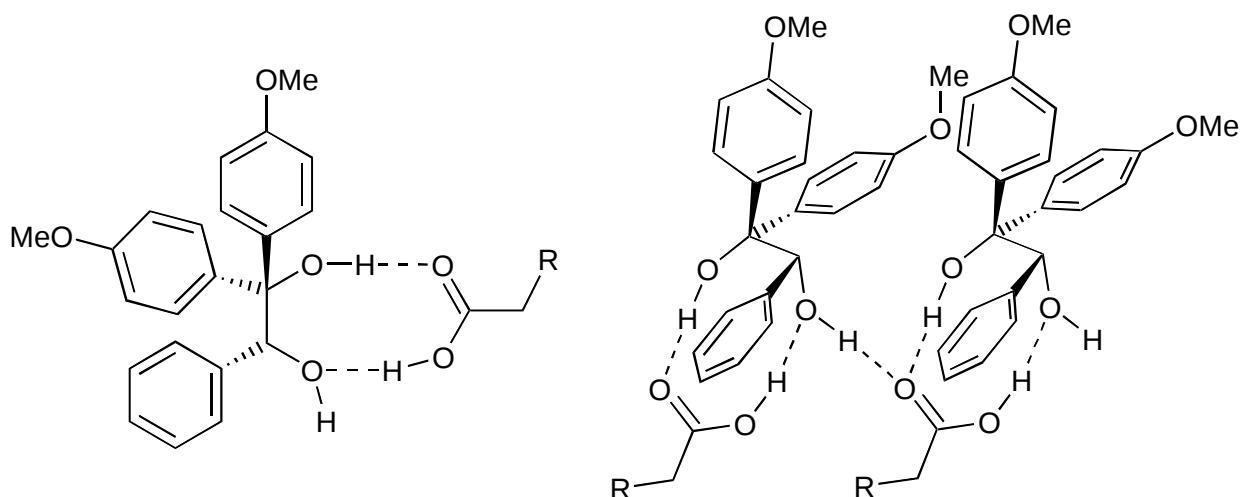
intramolekulare Wasserstoffbrücke von der tertiären OH-Gruppe zum sekundären O-Atom existent ist. Die Hydroxygruppen müssen daher wiederum eine *gauche*-Konformation aufweisen. Die voluminöse Methoxygruppe erschwert die Stapelung der Diolmoleküle und damit die Bildung von Kanälen, in die potentielle Gäste eingeschlossen werden können. Von den Versuchen mit Essigsäure, Phenylelessigsäure, Cyclohexylelessigsäure, 2-Chlorpropionsäure, *N*-Methylformamid, *N,N*-Dimethylformamid, Acetamid, *N*-Methylacetamid, *N,N*-Dimethylacetamid, Propionamid, *meso*- und *rac*-2,3-Butandiol ergaben nur die strukturell ähnlichen Säuren Phenylelessigsäure und Cyclohexylelessigsäure positive Ergebnisse. Das (*R*)-Diol **19** diskriminiert somit eindeutig die Carbonsäureamide gegenüber den Carbonsäuren, ein Verhalten, das im Vergleich zu den in dieser Dissertation vorgestellten Diolen einzigartig ist.

In **Tab. 21** sind die Wellenzahldifferenzen der Koordinationsclathrate (*R*)-Diol **19** × Phenylelessigsäure und (*R*)-Diol **19** × Cyclohexylelessigsäure im Vergleich zum freien (*R*)-Diol **19** aufgeführt. Eine schwache, von der tertiären OH-Gruppe ausgehende Wasserstoffbrücke und eine starke, von der sekundären OH-Gruppe ausgehende Wasserstoffbrücke kennzeichnen beide Koordinationsclathrate. Dieses Verhalten ist mit den bisher analysierten Säureclathraten identisch. Aufgrund der stärkeren tertiären Wasserstoffbrücke ($\Delta\tilde{n}_1$) muß das (*R*)-Diol **19** × Phenylelessigsäure-Koordinationsclathrat als die stabilere Verbindung angesehen werden. Hier spielt die planare Phenylgruppe gegenüber der sterisch anspruchsvollen Cyclohexylgruppe die entscheidende Rolle, da sich eine planare Gruppe besser zur Einlagerung und Stapelung eignet.

OH-Gruppe	$\tilde{n}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_2$ [cm ⁻¹] ^[a]
(<i>R</i>)-Diol 19 × Phenylelessigsäure:			
<i>tert.</i> OH	3498	+21	
<i>sek.</i> OH	3300		-230
(<i>R</i>)-Diol 19 × Cyclohexylelessigsäure:			
<i>tert.</i> OH	3537	+60	
<i>sek.</i> OH	3294		-236
[a] $\Delta\tilde{n}_1 = \tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, <i>gauche</i> , freies Diol, leicht assoziiert); $\Delta\tilde{n}_2 = \tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, <i>gauche</i> , freies Diol, unassoziiert).			

Tab. 21: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen den Koordinationsclathraten von (*R*)-Diol **19** und dem freien Diol.

In beiden Fällen handelt es sich um homogene Verbindungen mit 1:1-Zusammensetzung von Wirt und Gast, d.h. beide Verbindungen sollten die gleiche Struktur aufweisen. In Analogie zu den mit dem Triphenylglycol gebildeten Verbindungen muß von folgenden Strukturen ausgegangen werden (**Abb. 51**):



R = Ph: (*R*)-Diol **19** × Phenylelessigsäure

R = *c*-C₆H₁₁: (*R*)-Diol **19** × Cyclohexylelessigsäure

Abb. 51: Koordinationclathrate von (*R*)-Diol **19** mit Phenylelessigsäure bzw. Cyclohexylelessigsäure. Links: Struktureinheit; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

2.14. Synthese von (*R*)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol **20**

Das (*R*)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol **20** wird durch Grignard-Reaktion nach **Schema 2** von (*R*)-Mandelsäuremethylester **9** mit 2-Bromnaphthalin in 53%iger Ausbeute erhalten (**Abb. 52**):^[38]

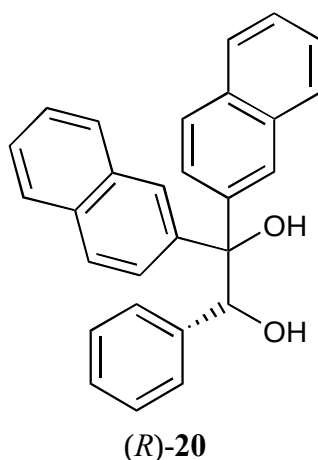


Abb. 52: (*R*)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol **20**.

Zwei Banden bei 3541 cm^{-1} (*sek.* OH, unassoziiert) und 3506 cm^{-1} (*tert.* OH, leicht assoziiert) im OH-Valenzschwingungsbereich sprechen für isolierte Diolmoleküle mit einer schwachen intramolekularen Wasserstoffbrücke, in der die beiden OH-Gruppen *gauche* zueinander stehen.

2.15. Koordinationsclathrate mit (*R*)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol **20**

2.15.1. Koordinationsclathrate von (*R*)-Diol **20** mit Säuren

Mit Säuren bildet das (*R*)-Diol **20** zwei amorphe Koordinationsclathrate: (*R*)-Diol **20** × Essigsäure und (*R*)-Diol **20** × Cyclohexylessigsäure.

Wie für Koordinationsclathrate mit Essigsäure typisch, zeigt (*R*)-Diol **20** × Essigsäure zwei deutlich verschiedene Banden im OH-Valenzbereich bei 3487 und 3284 cm^{-1} . Die zweite Bande ist einer starken Wasserstoffbrücke der sekundären Hydroxygruppe zuzuordnen, die erste einer schwächeren Wasserstoffbrücke der tertiären OH-Gruppe, die aber auch zur Stabilität des Clathrates beiträgt (**Tab. 22**).

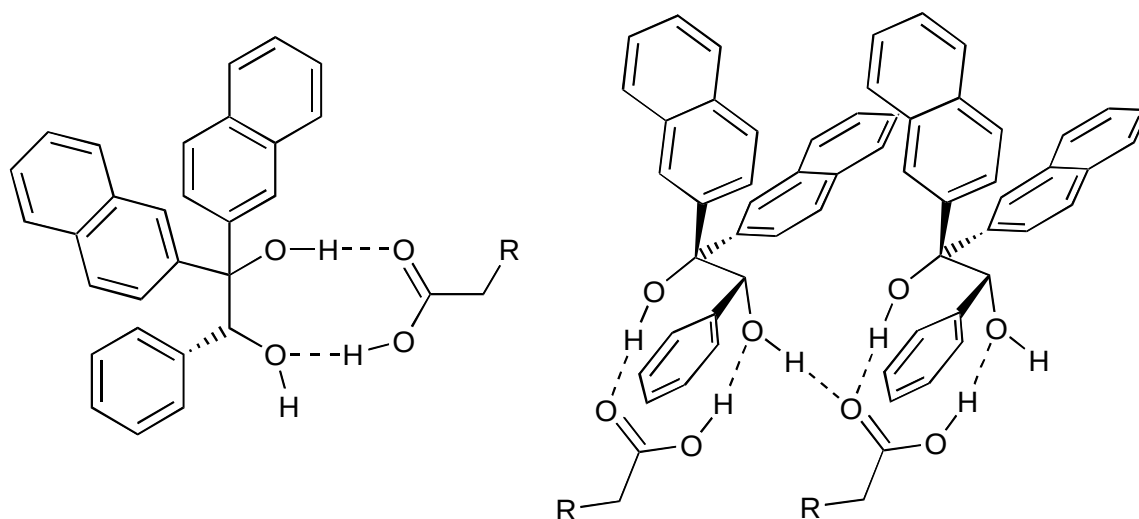
Eine assoziierte Bande bei 3470 cm^{-1} , die der Wasserstoffbrücke der tertiären OH-Gruppe zuzuordnen ist, und eine assoziierte Bande bei 3264 cm^{-1} , die der Wasserstoffbrücke der sekundären OH-Gruppe zuzuordnen ist, sprechen für ein stabiles (*R*)-Diol **20** × Cyclohexylessigsäure-Koordinationsclathrat (**Tab. 22**).

Das letztgenannte Clathrat ist stabiler, was anhand der größeren Wellenzahldifferenzen der OH-Valenzschwingungen zu erkennen ist ($\Delta\tilde{n}_1$ und $\Delta\tilde{n}_2$).

OH-Gruppe	$\tilde{n}\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\Delta\tilde{n}_1\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\Delta\tilde{n}_2\text{ [cm}^{-1}\text{]}^{[a]}$
(<i>R</i>)-Diol 20 × Essigsäure:			
<i>tert.</i> OH	3487	-19	
<i>sek.</i> OH	3284		-257
(<i>R</i>)-Diol 20 × Cyclohexylessigsäure:			
<i>tert.</i> OH	3470	-36	
<i>sek.</i> OH	3264		-277
[a] $\Delta\tilde{n}_1 = \tilde{n}\text{ (tert. OH, Koordinationsclathrat)} - \tilde{n}\text{ (tert. OH, gauche, freies Diol, leicht assoziiert)}$; $\Delta\tilde{n}_2 = \tilde{n}\text{ (sek. OH, Koordinationsclathrat)} - \tilde{n}\text{ (sek. OH, gauche, freies Diol, unassoziiert)}$			

Tab. 22: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen den Koordinationsclathraten von (*R*)-Diol **20** mit Säuren und dem freien Diol.

Bei beiden Koordinationsclathraten handelt es sich um 1:1-Verbindungen, die eine der Struktur des (*R*)-Diol **7** $\times$ Essigsäure-Clathrates vergleichbares Aussehen haben sollten (**Abb. 53**):



R = H: (*R*)-**20** $\times$ Essigsäure

R = *c*-C₆H₁₁: (*R*)-**20** $\times$ Cyclohexylessigsäure

Abb. 53: Koordinationsclathrate des (*R*)-Diols **20** mit Säuren. Links: Struktureinheit; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

2.15.2. Koordinationsclathrate von (*R*)-Diol **20** mit Amiden

(*R*)-Diol **20** bildet mit *N*-Methylformamid, DMF, Acetamid, *N,N*-Dimethylacetamid und *E*-Zimtsäureamid fünf kristalline 1:1-Einschlußverbindungen und mit Hippursäureethylester **10** eine amorphe 1:1-Verbindung.

Im Wellenzahlenbereich oberhalb 3100 cm⁻¹ des FT-IR-Spektrums des (*R*)-Diol **20** $\times$ *N*-Methylformamid-Koordinationsclathrates sind zwei assoziierte Banden zu erkennen, die den beiden OH-Gruppen zugeordnet werden müssen, während die Bande der NH-Valenzschwingung verdeckt ist. Die beiden assoziierten Banden bei 3469 und 3396 cm⁻¹ sprechen für zwei ähnlich starke Wasserstoffbrücken, was für Amide als Gäste typisch ist. Die H-Brücke der tertiären OH-Gruppe ist dabei etwas schwächer (**Tab. 23**).

Auch im (*R*)-Diol **20** $\times$ DMF-Koordinationsclathrat liegen zwei annähernd gleich starke Wasserstoffbrücken vor. Das FT-IR-Spektrum zeigt bei 3381 cm⁻¹ (**Tab. 23**) die breite Bande der assoziierten sekundären Hydroxygruppe, die Bande der assoziierten tertiären Hydroxygruppe ist als Schulter zu erkennen.

OH-Gruppe	$\tilde{n}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{n}_2$ [cm ⁻¹] ^[a]
(R)-Diol 20 × <i>N</i> -Methylformamid:			
<i>tert.</i> OH	3469	-37	
<i>sek.</i> OH	3396		-145
(R)-Diol 20 × DMF:			
<i>tert.</i> OH	3430	-76	
<i>sek.</i> OH	3381		-160
(R)-Diol 20 × Acetamid:			
<i>tert.</i> OH	3328	-178	
<i>sek.</i> OH	3270		-271
(R)-Diol 20 × <i>N,N</i> -Dimethylacetamid:			
<i>tert.</i> OH	3363	-143	
<i>sek.</i> OH	3330		-211
(R)-Diol 20 × <i>E</i> -Zimtsäureamid:			
<i>tert.</i> OH	3418	-88	
<i>sek.</i> OH	3330		-211
(R)-Diol 20 × Hippursäureethylester 10 :			
<i>tert.</i> OH	3423	-83	
<i>sek.</i> OH	3345		-196
[a] $\Delta\tilde{n}_1 = \tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>tert.</i> OH, <i>gauche</i> , freies Diol, leicht assoziiert); $\Delta\tilde{n}_2 = \tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (<i>sek.</i> OH, <i>gauche</i> , freies Diol, unassoziiert).			

Tab. 23: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen den Koordinationsclathraten von (*R*)-Diol **20** mit Amiden und dem freien Diol.

Das (*R*)-Diol **20** × DMF-Koordinationsclathrat zeigt bei beiden OH-Gruppen eine stärkere Wellenzahlverschiebung als das (*R*)-Diol **20** × *N*-Methylformamid ($\Delta\tilde{n}_1$ und $\Delta\tilde{n}_2$), d.h. die Einschlußverbindung mit dem DMF als Gast ist stabiler.

Die beiden Koordinationsclathrate sollten folgende Strukturen besitzen (**Abb. 54**):

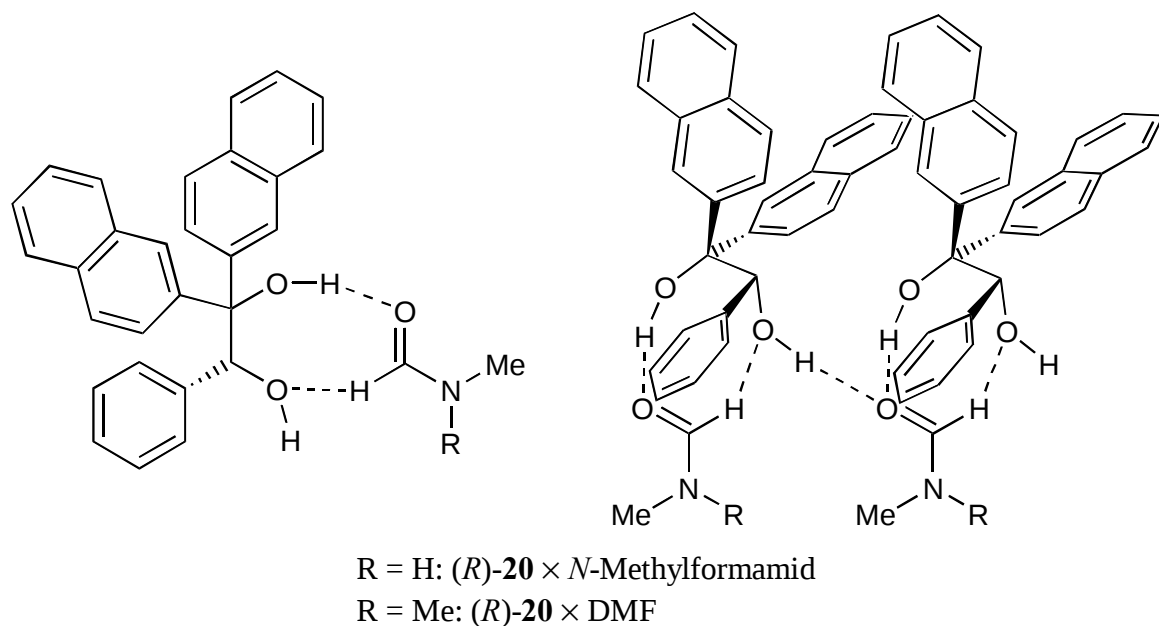


Abb. 54: Koordinationsclathrate des (*R*)-Diols **20** mit Formamiden. Links: Struktureinheit; rechts: Verknüpfung zweier Struktureinheiten.

Im FT-IR-Spektrum des (*R*)-Diol **20** × Acetamid-Koordinationsclathrates findet man im Wellenzahlenbereich $> 3100 \text{ cm}^{-1}$ vier Banden bei 3448, 3328, 3270 und 3177 cm^{-1} . Die erste liegt im typischen Valenzschwingungsbereich unassoziierter NH-Gruppen, die letzte im typischen Bereich assoziierter NH-Gruppen.^[33] Diese Banden sollten daher den NH-Schwingungen zugeordnet werden, die beiden anderen den OH-Valenzschwingungen. Sie resultieren aus zwei nahezu gleich starken Wasserstoffbrücken, die beide erheblich zur Stabilisierung des Koordinationsclathrates beitragen ($\Delta \tilde{n}_1$ und $\Delta \tilde{n}_2$ in **Tab. 23**).

Das (*R*)-Diol **20** × *N,N*-Dimethylacetamid-Koordinationsclathrat geht zwei etwas schwächere Wasserstoffbrückenbindungen ein (**Tab. 23**), die Folge des größeren Raumbedarfs der beiden Methylgruppen. Die Annäherung des Gastes an die Hydroxylgruppen ist dadurch erschwert.

In dem relevanten Valenzschwingungsbereich des (*R*)-Diol **20** × *E*-Zimtsäureamid-Koordinationsclathrates liegen drei markante Banden: bei 3484 diejenige der unassozierten NH-Schwingung, bei 3418 (*tert.* OH-Gruppe) und 3330 cm^{-1} (*sek.* OH-Gruppe) diejenigen der assoziierten OH-Schwingungen. Beide OH-Banden deuten auf starke Wasserstoffbrücken hin. Im Vergleich mit dem (*R*)-Diol **20** × *N,N*-Dimethylacetamid ist die tertiäre Wasserstoffbrücke weniger kräftig, es resultiert ein etwas weniger stabiles Koordinationsclathrat (**Tab. 23**).

Schwächere Wasserstoffbrücken als die Acetamide und das *E*-Zimtsäureamid bildet das Diol **20** mit dem Hippursäureethylester **10** aus (**Tab. 23**), was sicherlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist. Die großen Reste an den Carbonylgruppen behindern eine möglichst starke Annäherung an die Hydroxylgruppen des Wirtes. Auf Seiten des Hippursäureethylesters scheint vor allem die carboxylische C=O-Gruppe in (eine) Wasserstoffbrücke(n) involviert zu sein. Die Wellenzahl ihrer Valenzschwingung ist im Clathrat um 9 cm^{-1} erniedrigt. Demgegenüber sind die Amidschwingungen im Clathrat zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung der Valenzschwingungsbande (Amid I) um $+7\text{ cm}^{-1}$ spricht gegen, die Verschiebung der Deformationsschwingungsbande (Amid II) um $+10\text{ cm}^{-1}$ spricht für eine Assoziation der Amidgruppe. Eine Aussage über das Koordinationsverhalten der Amidgruppe kann somit nicht getroffen werden.

Für die vier zuletzt besprochenen Koordinationsclathrate liegen keine vergleichbaren Kristallstrukturen vor, weshalb keine exakte Struktur präsentiert werden kann.

2.15.4. Analyse der Koordinationsclathrate mit (*R*)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol **20**

Zur Analyse der Koordinationsclathrate des Diols **20** seien deren Wellenzahlverschiebungen noch einmal in Kurzform dargestellt (**Tab. 24**):

Verbindung	$\Delta\tilde{\nu}_1$	$\Delta\tilde{\nu}_2$
20 × Essigsäure	-19	-257
20 × Cyclohexylelessigsäure	-36	-277
20 × <i>N</i> -Methylformamid	-37	-145
20 × <i>N,N</i> -Dimethylformamid	-76	-160
20 × Acetamid	-178	-271
20 × <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	-143	-211
20 × <i>E</i> -Zimtsäureamid	-88	-211
20 × Hippursäureethylester	-83	-196

[a] Zur Definition der Wellenzahldifferenzen s. **Tab. 23** auf S. 71.

Tab. 24: Vergleich der Wellenzahldifferenzen der OH-Schwingungen in den verschiedenen Koordinationsclathraten von Diol **20**.

Man erkennt bei allen Einschlußverbindungen im Vergleich zum freien Diol stärkere sekundäre und tertiäre Wasserstoffbrücken. Es ist weiterhin festzustellen, daß die Acetamide die stabilsten Einschlußverbindungen bilden, was vor allem auf die sehr stabilen tertiären Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist ($\Delta\tilde{n}_1$). Etwas weniger stabil sind die Wirt-Gast-Aggregate zwischen Diol **20** und den Säuren. Besonders die sekundäre Wasserstoffbrücke dient hier zur Stabilisierung der Clathrate ($\Delta\tilde{n}_2$). Die Verbindungen mit den schwächsten Wasserstoffbrücken werden mit den Formamiden erhalten. Die Begründung für dieses Verhalten liegt in der Art der Substituenten an der Carbonylgruppe. Sowohl $\Delta\tilde{n}_1$ als auch $\Delta\tilde{n}_2$ zeigen, daß Substituenten mit +I-Effekt die Wasserstoffbrücken stabilisieren. Bestätigt wird diese Aussage in den Stabilitätsreihen

20 $\times$ *N,N*-Dimethylacetamid > **20** $\times$ *N,N*-Dimethylformamid > **20** $\times$ *N*-Methylformamid und **20** $\times$ Cyclohexylelessigsäure > **20** $\times$ Essigsäure. Durch den +I-Effekt der Substituenten erhöht sich die Elektronendichte am Carbonylsauerstoffatom, und zwar umso mehr, je mehr derartige Gruppen vorhanden sind. Es resultiert eine erhöhte Tendenz als H-Akzeptor zu fungieren.

Mit einer großen Zahl weiterer potentieller Gäste konnte keine Einschlußverbindung erhalten werden: mit Phenylelessigsäure, *p*-Hydroxyphenylelessigsäure, *p*-Methoxyphenylelessigsäure, Pivalinsäure, Chloressigsäure, Bromessigsäure, Dichloressigsäure, Propionsäure, 2-Chlorpropionsäure, 3-Chlorpropionsäure, 3-Brompropionsäure, 2,3-Dibrompropionsäure, *E*-Zimtsäure, *N*-Methylacetamid, *N*-Ethylacetamid, Iodacetamid, Propionamid, 2-Chlorpropionamid, 3-Chlorpropionamid, *N*-Methylpropionamid, *meso*-2,3-Butandiol und *rac*-2,3-Butandiol.

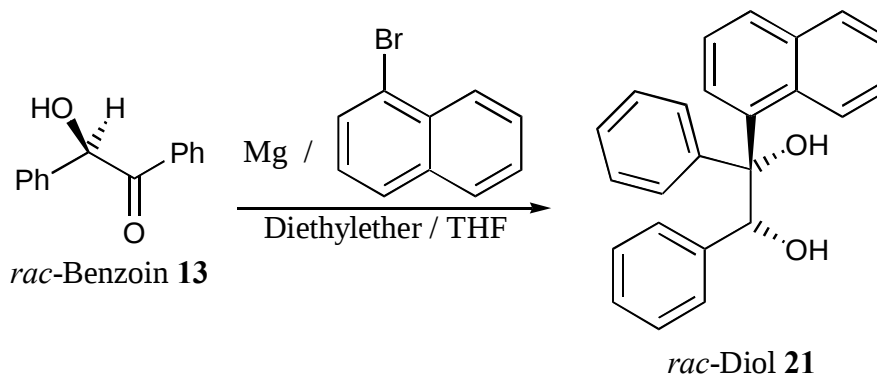
Die Diskriminierung der in α - oder β -Position halogenierten Carbonsäuren und -amide ist eindeutig. Wie bereits in Kap. 2.2.1. diskutiert, erniedrigen Substituenten mit -I-Effekt die Elektronendichte am Carbonylsauerstoffatom, wodurch das Bestreben, H-Atome zu binden, reduziert wird. Halogenierte Carbonsäuren und -amide eignen sich daher nicht besonders gut als Gastmoleküle. Sie werden sicherlich von Wirten mit hoher Tendenz zur Koordinationsclathratbildung, wie dem Triphenylglycol **7**, in dessen Höhlräume eingelagert. Von Wirten mit geringerer Neigung zur Koordinationsclathratbildung werden sie nicht mehr eingeschlossen, was offensichtlich auf das Diol **20** zutrifft.

Der -I-Effekt der Phenylgruppen in den Phenylelessigsäuren dürfte aus dem gleichen Grund dafür verantwortlich sein, daß mit ihnen keine Koordinationsclathrate gebildet werden.

Für die anderen nicht eingelagerten Carbonsäuren und -amide existieren keine offensichtlichen Gründe für ihre Diskriminierung, da sich jedem nicht eingeschlossenen Molekül ein strukturell verwandter, clathratisierter Gast zuordnen läßt.

2.16. Synthese und Struktur von *rac*-1-Naphthalin-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **21**

Das *rac*-Diol **21** lässt sich in einer Grignard-Reaktion von 1-Bromnaphthalin mit *rac*-Benzoin **13** gewinnen (Schema 5):^[39]



Schema 5: Darstellung von *rac*-1-Naphthalin-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **21**.

Die Reaktion verläuft diastereoselektiv: aus dem (*R*)-**13** entsteht selektiv das (1*R*,2*R*)-**21**, aus dem (*S*)-**13** selektiv das (1*S*,2*S*)-**21**. Die beiden anderen Diastereomere des Diols **21** sind im ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) nicht nachzuweisen. Im Kristall resultiert eine asymmetrische Einheit mit beiden Enantiomeren des Diols **21** (Abb. 55):

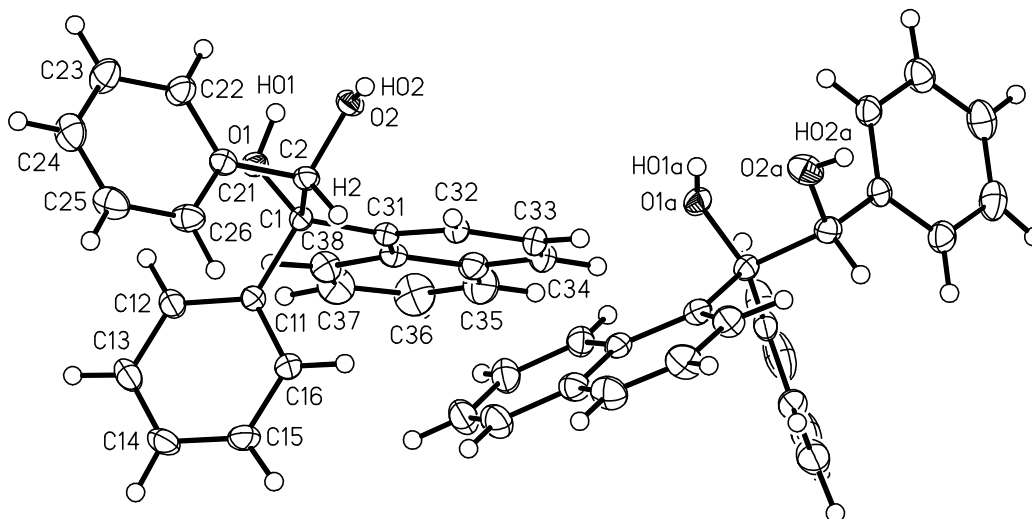


Abb. 55: Asymmetrische Einheit des *rac*-1-Naphthalin-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **21**.^[32] Links: (1*S*,2*S*)-Enantiomer, rechts: (1*R*,2*R*)-Enantiomer.

Es ist anzumerken, daß die hier präsentierte asymmetrische Einheit willkürlich ist und aus der Strukturverfeinerung resultiert. Die im folgenden gemachten Aussagen beziehen sich diese asymmetrische Einheit. Sie offenbart strukturelle Unterschiede der beiden Enantiomeren im racemischen Kristall, was sich sowohl in den Torsionswinkeln als auch in einem andersartigen Wasserstoffbrückenbindungsverhalten bemerkbar macht (Abb. 56). Der Torsionswinkel

O1-C1-C2-O2 [hier: (1*S*,2*S*)-Einheit] beträgt $-62.57(15)^\circ$, der Winkel O1a-C1a-C2a-O2a [hier: (1*R*,2*R*)-Einheit] $56.88(17)^\circ$. Beide Winkel zeigen eine *gauche*-Konformation, allerdings mit Unterschieden im Drehsinn und in der Abweichung von einer exakten *gauche*-Anordnung.

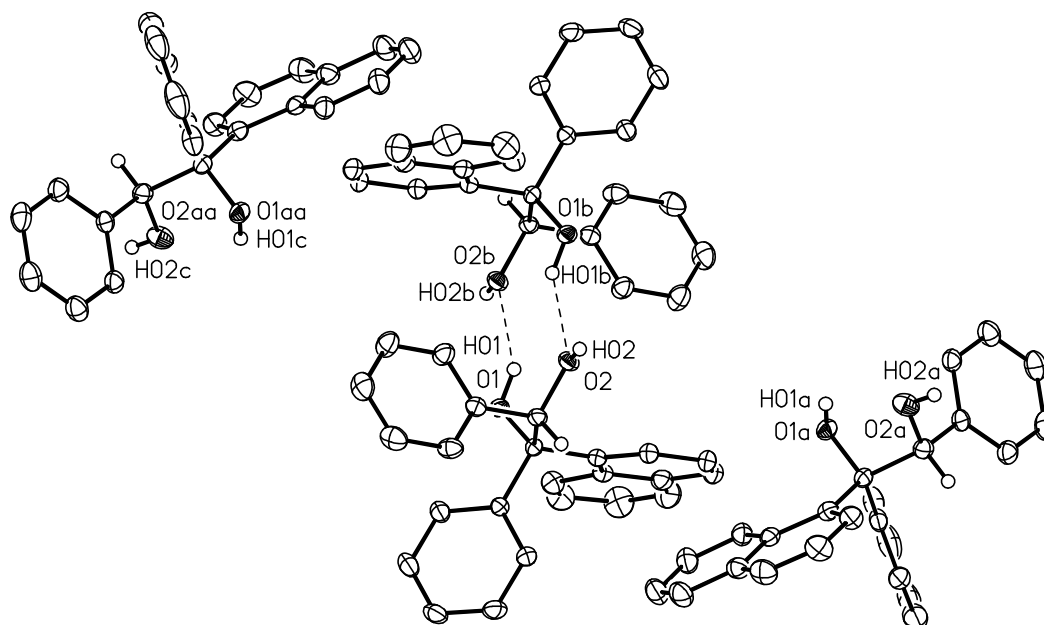


Abb. 56: Elementarzelle des *rac*-1-Naphthalin-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiols **21**.^[32] Die H-Atome der Phenylgruppen sind der besseren Übersicht halber weggelassen.

Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in **Abb. 56** und speziell in **Abb. 57** verdeutlicht.

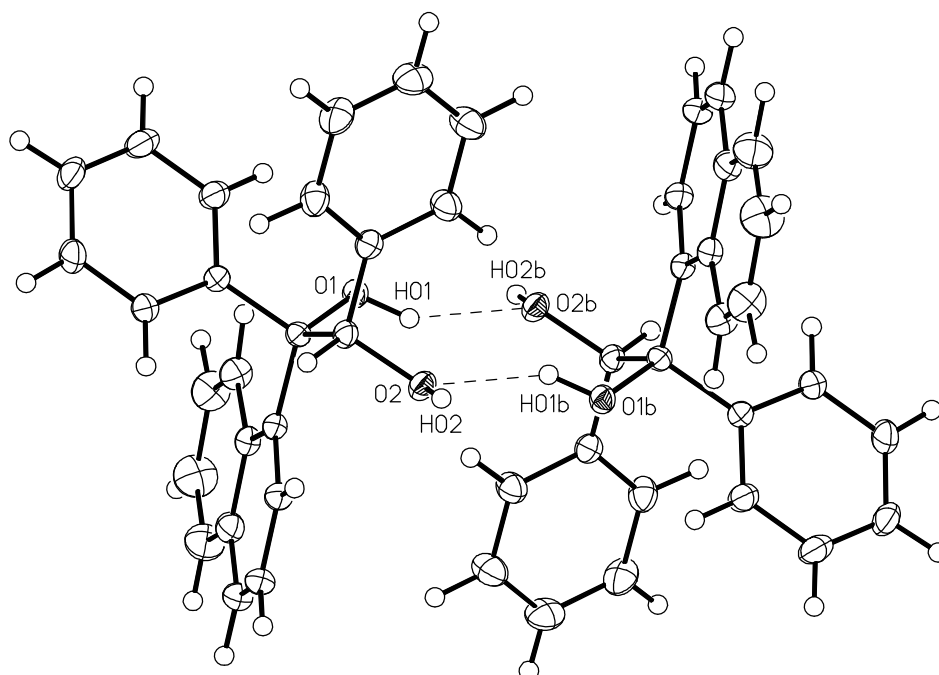


Abb. 57: Verknüpfung einer (1*S*,2*S*)-Einheit (links) mit einer (1*R*,2*R*)-Einheit (rechts) im *rac*-Diol **21**.^[32]

Nur ein Enantiomeres der asymmetrischen Einheit [hier: das (1*S*,2*S*)-Enantiomere] bildet Wasserstoffbrückenbindungen aus, und zwar – entsprechend der Raumgruppe $P\bar{1}$ – mit dem (1*R*,2*R*)-Enantiomeren einer benachbarten asymmetrischen Einheit. Dabei agieren die tertiären OH-Gruppen als H-Donor und die sekundären Sauerstoffatome des anderen Enantiomeren als H-Akzeptor. Das zweite Enantiomere der asymmetrischen Einheit [hier: das (1*R*,2*R*)-Enantiomere] bildet weder intra- noch intermolekulare Wasserstoffbrücken.

Vergleicht man dieses Diol mit dem *rac*-Diol **7**, so treten Unterschiede im Wasserstoffbrückenbindungs- und im Kristallisationsverhalten zu Tage. Während im *rac*-Diol **7** beide Enantiomere mit dem jeweils anderen Enantiomeren Wasserstoffbrücken bilden, ist diese Tendenz im *rac*-Diol **21** deutlich weniger ausgeprägt, was auf den erhöhten Platzbedarf der Naphthylgruppe zurückzuführen ist. Des weiteren kristallisiert das *rac*-Diol **7** – wie die meisten in dieser Arbeit röntgenographisch untersuchten Verbindungen – im monoklinen System, das *rac*-Diol **21** hingegen im triklinen System (Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$). In dieser Hinsicht ist es unter den vorgestellten Diolen einzigartig.

Die OH-Valenzschwingungen lassen sich mit Hilfe der Kristallstruktur eindeutig zuordnen (**Tab. 25**):

Bindung	$l(\text{D-H}) [\text{\AA}]$	$l(\text{H}\cdots\text{A}) [\text{\AA}]$	$l(\text{D}\cdots\text{A}) [\text{\AA}]$	$\angle(\text{DHA}) [^\circ]$	$\tilde{\nu}_{\text{val}} [\text{cm}^{-1}]$
O1-H01 $\cdots$ O2b	0.91(2)	2.06(2)	2.8453(17)	143.1(19)	3513
O1a-H01a	0.87(3)				3540
O2-H02	0.84(3)				3577
O2a-H02a	0.84(3)				3577

Tab. 25: Korrelation der Röntgenstrukturdaten mit den FT-IR-Daten des *rac*-Diols **21**.

Man muß die Wasserstoffbrücke anhand der Bindungsabstände, des Bindungswinkels und der Wellenzahl der OH-Schwingung als schwache Wasserstoffbrücke charakterisieren. Die OH-Bande der unassoziierten tertiären OH-Gruppe erscheint gegenüber der Bande der unassoziierten sekundären OH-Gruppen bei der niedrigeren Wellenzahl. Dies läßt sich mit der geringeren Bindungsstärke (größere Bindungslänge und damit kleinere Kraftkonstante k , s. S. 11) und der größeren reduzierten Masse begründen. Die Banden der beiden sekundären OH-Gruppen sind gegenüber der Bande der unassoziierten tertiären OH-Gruppe etwas verbreitert.

2.17. Koordinationsclathrat des *rac*-Diols **21** mit *N,N*-Dimethylformamid

Bei dem Koordinationsclathrat von *rac*-Diol **21** mit *N,N*-Dimethylformamid handelt es sich um eine 1:1-Verbindung, bei der die im Clathrat deutlich niedrigeren Wellenzahlen von einer hohen Stabilität zeugen (Tab. 26). Da nur zwei OH-Valenzbanden im FT-IR zu erkennen sind, ist davon auszugehen, daß beide Enantiomere des Diols **21** gleichartige Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Gast eingehen.

OH-Gruppe	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}_3$ [cm ⁻¹] ^[a]
<i>tert.</i> OH	3406	-134	-107	
<i>sek.</i> OH	3245			-332

[a] $\Delta\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}$ (*tert.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{\nu}$ (*tert.* OH, *gauche*, freies Diol, unassoziiert);
 $\Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}$ (*tert.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{\nu}$ (*tert.* OH, *gauche*, freies Diol, assoziiert);
 $\Delta\tilde{\nu}_3 = \tilde{\nu}$ (*sek.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{\nu}$ (*sek.* OH, *gauche*, freies Diol, unassoziiert).

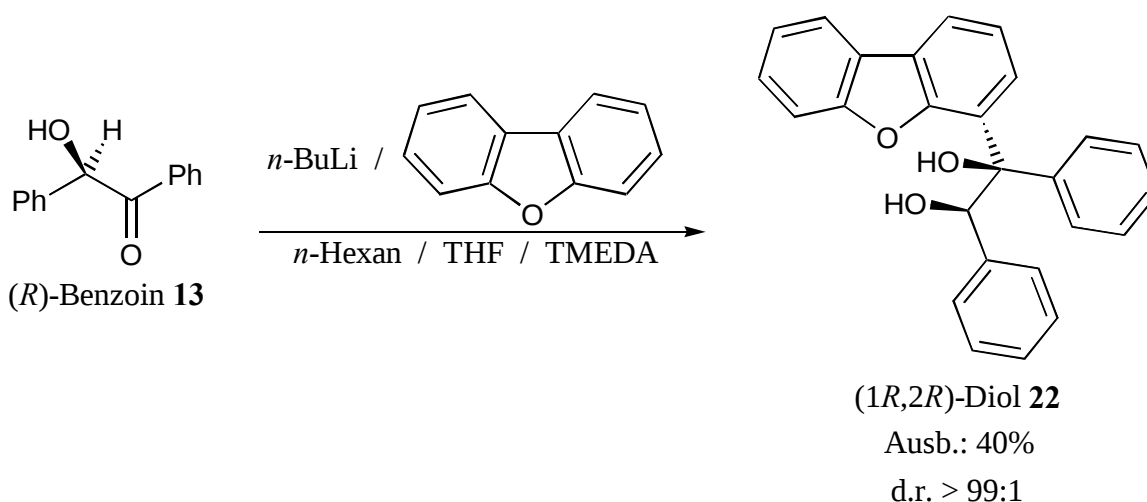
Tab. 26: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen zwischen dem *rac*-Diol **21** × DMF-Koordinationsclathrat und dem freien Diol.

Da keine vergleichbaren Kristallstrukturen vorliegen, kann keine exakte Aussage über die Struktur dieses Koordinationsclathrates getroffen werden.

Mit Essigsäure und *E*-Zimtsäureamid konnten keine Koordinationsclathrate erhalten werden. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß racemische Diole im Vergleich zu den enantiomerenreinen Diolen als Wirte weniger geeignet sind. Bestätigt wird diese Aussage durch die Vergleiche der Einschlußverhalten von (*S*)- bzw. *rac*-1,1-Diphenyl-1,2-propandiol sowie (*R*)- bzw. *rac*-Triphenylglycol **7**.^[30b]

2.18. Synthese und Einschlußverhalten von (1*R*,2*R*)- und *rac*-1-Dibenzofuran-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **22**

Im Gegensatz zum Phenanthren ist es möglich, Dibenzofuran als sperrigen Substituenten in ein Diol einzuführen. Dies gelingt durch Lithiierung des Dibenzofurans in Position 1 und anschließende Umsetzung mit dem Benzoin **13**. In **Schema 6** wird exemplarisch die diastereoselektive Darstellung des (1*R*,2*R*)-Diols **22** präsentiert. Problematisch für die Reinigung ist das als Nebenprodukt gebildete Bis-Diol, das nach Dilithiierung des Dibenzofurans entsteht.



Schema 6: Darstellung des (1*R*,2*R*)-1-Dibenzofuran-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **22**.

Im FT-IR-Spektrum sind zwei Banden bei 3572 (*sek.* OH, unassoziiert) und 3506 cm⁻¹ (*tert.* OH, leicht assoziiert) zu erkennen. Die tertiäre OH-Gruppe kann dabei entweder, wie in allen bisherigen Fällen, mit dem sekundären Sauerstoffatom, aber auch mit dem Sauerstoffatom des Furanringes interagieren.

In mehreren Testdurchläufen wurde das Einschlußverhalten des (1*R*,2*R*)- und das *rac*-Diols **22** in Gegenwart von Essigsäure und DMF untersucht. Als Ergebnis ergab sich jedoch immer ein hochviskoses Öl ohne Koordinationsclathratbildung.

2.19. Vergleich der Diole in ihrer Eigenschaft als Wirte in Einschlußverbindungen

Zum Vergleich der Diole werden die jeweiligen Koordinationsclathrate mit DMF herangezogen (**Tab. 27**). DMF hat sich als vielseitigster Gast herausgestellt und bildet mit den meisten Diolen Wirt-Gast-Aggregate, außer mit den Diolen **16 - 19**. In den Kapiteln 2.11. und 2.12. wurde bereits erläutert, daß die Verbindungen **16 - 18** aufgrund der sperrigen Alkylreste, die die enge Stapelung und Kanalbildung behindern, als Wirte ungeeignet sind. Diol **19** lagert nur Carbonsäuren ein, weswegen ein Vergleich mit den anderen Diolen hier nicht durchgeführt wird.

Diol	$\Delta \tilde{n}_1$ [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{n}_2$ [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{n}_3$ [cm ⁻¹] ^[a]
Triphenylglycol 7	-79	-194	-27
Bis(<i>p</i> -fluorphenyl)-phenyl-ethandiol 11	-2	-249	-25
Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)-phenyl-ethandiol 12	-66	-214	-38
<i>p</i> -Chlorphenyl-diphenyl-ethandiol 14	-84	-319	-27
Bis(<i>p</i> -bromphenyl)-phenyl-ethandiol 15	-44	-142	-35
Bis(<i>p</i> - <i>tert.</i> -butylphenyl)-phenyl-ethandiol 16	—	—	—
Bis(<i>p</i> -methylphenyl)-phenyl-ethandiol 17	—	—	—
Bis(<i>m</i> -methylphenyl)-phenyl-ethandiol 18	—	—	—
Bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-phenyl-ethandiol 19	—	—	—
Dinaphthalin-2-yl-phenyl-ethandiol 20	-76	-160	-32
Naphthalin-1-yl-diphenyl-ethandiol 21	-107	-332	-27

[a] $\Delta \tilde{n}_1 = \tilde{n}$ (*tert.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ [*tert.* OH, *gauche*, freies Diol, (leicht) assoziiert];

$\Delta \tilde{n}_2$ (Diol **7** und **11**) = $\tilde{n}$ (*sek.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (*sek.* OH, *anti*, freies Diol, unassoziiert);

$\Delta \tilde{n}_2$ (andere Diole) = $\tilde{n}$ (*sek.* OH, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (*sek.* OH, *gauche*, freies Diol, unassoziiert);

$\Delta \tilde{n}_3 = \tilde{n}$ (DMF, C=O, Amid I, Koordinationsclathrat) - $\tilde{n}$ (DMF, C=O, Amid I, Paraffinöl).

Tab. 27: Wellenzahldifferenzen der OH-Gruppen und der C=O-Gruppe zwischen clathratisiertem und unclathratisiertem Zustand in den Addukten von DMF mit den verschiedenen Diolen.

Die Bedeutung der Stapelfähigkeit der Wirtsverbindung wird erneut deutlich, wenn man die Anzahl der gebildeten Koordinationsclathrate betrachtet: Die meisten bildet Triphenylglycol **7** (22 Verbindungen), gefolgt vom Diol **20** (8 Verbindungen), unabhängig von der Tatsache, daß mit beiden Substanzen auch die meisten Versuche durchgeführt wurden. Beide Wirte sind aufgrund ihrer planaren Arylgruppen hervorragend zur Stapelbildung geeignet. Die geringe Anzahl der vom Diol **21** erhaltenen Koordinationsclathrate hängt zum einen mit der geringen Zahl von Versuchen, zum anderen mit dessen racemischer Form zusammen.

Neben den sterischen sind auch die elektronischen Effekte von Bedeutung, die jetzt bei den halogenierten Diolen diskutiert werden sollen. Bei Betrachtung der Wellenzahlverschiebungen fällt auf, daß nur die OH-Gruppen eindeutige Tendenzen zeigen, die Carbonylschwingung des Gastes von der Art des Wirtes hingegen relativ unabhängig ist.

Die Halogenatome weisen einen -I-Effekt auf und sollten daher die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen verringern, was eine Schwächung der O-H-Bindungen und damit eine höhere Tendenz zur H-Brückenbildung zur Folge hätte. Dies trifft auf die H-Brücken der sekundären OH-Gruppe zu. In der Reihe Diol **11** $\times$ DMF > Diol **12** $\times$ DMF > Diol **15** $\times$ DMF ist die H-Brücke umso stärker, je größer die Elektronegativität der Halogenatome ist. Im Vergleich zu den halogenierten Diolen bilden die Diole **7** und **20** verhältnismäßig schwache sekundäre H-Brücken aus.

Aufschlußreich ist das monosubstituierte Diol **14**, das sowohl die stärkste sekundäre als auch die stärkste tertiäre Wasserstoffbrücke eingeht. Bei diesem Diol kommt die Stellung des Halogenatoms zum Tragen. Durch den Halogensubstituenten ist ein zweites Stereozentrum entstanden. Aus dem (*R*)-Benzoin erfolgte die Bildung des (*R,R*)-Diastereomeren, das nach der Nomenklatur von D. Seebach als „like pair“ zu bezeichnen ist.^[39] Das zweite Stereozentrum hat offensichtlich einen stabilisierenden Einfluß auf die Wasserstoffbrücken. Gleiches gilt für Diol **21**, das als (*R,R*)/(*S,S*)-Enantiomerenpaar vorliegt und im Koordinationsclathrat mit dem DMF ebenfalls zwei sehr starke H-Brücken aufzuweisen hat. Zur Erklärung für dieses Verhalten müssen die Orientierungen der OH-Gruppen bezüglich der die Substituenten tragenden C-Atome betrachtet werden; das sind in den für die Analyse relevanten Kristallstrukturen von Diol **12** $\times$ Acetamid (**Abb. 32**), Diol **7** $\times$ Essigsäure (**Abb. 16**) und Diol **7** $\times$ *N*-Methylformamid (**Abb. 23**) die Atome C14 und C34. Bei der hypothetischen Monosubstitution des Triphenylglycols am Atom C14 ergäbe sich das (*S,R*)-, das *ul*-Diastereomer, bei Monosubstitution am Atom C34 das (*R,R*)-, das *l*-Diastereomer. Entlang der Bindungen sind die Abstände der *para*-C-Atome zu den OH-Gruppen selbstverständlich gleich und betragen 7.9 Å (Abstand zum H-Atom der sekundären

OH-Gruppe) bzw. 9.5 Å (Abstand zum H-Atom der tertiären OH-Gruppe). Die „through space“-Abstände differieren jedoch merklich. So sind beide OH-Gruppen im *l*-Diastereomeren einem *para*-Substituenten an C34 stärker zugewandt als einem *para*-Substituenten an C14 im *ul*-Diastereomeren. In konkreten Zahlen betragen die Abstände C34-H01 in den Clathraten Diol **12** × Acetamid, Diol **7** × Essigsäure und Diol **7** × *N*-Methylformamid 5.12, 4.92 und 4.96 Å, die Abstände C14-H01 5.74, 5.69 und 5.71 Å, die Abstände C34-H02 5.91, 5.22 und 5.27 Å und die Abstände C14-H02 6.79, 6.72 und 6.72 Å. Für die räumlichen Abstände zwischen den beiden C- und den beiden O-Atomen gelten näherungsweise die gleichen Verhältnisse, mit dem einzigen Unterschied identischer C-O1-Abstände. Weiterhin gelten auch für die räumlichen Cl-H-Abstände die gleichen Verhältnisse. Aufgrund dieser relativ kurzen Abstände dominiert der „through space“-I-Effekt deutlich den „through bond“-I-Effekt. Die Daten belegen einen großen Einfluß eines Substituenten an C34 auf die Wasserstoffbrücken und einen weniger großen Einfluß eines Substituenten an C14. Daher ist für die Clathratbildung aus elektronischer Sicht ein elektronenziehender Substituent an C34 günstig. Elektronenziehende Substituenten verringern, wie bereits erwähnt, die Elektronendichte der OH-Gruppen, was sich positiv auf die Wasserstoffbrückenbildung auswirkt. Die sehr starken Wasserstoffbrücken des Diol **14** × DMF-Koordinationsclathrates belegen dies.

Eine Disubstitution ist ungünstiger, was die FT-IR-Daten der Koordinationsclathrate von DMF mit Diol **11**, Diol **15** und im besonderen mit Diol **12** zeigen. Zwei Ursachen sind denkbar: Zum einen könnte der positive Effekt eines weiteren elektronenziehenden Halogenatoms von ungünstigen sterischen Gegebenheiten überkompensiert werden, zum anderen könnte das neu hinzugekommene Halogenatom die Elektronen an der OH-Gruppe wieder in eine andere Richtung ziehen und damit den günstigen elektronenziehenden Effekt des ersten Halogenatoms abschwächen.

2.20. Verhalten der Diole in Lösung - Eignung als Shift-Reagenzien

Die Assoziation zwischen den Diolen und ihren Gästen ist nicht auf die feste Phase beschränkt. Zwar zerfallen die Koordinationsclathrate in Lösung, eine koordinative Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast ist jedoch weiterhin vorhanden. Daher eignen sich die Diole als chirale Verschiebungsreagenzien für NMR-Messungen. Allgemein dienen chirale Shift-Reagenzien der Bestimmung von Enantiomerenverhältnissen, indem sie mit den beiden Enantiomeren diastereomere Aggregate bilden, die im NMR-Spektrum unterschieden werden können.^[40]

Als das beste Shift-Reagenz hat sich das Triphenylglycol **7** erwiesen, das geeignet ist für Carbonsäuren, Carbonsäureamide und Phosphonsäureester. Getestet wurde das Triphenylglycol mit *rac*-2-Chlorpropionsäure **22**, *rac*-2-Chlorpropionsäureamid **23**, *rac*-Mandelsäure **24** und *rac*-Hydroxybenzyl-diethylphosphit **25**.^[41] In Abb. 58 sind die geshifteten Protonen mit ihren Verschiebungen hervorgehoben. Die chemische Verschiebung gibt hier die Differenz, d.h. die Lücke zwischen den beiden Enantiomeren an und ist ein Maß für die Basislinientrennung.

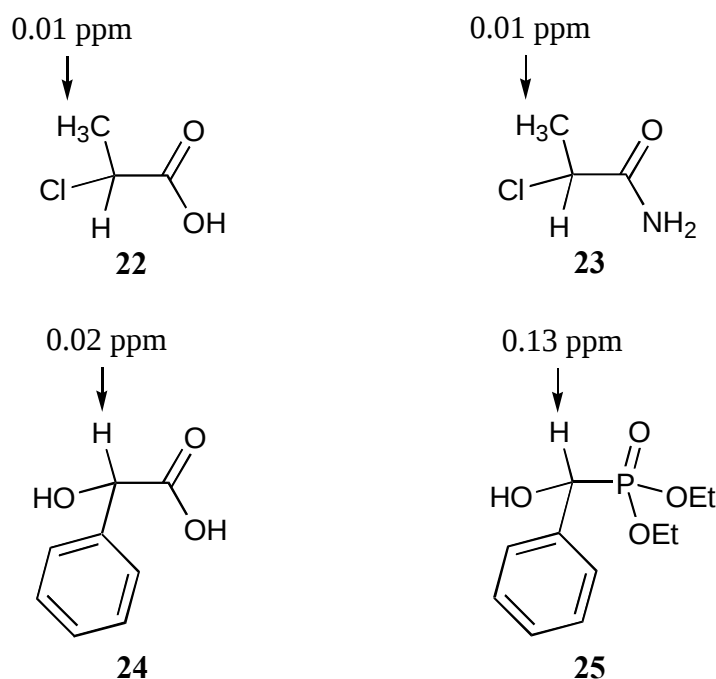


Abb. 58: Durch Diol **7** geshiftete Substanzen und deren Lücken („gaps“).

Die Eignung als Shift-Reagenzien beruht bei den Diolen auf zwei Effekten: Zum einen, wie bereits erwähnt, auf der Bildung von Assoziaten aus Diol und Substrat, zum anderen auf π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen der Diole und evtl. vorhandener Phenylgruppen des Substrates. Der zweite Effekt verdeutlicht sich bei den Substanzen **24** und **25**, bei denen die Anwesenheit von Phenylgruppen zu einer Verstärkung der Verschiebung führt. Die Bestätigung für den ersten Effekt findet sich in der Lösungsmittelabhängigkeit der Verschiebungen. Die oben

angegebenen Differenzen beziehen sich auf Messungen in dem schwach polaren CDCl_3 bei 300 MHz. Messungen in Benzol- D_6 , einem unpolaren Lösungsmittel, liefern die gleichen Differenzen. So beträgt im ^1H -NMR-Spektrum des Diethylphosphits **25** in Gegenwart des (*R*)-Diols **7** die Differenz zwischen den beiden Enantiomeren 0.11 ppm. In dem polaren $\text{DMSO-} \text{D}_6$ wird die Entstehung von Diol-Gast-Aggregaten unterbunden, so daß im NMR-Spektrum die Gastenantiomere nicht mehr unterscheidbar sind: Es war weder bei *rac*-**24** noch bei *rac*-**25** in Gegenwart von (*R*)-Diol **7** eine Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. Das Diethylphosphit **25** wurde als Referenzsubstanz verwendet, um weitere Diole für ihre Eignung als Shift-Reagenzien zu überprüfen. Die Ergebnisse der sämtlich in CDCl_3 durchgeführten Messungen sind in **Tab. 28** aufgeführt:

Diol	Molverhältnis Diol : Diethylphosphit	gap [ppm]
Triphenylglycol 7	1 : 1	0.13
Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)-phenyl-ethandiol 12	3.3 : 1	0.04
<i>p</i> -Chlorphenyl-diphenyl-ethandiol 14	2.7 : 1	0.02
Bis(<i>p</i> -bromphenyl)-phenyl-ethandiol 15	2.5 : 1	0.03
Bis(<i>p</i> - <i>tert</i> .-butylphenyl)-phenyl-ethandiol 16	2.3 : 1	<0.01
Bis(<i>p</i> -methylphenyl)-phenyl-ethandiol 17	2.3 : 1	0.06
Bis(<i>m</i> -methylphenyl)-phenyl-ethandiol 18	2.3 : 1	0.06
Bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-phenyl-ethandiol 19	1.4 : 1	0.02
Dinaphthalin-2-yl-phenyl-ethandiol 20	2.3 : 1	0.06

Tab. 28: Diole als Shift-Reagenzien für das Diethylphosphit **25**.

Die Tabelle zeigt deutlich, daß sich alle im Laufe dieser Doktorarbeit getesteten Diole als Shift-Reagenzien verwenden lassen. Lediglich Diol **16** weist aufgrund der nicht vollständigen Basislinientrennung einen eingeschränkten Nutzen auf. Das ideale Molverhältnis von Diol: Diethylphosphit liegt bei allen Diolen zwischen 1:1 und 2.5:1. Weiterhin erkennt man aus obiger

Tabelle, daß planare Phenyl- und Naphthylringe günstig, sperrige Substituenten wie in Diol **16** ungünstig für das Shift-Verhalten sind. Die relativ sperrigen Methylgruppen in den Diolen **17** und **18** wirken sich hingegen nicht markant negativ auf die Verschiebungseigenschaften aus. Hier kommt ihr elektronenschiebender Effekt zum Tragen, der – zumindest bei zu untersuchenden Substanzen mit elektronenarmen aromatischen Gruppen – eine Aufspaltung von Enantiomeren im NMR begünstigt. Im Gegensatz zu den Methylgruppen haben elektronenziehende Substituenten an den Phenylringen eine Verschlechterung der Verschiebungseigenschaften zur Folge, wie die geringeren Differenzen bei den Diolen **12**, **14**, **15** und **19** zeigen.

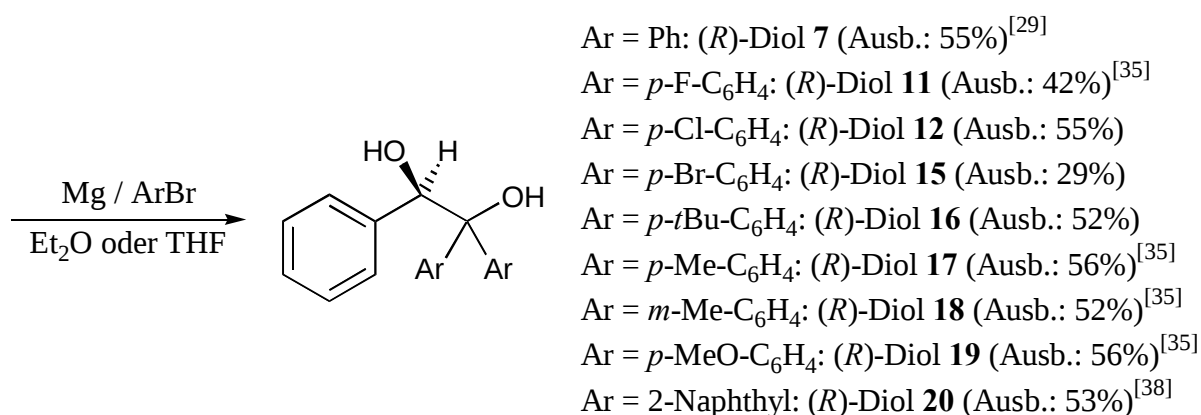
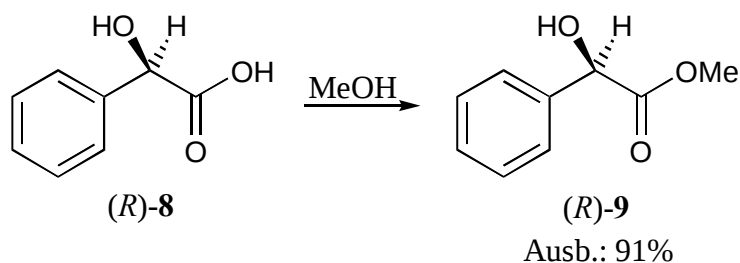
Weitere Untersuchungen mit *rac*-2-Chlorpropionsäure zeigen, daß auch diese von den Diolen geshiftet wird, wenn auch nicht in dem Maße wie das Diethylphosphit. Die Differenzen in den chemischen Verschiebungen der enantiomeren Methylgruppen beträgt in Gegenwart der Diole **14** und **20** 0.01 ppm, während die Differenzen in Anwesenheit der Diole **12**, **16** und **17** unterhalb von 0.01 ppm liegen. Der Vergleich der Diole **14**, **16** und **17** zeigt, daß sich die relativ sperrigen Methylgruppen bei Abwesenheit elektronenarmer aromatischer Reste in den zu shiftenden Substanzen negativ auf die Verschiebungseigenschaften auswirken.

Bei den bisher bekannten chiralen Verschiebungsreagenzien handelt es sich entweder um paramagnetische Lanthanidenkomplexe aus einem dreiwertigen Lanthanidion und chiralen Liganden oder um das TADDOL **5** (Abb. 3, Ar = Ph). Der Wirkmechanismus der Lanthanidkomplexe beruht auf der Anwesenheit eines stark anisotropen paramagnetischen Zentrums, das generell in der Lage ist, einzelne Gruppen im NMR-Spektrum auseinanderzuziehen. Bei Anwesenheit eines oder mehrerer chiralen Liganden werden auch enantiomere Gruppen voneinander getrennt. In jedem Fall komplexiert das Substrat das Lanthanidzentrum, weshalb die Stärke der Verschiebung auch von der Basizität der komplexierenden Gruppe abhängt und in folgender Reihe sinkt: $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{C=O} > \text{COOR} > \text{CN}$. Azide Gruppen führen häufig zur Zersetzung der Lanthanidkomplexe und können dann nicht untersucht werden.^[40] Das TADDOL ist mit den hier untersuchten Diolen strukturell verwandt, so daß von einem ähnlichen Wirkmechanismus ausgegangen werden muß. Geshiftet werden Alkohole und Amine.^[42]

Die in dieser Arbeit vorgestellten Diole weisen gegenüber den Lanthanidkomplexen und dem TADDOL zwei Vorteile auf: Einerseits sind nur die Diole in der Lage, Carbonsäuren und -amide zu shiften, andererseits sind sie kostengünstiger. Als Beispiele seien folgende Preise des jeweils günstigeren Enantiomeren genannt:^[44] Diol **7**: 1 g zu 24 DM; TADDOL **5**: 1 g zu 151 DM; $\text{Eu}(\text{hfc})_3$:^[45] 1 g zu 117 DM; $\text{Pr}(\text{hfc})_3$:^[46] 1 g zu 114 DM; $\text{Eu}(\text{dcm})_3$:^[47] 100 mg zu 350 DM. Falls das Triphenylglycol für ein Shift-Problem geeignet ist, sollte es daher immer verwendet werden.

III. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwölf verschiedene arylsubstituierte 1,2-Ethandiole hergestellt und auf ihre Eignung als Wirte in Einschlußverbindungen überprüft. Die Ethandiole mit einem stereogenen Zentrum wurden nach **Schema 7** erhalten:



Schema 7: Syntheseweg der Diole (*R*)-**7**, (*R*)-**11**, (*R*)-**12**, (*R*)-**15**, (*R*)-**16**, (*R*)-**17**, (*R*)-**18**, (*R*)-**19** und (*R*)-**20**.

Die relativ niedrigen Ausbeuten resultierten aus Kupplungsreaktionen des Grignard-Reagenzes mit dem bromierten Aromaten zum entsprechenden Biphenyl. Durch die Anwesenheit des zweiten Bromatoms im Diol **15** wurden noch weitere Kupplungsreaktionen möglich, so daß sich nach Reinigung ein Diolgemisch ergab, das lediglich 52% des gewünschten Diols enthielt. Mit den üblichen Trennungsmethoden wie Extraktion, Säulenchromatographie und Kristallisation war dieses Diolgemisch nicht zu trennen. Die Kristallisation mit DMF führte hingegen durch Bildung einer Einschlußverbindung von Diol **15** mit DMF in einem ersten Schritt zu einer 88%igen und in einem zweiten Schritt zu einer vollständigen Anreicherung.

Für diese Arbeit wurde das Diol **7** als Referenzverbindung ausgewählt. Mit ihr wurde einerseits das Einschlußverhalten von triarylierten 1,2-Ethandiolen untersucht und andererseits eine Reihe von Substanzen auf ihre Eignung als Gäste überprüft. Um Unterschiede zwischen freiem und in einer Wirt-Gast-Verbindung eingebundenem Diol herauszufinden, wurde eine Kristallstrukturbestimmung des (*R*)-Diols **7** durchgeführt (**Abb. 59**):

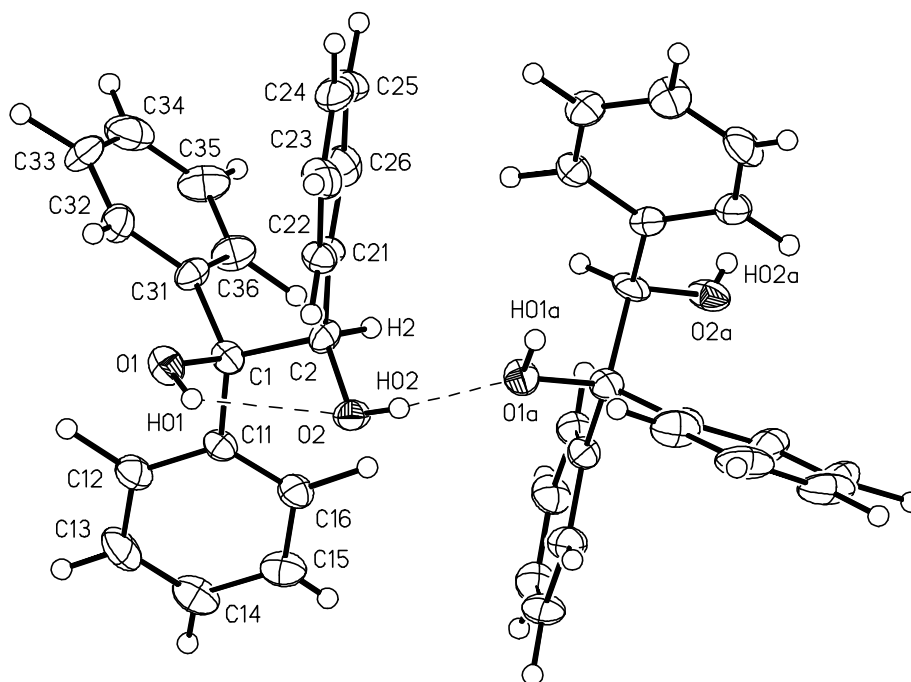


Abb. 59: Asymmetrische Einheit des (*R*)-Diols **7**.^[32]

Es lassen sich zwei Typen von Dioleinheiten identifizieren. In der linken Einheit stehen die beiden Hydroxylgruppen in einer *gauche*-, in der rechten in einer *anti*-Position. Im Falle der *gauche*-Konformation fungieren beide Hydroxylgruppen als H-Donor, O2 zusätzlich als H-Akzeptor. In der *anti*-Einheit agiert nur das Sauerstoffatom O1a als H-Akzeptor, während H01a, O2a und H02a an keiner Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Im Infrarotspektrum erhält man daher zwei assoziierte und zwei unassoziierte OH-Valenzschwingungsbanden. Einschlußverbindungen, zu denen keine Kristallstruktur bestimmt wurde, wurden durch Veränderungen im OH-Valenzschwingungsbereich charakterisiert.

Zur Erlangung weiterer Informationen über das Kristallisationsverhalten des Triphenylglycols **7** wurde auch von der racemischen Substanz eine Kristallstruktur bestimmt. Die Verknüpfung der (*R*)- bzw. (*S*)-Dioleinheiten via Wasserstoffbrücken wird in **Abb. 60** gezeigt. Je eine Einheit des einen Enantiomeren ist mit einer Einheit des anderen Enantiomeren durch eine Wasserstoffbrücke verknüpft, die das Proton der tertiären OH-Gruppe als H-Donor und das Sauerstoffatom der sekundären OH-Gruppe als H-Akzeptor beschreibt. Im Gegensatz zum (*R*)-Diol **7** zeigt das *rac*-Diol **7** somit ein symmetrisches H-Brückenbindungsverhalten. Die OH-Gruppen beider Dioleinheiten liegen in der *gauche*-Konformation vor:

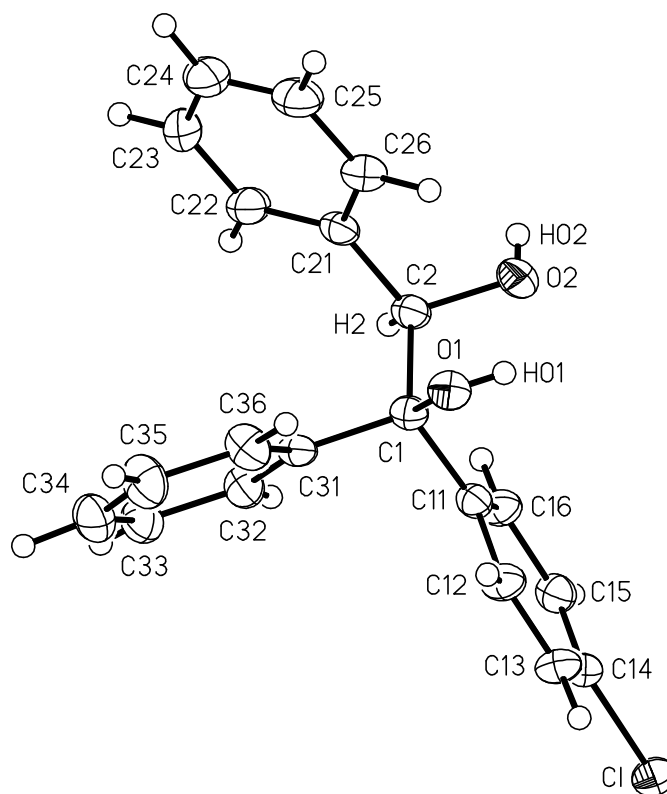
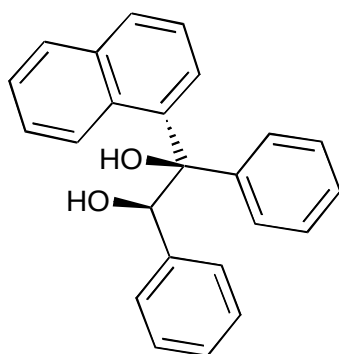
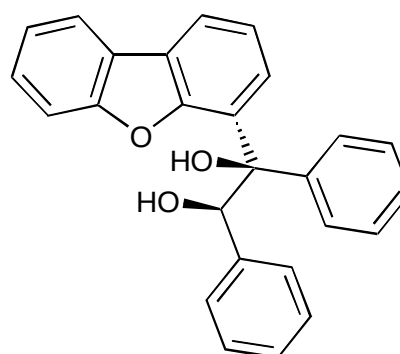


Abb. 61: Asymmetrische Einheit des (1*R*,2*R*)-Diols **14**.^[32]

In Analogie zu **Schema 8** konnten weitere Diole synthetisiert werden (**Abb. 62**):



rac-Diol **21**
Ausb.: 40%
d.r. > 99:1



(1*R*,2*R*)-Diol **22** (Ausb.: 40%; d.r. > 99:1)
und
rac-Diol **22** (Ausb.: 44%; d.r. > 99:1)

Abb. 62: *rac*-**21**, (1*R*,2*R*)-**22** und *rac*-**22**.

Abb. 63 zeigt die Kristallstruktur des *rac*-Diols **21** mit dessen relativer Konfiguration. Im Gegensatz zum *rac*-Diol **7** bildet nur die Hälfte der Diol-Formeleinheiten Wasserstoffbrücken aus. Es resultiert je ein verknüpftes und ein unverknüpftes (*S,S*)/(*R,R*)-Enantiomerenpaar pro Elementarzelle. Dabei agieren die tertiären OH-Gruppen als H-Donor und die sekundären Sauerstoffatome der anderen Einheit als H-Akzeptor. Als einziges der in dieser Arbeit

vorgestellten Diole kristallisiert das *rac*-Diol **21** im triklinen System, während alle anderen im monoklinen System kristallisieren.

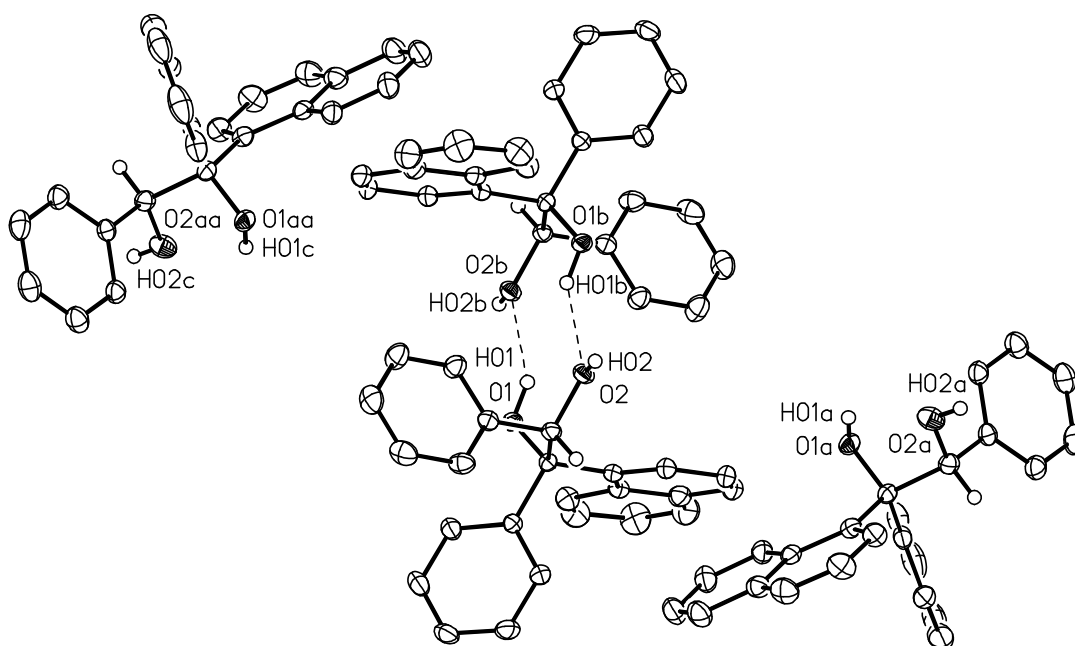


Abb. 63: Elementarzelle des *rac*-Diols **21**.^[32]

Mit dem enantiomerenreinen Diol **7** konnten insgesamt 22 verschiedene 1:1-Koordinationsclathrate mit folgenden Substanzen erhalten werden: Essigsäure, Phenyl-, *p*-Hydroxyphenyl-, Cyclohexyl-, Chlor-, Brom-, Iod-, Dichloressigsäure, Propionsäure, 2-Chlor-, 2-Brompropionsäure, *E*-Zimtsäure, *N*-Methylformamid, DMF, Acetamid, *N*-Methyl-, *N,N*-Dimethyl-, *N,N*-Diethylacetamid, Propionamid, Hippursäureethylester, *meso*- und *rac*-2,3-Butandiol.

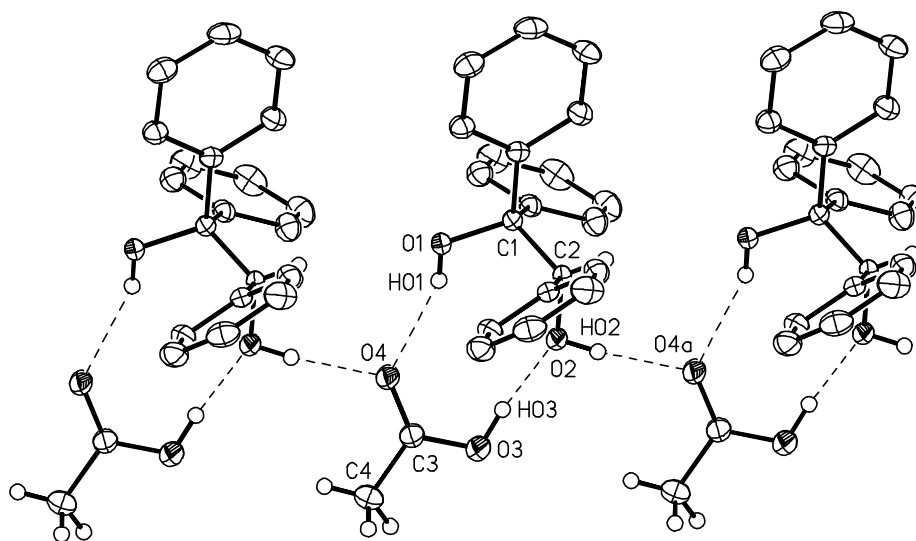


Abb. 64: Verknüpfung der Formeleinheiten von (*R*)-Diol **7** × Essigsäure.^[32]

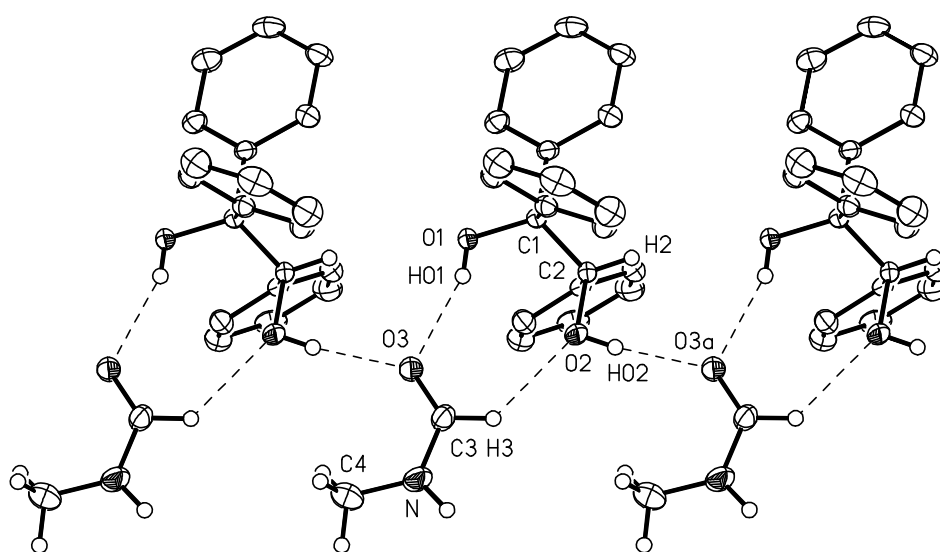


Abb. 65: Verknüpfung der Struktureinheiten von (*S*)-Diol **7** $\times$ *N*-Methylformamid.^[32]

Das Diol **7** lagert, wie alle anderen Diole, bevorzugt Carbonsäuren, -amide und 2,3-Butandiole ein, wobei potentielle Gäste in α -Stellung nicht verzweigt sein dürfen. Die Stabilität der Koordinationsclathrate beruht auf zwei Effekten: Zum einen auf der Ausbildung einer sehr starken Wasserstoffbrücke von der sekundären Hydroxylgruppe der einen Struktureinheit zur Carboxylgruppe der benachbarten Einheit (**Abb. 64** und **65**), zum anderen auf der sich daraus ergebenden Generierung von Kanälen (hier nicht abgebildet), in die die Gastmoleküle eingelagert werden können. Die Koordinationsclathrate des Diols **7** mit Essigsäure und *N*-Methylformamid weisen nicht nur diese Gemeinsamkeiten, sondern zusätzlich isotype Wirtsgitter auf.

Verwendung fanden die Koordinationsclathrate des Triphenylglycols bei der Stabilisierung von instabilen Gastmolekülen und bei der Enantiomeren- und der Diastereomerenanreicherung. So wurde bei der sehr lichtempfindlichen Iodessigsäure selbst nach einem Jahr noch kein Zerfall beobachtet. Die Enantiomerenanreicherung erfolgte am Beispiel der *rac*-2-Chlorpropionsäure, wobei das (*S*)-Diol die (*R*)-2-Chlorpropionsäure mit einem Überschuß von 12% e.e. einlagerte. Aus einem käuflichen Gemisch von *meso*- und *rac*-2,3-Butandiol reicherte das (*R*)-Diol **7** das *meso*-Butandiol mit einem Diastereomerenüberschuß von 93% auf 98% im Clathrat an.

Auch die halogenierten Diole erwiesen sich als geeignete Wirte in Einschlußverbindungen. Das bisfluorierte Diol **11** bildete mit DMF, *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethylacetamid 1:1-Koordinationsclathrate. Das bischlorierte Diol **12** ergab mit Phenylelessigsäure, DMF, *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethylacetamid 1:1-Verbindungen, mit den kleineren Substanzen *N*-Methylformamid und Acetamid 2:1-Verbindungen:

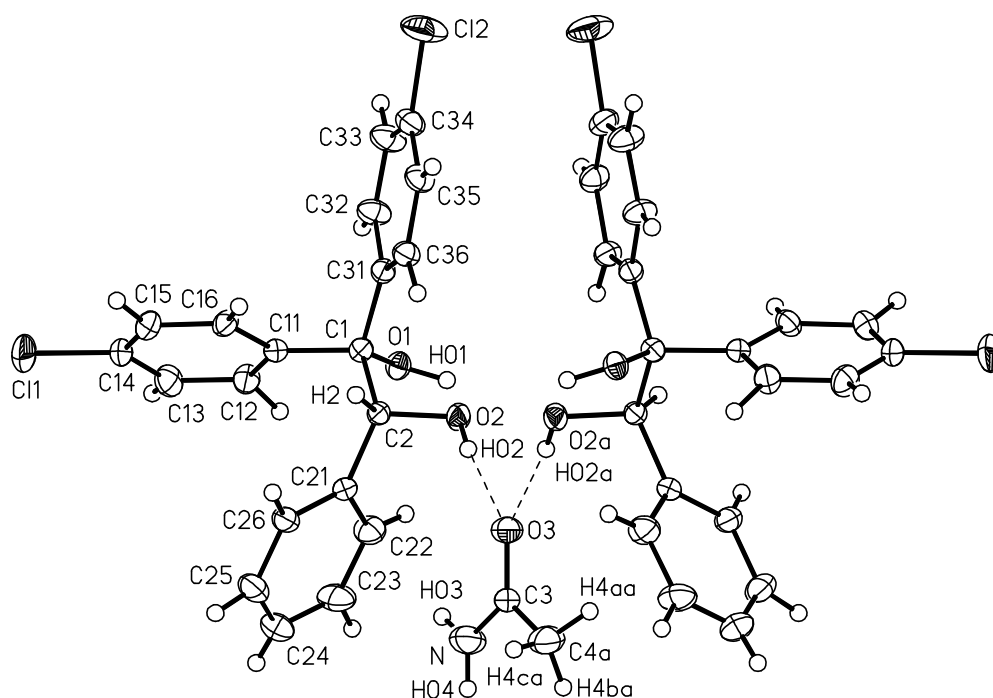


Abb. 66: Struktureinheit von $[(R)\text{-Diol } 12]_2 \times \text{Acetamid}$.^[32]

Ein Acetamidmolekül verknüpft hier zwei Diolmoleküle durch zwei Wasserstoffbrücken miteinander, die es mit den beiden sekundären OH-Gruppen eingeht. Die tertiären Hydroxygruppen bilden Wasserstoffbrücken zum sekundären Sauerstoffatom des jeweils gegenüberliegenden Diols und stabilisieren und immobilisieren das Wirtsgerüst.

Als günstig hat sich die Ausbildung eines weiteren Stereozentrums durch Monosubstitution zum „like“-Diastereomeren erwiesen, wie im (1*R*,2*R*)-Diol **14**. Mit Essigsäure ergab das Diol **14** eine 1:1-Verbindung, mit *N*-Methylformamid und DMF zwei 2:1-Verbindungen hoher Stabilität.

Hinderlich für die Bildung von Einschlußverbindungen sind sperrige Alkylsubstituenten. Weder das Diol **16** mit zwei *para*-ständigen *tert.* Butylgruppen noch die Diole **17** und **18** mit je zwei *para*- bzw. *meta*-ständigen Methylgruppen sind in der Lage, Koordinationsclathrate zu bilden. Die Gründe liegen in der Verschlechterung der Stapelfähigkeit des Wirtes und damit einhergehend in der Destabilisierung der wichtigen sekundären Wasserstoffbrücke zwischen zwei benachbarten Struktureinheiten. Interessanterweise konnte das (*R*)-Diol **16** aus dem Gemisch von 93% *meso*- und 7% *rac*-2,3-Butandiol das *meso*-Diastereomere in einem ersten Schritt auf 96% und in einem zweiten Schritt auf 99.3% anreichern, jeweils bei einem Diol **16**:Butandiol-Verhältnis von 1:1.

Bei dem Diol **19** befindet sich die sperrige Gruppe nicht direkt am Aromaten; daher konnten Phenyl- und Cyclohexylessigsäure – jeweils mit einem Wirt:Gast-Verhältnis von 1:1 – eingelagert werden. Als einziges Diol bevorzugt das Diol **19** Carbonsäuren gegenüber Amiden.

Auch Diole mit größeren aromatischen Systemen eignen sich aufgrund ihrer guten Stapelfähigkeit als Wirte. Mit dem Diol **20** und den Gästen Essigsäure, Cyclohexylessigsäure, *N*-Methylformamid, DMF, Acetamid, *N,N*-Dimethylacetamid, *E*-Zimtsäureamid und Hippursäureethylester konnten acht 1:1-Einschlußverbindungen hergestellt werden. Ein weiteres Beispiel ist das *rac*-Diol **21**, bei dem die Einführung eines zweiten Stereozentrums ein (*R,R*)/(*S,S*)-Enantiomerenpaar ähnlich dem (*R,R*)-Diol **14** liefert. Als Konsequenz des zweiten Stereozentrums konnte ein DMF-Koordinationsclathrat großer Stabilität erhalten werden.

Die Assoziation zwischen den Diolen und ihren Gästen ist nicht auf die feste Phase beschränkt. Daher eignen sich die Diole als Shift-Reagenzien für NMR-Messungen, wobei sich das Diol **7** als das wirkungsvollste herausgestellt hat. Die Shift-Messungen sind erfolgreich in CDCl₃ und Benzol-D₆. In **Abb. 67** sind die vier mit Diol **7** getesteten Substrate mit ihren gaps angegeben:

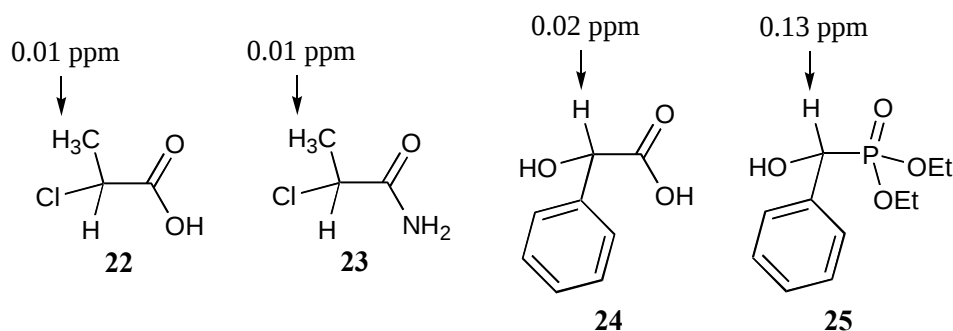


Abb. 67: Durch Diol **7** in CDCl₃ geshiftete Substrate und deren gaps als Maß für die Basislinientrennung.

Im Vergleich mit den bisher bekannten Shift-Reagenzien, den chiralen paramagnetischen Lanthanidenkomplexen und dem TADDOL **5** weist das Triphenylglycol zwei Vorteile auf: Zum einen können Carbonsäuren und -amide als Substrate verwendet werden, zum anderen ist das Triphenylglycol erheblich kostengünstiger. Desgleichen haben alle anderen Diole ihre Eignung als chirale Verschiebungsreagenzien unter Beweis gestellt (**Tab. 29**):

Diol	Molverhältnis Diol:Phosphit 25	gap [ppm]
Triphenylglycol 7	1 : 1	0.13
Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)-phenyl-ethandiol 12	3.3 : 1	0.04
<i>p</i> -Chlorphenyl-diphenyl-ethandiol 14	2.7 : 1	0.02
Bis(<i>p</i> -bromphenyl)-phenyl-ethandiol 15	2.5 : 1	0.03
Bis(<i>p</i> - <i>tert</i> .-butylphenyl)-phenyl-ethandiol 16	2.3 : 1	<0.01
Bis(<i>p</i> -methylphenyl)-phenyl-ethandiol 17	2.3 : 1	0.06
Bis(<i>m</i> -methylphenyl)-phenyl-ethandiol 18	2.3 : 1	0.06
Bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-phenyl-ethandiol 19	1.4 : 1	0.02
Dinaphthalin-2-yl-phenyl-ethandiol 20	2.3 : 1	0.06

Tab. 29: Diole als Shift-Reagenzien für das Diethylphosphit **25**.

IV. Experimenteller Teil

Frau M. Beuer, Herrn Dr. J. Rahematpura und Herrn Dr. K. Opdenbusch danke ich für die Aufnahme eines Teils der 300 MHz- ^1H -NMR-Spektren. Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. A. Steigel und nochmals an Frau M. Beuer für die großzügige Meßzeitregelung, ohne die ich die Vielzahl weiterer NMR-Spektren nicht hätte aufnehmen können.

In dieser Danksagung besonders hervorheben möchte ich Frau I. Menzel für ihre nimmermüde Bereitschaft zur Aufnahme der zahllosen IR- und FT-IR-Spektren sowie Herrn Frunzke für die FT-IR-Spektren, ohne die diese Doktorarbeit nicht hätte entstehen können.

Bei Herrn Mundt bedanke ich mich für die Durchführung der DTA/TG-Messungen, bei Herrn Dr. P. Tommes und bei Herrn Dipl.-Chem. O. Körsen für die Aufnahme der Massenspektren und der GC-MS-Spektren und nochmals bei Frau I. Menzel für die Aufnahme der UV-Spektren.

Für die gerätetechnische Unterstützung bedanke ich mich bei Herrn E. Schönstein und den Angestellten der Glasbläserei.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, besonders den Laborkollegen möchte ich Dank sagen für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Im Speziellen bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Chem. L. Mundt für die Bereitstellung des Hydroxybenzyldiethylphosphites, bei Herrn Dipl.-Chem. F. Laicher und bei Herrn Dipl.-Chem. I. Schwarz für die Unterstützung in Softwarefragen und nochmals bei Herrn Dipl.-Chem. F. Laicher für die Besorgung wichtiger Chemikalien und Geräte bei der Henkel KGaA.

Bei den Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie und Strukturchemie möchte ich mich für die Bereitstellung des Röntgendiffraktometers und die konstruktive und harmonische Zusammenarbeit recht herzlich bedanken, speziell bei Herrn Dr. H. Wunderlich und Herrn Dr. W. Poll für ihre wertvollen Tips.

Abschließend geht mein Dank an Frau Dipl.-Chem. C. Bühne, Frau Dipl.-Chem. A. Löhken und Herrn Dr. R. Fleischer für die Korrektur dieser Arbeit.

4.1. Geräte

^1H-NMR-Spektren	Varian EM-390 (90 MHz), Varian VXR-300 (300 MHz) Als innerer Standard wurde stets TMS verwendet.
^{13}C-NMR-Spektren	Varian VXR-300 (75 MHz) Die Zuordnung der nichtaromatischen C-Atome erfolgte durch Aufnahme eines ^1H -entkoppelten ^{13}C -Spektrums (DEPT).
IR-Spektren:	Perkin Elmer 1420 (IR) Bruker Vektor 22 (FT-IR), Bruker IFS 66 (FT-IR) Besonders intensive Peaks sind fett gedruckt.
Schmelzpunkte (unkorrigiert)	Büchi Melting Point B-540
Differential-Thermoanalyse	Mettler TG-DTA TA 1 Referenz: Al_2O_3 , Aufheizrate: $4^\circ\text{C}/\text{min}$
Drehwerte	Perkin Elmer Polarimeter 341, 10 cm-Küvette
UV-Spektren	Perkin Elmer Spectrometer Lambda 19
Massenspektren	EI: Varian MAT 311A, Ionisierungsenergie 70 eV FAB: Varian MAT 8200, Argon als Atomquelle, <i>m</i> -Nitrobenzylalkohol als Matrix
Elementaranalysen	CHNS/O-Analyzer 2400 der Firma Perkin Elmer, Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf
Dünnschichtchromatographie	Merck Aluminiumfolien, Kieselgel 60 UV_{254} (0.2 mm)
Säulenchromatographie	Kieselgel M60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma Merck Kieselgel (Korngröße 0.063-0.200 mm) der Firma Mallinckroth Baker

4.1.1. Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalle wurden entsprechend den Vorschriften der nächsten Kapitel erhalten und zunächst optisch in einem Durchlichtpolarisationsmikroskop überprüft. Zur Datensammlung geeignet erscheinende Einkristalle wurden in dünnwandige Glaskapillaren (Durchmesser: 0.3 bis 0.7 mm)

eingeschmolzen und nach Justierung auf einem Goniometerkopf auf ein Vierkreisdiffraktometer (Siemens $P2_1/P3$) überführt. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur mit monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) in $\omega/2\theta$ -Abtastung mit intensitätsabhängiger Meßgeschwindigkeit durchgeführt.

Zur Bestimmung einer ersten Orientierungsmatrix wurden acht zentrierte Reflexe eines Rotationsphotos verwendet, sodann zur Bestimmung einer verfeinerten Orientierungsmatrix 32 Reflexe im 2θ -Bereich von $20\text{--}30^\circ$. Um auf gleichbleibende Bedingungen während der Datensammlung zu prüfen, wurden nach jeweils 100 oder 150 Reflexen drei Standardreflexe vermessen.

Auf eine Absorptionskorrektur im Anschluß an die eigentliche Datensammlung konnte bei allen Messungen aufgrund relativ kleiner Beugungswinkel und Absorptionskoeffizienten verzichtet werden.

Die Strukturen wurden durch Direktmethoden mit SHELXTL-PLUS^[31] gelöst und die dabei gewonnenen Strukturfaktoren F nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (full-matrix least squares) gegen F^2 verfeinert. Hierfür kamen die Programme SHELXL-93^[48a] bzw. SHELXL-97^[48b] zur Anwendung.

4.2. Lösungsmittel und Reagenzien

Aceton wird mehrere Stunden über Phosphorpentoxid gekocht, abdestilliert und über Molekularsieb $3 \text{ \AA}$ aufbewahrt.

Diethylether und **Tetrahydrofuran** werden in einer Vorratsflasche mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet. Nach Filtration und Destillation wird Natriumdraht eingepreßt und Benzophenon hinzugefügt. Färbt sich das Lösungsmittel noch nicht blau, wird erneut destilliert, Natriumdraht eingepreßt und Benzophenon hinzugefügt. Die Blaufärbung der Lösung rührt von der Bildung des aus dem Benzophenon resultierenden Ketylradikals her und zeigt die Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff an. Nach abschließender Destillation des Lösungsmittels wird dieses über Molekularsieb $4 \text{ \AA}$ aufbewahrt.

***n*-Hexan** wird mehrmals mit kleinen Portionen konz. Schwefelsäure, Wasser, 2%iger Natronlauge und erneut mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Kaliumhydroxid und Abdestillieren wird solange Natriumdraht eingepreßt, bis das zugegebene Benzophenon das Lösungsmittel blau färbt. Das *n*-Hexan wird abdestilliert und über Molekularsieb $4 \text{ \AA}$ aufbewahrt.

Methanol wird mit Magnesiumspänen (5 g je l Methanol) versetzt und nach Abklingen der Reaktion 4 h unter Rückfluß erhitzt, abdestilliert und über Molekularsieb $3 \text{ \AA}$ aufbewahrt.

Dichlormethan wird mit konz. Schwefelsäure, verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Die Aufbewahrung erfolgt über Molekularsieb 4 Å.

Die **Mandelsäuren** sind Spenden der Firma BASF.

Die verwendeten **Säuren** und **Säureamide**, die z.T. eine Spende der Henkel KGaA darstellen, als potentielle Gäste sowie die **bromierten Aromaten** und **Dibenzofuran** als Edukte zur Dioldarstellung und **TMEDA** als Hilfsreagens werden vor dem Gebrauch destilliert bzw. umkristallisiert.

***n*-BuLi** wird als 15%ige (1.6 M) Lösung in *n*-Hexan (Merck) verwendet.

4.3. Allgemeine Hinweise zum Arbeiten unter Inertgasbedingungen

Bei den feuchtigkeitsempfindlichen Grignard-Reaktionen und Lithierungen werden die Reaktionskolben, Spritzen und Kanülen nach ihrer abschließenden Reinigung mit Aceton bis kurz vor ihrer Verwendung im Trockenschrank bei ca. 75°C aufbewahrt. Nach ihrer Entnahme aus dem Trockenschrank werden die verwendeten Glasgeräte umgehend an die kombinierte Inertgas-Vakuum-Linie angeschlossen und die Schliffe mit Serumkappen verschlossen.

Als Inertgas dient Stickstoff, der über einen mit Sicapent gefüllten Trockenturm geleitet wird, bevor er in die Linie gelangt. Zur Gewährleistung des Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschlusses wird ein konstanter Inertgasüberdruck aufrechterhalten, der mit einem kombinierten Blasenähler/Überdruckventil kontrolliert wird.

Zum Sekurieren wird die Apparatur jeweils dreimal abwechselnd mit einer zweistufigen Ölpumpe evakuiert und anschließend mit Inertgas gefüllt. Eventuell noch vorhandene Feuchtigkeitsspuren können während des Evakuierens mit einem Fön entfernt werden. Bei Verwendung fester Edukte werden diese mit sekuriert. Flüssige Reagenzien, Lösungsmittel und Lösungen werden nach dem Sekurieren durch Serumkappen mit Hilfe von Spritzen zugegeben.

Die Innentemperatur wird bei allen Reaktionen mit einem Pt-100-Widerstandsthermometer der Firma Ebro bestimmt. Das Thermometer wird dazu durch das Septum eingeführt.

Für Temperaturen bis 0°C wird ein Eisbad verwendet, für Temperaturen zwischen 0°C und -15°C eine Eis/Kochsalz-Mischung und für Temperaturen bis -78°C ein Aceton/Trockeneis-Kältebad. Zur schnelleren Abkühlung kann flüssiger Stickstoff in kleinen Portionen zugegeben werden.

4.4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ethandiole (AAV 1)

a) Darstellung des Grignard-Reagenzes:

In einem geeigneten Dreihalskolben mit Magnetrührkern oder KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Anschluß an die Inertgas-Vakuum-Linie und Tropftrichter mit Druckausgleich und Anschluß an die Inertgas-Vakuum-Linie werden die Magnesiumspäne (1.2facher Überschuß gegenüber der bromierten Verbindung) vorgelegt. Nach dreimaligem Sekurieren werden drei Iodkristalle und soviel abs. THF, daß die Magnesiumspäne ausreichend bedeckt sind, im Inertgasgegenstrom eingefüllt. Anschließend wird eine Lösung des bromierten Eduktes (3.25facher Überschuß des bromierten Eduktes gegenüber dem Mandelsäuremethylester) in abs. THF oder abs. Diethylether im Inertgasgegenstrom in den Tropftrichter gegeben. Die Reaktion wird gestartet, indem ca. 10% dieser Lösung schnell in den Kolben laufen gelassen werden und diese Lösung mit einem Fön kurzzeitig erhitzt wird. Eine Farbänderung zeigt den Reaktionsstart an. Die restliche Lösung wird so zugetropft, daß die Reaktionsmischung ohne äußere Wärmezufuhr leicht siedet. Nach beendeter Zugabe (ca. 90 min bei 250 ml Lösung) wird noch (je nach Ansatzgröße) 1-2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen.

b) Darstellung des Ethandiols:

Der Tropftrichter wird mit einer Lösung des Mandelsäuremethylesters in abs. THF oder abs. Diethylether beschickt. Diese Lösung wird innerhalb von ca. 1-2 Stunden (je nach Ansatzgröße) unter Rühren langsam zugetropft, so daß das Lösungsmittel mäßig siedet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 4-6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf eine ausreichende Menge an dest. Wasser gegeben und mit einer ges. Ammoniumchloridlösung oder 10proz. Salzsäure vorsichtig neutralisiert, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase 2-3mal mit je 100 ml tech. Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Magnesiumsulfat, filtriert das Trockenmittel ab, entfernt das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer und trocknet den verbleibenden Feststoff kurz nach. Es wird über eine mit Kieselgel gepackten Chromatographiesäule mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) gereinigt. Die fast reinen mittleren Fraktionen werden mit *n*-Hexan gewaschen, die stärker verunreinigten Fraktionen aus Diethylether umkristallisiert und mit *n*-Hexan und Diethylether nachgewaschen.

4.5. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Koordinationsclathrate

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2)

In einen 50 ml-Einhalsskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr und Magnetrührkern werden 1 mmol des entsprechenden Diols, 15 ml Cyclohexan (p.a.) und 1 mmol des gewünschten Gastes gegeben. Es wird 1 h unter leichtem Rückfluß erhitzt und über Nacht auskristallisieren gelassen. Der sich ergebende Niederschlag wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt und nach zweimaligem Waschen mit je 3 ml Cyclohexan (p.a.) 6 h im Ölpumpenvakuum bei 1 mbar getrocknet. Im Anschluß daran erfolgt eine ^1H -NMR- und FT-IR-analytische Kontrolle des Feststoffes.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3)

1 mmol des entsprechenden Diols wird zu einer Lösung von 1 mmol des gewünschten Gastes in 15 ml Cyclohexan (p.a.) ca. 12 h lang gerührt. Anschließend wird der Niederschlag im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, zweimal mit je 3 ml Cyclohexan (p.a.) gewaschen und 6 h an der Ölpumpe bei 1 mbar getrocknet. Die Charakterisierung erfolgt durch Aufnahme eines ^1H -NMR- und eines FT-IR-Spektrums.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4)

Nach vollständigem Lösen von 1 mmol des entsprechenden Diols in tech. Diethylether wird 1 mmol des einzulagernden Gastes hinzugegeben. Durch vorsichtige Verdampfung des Ethers wird die Lösung eingeeengt, wobei ein kristallines oder amorphes Produkt ausfällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff einmal schnell mit tech. Diethylether gewaschen. Nach sechsständiger Trocknung im Ölpumpenvakuum bei 1 mbar erfolgt eine ^1H -NMR- und FT-IR-analytische Kontrolle des Feststoffes.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5)

1 mmol des entsprechenden Diols wird vollständig in abs. Dichlormethan gelöst, und anschließend wird 1 mmol des einzuschließenden Gastes hinzugegeben. Durch langsame Verdampfung des Methylenchlorids wird die Lösung eingeeengt, so daß sich ein kristalliner oder amorpher Niederschlag bildet. Die überstehende Lösung dekantiert man ab, den Feststoff wäscht man einmal mit wenig abs. Dichlormethan und trocknet diesen 6 h im Ölpumpenvakuum bei 1 mbar. Nach Aufnahme eines ^1H -NMR- und eines FT-IR-Spektrums läßt sich der Feststoff analysieren.

4.6. (*R*)-, (*S*)- und *rac*-Mandelsäuremethylester 9

In einem 1 l-Einhalskolben mit Rückflußkühler werden 60 g (0.394 mol) der entsprechenden Mandelsäure in 180 ml abs. Methanol und 6 ml konz. Schwefelsäure 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 300 ml Wasser versetzt und mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Das Methanol wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende wäßrige Phase viermal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Essigsäureethylester daraufhin am Rotavapor im Vakuum entfernt. Das verbleibende Rohprodukt wird einer Feststoffdestillation unterworfen, wobei das Produkt bei 67-71°C / < 1.0 mbar überdestilliert. Das sich z.T. in der Luftbrücke abscheidende Produkt kann mittels Fön in die Vorlage übergeführt werden.

Ausb. = 56-59 g (86-91% d. Th.)

Lit.^[29]: 90-94%

Schmp. = 55-56°C

Lit.^[29]: 56°C

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 179$ [CHCl_3 , $c = 1$, (*R*)-Mandelsäuremethylester]

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -179$ [CHCl_3 , $c = 1$, (*S*)-Mandelsäuremethylester] Lit.^[48]: -177 (CHCl_3 , $c = 1.3$)

¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 7.43-7.32 (m, 5 H, PhH), 5.17 (s, 1 H, PhCHOH), 3.75 (s, 3 H, OCH_3),
3.55 (br, s, 1 H, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3444, 3061, 3034, 3003, 2955, 1956, 1739, 1600, 1491, 1455, 1435, 1388, 1346,
1270, 1211, 1155, 1097, 1067, 1029, 1003, 981, 924, 894, 782, 738, 696, 621

4.7. (*R*)- und *rac*-Benzoin 13

In einen dreimal sekurierten 2 l-Dreihalskolben mit Preßluftührer, Rückflußkühler mit Stickstoffhahn und Anschluß an die Inertgas-Vakuum-Linie, und 500 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich und Anschluß an die Inertgas-Vakuum-Linie werden im Inertgasgegenstrom 260 ml abs. Diethylether und 12.5 g (1.80 mol) Lithiumdraht gegeben. Eine Lösung aus 160 g (1.02 mol) frisch destilliertem 99%igen Brombenzol in 500 ml abs. Diethylether wird durch den Tropftrichter innerhalb von 3 h derart zugegeben, daß die Lösung leicht siedet. Bereits nach Zugabe weniger ml der Brombenzollösung zeigt eine Farbänderung den Reaktionsstart an. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 2 h rühren. Nach Zugabe von 400 ml abs. Diethylether wird der Rückflußkühler im Inertgasgegenstrom gegen ein Septum mit

Innenthermometer ausgetauscht und die Reaktionsmischung in einem Aceton-Trockeneis-Kältebad auf eine Temperatur von -78°C gekühlt. Eine Lösung von 32.8 g (0.22 mol) der entsprechenden Mandelsäure in 300 ml abs. THF wird dann in den Tropftrichter gefüllt und so zugetropft, daß die Temperatur unterhalb -70°C bleibt (ca. 1.5 h). Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf RT kommen gelassen. Zur vollständigen Umsetzung läßt man noch 2 h bei Raumtemperatur rühren. Die Hydrolyse erfolgt auf ca. 800 ml dest. Wasser, die Neutralisation mit ca. 300 g einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je ca. 150 - 200 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden nun zweimal mit je ca. 200 ml dest. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert ab und wäscht das Trockenmittel dreimal mit je ca. 100 ml Essigsäureethylester nach. Das Produkt wird am Rotavapor im Vakuum bis zur Trockne eingengt und nach säulenchromatographischer Vorreinigung mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) als Laufmittel aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. [(*R*)-Benzoin] = 18.5 g (40% d. Th.) Lit.^[49]: 74%

Ausb. (*rac*-Benzoin) = 23.6 g (51% d. Th.)

Schmp. [(*R*)-Benzoin] = $131\text{--}132^{\circ}\text{C}$ Lit.^[49]: $132\text{--}133^{\circ}\text{C}$ [(*S*)-Benzoin]

Schmp. (*rac*-Benzoin) = $131\text{--}132^{\circ}\text{C}$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -118$ [Aceton, $c = 1$, (*R*)-Benzoin] Lit.^[49]: $+117$ [Aceton, $c = 0.95$, (*S*)-Benzoin]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 7.93-7.90 (m, 2 H, PhH), 7.52-7.26 (m, 8 H, PhH),

5.95 [d, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 1 H, CHOH], 4.57 [d, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 1 H, OH]

FT-IR (KBr):

$\tilde{n}$ [cm^{-1}] = **3415, 3378**, 3061, 2896, **1679**, 1596, 1578, 1494, 1448, 1386, 1305, 1260, 1225, 1180, 1084, 1030, 1003, 975, 933, 916, 847, 768, 748, **698**, 685, 663, 603

4.8. (*R*)-, (*S*)- und *rac*-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7

4.8.1. (*R*)- und (*S*)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7

Entsprechend der AAV 1 werden in einem 2 l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer 41.08 g (1.69 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 229.36 g (1.48 mol) Brombenzol in 280 ml abs. Diethylether hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe (ca. 2 h) wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zu dem hergestellten Grignard-Reagenz tropft man eine Lösung aus 43.43 g (0.26 mol) des entsprechenden Mandelsäuremethylesters und 260 ml abs. Diethylether unter Eisbadkühlung (abweichend von der AAV 1) innerhalb von einer Stunde zu. Zur

Vervollständigung der Reaktion wird noch 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse erfolgt auf ca. 800 ml Wasser, die Neutralisation mit einer ges. Ammoniumchloridlösung. Das Rohprodukt wird ohne säulenchromatographische Reinigung aus 80 ml Ethanol umkristallisiert und einmal mit 60 ml Ethanol und dreimal mit je 100 ml *n*-Hexan nachgewaschen. Das Produkt trocknet man zunächst im Wasserstrahlvakuum, dann im Ölpumpenvakuum bei 80 bis 90°C.

Ausb. [(*R*)-Diol 7] = 41.60 g (55% d. Th.)

Lit.^[29]: 77%

Ausb. [(*S*)-Diol 7] = 44.76 g (59% d. Th.)

Schmp. [(*R*)-, (*S*)-Diol 7] = 127-128°C

Lit.^[29]: 128-129°C

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 221$ [Ethanol, $c = 0.9980$, (*R*)-Diol 7]

Lit.^[29]: 222 (Ethanol, $c = 2.0056$)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 219$ [CHCl_3 , $c = 1$, (*R*)-Diol 7];

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -220$ [CHCl_3 , $c = 1$, (*S*)-Diol 7]

¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 7.64-7.60 (m, 2 H, PhH), 7.39-6.97 (m, 13 H, PhH),

5.51 [d, $^3J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 1 H, PhCHOH], 3.18 (s, 1 H, Ph₂COH),

2.61 [d, $^3J(\text{H,H}) = 3.3$ Hz, 1 H, PhCHOH]

¹³C-NMR (CDCl_3 , 75 MHz):

δ [ppm] = 145.07, 143.32, 138.78 (3 C, *ipso*-C, Aromat), 128.37, 128.06 (4 C, Aromat),

127.62 (1 C, *para*-C, Aromat), 127.55, 127.38 (4 C, Aromat), 127.29 (1 C, *para*-C,

Aromat), 127.01 (2 C, Aromat), 126.65 (1 C, *para*-C, Aromat),

126.13 (2 C, Aromat), 80.70 (1 C, Ph₂COH), 77.44 (1 C, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **3564** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3536** (s, *tert.* OH, unassoziiert),

3449 (s, *tert.* OH, assoziiert), **3328** cm^{-1} (s, *sek.* OH, assoziiert),

3056, 3026, 2879, 2852, 1952, 1885, 1814, 1681, 1597, 1581, 1491, **1446**, 1386,

1343, 1304, 1282, 1240, 1180, 1166, 1101, 1061, 1050, 1032, 1025, 1007, 974,

942, 929, 916, 898, 833, 787, **766**, 750, **736**, **715**, **697**, 672, 645, **613**

Kristallographische Daten des (*R*)-Diols 7:

Kristallgröße: 0.30 x 0.50 x 0.70 mm; Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1$ (Nr. 4), $Z = 4$;

Elementarzelle: $a = 7.306(4)$ Å, $b = 18.296(9)$ Å, $c = 12.185(8)$ Å, $\beta = 106.18(5)^\circ$,

$V = 1564.3(15)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.233$ mg mm⁻³; Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.078$ mm⁻¹;

$2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$; 3842 gemessene, 3693 symmetrieunabhängige, 3693 verwendete ($F_0^2 > 0$) Reflexe;

Strukturlösung: SHELXTL PLUS, Verfeinerung (F^2): SHELXL-97; 477 Parameter; die hydroxyliischen H-Atome wurden frei, die anderen mittels eines „riding models“ verfeinert (die Koordinaten, Temperaturfaktoren U und C-H-Abstände wurden dabei frei verfeinert, während die

C-H-Vektorrichtung fixiert wurde; die H-Atome H34, H2a und H35a wurden nur mit freien Koordinaten und freien U, aber fixierten C-H-Abständen und C-H-Vektorrichtungen verfeinert); $R1 = 0.0539$, $wR2 = 0.1180$ (1406 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma_F$), $R1 = 0.1559$, $wR2 = 0.1436$ (alle Reflexe), Goodness-of-fit = 0.796 (alle Reflexe), Restelektronendichte: $-0.194 < \Delta\rho < 0.153 \text{ eÅ}^{-3}$.

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
O1-C1	1.458(6)	O1-H01	0.99(9)	O2-C2	1.422(7)
O2-H02	0.78(6)	C1-C2	1.526(8)	C1-C11	1.539(7)
C1-C31	1.564(9)	C2-C21	1.542(7)	C2-H2	1.0937
C11-C16	1.369(8)	C11-C12	1.368(9)	C12-C13	1.380(9)
C12-H12	1.2284	C13-C14	1.368(10)	C13-H13	0.9410
C14-C15	1.381(10)	C14-H14	0.9139	C15-C16	1.404(8)
C15-H15	0.8110	C16-H16	1.1312	C21-C22	1.363(8)
C21-C26	1.370(9)	C22-C23	1.410(8)	C22-H22	0.9194
C23-C24	1.366(10)	C23-H23	1.0402	C24-C25	1.374(10)
C24-H24	0.8979	C25-C26	1.422(9)	C25-H25	1.0256
C26-H26	1.0295	C31-C36	1.357(9)	C31-C32	1.366(9)
C32-C33	1.389(11)	C32-H32	0.7900	C33-C34	1.342(12)
C33-H33	1.1315	C34-C35	1.374(11)	C34-H34	0.9300
C35-C36	1.354(10)	C35-H35	1.0471	C36-H36	1.1527
O1a-C1a	1.437(7)	O1a-H01a	1.01(7)	O2a-C2a	1.407(7)
O2a-H02a	0.63(5)	C1a-C31a	1.526(9)	C1a-C11a	1.547(7)
C1a-C2a	1.554(8)	C2a-C21a	1.520(7)	C2a-H2a	0.9800
C11a-C12a	1.387(8)	C11a-C16a	1.391(9)	C12a-C13a	1.374(7)
C12a-H12a	0.8787	C13a-C14a	1.361(9)	C13a-H13a	1.0619
C14a-C15a	1.368(10)	C14a-H14a	0.9658	C15a-C16a	1.394(8)
C15a-H15a	1.0013	C16a-H16a	0.9238	C21a-C22a	1.382(8)
C21a-C26a	1.402(8)	C22a-C23a	1.378(9)	C22a-H22a	1.0266
C23a-C24a	1.370(10)	C23a-H23a	0.7104	C24a-C25a	1.364(9)
C24a-H24a	1.0083	C25a-C26a	1.373(7)	C25a-H25a	0.9711
C26a-H26a	1.0169	C31a-C32a	1.372(10)	C31a-C36a	1.388(9)
C32a-C33a	1.372(11)	C32a-H32a	0.6832	C33a-C34a	1.356(14)
C33a-H33a	1.2255	C34a-C35a	1.373(14)	C34a-H34a	1.0436
C35a-C36a	1.360(11)	C35a-H35a	0.9300	C36a-H36a	0.9903

Tab. 30: Bindungslängen des (*R*)-Diols **7**. Für die Bindungen mit H-Atomen, die mittels eines „riding models“ verfeinert wurden, sind keine Standardabweichungen angegeben.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C1-O1-H01	116(5)	C2-O2-H02	112(5)
O1-C1-C2	108.9(5)	O1-C1-C11	108.8(4)
C2-C1-C11	114.4(5)	O1-C1-C31	106.2(5)
C2-C1-C31	109.1(5)	C11-C1-C31	109.1(5)
O2-C2-C1	105.5(5)	O2-C2-C21	109.7(5)
C1-C2-C21	113.2(5)	O2-C2-H2	109.4
C1-C2-H2	109.4	C21-C2-H2	109.4
C16-C11-C12	120.2(6)	C16-C11-C1	122.6(5)
C12-C11-C1	117.0(6)	C11-C12-C13	120.6(7)
C14-C13-C12	120.1(8)	C13-C14-C15	119.6(7)
C14-C15-C16	120.1(8)	C11-C16-C15	119.2(7)
C22-C21-C26	119.8(6)	C22-C21-C2	120.7(6)
C26-C21-C2	119.5(6)	C21-C22-C23	120.6(7)
C24-C23-C22	119.6(8)	C23-C24-C25	120.6(8)
C24-C25-C26	119.1(8)	C21-C26-C25	120.3(7)
C36-C31-C32	118.6(7)	C36-C31-C1	119.2(6)
C32-C31-C1	122.1(7)	C31-C32-C33	120.1(9)
C34-C33-C32	119.4(9)	C33-C34-C35	120.9(9)
C36-C35-C34	118.6(9)	C35-C36-C31	122.2(8)
C1a-O1a-H01a	106(4)	C2a-O2a-H02a	125(5)

Tab. 31: Ausgewählte Bindungswinkel des (*R*)-Diols **7**. Für die Winkel mit H-Atomen, die mittels eines „riding models“ verfeinert wurden, sind keine Standardabweichungen angegeben.

Torsionswinkel [°]	
O1-C1-C2-O2	64.4(6)
O1a-C1a-C2a-O2a	-173.4(5)

Tab. 32: Ausgewählte Torsionswinkel des (*R*)-Diols **7**.

H-Brücke	Länge (D-H)	Länge (H...A)	Länge (D...A)	Winkel (DHA)
O2-H02...O1a	0.78(6)	2.00(6)	2.780(6)	173(7)
O1-H01...O2	0.99(9)	2.44(9)	2.794(7)	100(6)

Tab. 33: Längen [Å] und Winkel [°] der H-Brücken des (*R*)-Diols **7**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
O1	0.5516(6)	0.0977(3)	0.8270(3)	5.7(1)
O2	0.7318(6)	0.9819(2)	0.7496(4)	5.3(1)
C1	0.6413(8)	0.1054(4)	0.7347(4)	4.4(2)
C2	0.8107(8)	0.0533(3)	0.7562(5)	4.7(2)
C11	0.4893(8)	0.0934(4)	0.6199(5)	4.3(2)
C12	0.3254(9)	0.1336(4)	0.6008(6)	5.9(2)
C13	0.1850(10)	0.1280(5)	0.4984(7)	7.8(3)
C14	0.2131(10)	0.0852(5)	0.4124(6)	6.8(2)
C15	0.3769(10)	0.0438(5)	0.4315(6)	6.4(2)
C16	0.5193(9)	0.0495(4)	0.5357(5)	5.4(2)
C21	0.9563(8)	0.0644(3)	0.8739(5)	4.0(2)
C22	0.9409(9)	0.0262(4)	0.9670(5)	4.7(2)
C23	0.0716(10)	0.0376(5)	0.0750(6)	7.0(2)
C24	0.2154(11)	0.0873(5)	0.0864(7)	7.9(3)
C25	0.2364(10)	0.1249(5)	0.9930(6)	6.8(2)
C26	0.1020(10)	0.1135(4)	0.8849(7)	6.4(2)
C31	0.7150(9)	0.1860(3)	0.7406(5)	4.6(2)
C32	0.6931(11)	0.2340(4)	0.8218(7)	6.6(2)
C33	0.7497(12)	0.3064(5)	0.8194(8)	8.2(3)
C34	0.8353(11)	0.3275(5)	0.7404(8)	8.8(3)
C35	0.8573(12)	0.2799(5)	0.6579(7)	7.8(2)
C36	0.7965(10)	0.2101(4)	0.6599(6)	6.2(2)
O1a	0.0323(5)	0.8830(3)	0.8078(3)	5.4(1)
O2a	0.4037(7)	0.8903(3)	0.6640(4)	6.0(2)
C1a	0.1338(8)	0.8592(4)	0.7288(5)	4.8(2)
C2a	0.3152(7)	0.9075(4)	0.7495(4)	5.4(2)
C11a	0.9897(8)	0.8725(4)	0.6108(5)	4.5(2)
C12a	0.0039(10)	0.9271(4)	0.5345(5)	5.3(2)
C13a	0.8639(9)	0.9359(4)	0.4333(5)	6.1(2)
C14a	0.7091(10)	0.8910(5)	0.4073(6)	7.1(2)
C15a	0.6886(10)	0.8366(5)	0.4800(5)	6.5(2)
C16a	0.8298(9)	0.8277(4)	0.5829(6)	6.2(2)
C21a	0.4471(8)	0.8956(4)	0.8688(5)	4.7(2)
C22a	0.5888(9)	0.8431(4)	0.8928(6)	5.9(2)
C23a	0.7049(10)	0.8366(5)	0.0029(7)	7.6(3)
C24a	0.6825(10)	0.8810(5)	0.0888(6)	7.0(2)
C25a	0.5449(9)	0.9337(4)	0.0657(5)	5.7(2)
C26a	0.4275(9)	0.9418(4)	0.9567(5)	5.3(2)
C31a	0.1901(8)	0.7787(4)	0.7433(6)	4.9(2)
C32a	0.2644(11)	0.7430(5)	0.6663(9)	7.6(3)
C33a	0.3141(13)	0.6705(5)	0.6787(10)	10.1(4)
C34a	0.2925(13)	0.6329(5)	0.7701(12)	13.6(7)

C35a	0.2248(12)	0.6678(5)	0.8506(9)	9.5(3)
C36a	0.1757(11)	0.7396(5)	0.8382(7)	7.3(2)
H01	0.5410(13)	0.0470(5)	0.8530(8)	16.0(4)
H02	0.8100(8)	0.9520(4)	0.7670(5)	7.0(2)
H01a	0.1150(10)	0.8690(4)	0.8860(6)	11.0(3)
H02a	0.4760(7)	0.9060(3)	0.6570(5)	2.5(19)

Tab. 34: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von $0.01 \text{ \AA}^2$ für das (*R*)-Diol 7.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	5.2(3)	7.6(3)	4.5(2)	0.6(2)	1.7(2)	0.5(2)
O2	4.9(3)	4.5(3)	5.5(2)	-0.4(2)	-0.1(2)	-0.2(2)
C1	4.1(3)	6.0(4)	3.2(3)	0.3(3)	1.0(3)	0.2(3)
C2	5.6(4)	3.1(4)	5.4(4)	-0.2(3)	1.5(3)	0.3(3)
C11	3.8(3)	5.3(4)	3.8(3)	0.5(3)	0.8(3)	-0.1(3)
C12	4.4(4)	7.1(5)	5.5(4)	0(4)	0.1(3)	0.4(4)
C13	4.2(4)	8.4(6)	9.8(7)	2.1(5)	0.6(4)	1.7(5)
C14	5.5(5)	9.2(6)	4.7(4)	2.4(5)	-0.5(4)	0(5)
C15	6.6(5)	7.9(5)	4.2(4)	0.4(4)	0.8(4)	-1.5(4)
C16	4.5(4)	5.6(4)	5.2(4)	0.4(4)	0(3)	0.6(3)
C21	3.3(3)	4.4(4)	4.0(3)	-0.3(3)	0.4(3)	-0.2(3)
C22	4.2(4)	5.7(4)	4.1(4)	0.1(3)	0.9(3)	-0.4(4)
C23	5.6(5)	9.1(6)	5.4(4)	0.3(5)	0.4(4)	1.0(5)
C24	6.3(5)	8.1(6)	7.2(6)	-3.4(5)	-1.5(5)	1.4(5)
C25	5.1(4)	8.2(6)	6.0(5)	-1.0(4)	-0.3(4)	-1.1(4)
C26	6.3(5)	5.6(5)	7.3(5)	0.9(4)	2.0(4)	0.8(4)
C31	5.8(4)	3.3(3)	4.1(3)	0.1(3)	0.2(3)	0.4(3)
C32	6.1(5)	7.5(6)	5.9(4)	-1.8(4)	1.4(4)	1.0(4)
C33	8.5(6)	6.0(6)	9.3(6)	-4.2(5)	1.1(5)	-0.2(5)
C34	5.9(5)	7.0(7)	11.2(8)	0.8(6)	-1.6(5)	-0.6(5)
C35	9.1(6)	7.3(6)	6.4(5)	0.4(4)	1.0(4)	-2.7(5)
C36	7.6(5)	5.0(4)	5.8(4)	0.6(4)	1.6(4)	-1.5(4)
O1a	5.0(2)	7.1(3)	3.8(2)	-0.2(2)	0.7(2)	0.7(2)
O2a	4.8(3)	9.2(4)	4.3(2)	-0.8(3)	1.6(2)	-2.3(3)
C1a	4.5(4)	6.0(5)	3.4(3)	-0.3(3)	0.6(3)	0(3)
C2a	3.0(3)	8.4(6)	3.7(3)	-0.9(4)	-0.9(3)	-0.3(3)
C11a	4.3(3)	4.5(4)	4.1(3)	0.4(3)	0.2(3)	0.6(3)
C12a	5.0(4)	6.0(4)	4.2(4)	0.4(3)	0.4(3)	0.4(4)
C13a	5.5(4)	7.0(5)	5.1(4)	1.0(4)	0(3)	1.1(4)
C14a	6.6(5)	8.9(6)	4.6(4)	0.1(5)	-0.3(4)	1.7(5)

C15a	5.1(4)	8.3(6)	4.4(4)	-1.0(4)	-1.5(3)	-0.4(4)
C16a	5.4(4)	6.1(5)	6.3(4)	-0.7(4)	0.4(4)	-0.6(4)
C21a	4.6(4)	4.8(4)	4.5(3)	-0.6(3)	0.8(3)	-1.0(4)
C22a	4.9(4)	5.2(4)	6.5(4)	-1.1(4)	-0.2(4)	0.1(4)
C23a	4.0(4)	6.2(5)	11.2(8)	1.9(5)	0.1(4)	1.2(4)
C24a	7.3(5)	9.4(6)	3.7(4)	0.2(4)	0.6(4)	0.6(5)
C25a	6.4(5)	7.4(5)	2.8(3)	-0.6(3)	0.7(3)	-0.2(4)
C26a	4.3(4)	5.7(4)	5.3(4)	0.1(4)	0.2(3)	0.6(4)
C31a	4.2(4)	4.9(4)	4.7(4)	0.0(4)	-0.3(3)	-0.3(3)
C32a	7.4(6)	6.3(5)	6.8(6)	-1.7(5)	-1.6(4)	0.8(4)
C33a	8.7(6)	5.3(6)	12.7(8)	-3.2(6)	-3.2(6)	2.4(5)
C34a	8.0(7)	2.9(5)	22.9(16)	-0.8(7)	-7.1(9)	0.7(5)
C35a	8.1(6)	5.2(6)	11.7(8)	2.8(6)	-2.9(5)	-2.5(5)
C36a	7.7(5)	5.9(5)	7.1(5)	1.8(5)	0.1(4)	-1.4(4)

Tab. 35: Anisotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von $0.01 \text{ \AA}^2$ für das (*R*)-Diol **7**.

4.8.2. *rac*-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol **7**

Die Darstellung des *rac*-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiols erfolgt analog der unter 4.8.1. vorgestellten Vorschrift mit exakt den gleichen Ansatzgrößen.

Ausb. = 44.11 g (58% d. Th.)

Lit.^[29]: 77%

Schmp. = 165.5-167°C

FT-IR (KBr):

$\tilde{n} [\text{cm}^{-1}]$ = **3559** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3458** (s, *tert.* OH, assoziiert),

3085, 3059, 3027, 3004, 2929, 1957, 1885, 1817, 1762, 1672, 1597, 1582, 1554,
1492, 1448, 1384, 1369, 1322, 1298, 1230, 1204, **1186**, 1156, 1120, 1105, 1080,
1059, 1039, 1020, 1002, 978, 927, 918, 896, 858, 825, 809, 764, **747, 699**, 674,
 646, **621**

Kristallographische Daten des *rac*-Diols **7**:

Kristallgröße: 0.25 x 0.30 x 0.70 mm; Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14),

$Z = 4$; Elementarzelle: $a = 5.9650(10) \text{ \AA}$, $b = 16.538(3) \text{ \AA}$, $c = 15.718(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.37(2)^\circ$,

$V = 1529.9(5) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.261 \text{ mg mm}^{-3}$; Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.080 \text{ mm}^{-1}$;

$2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$; 3854 gemessene, 3534 symmetrieunabhängige, 3534 verwendete ($F_0^2 > 0$) Reflexe;

Strukturlösung: SHELXTL PLUS, Verfeinerung (F^2): SHELXL-93; 271 Parameter; alle H-Atome wurden frei verfeinert; $R_I = 0.0408$, $wR2 = 0.1107$ (2026 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma_F$),

$R_I = 0.0741$, $wR2 = 0.1171$ (alle Reflexe), Goodness-of-fit = 0.903 (alle Reflexe),

Restelektronendichte: $-0.192 < \Delta\rho < 0.179 \text{ e\AA}^{-3}$.

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
O1-C1	1.432(2)	O1-H01	0.86(3)	O2-C2	1.440(2)
O2-H02	0.84(3)	C1-C31	1.529(2)	C1-C11	1.541(2)
C1-C2	1.558(2)	C2-C21	1.512(2)	C2-H2	0.99(2)
C11-C16	1.383(2)	C11-C12	1.394(2)	C12-C13	1.383(3)
C12-H12	0.94(2)	C13-C14	1.376(3)	C13-H13	0.99(2)
C14-C15	1.382(3)	C14-H14	0.95(2)	C15-C16	1.393(3)
C15-H15	0.95(2)	C16-H16	0.99(2)	C21-C26	1.381(2)
C21-C22	1.386(2)	C22-C23	1.389(3)	C22-H22	0.94(2)
C23-C24	1.370(3)	C23-H23	0.96(2)	C24-C25	1.380(3)
C24-H24	0.99(2)	C25-C26	1.389(3)	C25-H25	1.00(2)
C26-H26	0.94(2)	C31-C32	1.380(2)	C31-C36	1.387(2)
C32-C33	1.386(3)	C32-H32	0.97(2)	C33-C34	1.372(3)
C33-H33	0.95(2)	C34-C35	1.377(3)	C34-H34	1.00(2)
C35-C36	1.389(2)	C35-H35	0.94(2)	C36-H36	0.96(2)

Tab. 36: Bindungslängen des *rac*-Diols 7.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C1-O1-H01	103.2(17)	C2-O2-H02	107(2)
O1-C1-C31	108.49(13)	O1-C1-C11	108.96(13)
C31-C1-C11	108.26(12)	O1-C1-C2	108.64(13)
C31-C1-C2	109.43(13)	C11-C1-C2	112.96(13)
O2-C2-C21	111.06(13)	O2-C2-C1	107.74(13)
C21-C2-C1	114.15(13)	O2-C2-H2	108.1(9)
C21-C2-H2	107.6(9)	C1-C2-H2	108.0(9)
C16-C11-C12	118.5(2)	C16-C11-C1	124.38(15)
C12-C11-C1	117.12(14)	C13-C12-C11	121.0(2)
C14-C13-C12	120.0(2)	C13-C14-C15	119.8(2)
C14-C15-C16	120.2(2)	C11-C16-C15	120.5(2)
C26-C21-C22	118.1(2)	C26-C21-C2	120.4(2)
C22-C21-C2	121.4(2)	C21-C22-C23	120.9(2)
C24-C23-C22	120.2(2)	C23-C24-C25	119.8(2)
C24-C25-C26	119.7(2)	C21-C26-C25	121.3(2)
C32-C31-C36	118.6(2)	C32-C31-C1	121.8(2)
C36-C31-C1	119.62(14)	C31-C32-C33	120.5(2)
C34-C33-C32	120.8(2)	C33-C34-C35	119.4(2)
C34-C35-C36	120.1(2)	C31-C36-C35	120.7(2)

Tab. 37: Ausgewählte Bindungswinkel des *rac*-Diols 7.

Torsionswinkel [°]	
O1-C1-C2-O2	62.7(2)

Tab. 38: Ausgewählte Torsionswinkel des *rac*-Diols **7**.

H-Brücke	Länge (D-H)	Länge (H...A)	Länge (D...A)	Winkel (DHA)
O1-H01...O2_#1	0.86(3)	2.097(26)	2.922(2)	160(2)

Tab. 39: Längen [Å] und Winkel [°] der H-Brücken des *rac*-Diols **7** (#1 = -x+2,-y+1,-z+1).

Atom	x	y	z	U _{eq}
O1	0.0846(2)	0.4564(1)	0.3638(1)	3.9(1)
O2	0.7955(2)	0.4359(1)	0.4885(1)	4.5(1)
C1	0.8446(3)	0.4692(1)	0.3426(1)	3.3(1)
C2	0.7230(3)	0.4127(1)	0.4000(1)	3.5(1)
C11	0.7933(3)	0.5594(1)	0.3545(1)	3.4(1)
C12	0.9338(3)	0.6153(1)	0.3227(1)	4.1(1)
C13	0.8952(4)	0.6974(1)	0.3278(1)	5.1(1)
C14	0.7162(4)	0.7252(1)	0.3648(1)	5.3(1)
C15	0.5751(4)	0.6707(1)	0.3968(1)	5.2(1)
C16	0.6141(3)	0.5879(1)	0.3918(1)	4.4(1)
C21	0.7630(3)	0.3235(1)	0.3872(1)	3.6(1)
C22	0.9716(3)	0.2880(1)	0.4166(1)	4.9(1)
C23	0.0032(4)	0.2054(1)	0.4079(1)	5.6(1)
C24	0.8273(4)	0.1576(1)	0.3699(1)	5.8(1)
C25	0.6184(5)	0.1918(1)	0.3400(1)	6.2(1)
C26	0.5873(4)	0.2744(1)	0.3495(1)	5.1(1)
C31	0.7690(3)	0.4474(1)	0.2477(1)	3.4(1)
C32	0.9144(4)	0.4110(1)	0.1994(1)	4.7(1)
C33	0.8419(4)	0.3932(1)	0.1131(1)	5.8(1)
C34	0.6252(4)	0.4117(1)	0.0741(1)	5.5(1)
C35	0.4780(4)	0.4475(1)	0.1217(1)	5.1(1)
C36	0.5493(3)	0.4650(1)	0.2082(1)	4.3(1)
H01	0.1181(42)	0.4775(15)	0.4143(17)	9.0(9)
H02	0.8880(50)	0.4008(17)	0.5112(19)	11.8(12)

Tab. 40: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von 0.01 Å² für das *rac*-Diol **7**.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	3.5(1)	3.9(1)	4.1(1)	-0.2(1)	0.5(1)	0(1)
O2	5.9(1)	4.5(1)	3.0(1)	-0.5(1)	0.8(1)	-0.6(1)
C1	3.3(1)	3.3(1)	3.4(1)	-0.2(1)	0.7(1)	0(1)
C2	3.6(1)	3.7(1)	3.0(1)	-0.3(1)	0.6(1)	-0.3(1)
C11	3.7(1)	3.3(1)	3.1(1)	-0.3(1)	0.3(1)	-0.1(1)
C12	4.6(1)	3.7(1)	4.2(1)	0.1(1)	1.1(1)	-0.1(1)
C13	6.2(1)	3.8(1)	5.4(1)	0.3(1)	0.9(1)	-0.8(1)
C14	6.8(1)	3.3(1)	5.6(1)	-0.3(1)	0.1(1)	0.6(1)
C15	4.9(1)	4.8(1)	5.8(1)	-1.0(1)	0.9(1)	0.9(1)
C16	4.3(1)	3.9(1)	5.1(1)	-0.5(1)	1.2(1)	-0.1(1)
C21	4.7(1)	3.4(1)	2.8(1)	0.2(1)	0.8(1)	-0.7(1)
C22	5.0(1)	4.0(1)	5.5(1)	0.4(1)	0.2(1)	-0.4(1)
C23	6.5(1)	4.3(1)	6.2(1)	1.1(1)	1.2(1)	0.9(1)
C24	9.7(2)	3.3(1)	4.8(1)	0.1(1)	2.0(1)	-0.2(1)
C25	8.5(2)	4.4(1)	5.3(1)	-0.5(1)	-0.2(1)	-1.7(1)
C26	5.4(1)	4.5(1)	4.9(1)	0.0(1)	-0.3(1)	-0.9(1)
C31	4.3(1)	2.8(1)	3.3(1)	0.1(1)	1.0(1)	-0.1(1)
C32	5.0(1)	5.2(1)	4.0(1)	-0.4(1)	0.9(1)	0.8(1)
C33	7.1(2)	6.5(1)	4.0(1)	-0.9(1)	1.8(1)	1.0(1)
C34	7.8(2)	5.2(1)	3.2(1)	-0.1(1)	0.6(1)	-0.1(1)
C35	5.7(1)	5.2(1)	4.0(1)	-0.1(1)	-0.5(1)	0.3(1)
C36	4.6(1)	4.5(1)	3.8(1)	-0.5(1)	0.5(1)	0.3(1)

Tab. 41: Anisotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von 0.01 Å² für das *rac*-Diol 7.

4.9. Koordinationsclathrate mit (*R*)- bzw. (*S*)- 1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol 7

4.9.1. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol 7 mit Essigsäure

290.3 mg (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol (1 mmol) und 60 mg (1 mmol) Essigsäure (p.a.) werden in 15 ml Cyclohexan (p.a.) unter Rückfluß erhitzt, wobei sich bereits amorphes Produkt bildet. Die Aufarbeitung erfolgt analog der AAV 2.

IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): leichter Diolüberschuß

Ausb. = 290 mg (83% d. Th.)

290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 60 mg (1 mmol) Essigsäure (p.a.) werden in 15 ml Cyclohexan (p.a.) 1 d lang gerührt, wobei sich ein voluminöser Niederschlag ausbildet. Die Aufarbeitung erfolgt analog AAV 3.

IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 60 mg (1 mmol) Essigsäure (p.a.) werden analog AAV 4 behandelt, wobei sich ein kristallines Produkt ergibt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 60 mg (1 mmol) Essigsäure (p.a.) ergeben nach AAV 5 ein kristallines Produkt.

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Schmp. = 114-116°C;

DTA: Schmp. = 117.5°C

TG: Gew.-% Essigsäure = 17%; $[\alpha]_D^{20} = 188$ (CHCl₃, *c* = 0.9940)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.68-7.64 (m, 2 H, PhH), 7.41-7.00 (m, 13 H, PhH), 5.58 (s, 1 H, PhCHOH),
3.20 (br, s, 1 H, Ph₂COH), 2.05 (s, 3 H, CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ [ppm] = 177.01 (1 C, COOH), 145.07, 143.32, 138.78 (3 C, *ipso*-C, Aromat),
128.44, 128.08 (4 C, Aromat), 127.70 (1 C, *para*-C, Aromat),
127.61, 127.45 (4 C, Aromat), 127.37 (1 C, *para*-C, Aromat),
127.00 (2 C, Aromat), 126.71 (1 C, *para*-C, Aromat), 126.16 (2 C, Aromat),
80.76 (1 C, Ph₂COH), 77.96 (1 C, PhCHOH), 20.71 (1 C, CH₃)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3459** (s, *tert.* OH, assoziiert), 3255 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3087, 3058, 3028, 1963, 1887, 1798, 1754, 1598, 1581, 1495, 1450, 1373, 1349,
1312, 1279, 1189, 1171, 1157, 1126, 1112, 1065, 1051, 1035, 1018, 1003, 979,
926, 911, 898, 848, 831, 764, **755**, **743**, **698**, 675, 646, **612**

Aus der Essigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2918, **1678** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -110$ (Monomer in der Gasphase), -69 (Dimer in der Gasphase), -37 (Dimer in CHCl₃)^[34a,b]], 1419, 1321, 1289, 1206, 1079, 930, 632

Kristallographische Daten von (*R*)-Diol 7 x Essigsäure:

Kristallgröße: 0.20 x 0.40 x 1.00 mm; Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1$ (Nr. 4), $Z = 2$;
 Elementarzelle: $a = 5.8570(10)$ Å, $b = 18.043(4)$ Å, $c = 9.048(2)$ Å, $\beta = 101.19(2)^\circ$,
 $V = 938.0(3)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.241$ mg mm⁻³; Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.085$ mm⁻¹;
 $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$; 2430 gemessene, 2237 symmetrieunabhängige, 2235 verwendete ($F_0^2 > 0$) Reflexe;
 Strukturlösung: SHELXTL PLUS, Verfeinerung (F^2): SHELXL-93; 322 Parameter; alle H-
 Atome wurden frei verfeinert; $R_I = 0.0374$, $wR2 = 0.0880$ (1791 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma_F$),
 $R_I = 0.0507$, $wR2 = 0.2128$ (alle Reflexe), Goodness-of-fit = 0.953 (alle Reflexe),
 Restelektronendichte: $-0.154 < \Delta\rho < 0.145$ e/Å³.

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
O1-C1	1.431(2)	O1-O4	2.858(2)	O1-H01	0.78(4)
O2-C2	1.447(3)	O2-O3	2.634(3)	O2-H02	0.82(3)
C1-C11	1.530(3)	C1-C31	1.539(3)	C1-C2	1.555(3)
C2-C21	1.508(3)	C2-H2	0.88(2)	C11-C12	1.383(3)
C11-C16	1.393(4)	C12-C13	1.398(4)	C12-H12	0.96(3)
C13-C14	1.370(5)	C13-H13	0.95(4)	C14-C15	1.378(5)
C14-H14	0.89(4)	C15-C16	1.384(4)	C15-H15	0.96(4)
C16-H16	0.99(4)	C21-C26	1.389(4)	C21-C22	1.393(3)
C22-C23	1.378(4)	C22-H22	0.98(3)	C23-C24	1.378(5)
C23-H23	1.02(3)	C24-C25	1.369(5)	C24-H24	0.88(5)
C25-C26	1.393(4)	C25-H25	0.99(3)	C26-H26	1.00(3)
C31-C36	1.384(4)	C31-C32	1.394(3)	C32-C33	1.391(4)
C32-H32	0.96(3)	C33-C34	1.367(5)	C33-H33	0.88(4)
C34-C35	1.376(5)	C34-H34	0.94(4)	C35-C36	1.387(4)
C35-H35	0.93(5)	C36-H36	0.95(3)		
O3-C3	1.296(3)	O3-H03	0.90(5)	O4-C3	1.214(3)
C3-C4	1.493(4)	C4-H41	0.88(5)	C4-H42	0.89(5)
C4-H43	0.93(5)				

Tab. 42: Bindungslängen des (*R*)-Diols 7 x Essigsäure.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C1-O1-H01	108(3)	C2-O2-H02	102.2(18)
O1-C1-C11	107.2(2)	O1-C1-C31	109.2(2)
C11-C1-C31	109.1(2)	O1-C1-C2	109.7(2)
C11-C1-C2	109.0(2)	C31-C1-C2	112.6(2)
O2-C2-C21	110.2(2)	O2-C2-C1	107.3(2)
C21-C2-C1	115.3(2)	O2-C2-H2	110.2(13)
C21-C2-H2	104.4(14)	C1-C2-H2	109.4(14)
C12-C11-C16	118.6(2)	C12-C11-C1	121.4(2)
C16-C11-C1	120.0(2)	C11-C12-C13	120.0(2)
C14-C13-C12	120.7(3)	C13-C14-C15	119.8(3)
C14-C15-C16	119.8(3)	C15-C16-C11	121.1(3)
C26-C21-C22	117.9(2)	C26-C21-C2	119.7(2)
C22-C21-C2	122.3(2)	C23-C22-C21	121.2(3)
C24-C23-C22	120.1(3)	C25-C24-C23	119.9(3)
C24-C25-C26	120.2(3)	C21-C26-C25	120.7(3)
C36-C31-C32	118.2(2)	C36-C31-C1	118.1(2)
C32-C31-C1	123.7(2)	C33-C32-C31	120.3(3)
C34-C33-C32	120.9(3)	C33-C34-C35	119.4(3)
C34-C35-C36	120.4(3)	C31-C36-C35	121.0(3)
C3-O3-H03	112(3)	O4-C3-O3	122.0(2)
O4-C3-C4	123.4(3)	O3-C3-C4	114.6(3)

Tab. 43: Ausgewählte Bindungswinkel des (*R*)-Diols **7** x Essigsäure.

Torsionswinkel [°]	
O1-C1-C2-O2	64.2(2)

Tab. 44: Ausgewählte Torsionswinkel des (*R*)-Diols **7** x Essigsäure.

H-Brücke	Länge (D-H)	Länge (H...A)	Länge (D...A)	Winkel (DHA)
O1-H01...O4	0.78(4)	2.139(39)	2.858(2)	154(3)
O2-H02...O4#1	0.82(3)	1.883(31)	2.697(3)	175(3)
O3-H03...O2	0.90(5)	1.740(54)	2.634(3)	174(4)

Tab. 45: Längen [Å] und Winkel [°] der H-Brücken des (*R*)-Diols **7** x Essigsäure (Symmetrietransformation für generierte äquivalente Atome: #1 = x+1,y,z).

Atom	x	y	z	U _{eq}
O1	0.9302(2)	0.7594	0.7961(2)	3.9(1)
O2	0.3500(3)	0.8168(1)	0.9751(2)	4.4(1)
C1	0.1559(3)	0.7353(2)	0.7779(2)	3.3(1)
C2	0.3333(4)	0.7999(2)	0.8171(2)	3.5(1)
C11	0.1372(4)	0.7145(2)	0.6121(2)	3.5(1)
C12	0.9356(4)	0.7271(2)	0.5073(3)	4.4(1)
C13	0.9258(6)	0.7087(2)	0.3561(3)	5.6(1)
C14	0.1145(6)	0.6782(2)	0.3100(3)	5.8(1)
C15	0.3161(6)	0.6651(2)	0.4137(3)	5.9(1)
C16	0.3265(5)	0.6826(2)	0.5638(3)	5.1(1)
C21	0.2768(4)	0.8691(2)	0.7236(2)	3.7(1)
C22	0.0968(5)	0.9167(2)	0.7414(3)	4.7(1)
C23	0.0583(5)	0.9821(2)	0.6618(3)	5.5(1)
C24	0.1997(6)	1.0017(2)	0.5629(4)	6.0(1)
C25	0.3771(6)	0.9557(2)	0.5426(4)	6.4(1)
C26	0.4167(5)	0.8895(2)	0.6228(3)	5.0(1)
C31	0.2261(4)	0.6662(2)	0.8760(2)	3.9(1)
C32	0.4510(5)	0.6532(2)	0.9558(3)	5.1(1)
C33	0.5010(6)	0.5890(2)	0.0411(4)	6.1(1)
C34	0.3319(7)	0.5376(2)	0.0478(4)	6.5(1)
C35	0.1091(6)	0.5499(2)	0.9696(4)	6.1(1)
C36	0.0567(5)	0.6137(2)	0.8843(3)	4.9(1)
O3	0.1423(3)	0.8786(2)	0.1775(2)	6.8(1)
O4	0.8164(3)	0.8298(2)	0.0554(2)	5.8(1)
C3	0.9210(4)	0.8658(2)	0.1605(3)	5.0(1)
C4	0.8080(7)	0.8988(3)	0.2795(4)	6.7(1)
H01	0.9407(59)	0.7735(22)	0.8785(43)	6.8(11)
H02	0.4900(53)	0.8227(16)	0.0037(29)	3.7(6)
H03	0.2038(84)	0.8571(30)	0.1048(54)	11.1(16)

Tab. 46: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von 0.01 Å² für das (*R*)-Diol **7** x Essigsäure-Koordinationsclathrat.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	2.9(1)	4.9(1)	4.0(1)	-1.0(1)	0.7(1)	0.1(1)
O2	3.2(1)	6.1(1)	3.7(1)	-1.3(1)	0.4(1)	-0.2(1)
C1	2.9(1)	4.0(1)	3.1(1)	-0.5(1)	0.6(1)	0.1(1)
C2	2.5(1)	4.4(1)	3.6(1)	-0.9(1)	0.7(1)	0(1)
C11	4.1(1)	3.2(1)	3.4(1)	-0.3(1)	0.8(1)	-0.2(1)

C12	4.6(1)	5.0(1)	3.7(1)	-0.3(1)	0.6(1)	0.2(1)
C13	6.4(2)	6.4(2)	3.5(1)	-0.1(1)	-0.1(1)	-0.5(1)
C14	8.3(2)	5.7(2)	3.7(1)	-1.3(1)	1.8(1)	-1.3(2)
C15	6.7(2)	6.7(2)	4.9(1)	-1.9(1)	2.4(1)	0.1(2)
C16	4.8(1)	6.0(2)	4.5(1)	-1.1(1)	0.9(1)	0.7(1)
C21	3.5(1)	3.6(1)	3.8(1)	-1.0(1)	0.5(1)	-0.4(1)
C22	4.7(1)	4.2(1)	5.4(1)	-0.8(1)	1.5(1)	0.1(1)
C23	5.9(2)	4.4(1)	6.0(2)	-0.7(1)	0.5(1)	0.7(1)
C24	8.1(2)	4.2(2)	5.4(2)	-0.1(1)	0.4(2)	-0.6(1)
C25	8.3(2)	5.5(2)	5.9(2)	-0.2(1)	2.9(2)	-1.3(2)
C26	5.0(1)	5.0(2)	5.5(2)	-0.7(1)	2.0(1)	-0.2(1)
C31	3.9(1)	4.5(1)	3.3(1)	-0.2(1)	1.0(1)	0.4(1)
C32	4.8(2)	5.5(2)	5.0(2)	0.7(1)	0.7(1)	0.7(1)
C33	6.2(2)	6.4(2)	5.4(2)	1.2(1)	0.6(1)	2.1(2)
C34	8.8(2)	5.5(2)	5.5(2)	1.6(1)	2.4(2)	1.7(2)
C35	7.6(2)	4.7(2)	6.7(2)	0.5(1)	2.8(2)	-0.5(2)
C36	5.0(1)	4.8(1)	5.0(1)	-0.3(1)	1.2(1)	-0.3(1)
O3	4.4(1)	9.9(2)	6.3(1)	-3.6(1)	1.1(1)	-1.1(1)
O4	3.7(1)	9.5(2)	4.2(1)	-2.3(1)	0.5(1)	-0.3(1)
C3	4.3(1)	6.7(2)	3.8(1)	-1.0(1)	0.4(1)	0.1(1)
C4	6.4(2)	8.6(3)	5.5(2)	-2.7(2)	2.0(2)	-0.1(2)

Tab. 47: Anisotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von $0.01 \text{ \AA}^2$ des (*R*)-Diols **7** x Essigsäure.

4.9.2. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit Phenylelessigsäure

Entsprechend AAV 2 ergibt sich mit 290.3 mg (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol (1 mmol) und 136.2 mg (1 mmol) Phenylelessigsäure ein voluminöser Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Ausb. = 380 mg (89% d. Th.);

Schmp. = 105.5-106.5°C

DTA: Schmp. = 102°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -157$ (CHCl_3 , $c = 0.9900$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 7.70-7.66 (m, 2 H, PhH), 7.42-7.02 (m, 18 H, PhH), 5.61 (s, H, PhCHOH),
3.63 (s, 2 H, CH_2CO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz):

δ [ppm] = 177.81 (1 C, COOH), 145.03, 143.31, 138.72, 133.22 (4 C, *ipso*-C, Aromat),
129.36, 128.63, 128.42, 128.08 (8 C, Aromat), 127.68 (1 C, *para*-C, Aromat),
127.59, 127.43 (4 C, Aromat), 127.35, 127.33 (2 C, *para*-C, Aromat),

127.00 (2 C, Aromat), 126.70 (1 C, *para*-C, Aromat), 126.15 (2 C, Aromat),
80.75 (1 C, Ph₂COH), 77.96 (1 C, PhCHOH), 41.02 (1 C, CH₂)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3508** (s, *tert.* OH, assoziiert), 3294 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3087, 3060, 3033, 1955, 1884, 1602, 1586, **1494**, **1449**, 1367, 1307, 1190, 1168,
1106, 1063, 1034, 1013, 1005, 977, 948, 924, 909, 896, 852, 831, 762, **752**, **745**,
697, 675, 647, **611**

Aus der Phenylelessigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931, **1677** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu}$ = -48 (Dimer in KBr)^[52]], 1602, 1586, 1454, 1319, 1295,
1267, 1209, 1143, 1124, **748**, **725**, 627, 618

4.9.3. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit *p*-Hydroxyphenylelessigsäure

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 152.0 mg (1 mmol) 98-99%ige *p*-Hydroxyphenylelessigsäure zur Kristallisation gebracht, wobei sich ein feinkristalliner Niederschlag ausbildet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis von Diol:Säure = 1:1

Ausb. = 410 mg (93% d. Th.)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 152.0 mg (1 mmol) 98-99%ige *p*-Hydroxyphenylelessigsäure zur Kristallisation gebracht, wobei sich ein feinkristalliner Niederschlag ausbildet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis von Diol:Säure = 1:1.

Ausb. = 390 mg (88% d. Th.)

Schmp. = 142.5-143.5°C;

$[\alpha]_D^{20}$ = -131 (Aceton, *c* = 1)

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.59-7.56 (m, 2 H, PhH), 7.29-7.00 (m, 15 H, ArH), 6.72-6.68 (m, 2 H, ArH),
5.56 (s, 2 H, PhCHOH und OH), 5.50 (s, 1 H, OH); 3.41 (s, 2 H, CH₂CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3489** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3247** (s, *sek.* OH, assoziiert),
3059, 3026, 1958, 1896, 1611, 1597, 1495, **1448**, 1171, 1065, 1035, 1017, 979,
924, 896, 784, 763, 752, **698**, 675, 646, 612

Aus der *p*-Hydroxyphenylelessigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3086, 2693, **1672** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu}$ = -37 (Dimer in KBr)^[53]], **1511**, 1366, 1327, 1293,
1235, 1140, 950, 833, 805, 742, 722

4.9.4. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit Cyclohexylelessigsäure

290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 142 mg (1 mmol) 99%ige Cyclohexylelessigsäure werden entsprechend AAV 2 verwendet, wobei ein voluminöser Feststoff erhalten wird.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1.

Ausb. = 314 mg (73% d. Th.)

Schmp. = 116-118°C;

DTA: Schmp. = 116°C

$[\alpha]_D^{20}$ = -161 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.66-7.62 (m, 2 H, PhH), 7.40-6.99 (m, 13 H, PhH), 5.56 (s, 1 H, PhCHOH),
3.40-3.10 (br, s, OH), 2.19 [d, ³*J*(H,H) = 6.7 Hz, 2 H, CH₂CO],
1.79-1.60 (m, 6 H, C₆H₁₁), 1.33-1.10 (m, 3 H, C₆H₁₁), 1.02-0.89 (m, 2 H, C₆H₁₁)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3508** (s, *tert.* OH, assoziiert), 3260 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3061, 3028, 1953, 1611, 1599, 1495, **1449**, 1292, 1267, 1249, 1192, **1167**, 1118,
1064, 1036, 1013, 977, 924, 895, 764, 748, **698**, 675, 642, 613

Aus der Cyclohexylelessigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **2924**, **2852**, 2674, **1684** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu}$ = -26 (Dimer in KBr)^[54]], **1666** (s, C=O, $\Delta\tilde{\nu}$
= -44), 1405, 1365, 1323, 743, 618

4.9.5. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit Chloressigsäure

Analog AAV 2 werden 290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 95 mg (1 mmol) 99%ige Chloressigsäure in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein voluminöser Niederschlag.

IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Ausb. = 328 mg (85% d. Th.)

Analog AAV 4 führen 290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 95 mg (1 mmol) 99%ige Chloressigsäure zu einem kristallinen Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (90 MHz): leichter Diolüberschuß

Ausb. = 310 mg (80% d. Th.)

Schmp. = 94-95°C;

DTA: Schmp. = 92°C

TG: Gew.-% Chloressigsäure = 25%;

[α]_D²⁰ = 171 (CHCl₃, *c* = 0.9900)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.66-7.63 (m, 2 H, PhH), 7.41-7.00 (m, 13 H, PhH), 5.58 (s, H, PhCHOH),
4.06 (s, 2 H, CH₂CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3495** (s, *tert.* OH, assoziiert), 3366 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3086, 3058, 3027, 2855, 1959, 1891, 1809, 1598, 1581, 1495, **1448**, 1391, 1277,
1187, 1165, 1105, **1063**, 1036, 1024, 1002, 978, 924, 913, 894, 851, 831, 807, 763,
753, **746**, **699**, 674, 645, 611

Aus der Chloressigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951, 2727, 2594, 2517, **1700** [s, C=O, Δ $\tilde{\nu}$ = -91 (Monomer in CCl₄), -37 (Dimer in CCl₄)^[51]], 1551, 1456, 1366, 1324, 1258, **1213**, 1123, 1080, 657

4.9.6. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit Bromessigsäure

Entsprechend der AAV 3 läßt man 290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 139 mg (1 mmol) Bromessigsäure (z.S.) in 10 ml Cyclohexan rühren, wobei sich ein amorphes Produkt bildet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure $\cong$ 1:1

Ausb. = 326 mg (76% d. Th.)

Schmp. = 90-91°C;

DTA: Schmp. = 91°C

TG: Gew.-% Bromessigsäure = 35%;

[α]_D²⁰ = 151 (CHCl₃, *c* = 0.9900)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.67-7.64 (m, 2 H, PhH), 7.41-7.00 (m, 13 H, PhH), 5.57 (s, H, PhCHOH),
4.83 (br, s, OH), 3.80 (s, 2 H, CH₂CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3516 (m, *tert.* OH, assoziiert), 3348 cm⁻¹ (m, *sek.* OH, assoziiert),
3088, 3057, 3029, 1960, 1886, 1812, 1599, 1584, 1495, **1449**, 1400, 1341, 1304,
1285, 1230, 1185, 1105, 1062, 1037, 1014, 1002, 975, 926, 896, 852, 831, 764,
754, 743, 699, 674, 646, 613

Aus der Bromessigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951, 2667, 2551, 1706 [m, C=O, $\Delta\tilde{\nu}$ = -66 (Monomer in CCl₄), -20 (Dimer in CCl₄)^[56]], **1680** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu}$ = -92 (Monomer in CCl₄), -46 (Dimer in CCl₄)],
1457, 1354, 1264, 1206, 1172, 1122, 1084, 619

4.9.7. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol 7 mit Iodessigsäure

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 186 mg (1 mmol) Iodessigsäure (z.S.) in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen entsteht ein voluminöses, amorphes Koordinationsclathrat.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (90 MHz): leichter Iodessigsäureüberschuß

Ausb. = 390 mg (82% d. Th.)

Nach der AAV 3 entsteht aus 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 186 mg (1 mmol) Iodessigsäure (z.S.) ebenfalls ein voluminöses, amorphes Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Ausb. = 370 mg (79% d. Th.)

Das Produkt aus obigem Versuch wird 1 Jahr lang unter Sonneneinstrahlung stehengelassen. Rein optisch ist keine Veränderung zu erkennen. Das erneut aufgenommene FT-IR entspricht vollständig demjenigen des obigen Versuchs.

Schmp. = 102.5-104°C;

$[\alpha]_D^{20} = -137$ (CHCl₃, $c = 1$)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.65-7.62 (m, 2 H, PhH), 7.40-6.98 (m, 13 H, PhH), 5.56 (s, 1 H, PhCHOH),
3.65 (s, 2 H, CH₂CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3513** (s, *tert.* OH, assoziiert), 3337 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3090, 3057, 3029, 1959, 1602, 1495, **1449**, 1342, 1287, 1172, 1101, 1062, 1037,
1011, 978, 926, 917, 897, 853, 764, **752**, **744**, **699**, 674, 646, 612

Aus der Iodessigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2927, **1674** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -98$ (Monomer in CCl₄), -39 (Dimer in CCl₄)^[57]], 1457,
1356, 1284, 1263, 1206, 1157, 1123, 1084

4.9.8. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit Dichloressigsäure

Analog AAV 3 werden 290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 129 mg (1 mmol) Dichloressigsäure (z.S.) in 10 ml Cyclohexan 1 d rühren gelassen, wobei sich ein amorpher Feststoff bildet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): leichter Diolüberschuß

Ausb. = 361 mg (86% d. Th.)

Analog AAV 4 werden 290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 128.9 mg (1 mmol) Dichloressigsäure (z.S.) in Diethylether gelöst. Nach teilweiser Verdampfung des Lösungsmittels fällt ein amorpher Feststoff aus.

¹H-NMR (90 MHz): leichter Säureüberschuß

Ausb. = 351 mg (84 % d. Th.)

Schmp. = 90-91°C;

DTA: Schmp. = 87°C

TG: Gew.-% Dichloressigsäure = 30%;

$[\alpha]_D^{20} = 166$ (CHCl₃, $c = 1$)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.67-7.63 (m, 2 H, PhH), 7.42-7.00 (m, 13 H, PhH), 5.90 (s, 1 H, CHCO),
5.61 (s, 1 H, PhCHOH), 4.90-4.70 (br, s, OH)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3526** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3411** (s, *sek.* OH, assoziiert),
3088, 3058, 3028, 2853, 1958, 1885, 1814, 1599, 1583, 1493, **1449**, 1398, 1319,
1308, 1287, 1194, **1171**, 1105, **1062**, 1036, **1015**, 975, 927, 911, 896, 820, 787,
764, **753**, **741**, 714, **699**, **673**, 646, 613

Aus der Dichloressigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2925, 2681, 2553, **1709** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu}$ = -75 (Monomer in CCl₄), -35 (Dimer in CCl₄)^[58]], 1456, 1352, 1284, 1257, 1210, 1121, 1123, 1083

4.9.9. Koordinationsclathrat von (R)-Diol 7 mit Propionsäure

In leichter Abwandlung zu AAV 2 werden 290.3 mg (1 mmol) (R)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 148.2 mg (2 mmol) Propionsäure (p.a.) in 20 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Während des Abkühlens bildet sich ein amorphes Produkt.

¹H-NMR (300 MHz): leichter Diolüberschuß

Ausb. = 257 mg (71% d. Th.)

290.3 mg (1 mmol) (R)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 74 mg (1 mmol) Propionsäure (p.a.) werden in 10 ml Cyclohexan rühren gelassen, wobei sich ein amorpher Feststoff bildet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Ausb. = 281 mg (77% d. Th.)

290.3 mg (1 mmol) (R)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 74 mg (1 mmol) Propionsäure (p.a.) werden in tech. Diethylether gelöst. Nach langsamer Verdampfung des Lösungsmittels wird der entstehende amorphe Feststoff analog AAV 4 aufgearbeitet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

Ausb. = 314 mg (86% d. Th.)

Schmp. = 107-108°C;

$[\alpha]_D^{20}$ = 186 (CHCl₃, *c* = 0.9900)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.68-7.64 (m, 2 H, PhH), 7.42-7.00 (m, 13 H, PhH), 5.59 (s, 1 H, PhCHOH),
 3.35-3.15 (br, s, OH), 2.36 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2 H, CH₃CH₂),
 1.14 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 3 H, CH₃CH₂)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3496 (m, *tert.* OH, assoziiert), 3306 (m, *sek.* OH, assoziiert),
 3089, 3053, 3030, 1960, 1887, 1817, 1765, 1602, 1585, 1494, **1449**, 1383, 1327,
 1284, 1188, 1173, 1108, **1062**, 1038, **1019**, 1001, 987, 974, 927, 911, 896, 840,
 809, 764, **755**, **743**, **699**, 674, 646, 613

Aus der Propionsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2984, 2946, 2643, 2553, **1686** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -27$ (Dimer als Film)^[59]], **1668** (s,
 C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -45$), 1464, 1457, 1404, 1358, 1271, 1251, 1223, 1207, 1196, 1158,
 1124, 1084, 1074

4.9.10. Koordinationsclathrat von (*R*)-bzw. (*S*)-Diol **7** mit 2-Chlorpropionsäure

290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 217 mg (2 mmol) *rac*-2-Chlorpropionsäure (z.S.) werden in 10 ml Cyclohexan rühren gelassen. Der entstehende amorphe Feststoff wird entsprechend AAV 3 aufgearbeitet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Ausb. = 271 mg (68% d. Th.)

290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 434.1 mg (4 mmol) *rac*-2-Chlorpropionsäure (z.S.) werden gemäß AAV 3 in 15 ml Cyclohexan 1 d rühren gelassen. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung bis zur Neutralität extrahiert. Mit einer halbkonz. Salzsäurelösung wird die wäßrige Phase sodann bis pH 3 angesäuert und viermal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und an der Ölpumpe getrocknet.

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz): 2-Chlorpropionsäure und wenig Milchsäure

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1.6$ (CHCl₃, $c = 4.0840$) $\Rightarrow$ 11% e.e. (*S*)-(-)-2-Chlorpropionsäure

Lit.^[59]: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -14.6$ (100% e.e.)

290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 434.1 mg (4 mmol) *rac*-2-Chlorpropionsäure (z.S.) werden in 15 ml Cyclohexan 1 d rühren gelassen. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird dreimal mit Wasser gewaschen, bis die organische Phase neutral reagiert. Im Anschluß daran wird die wäßrige Phase sechsmal mit Essigsäureethylester extrahiert, bis diese neutral reagiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und an der Ölpumpe getrocknet.

¹H-NMR (90 MHz): reine 2-Chlorpropionsäure

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1.8$ (CHCl₃, $c = 2.1520$) $\Rightarrow$ 12% e.e. (*S*)-(-)-2-Chlorpropionsäure

290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 217 mg (2 mmol) *rac*-2-Chlorpropionsäure (z.S.) werden in 15 ml Cyclohexan 1 d rühren gelassen. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der nach AAV 3 aufgearbeitet wird.

¹H-NMR (90 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Shift-Messung (300 MHz) mit (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol als Shift-Reagenz:
Enantiomerenüberschuß von 6% (*S*)-(-)-2-Chlorpropionsäure

Schmp. = 95-96°C;

DTA: Schmp. = 94°C

TG: Gew.-% 2-Chlorpropionsäure = 26%;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 163$ (CHCl₃, $c = 1.0550$)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.66-7.62 (m, 2 H, PhH), 7.40-6.99 (m, 13 H, PhH), 5.57 (s, 1 H, PhCHOH),
4.39 [q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, CH₃CHCO], 1.70-1.67 (dd, 1 H, CH₃CH)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3504 (m, *tert.* OH, assoziiert), 3404 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3088, 3057, 3029, 1958, 1886, 1601, 1584, 1494, **1449**, 1377, 1305, 1172, 1105,
1061, 1037, 1019, 1002, 975, 927, 911, 858, 763, **754**, **741**, **699**, 674, 646, 613

Aus der 2-Chlorpropionsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924, 2658, **1699** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -31$ (Dimer als Film)^[61]], 1353, 1320, 1248,
1204, 1121, 1082

4.9.11. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit 2-Brompropionsäure

290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 306 mg (2 mmol) *rac*-2-Brompropionsäure (z.S.) werden analog AAV 3 in 10 ml Cyclohexan rühren gelassen und entsprechend aufgearbeitet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Ausb. = 311 mg (70% d. Th.)

Schmp. = 83-84°C;

DTA: Schmp. = 86°C

TG: Gew.-% 2-Brompropionsäure = 36%;

[α]_D²⁰ = 143 (CHCl₃, *c* = 1.0050)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.67-7.64 (m, 2 H, PhH), 7.41-7.00 (m, 13 H, PhH), 5.59 (s, 1 H, PhCHOH),
4.36 [q, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 1 H, CH₃CHCO],
1.82 [d, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 1 H, CH₃CH]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3491 (m, *tert.* OH, assoziiert), 3387 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3087, 3057, 3029, 1958, 1885, 1811, 1600, 1584, 1494, **1449**, 1380, 1303, 1284,
1231, 1174, 1105, **1061**, 1036, **1018**, 1002, 977, 927, 911, 897, 848, 807, 788, 763,
753, **740**, **699**, 674, 646, 613

Aus der 2-Brompropionsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2933, **1676** (s, C=O-Gruppe), 1399, 1354, 1320, 1204, 1157, 1121, 1082

4.9.12. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit *E*-Zimtsäure

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 4 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 148.2 mg (1 mmol) *E*-Zimtsäure zur Kristallisation gebracht, wobei sich sehr feine Nadeln bilden.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1

Ausb. = 390 mg (89% d. Th.)

Schmp. = 115-116.5°C;

[α]_D²⁰ (CHCl₃, *c* = 1) = -100

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.79 [d, $^3J(\text{H,H}) = 16.0$ Hz, 1 H, PhCH=], 7.69-7.68 (m, 2 H, PhH),
 7.56-7.53 (m, 2 H, PhH), 7.41-7.02 (m, 16 H, PhH),
 6.45 [d, $^3J(\text{H,H}) = 16.0$ Hz, 1 H, =HCCOOH], 5.60 (s, 1 H, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3457 (m, *tert.* OH, assoziiert), 3292 (m, *sek.* OH, assoziiert),
 3061, 3025, 2854, 1953, 1890, 1600, 1495, **1449**, 1310, **1284**, 1169, 1064, 1036,
 1013, 917, 895, **748**, 741, **696**, 674, 646, 612

Aus der *E*-Zimtsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1953, 1890, **1693** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = +13$ (Dimer in KBr)^[62]], **1672** (s, C=O,
 $\Delta\tilde{\nu} = -8$), **1628** (s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -52$), 1577, 1495, **1449**, 1415, 1330, 1310, **1284**,
 1204, 1125, 1001, 972, 945, 917, 872, 846, 833, 770, **696**

4.9.13. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit *N*-Methylformamid

290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 59 mg (1 mmol) *N*-Methylformamid (z.S.) werden in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen bildet sich langsam ein glasartiger Niederschlag, der analog AAV 2 aufgearbeitet wird.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 334 mg (96% d. Th.)

290 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 120 mg (2 mmol) *N*-Methylformamid (z.S.) liefern nach AAV 4 einen kristallinen Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid $\cong$ 1:1

Ausb.: = 280 mg (80% d. Th.)

Schmp. = 85°C;

DTA: Schmp. = 83-84°C

TG: Gew.-% *N*-Methylformamid = 17%;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -187$ (CHCl₃, $c = 1.1280$)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.01 (s, 1 H, **HCO**), 7.68-7.64 (m, 2 H, **PhH**), 7.40-7.01 (m, 13 H, **PhH**),
 5.90-5.60 (br, s, 1 H, **NH**), 5.57 (s, 1 H, **PhCHOH**), 3.41 (s, 1 H, **Ph₂COH**),
 3.05 (s, 1 H, **PhCHOH**), 2.75 [d, ³*J*(H,H) = 5.0 Hz, 3 H, **NCH₃**]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3403** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert), **3360** (s, *sek.* OH, assoziiert),
 3084, 3057, 3023, 1958, 1889, 1830, 1597, 1580, 1493, 1449, 1310 1279, 1246,
 1188, 1172, 1111, 1064, 1047, 1031, 1001, 981, 927, 898, 832, 772, 765, **756**, **746**,
699, 674, 645, 618

Aus dem *N*-Methylformamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2929, **1664** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -3$ (Film)^[63]], 1628, 1536, 1413, 1391, 1378,
 1356, 1204, 1154, 1125, 1082, 956, 856, 609

Kristallographische Daten des (S)-Diols 7 ´ *N*-Methylformamid:

Kristallgröße: 0.35 x 0.60 x 0.80 mm; Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: *P*2₁ (Nr. 4), *Z* = 2;

Elementarzelle: *a* = 5.895(2) Å, *b* = 17.990(5) Å, *c* = 9.168(2) Å, β = 105.02(2)°,

V = 939.1(5) Å³; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.236 mg mm⁻³; Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.082 mm⁻¹;

Extinktionskoeffizient: ϵ = 0.137(10); $2\Theta_{\text{max}}$ = 56°; 2545 gemessene, 2342 symmetrie-unabhängige, 2341 verwendete (*F*₀² > 0) Reflexe; Strukturlösung: SHELXTL PLUS, Verfeinerung (*F*²): SHELXL-93; 328 Parameter; alle H-Atome wurden frei verfeinert;

*R*1 = 0.0310, *wR*2 = 0.0814 (2039 Reflexe mit *F*₀ > 4 σ_{F}), *R*1 = 0.0358, *wR*2 = 0.0857 (alle Reflexe), Goodness-of-fit = 1.023 (alle Reflexe), Restelektronendichte: -0.130 < $\Delta\rho$ < 0.147 eÅ⁻³.

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
O1-C1	1.425(2)	O1-H01	0.78(3)	O2-C2	1.432(2)
O2-H02	0.80(3)	C1-C31	1.533(2)	C1-C11	1.534(2)
C1-C2	1.552(2)	C2-C21	1.511(3)	C2-H2	0.92(2)
C11-C12	1.382(2)	C11-C16	1.393(3)	C12-C13	1.395(3)
C12-H12	0.99(3)	C13-C14	1.375(4)	C13-H13	0.99(4)
C14-C15	1.375(4)	C14-H14	0.98(3)	C15-C16	1.384(3)
C15-H15	0.93(3)	C16-H16	0.99(3)	C21-C26	1.387(3)
C21-C22	1.400(3)	C22-C23	1.377(3)	C22-H22	0.94(3)
C23-C24	1.374(4)	C23-H23	0.92(3)	C24-C25	1.377(4)
C24-H24	0.93(4)	C25-C26	1.390(3)	C25-H25	0.92(3)
C26-H26	0.97(3)	C31-C36	1.391(3)	C31-C32	1.392(3)

C32-C33	1.392(3)	C32-H32	0.96(3)	C33-C34	1.364(4)
C33-H33	1.01(3)	C34-C35	1.383(4)	C34-H34	0.94(3)
C35-C36	1.383(3)	C35-H35	0.95(4)	C36-H36	0.87(3)
O3-C3	1.215(2)	N-C3	1.318(3)	N-C4	1.423(4)
N-H03	0.91(4)	C3-H3	0.99(3)	C4-H41	1.04(5)
C4-H42	0.97(9)	C4-H43	0.90(5)		

Tab. 48: Bindungslängen des (*S*)-Diols **7** x *N*-Methylformamid.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C1-O1-H01	108(2)	C2-O2-H02	99.9(19)
O1-C1-C31	109.28(13)	O1-C1-C11	107.27(12)
C31-C1-C11	109.15(13)	O1-C1-C2	110.00(13)
C31-C1-C2	112.31(13)	C11-C1-C2	108.70(13)
O2-C2-C21	109.60(14)	O2-C2-C1	107.02(13)
C21-C2-C1	115.19(13)	O2-C2-H2	108.5(11)
C21-C2-H2	107.3(11)	C1-C2-H2	109.1(11)
C12-C11-C16	118.6(2)	C12-C11-C1	121.42(15)
C16-C11-C1	120.01(15)	C11-C12-C13	119.9(2)
C14-C13-C12	121.1(2)	C15-C14-C13	119.2(2)
C14-C15-C16	120.3(2)	C15-C16-C11	120.9(2)
C26-C21-C22	118.2(2)	C26-C21-C2	120.5(2)
C22-C21-C2	121.1(2)	C23-C22-C21	120.6(2)
C24-C23-C22	120.8(2)	C23-C24-C25	119.2(2)
C24-C25-C26	120.7(2)	C21-C26-C25	120.4(2)
C36-C31-C32	117.7(2)	C36-C31-C1	118.2(2)
C32-C31-C1	124.1(2)	C33-C32-C31	120.5(2)
C34-C33-C32	121.0(2)	C33-C34-C35	119.2(2)
C36-C35-C34	120.3(2)	C35-C36-C31	121.2(2)
O3-C3-N	125.0(2)	O3-C3-H3	126.0(18)
N-C3-H3	108.9(18)	C3-N-C4	123.9(2)
C3-N-H03	116(3)	C4-N-H03	120(3)

Tab. 49: Ausgewählte Bindungswinkel des (*S*)-Diols **7** x *N*-Methylformamid.

Torsionswinkel [°]	
O1-C1-C2-O2	-64.0(2)

Tab. 50: Ausgewählte Torsionswinkel des (*S*)-Diols **7** x *N*-Methylformamid.

H-Brücke	Länge (D-H)	Länge (H...A)	Länge (D...A)	Winkel (DHA)
O1-H01...O3	0.78(3)	2.11(4)	2.847(2)	156(3)
O2-H02...O3#1	0.80(3)	1.96(3)	2.762(2)	173(3)
C3-H3...O2	0.99(3)	2.46(3)	3.131(3)	124(2)

Tab. 51: Längen [Å] und Winkel [°] der H-Brücken des (*S*)-Diols **7** x *N*-Methylformamid (Symmetrie-transformation für generierte äquivalente Atome: #1 = x-1,y,z).

Atom	x	y	z	U _{eq}
O1	0.0879(2)	0.2500	0.2183(2)	4.0(1)
O2	0.6546(2)	0.1974(1)	0.0306(1)	4.8(1)
C1	0.8659(3)	0.2762(1)	0.2313(2)	3.5(1)
C2	0.6794(3)	0.2137(1)	0.1868(2)	3.7(1)
C11	0.8939(3)	0.2965(1)	0.3975(2)	3.6(1)
C12	0.1034(3)	0.2852(1)	0.5053(2)	4.4(1)
C13	0.1226(4)	0.3041(2)	0.6555(2)	5.7(1)
C14	0.9352(5)	0.3336(2)	0.6992(2)	5.8(1)
C15	0.7272(4)	0.3455(2)	0.5922(2)	5.6(1)
C16	0.7064(3)	0.3275(2)	0.4425(2)	5.1(1)
C21	0.7352(3)	0.1431(1)	0.2784(2)	3.8(1)
C22	0.9152(4)	0.0956(1)	0.2623(3)	5.0(1)
C23	0.9543(4)	0.0289(2)	0.3384(3)	5.8(1)
C24	0.8158(5)	0.0070(1)	0.4303(3)	6.0(1)
C25	0.6360(5)	0.0527(2)	0.4459(3)	5.9(1)
C26	0.5953(3)	0.1205(1)	0.3708(2)	4.8(1)
C31	0.7977(3)	0.3460(1)	0.1339(2)	4.0(1)
C32	0.5704(4)	0.3617(2)	0.0493(2)	5.5(1)
C33	0.5228(5)	0.4266(2)	0.9641(3)	6.6(1)
C34	0.6967(6)	0.4762(2)	0.9615(3)	6.9(1)
C35	0.9235(5)	0.4615(2)	0.0449(3)	6.5(1)
C36	0.9728(4)	0.3974(1)	0.1306(2)	5.0(1)
O3	0.1730(2)	0.1795(1)	0.9595(2)	5.8(1)
N	0.0609(4)	0.1241(2)	0.7324(2)	6.8(1)
C3	0.0222(4)	0.1605(2)	0.8484(2)	5.5(1)
C4	0.2881(7)	0.1030(3)	0.7204(4)	9.2(1)
H01	0.0722(53)	0.2342(19)	0.1369(38)	7.1(8)
H02	0.5150(52)	0.1912(16)	0.0031(31)	5.8(7)
H03	0.9326(75)	0.1171(26)	0.6527(50)	11.1(12)

Tab. 52: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von 0.01 Å² für das (*S*)-Diol **7** x *N*-Methylformamid-Koordinationsclathrat.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	2.9(1)	5.4(1)	3.8(1)	-1.1(1)	0.9(1)	0.1(1)
O2	3.8(1)	6.8(1)	3.5(1)	-1.5(1)	0.6(1)	-0.6(1)
C1	3.0(1)	4.3(1)	3.1(1)	-0.7(1)	0.6(1)	0.1(1)
C2	2.7(1)	4.9(1)	3.6(1)	-1.0(1)	0.9(1)	-0.1(1)
C11	3.9(1)	3.6(1)	3.3(1)	-0.7(1)	1.0(1)	-0.5(1)
C12	4.5(1)	4.8(1)	3.7(1)	-0.2(1)	0.6(1)	-0.3(1)
C13	6.5(1)	6.6(1)	3.6(1)	-0.4(1)	0.3(1)	-0.4(1)
C14	8.7(1)	5.3(1)	3.6(1)	-1.1(1)	2.1(1)	-1.4(1)
C15	6.4(1)	5.9(1)	5.3(1)	-1.6(1)	2.8(1)	-0.4(1)
C16	4.6(1)	6.1(1)	4.7(1)	-1.3(1)	1.4(1)	0.2(1)
C21	3.3(1)	4.2(1)	3.9(1)	-1.3(1)	0.8(1)	-0.6(1)
C22	4.6(1)	4.6(1)	6.2(1)	-0.9(1)	2.2(1)	-0.2(1)
C23	5.7(1)	4.5(1)	7.3(1)	-1.2(1)	1.8(1)	0.1(1)
C24	7.6(1)	4.2(1)	5.6(1)	-0.7(1)	1.0(1)	-0.7(1)
C25	7.2(1)	5.7(1)	5.5(1)	-0.6(1)	2.7(1)	-1.2(1)
C26	4.4(1)	5.3(1)	5.0(1)	-1.1(1)	1.9(1)	-0.4(1)
C31	4.0(1)	4.7(1)	3.4(1)	-0.4(1)	1.1(1)	0.2(1)
C32	4.7(1)	6.0(1)	5.1(1)	0.2(1)	0.4(1)	0.5(1)
C33	6.7(1)	7.1(2)	5.4(1)	1.0(1)	0.4(1)	1.6(1)
C34	9.8(2)	5.8(1)	5.2(1)	1.3(1)	2.4(1)	1.6(1)
C35	7.6(2)	5.6(1)	6.9(1)	0.7(1)	3.0(1)	-0.3(1)
C36	4.9(1)	5.3(1)	5.0(1)	-0.1(1)	1.4(1)	-0.2(1)
O3	4.1(1)	9.2(1)	4.1(1)	-1.9(1)	0.9(1)	-0.3(1)
N	6.4(1)	9.4(2)	4.4(1)	-2.0(1)	1.1(1)	-2.0(1)
C3	4.2(1)	7.9(1)	4.3(1)	-0.7(1)	0.9(1)	-1.1(1)
C4	8.9(2)	12.8(3)	6.5(2)	-3.7(2)	3.4(2)	-0.7(2)

Tab. 53: Anisotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von 0.01 Å² für das (*S*)-Diol **7** x *N*-Methylformamid-Koordinationsclathrat.

4.9.14. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit *N,N*-Dimethylformamid

Nach AAV 2 werden 290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 73 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen bildet sich ein voluminöser Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 334 mg (92% d. Th.)

Nach AAV 4 werden 290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 292 mg (4 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) in Diethylether zur Reaktion gebracht. Langsame Verdampfungskristallisation über mehrere Wochen führt zu einem amorphen Produkt.

¹H-NMR (90 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 282 mg (78% d. Th.)

Schmp. = 82-84°C;

DTA: Schmp. = 86°C

TG: Gew.-% *N,N*-Dimethylformamid = 21%; $[\alpha]_D^{20} = 186$ (CHCl₃, *c* = 1.0020)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.82 (s, 1 H, **HCO**), 7.68-7.64 (m, 2 H, **PhH**), 7.40-7.01 (m, 13 H, **PhH**),
5.56 [d, ³*J*(H,H) = 3.4 Hz, 1 H, **PhCHOH**], 3.41 (s, 1 H, **Ph₂COH**),
3.08 [d, ³*J*(H,H) = 3.6 Hz, 1 H, **PhCHOH**], 2.87 (s, 3 H, **NCH₃**),
2.81 (s, 3 H, **NCH₃**)

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ [ppm] = 162.62 (1 C, **HCO**), 145.35, 143.52, 139.13 (3 C, *ipso*-C-Atom),
128.29, 128.14, 127.51 (6 C, Aromat), 127.47 (1 C, *para*-C, Aromat),
127.30 (2 C, Aromat), 127.18 (1 C, *para*-C, Aromat), 127.12 (2 C, Aromat),
126.57 (1 C, *para*-C, Aromat), 126.20 (2 C, Aromat), 80.73 (1 C, **Ph₂COH**),
77.83 (1 C, **PhCHOH**), 36.49, 31.40 (2 C, **CH₃**)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3370 (m, *tert.* OH, assoziiert), 3370 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3087, 3058, 3028, 1967, 1813, 1598, 1582, 1495, 1448, 1385, 1347, 1282, 1185,
1169, 1100, 1062, 1045, 1031, 1008, 983, 929, 899, 834, 788, 767, **751**, 737, **701**,
697, 674, 646, 613

Aus dem *N,N*-Dimethylformamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2934, **1658** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -27$ (Paraffinöl)^[64]], 1551, 1413, 1385, 1347,
1258, 1083, 665

4.9.15. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol 7 mit Acetamid

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 2 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 59.1 mg (1 mmol) 99%iges Acetamid in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Bereits in der Hitze bildet sich unlösliches Clathrat in Form von kleinen Kugeln. Beim

Abkühlen bildet sich weiteres Clathrat, sowohl durch Wachsen der alten Kugeln als auch durch Bildung weiterer Kugeln.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 320 mg (92% d. Th.)

Schmp. = 143-144°C;

$[\alpha]_D^{20} = -181$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.58-7.56 (m, 2 H, PhH), 7.29-6.99 (m, 13 H, PhH), 6.80-6.60 (br, s, 2 H, NH₂),
5.57 (s, 2 H, PhCHOH und OH), 5.51 (s, 1 H, OH), 1.76 (s, 3 H, CH₃CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3215** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3164** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3085, 3062, 3025,
1961, 1888, 1815, 1753, 1589, 1494, **1449**, 1345, 1302, 1280, 1189, 1169, 1115,
1064, 1043, 1028, 1001, 980, 928, 918, 913, 899, 768, **749**, **699**, 675, 645, 617

Aus dem Acetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3462** (s, NH₂, unassoziiert), **3421** (s, NH₂, unassoziiert),
2931, 2886, **1670** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = +10$ (KBr)^[65]], 1589, 1403, 1369, 1319,
1204, 1156, 1146, 1126, 1081, 1035, 832, 800, 645

4.9.16. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit *N*-Methylacetamid

Unter leichter Abwandlung der allgemeinen Versuchsvorschrift 2 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 73.1 mg (1 mmol) 99%iges *N*-Methylacetamid in 5 ml Cyclohexan 1 h unter leichtem Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen findet eine langsame Bildung eines voluminösen Niederschlages statt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 320 mg (88% d.Th.)

Unter leichter Abwandlung der AAV 3 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 73.1 mg (1 mmol) 99%iges *N*-Methylacetamid in 5 ml Cyclohexan 3 h lang gerührt. Bereits nach wenigen Minuten bildet sich ein voluminöses, amorphes Koordinationsclathrat.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (90 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 330 mg (91% d. Th.)

Schmp. = 79.5-81°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -185$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.67-7.64 (m, 2 H, PhH), 7.40-7.01 (m, 13 H, PhH), 5.80-5.70 (br, s, 1 H, NH),
5.56 (s, 1 H, PhCHOH), 3.46 (s, 1 H, Ph₂COH), 3.25-3.15 (br, s, 1 H, PhCHOH),
2.70 [d, ³*J*(H,H) = 4.8 Hz, 3 H, NCH₃], 1.86 (s, 3 H, CH₃CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3417** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3314** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3060, 3031, 2851,
1495, **1448**, 1302, 1168, 1104, **1061**, 1035, 977, 897, **746**, **696**, 675, 647, **612**

Aus dem *N*-Methylacetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = ca. 3480 (Schulter, NH, unassoziiert), 2925, 1565, **1645** [s, C=O, Amid I,
 $\Delta\tilde{\nu} = -50$ (CCl₄)^[66]], 1415, 1371, 1168, 1035, 832, 800

4.9.17. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit *N,N*-Dimethylacetamid

Analog der AAV 2 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 87.1 mg (1 mmol) 99%iges *N,N*-Dimethylacetamid in 5 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich zunächst eine ölige Phase, aus der nach längerem Stehenlassen feine Nadeln auskristallisieren.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 290 mg (77% d. Th.)

Analog der allgemeinen Versuchsvorschrift 3 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 87.1 mg (1 mmol) 99%iges *N,N*-Dimethylacetamid in 5 ml Cyclohexan 5 h lang gerührt. Es entsteht ein leicht voluminöses, amorphes Produkt.

¹H-NMR (90 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 310 mg (82% d. Th.)

Schmp. = 90.5-92°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -187$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.67-7.64 (m, 2 H, PhH), 7.38-7.00 (m, 13 H, PhH), 5.54 (s, 1 H, PhCHOH),
 3.60-3.05 (br, s, 2 H, PhCHOH und Ph₂COH), 2.92 (s, 3 H, NCH₃),
 2.85 (s, 3 H, NCH₃), 1.95 (s, 3 H, CH₃CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3393** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3327** (s, *sek.* OH, assoziiert),
 3087, 3055, 3027, 1949, 1884, 1802, **1491**, **1448**, 1346, 1309, 1182, **1170**, 1096,
1062, 1033, 1026, 975, 930, 900, 764, **754**, **739**, **697**, 676, 645, **614**

Aus dem *N,N*-Dimethylacetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2934, 2871, **1610** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu}$ = -64 (Hexan)^[67]], 1418, **1403**, 1266,
 1194, 1114, 1089, 856, 831

4.9.18. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit *N,N*-Diethylacetamid

Nach der AAV 4 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol in Diethylether gelöst und 115.2 mg (1 mmol) *N,N*-Diethylacetamid (z.S.) hinzugegeben. Nach langsamer Verdampfungskristallisation bildet sich ein feinkristalliner Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat neben wenig freiem Diol

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 310 mg (77% d. Th.)

Nach der AAV 5 werden 290.3 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol in Dichlormethan gelöst und 115.2 mg (1 mmol) *N,N*-Diethylacetamid (z.S.) hinzugegeben. Nach langsamer Verdampfungskristallisation bildet sich ein feinkristalliner Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat neben wenig freiem Diol

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 290 mg (72% d. Th.)

Schmp. = 110-113°C;

$[\alpha]_D^{20}$ = -211 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.70-7.66 (m, 2 H, PhH), 7.40-7.02 (m, 13 H, PhH),
 5.59 [d, ³*J*(H,H) = 3.5 Hz, 1 H, PhCHOH], 3.42 (s, 1 H, Ph₂COH),
 3.33 [q, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, 2 H, NCH₂CH₃],
 3.26 [q, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, 2 H, NCH₂CH₃],

3.06 [d, $^3J(\text{H,H}) = 3.5 \text{ Hz}$, 1 H, PhCHOH], 2.01 (s, 3 H, CH₃CO),
 1.15 [t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2 \text{ Hz}$, 3 H, NCH₂CH₃],
 1.09 [t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2 \text{ Hz}$, 3 H, NCH₂CH₃]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3404** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3404** (s, *sek.* OH, assoziiert),
 3088, 3058, 3027, 2873, 1958, **1493**, **1447**, 1381, 1311, 1284, 1220, 1172, 1099,
1062, 1032, 1001, 979, 930, 914, 897, 830, 786, **752**, **737**, **698**, 674, 646, **614**

Aus dem *N,N*-Diethylacetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **2976**, 2934, 2871, 2811, **1609** (s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -41$),^[68] 1463, 1360, **1046**

4.9.19. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit Propionamid

Nach der AAV 2 werden 290.3 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 73.1 mg (1 mmol) Propionamid (purum) in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein voluminöser, amorpher Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 310 mg (85% d. Th.)

Schmp. = 90.5-91.5°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 189$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.59-7.56 (m, 2 H, PhH), 7.29-7.00 (m, 13 H, PhH), 6.80-6.60 (br, s, 2 H, NH₂),
 5.57 (2 s, 2 H, PhCHOH und OH), 5.51 (s, 1 H, OH),
 2.05 [q, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H, CH₃CH₂CO],
 0.97 [t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, 3 H, CH₃CH₂]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3266** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3215** (s, *sek.* OH, assoziiert),
 3060, 3026, 1598, 1494, **1447**, 1344, 1302, 1248, 1187, 1168, 1063, 1042, 1027,
 1003, 979, 927, 897, 831, **748**, **699**, 675, 646, 614

Aus dem Propionamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3461** (s, NH, unassoziiert), **3415** (s, NH, unassoziiert),
 2982, **1669** (s, C=O, Amid I), 1470, 1416, 1127, 1083, 831, 620

4.9.20. Koordinationsclathrat von (*S*)-Diol **7** mit Hippursäureethylester

290 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol, 207 mg (1 mmol) Hippursäureethylester und 20 ml Cyclohexan werden zusammengegeben und 2 d rühren gelassen. Das amorphe Produkt wird entsprechend AAV 3 aufgearbeitet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): Verhältnis Diol:Hippursäureethylester = 1:1

Ausb. = 428 mg (86% d. Th.)

Nach AAV 4 fällt aus einer Lösung von 290 mg (1 mmol) (*S*)-(-)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 207 mg (1 mmol) Hippursäureethylester in Diethylether ein amorpher Feststoff aus.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): Verhältnis Diol:Hippursäureethylester = 1:1

Ausb. = 411 mg (83% d. Th.)

Schmp. = 105.5-107°C

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.82-7.81 (m, 2 H, PhH), 7.80-7.78 (m, 2 H, PhH), 7.70-7.03 (m, 14 H, PhH),
6.75-6.65 (br, s, 1 H, NH), 5.62 (s, 1 H, PhCHOH),
4.25 [q, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2 H, CH₂CH₃],
4.21 [d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 2 H, NHCH₂CO],
3.21 (br, s, 1 H, Ph₂COH), 2.70-2.50 (br, s, 1 H, PhCHOH),
1.31 [t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3435** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3327** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3087, 3056, 3028,
1959, 1884, 1815, 1601, 1576, 1492, **1448**, 1393, 1342, 1171, **1061**, 1043, 1027,
1002, 977, 928, 914, 895, 863, 831, 803, 763, **754**, **750**, **736**, **697**, 674, 646, 614

Aus dem Hippursäureethylester resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3596 (m, NH, unassoziiert), 3003, 2978, 2939, 1959, 1884, 1815, **1730** (s, C=O, von COOEt), **1635** (s, C=O, Amid I), 1601, 1576, **1546** (s, C=O, Amid II), 1492, 1468, 1456, **1448**, 1411, 1377, 1356, 1326, 1297, 1257, **1216**, 1171, 1097, 1083, 1002, 724, **697**, 674

4.9.21. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit *meso*-2,3-Butandiol

Entsprechend AAV 2 werden 290 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 90 mg (1 mmol) *meso*-2,3-Butandiol in 20 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen erfolgt Bildung eines voluminösen, amorphen Niederschlages.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): Verhältnis (*R*)-Diol 1:Butandiol = 1:1

Ausb. = 360 mg (95% d. Th.)

Die AAV 4 mit 290 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 90 mg (1 mmol) *meso*-2,3-Butandiol führt zu einem amorphen Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): Verhältnis (*R*)-Diol 1:Butandiol = 1:1

Ausb. = 335 mg (88% d. Th.)

Die AAV 5 mit 290 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 90 mg (1 mmol) *meso*-2,3-Butandiol führt zu einem amorphen Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): Verhältnis (*R*)-Diol 1:Butandiol = 1:1

Ausb. = 360 mg (95% d. Th.)

Schmp. = 89.5-91°C;

[α]_D²⁰ = 173 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.69-7.67 (m, 2 H, PhH), 7.42-7.02 (m, 13 H, PhH), 5.59 (s, 1 H, PhCHOH),

3.74 [q, ³*J*(H,H) = 6.0 Hz, 2 H, (CH₃CHOH)₂], 3.28 (s, 1 H, Ph₂COH),

2.72 (s, 1 H, PhCHOH), 2.11 [s, 2 H, (CH₃CHOH)₂],

1.10 [d, ³*J*(H,H) = 6.3 Hz, 6 H, (CH₃CHOH)₂]

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3544** (s, OH, unassoziiert), **3499** (s, OH, leicht assoziiert),

3374 (s, OH, assoziiert), **3194** (s, OH, assoziiert),

3028, 2979, 2939, 2915, 1955, 1599, 1494, 1449, 1375, 1354, 1303, 1268, 1201,

1176, 1157, 1131, 1115, 1063, 1041, 1028, 1016, 1002, 975, 928, 894, 833, 752,

698, 674, 644, 613

4.9.22. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **7** mit einem *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol-Gemisch 290 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 90 mg (1 mmol) eines käuflichen *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol-Gemisches (puriss.) werden analog AAV 2 behandelt, wobei sich bereits beim Abkühlen ein voluminöser Niederschlag bildet.

FT-IR (KBr): möglicherweise Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Wirt:Gast-Verhältnis von 1:1

Ausb. = 335 mg (88% d. Th.)

290 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 90 mg (1 mmol) *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol (puriss.) werden in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel verdampfen gelassen. Es bildet sich ein amorpher Niederschlag, der nach AAV 4 aufgearbeitet wird.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Wirt:Gast-Verhältnis von 1:1, Anreicherung des *meso*-Diastereomeren auf 96%

Ausb. = 316 mg (83% d. Th.)

Analog AAV 5 werden 290 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 90 mg (1 mmol) *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol (puriss.) in Dichlormethan gelöst und das Lösungsmittel verdampfen gelassen. Es bildet sich ein amorpher Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Wirt:Gast-Verhältnis von ungefähr 1:1

Ausb. = 343 mg (90% d. Th.)

Schmp. = 86-88°C;

[α]_D²⁰ = 173 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.70-7.66 (m, 2 H, PhH), 7.42-7.02 (m, 13 H, PhH), 5.60 (s, 1 H, PhCHOH),
3.79-3.71 [dq, 2 H, *meso*-(CH₃CHOH)₂], 3.51-3.44 [dq, 2 H, *rac*-(CH₃CHOH)₂],
3.25 (s, 1 H, Ph₂COH), 2.67 (s, 1 H, PhCH(OH)), 2.05 [s, 2 H, (CH₃CHOH)₂],
1.14 [d, ³*J*(H,H) = 6.0 Hz, 6 H, *rac*-(CH₃CHOH)₂],
1.10 [d, ³*J*(H,H) = 6.3 Hz, 6 H, *meso*-(CH₃CHOH)₂]

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3540 (m, OH, unassoziiert), 3498 (m, OH, leicht assoziiert), **3376** (s, OH, assoziiert), **3263** (s, OH, assoziiert), 3028, 2978, 1494, **1449**, 1353, 1302, 1175, 1130, **1063**, 1041, 1028, 1002, 975, 928, 894, **751**, **698**, 674, 644, 612

Diastereomerenanreicherung aus einem *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol-Gemisch

290 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 90 mg (1 mmol) *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol (puriss.) werden in Diethylether gelöst, etwas Cyclohexan hinzugegeben und das Lösungsmittelgemisch verdampfen gelassen. Es bildet sich ein amorpher Niederschlag, der nach Abdekantieren des überstehenden Lösungsmittelgemisches und einmaligem Nachwaschen mit wenig Diethylether an der Ölpumpe getrocknet wird. Das ^1H -NMR (300 MHz) zeigt ein Wirt:Gast-Verhältnis von 1:1, bei einer Anreicherung des *meso*-2,3-Butandiols auf 98%.

Ausb. = 260 mg (68% d.Th.)

290 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiol und 135 mg (1.5 mmol) *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol (puriss.) werden in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel verdampfen gelassen. Es bildet sich ein amorpher Niederschlag, der nach Abdekantieren des überstehenden Lösungsmittels und einmaligem Nachwaschen mit Diethylether an der Ölpumpe getrocknet wird. Das ^1H -NMR (300 MHz) zeigt ein Wirt:Gast-Verhältnis von 1:1, bei einer Anreicherung des *meso*-2,3-Butandiols auf 98% und gleichzeitiger Verminderung des *meso*-Diastereomerenanteils in der Lösung unter 92%.

4.9.23. Reaktionen von (*R*)- bzw. (*S*)-Diol 7 mit weiteren potentiellen Gästen

***o*-Hydroxyphenylelessigsäure:**

AAV 3: das FT-IR wird dominiert von den Banden der freien Säure

AAV 4: kristallines Diol

AAV 5: feine Nadeln; laut FT-IR und ^1H -NMR (300 MHz) *o*-Hydroxyphenylelessigsäure

***p*-Methoxyphenylelessigsäure:**

AAV 3: laut FT-IR sind Diol und Säure ohne Clathratbildung nebeneinander vorhanden

AAV 4: glasartiger Niederschlag; laut ^1H -NMR (300 MHz) 1:1-Verhältnis von Diol:Säure; laut FT-IR liegen Diol und Säure nebeneinander ohne Clathratbildung vor

AAV 5: glasartig; Verhältnis Diol:Säure = 1:1; laut FT-IR möglicherweise Koordinationsclathrat

***o*-Chlorphenylelessigsäure:**

AAV 4: reine Diolkristalle

AAV 5: Diolkristalle mit etwas Säure

***rac*-Mandelsäure:**

AAV 3: Mandelsäurekristalle neben amorphem Diol-Säure-Gemisch

AAV 5: amorph; laut FT-IR möglicherweise Koordinationsclathrat; laut ^1H -NMR (DMSO, 300 MHz) liegt das Diol:Säure-Verhältnis bei ungefähr 1:1.8

***D,L*-Milchsäure:**

AAV 3: amorph; das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) zeigt einen ca. 20%igen Überschuß an Diol

***N*-Ethylacetamid:**

AAV 2: reine Diolkristalle

AAV 4: reine Diolkristalle

AAV 5: reine Diolkristalle

Iodacetamid:

AAV 3: kristallines Diol und amorphes Diol-Amid-Gemisch, das keine Clathratbildung zeigt

1-Naphthylessigsäureamid:

AAV 4: flockiger Niederschlag; laut ^1H -NMR (DMSO, 300 MHz) Amid mit wenig Diol; im FT-IR-Spektrum klare Dominierung der Amidbanden

***N*-Methylpropionamid:**

AAV 4: Diolkristalle mit wenig Amid

AAV 5: reine Diolkristalle

2-Chlorpropionsäureamid:

AAV 2: laut FT-IR Diol neben Säureamid ohne Clathratbildung

AAV 3: laut IR Diol neben Säureamid ohne Clathratbildung

AAV 5: kristalliner Niederschlag; laut FT-IR Diol neben Amid ohne Clathratbildung

Zimtsäureamid:

AAV 2: kristalline Nadeln; das ^1H -NMR (300 MHz) bestätigt das Vorliegen von reinem Zimtsäureamid

AAV 3: amorph; das Verhältnis Diol:Amid beträgt laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) 1:1; FT-IR: Banden des freien Diols, die von den freien Amidbanden überlagert werden.

AAV 4: kristallin; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) reines Zimtsäureamid

AAV 5: große, längliche Einkristalle; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) reines Zimtsäureamid

1,3-Propandiol:

AAV 2: voluminöser, amorpher Feststoff; das $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) bestätigt das Vorliegen von gleichen Teilen Triphenylglykol und 1,3-Propandiol, das FT-IR das gleichzeitige Vorliegen von Wirt und Gast ohne Koordinationsclathratbildung

AAV 3: amorph; das Verhältnis Wirt:Gast liegt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) bei 1.5:1; im FT-IR-Spektrum sind die Banden beider unkoordinierten Diole zu erkennen

AAV 4: kristallin; es handelt sich laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) um nahezu reines Triphenylglykol

AAV 5: kristallin; das $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) zeigt einen deutlichen Überschuss an Triphenylglykol

***ortho*-Phosphorsäure:**

AAV 2: kristallin; laut FT-IR reines Diol

AAV 3: amorph; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): Hauptbestandteil Triphenylmethanal, etwas Diol, Triphenylketon und eine OH-acide Komponente; FT-IR: Hauptprodukt Triphenylmethanal, weiterhin sind Triphenylketon, eine weitere Carbonylverbindung und OH-Gruppen vorhanden

AAV 4: reines Diol (FT-IR)

AAV 5: große Kristalle; laut FT-IR reines Diol

Phosphorige Säure:

AAV 2: laut FT-IR reines Diol

AAV 3: laut FT-IR reines Diol

AAV 4: als Lösungsmittel wird ein Diethylether/Aceton-Gemisch verwendet; amorph; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) handelt es sich um 2,2-Dimethyl-4,4,5-triphenyl-1,3-dioxolan (säure-katalysierte Bildung der Acetonidschutzgruppe); das FT-IR-Spektrum wird von einer breiten H_2O -Bande und markanten CH_3 -Banden dominiert

AAV 5: als Lösungsmittel wird ein Methylenchlorid/Aceton-Gemisch verwendet; amorph; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) handelt es sich um 2,2-Dimethyl-4,4,5-triphenyl-1,3-dioxolan; im FT-IR-Spektrum befindet sich im OH-Bereich nur die Bande von H_2O , markante CH_3 -Banden

Diethylphosphit:

AAV 2: kristallin; laut FT-IR-Spektrum reines Diol

AAV 3: amorph; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): Hauptbestandteil ist Diol, weiterhin sind Triphenylketon und Triphenylmethanal vorhanden; FT-IR: mehrere Carbonylbanden und eine breite OH-Bande

AAV 4: amorph; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) Diol, Triphenylketon und Triphenylmethanal in nahezu gleichen Teilen; im FT-IR-Spektrum sieht man 3 markante Carbonylbanden bei 1721 cm^{-1} (Triphenylmethanal), 1680 cm^{-1} (Triphenylketon) und 1638 cm^{-1} und eine sehr breite OH-Bande

AAV 5: bräunlicher, amorpher Feststoff; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) ist der Hauptbestandteil Triphenylketon, zu je gleichen Teilen sind Diol und Triphenylmethanal vorhanden

a-Hydroxybenzylphosphonsäurediethylester:

AAV 3: amorph; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) Verhältnis Diol:Ester = 2:1; laut FT-IR kein Clathrat

AAV 4: amorph; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) Verhältnis Diol:Ester = 4:1; laut FT-IR kein Clathrat

4.10. (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 11

Entsprechend der AAV 1 wird das Grignard-Reagenz in einem 1 l-Dreihalskolben aus 5.78 g (0.238 mol) Magnesiumspänen und einer Lösung von 34.65 g (0.198 mol) 1-Brom-4-fluorbenzol (z.S.) in 220 ml abs. THF hergestellt. Dabei beträgt die Zugabezeit der 1-Brom-4-fluorbenzollösung ca. 90 min. Nach der Zugabe wird noch 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur dekantiert man anschließend die Reaktionslösung von dem nicht umgesetzten Magnesium unter Inertgasatmosphäre in einen weiteren 1 l-Dreihalskolben ab und wäscht das Magnesium zweimal mit abs. THF unter Inertgasatmosphäre nach. Die Darstellung des Diols erfolgt dann durch Zugabe (ca. 1.5 h) einer Lösung aus 10.00 g (0.060 mol) (*R*)-(-)-Mandelsäuremethylester in 180 ml abs. THF. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse wird mit ca. 400 ml Wasser, die Neutralisation mit ca. 90 ml einer 10proz. Salzsäure durchgeführt. Es wird über eine mit Kieselgel gepackten Chromatographiesäule mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/Essigsäureethylester (5:1) gereinigt.

Ausb. = 8.2 g (42% d. Th.)

Schmp. = 134-135°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 206$ (CHCl_3 , $c = 1$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 7.60-7.54 (m, 2 H, ArH), 7.24-6.73 (m, 11 H, ArH), 5.46 (s, 1 H, PhCHOH),
3.24 (s, 1 H, Ar₂COH), 2.52 (s, 1 H, PhCHOH)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz):

δ [ppm] = 163.42 (d, 1 C, $^1J(\text{C},\text{F}) = 31.6$ Hz, C-F, Aromat),
 160.15 (d, 1 C, $^1J(\text{C},\text{F}) = 30.7$ Hz, C-F, Aromat),
 140.82, 139.14, 138.61 (3 C, *ipso*-C, Aromat), 129.01, 128.91, 128.09, 127.98,
 127.63, 115.30, 115.02, 114.56, 114.28 (13 C, Aromat),
 80.04 (1 C, Ar_2COH), 77.99 (1 C, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **3560** (s, *sek.* OH, *anti*, unassoziiert), **3525** (s, *tert.* OH, *anti*, unassoziiert),
3443 (s, *tert.* OH, *gauche*, assoziiert), **3326** (s, *sek.* OH, *gauche*, assoziiert),
 3079, 3062, 3037, 2871, 2851, 1972, 1897, 1769, 1653, **1603**, **1508**, 1452, 1409,
 1360, 1308, 1295, 1266, **1224**, 1192, **1165**, **1156**, 1110, 1100, 1075, 1051, 1036,
 1027, 1016, **1009**, 975, 961, 946, 926, 909, **841**, **829**, **823**, 803, 769, **736**, 722, 710,
 702, 668, 634

Massenspektrometrie (FAB, *m*-Nitrobenzylalkohol):

$m/e = 308.8$ (31) [$M^+ - \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}$], 309.8 (7) [$M^+ - \text{H}_2\text{O} + \text{H}$],
 219.9 (13) [$(p\text{-F-C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}_2)^+$], 218.9 (81) [$(p\text{-F-C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})^+$],
 203.0 (10) [$(p\text{-F-C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$], 200.9 (11) [$(p\text{-F-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})^+$],
 184.9 (28) [$(p\text{-F-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}^+$], 124.0 (13) [$(p\text{-F-C}_6\text{H}_5)\text{-C}(\text{OH})^+$],
 122.9 (67) [$(p\text{-F-C}_6\text{H}_5)\text{-CO}^+$], 105.9 (14) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{OH})^+$], 104.9 (24) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$],
 91.0 (15) [C_7H_7^+], 89.9 (24) [C_7H_6^+], 88.9 (54) [C_7H_5^+], 77.0 (100) [C_6H_5^+],
 50.9 (49) [C_4H_3^+]

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_2$): $\text{C}_{\text{ber.}}$: 73.61%, $\text{C}_{\text{gef.}}$: 73.56%; $\text{H}_{\text{ber.}}$: 4.94%, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 4.91%

4.11. Koordinationsclathrate mit (*R*)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol**4.11.1. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **11** mit *N,N*-Dimethylformamid**

Analog AAV 4 werden 326 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol in Diethylether gelöst und 73 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) hinzugegeben. Die Verdampfungskristallisation führt zu einem kristallinen Niederschlag ohne Einkristallbildung.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

^1H -NMR (300 MHz): leichter Diolüberschuß

Ausb. = 300 mg (75% d. Th.)

326 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-fluor-phenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 73 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) ergeben nach Verdampfungskristallisation aus Dichlormethan einen kristallinen Niederschlag, der analog AAV 5 aufgearbeitet wird.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Diol und Amid liegen zu gleichen Teilen vor

Ausb. = 360 mg (90% d. Th.)

Schmp. = 106-107°C;

$[\alpha]_D^{20} = 173$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.89 (s, 1 H, **HCO**), 7.64-7.59 (m, 2 H, **ArH**), 7.26-6.74 (m, 11 H, **ArH**),
5.49 (s, 1 H, **PhCHOH**), 3.45-3.35 (br, s, 1 H, **Ar₂COH**), 2.92 (s, 3 H, **NCH₃**),
3.05-2.95 (br, s, 1 H, **PhCHOH**), 2.84 (s, 3 H, **NCH₃**)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3441** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3311** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3066, 3030, 1896,
1719, 1602, 1560, 1543, **1508**, 1456, 1414, 1302, **1220**, 1181, 1160, 1113, 1104,
1079, 1055, 1029, 1015, 984, 941, 922, **837**, 822, 798, 745, 723, 700, 666

Aus dem *N,N*-Dimethylformamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2964, 2930, 2898, **1650** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -35$ (Paraffinöl)^[64]], 1437, 1389

4.11.2. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **11** mit *N*-Methylacetamid

326 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 73 mg (1 mmol) 99%iges *N*-Methylacetamid ergeben nach langsamer Verdampfungskristallisation aus Diethylether einen durchsichtigen, glasartigen Niederschlag, der analog AAV 4 aufgearbeitet wird.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 370 mg (93% d. Th.)

Schmp. = 95-98°C;

$[\alpha]_D^{20} = 171$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.62-7.55 (m, 2 H, **ArH**), 7.26-6.76 (m, 11 H, **ArH**), 5.90-5.70 (br, s, 1 H, **NH**),
5.45 (s, 1 H, **PhCHOH**), 3.64 (s, 1 H, **Ar₂COH**), 3.50-3.40 (br, s, 1 H, **PhCHOH**),
2.71 [d, ³*J*(H,H) = 4.8 Hz, 3 H, **NCH₃**], 1.86 (s, 3 H, **CH₃CO**)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = ca. 3430 (m, Schulter, *tert.* OH, assoziiert), **3309** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3090, 3037, 1958, 1892, **1601**, **1568**, **1509**, 1456, 1411, 1302, **1228**, 1195, **1160**, 1113, 1098, 1076, 1034, 1017, 978, 942, 919, 908, 853, **834**, 792, **742**, 720, **699**, 630

Aus dem *N*-Methylacetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3537 (m, NH, unassoziiert), 2939, **1645** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu}$ = -50 (CCl₄)^[66]], 1371

4.11.3. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **11** mit *N,N*-Dimethylacetamid

326 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 87 mg (1 mmol) 99%iges *N,N*-Dimethylacetamid werden 1 h lang in 20 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen findet die Bildung eines voluminösen, amorphen Niederschlages statt, der entsprechend AAV 2 aufgearbeitet wird.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid $\cong$ 1:1

Ausb. = 320 mg (77% d. Th.)

Man löst 326 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol in Diethylether und gibt 87 mg (1 mmol) 99%iges *N,N*-Dimethylacetamid hinzu. Den Ether läßt man langsam verdampfen, wobei ein amorpher Niederschlag ausfällt, den man analog AAV 4 aufarbeitet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Diolüberschuß

Ausb. = 270 mg (65% d. Th.)

326 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-fluorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 87 mg (1 mmol) 99%iges *N,N*-Dimethylacetamid führen nach AAV 5 zu einem kristallinen Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 390 mg (94% d. Th.)

Schmp. = 83-84°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = 170 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.64-7.59 (m, 2 H, ArH), 7.18-6.74 (m, 11 H, ArH), 5.49 (s, 1 H, PhCHOH),
3.53 (s, 1 H, Ar₂COH), 3.20-3.10 (br, s, 1 H, PhCHOH), 2.98 (s, 3 H, NCH₃),
2.89 (s, 3 H, NCH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3356** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3356** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3073, 3028, 1952,
1908, **1601**, **1508**, 1453, 1403, 1304, 1264, **1220**, 1176, **1164**, 1115, 1073, 1052,
1026, 1014, 981, 951, 923, 853, **840**, 816, 799, 768, 736, 722, 702, 666

Aus dem *N,N*-Dimethylacetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2937, 2898, **1631** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -43$ (Hexan)^[67]], 1418, 1359

4.11.4. Reaktionen von (*R*)-Diol **11** mit weiteren potentiellen Gästen**Essigsäure:**

AAV 2: laut ¹H-NMR (90 MHz) reines Diol

AAV 4: amorph; laut ¹H-NMR (300 MHz) deutlicher Diolüberschuß; laut FT-IR kein Clathrat

***N*-Methylformamid:**

AAV 2: amorph; das ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) zeigt einen Diolüberschuß; das IR zeigt die typischen OH-Valenzen des reinen Diols und eine unscharfe C=O-Amid I-Schwingung

AAV 4: große Kristalle; laut IR und ¹H-NMR (90 MHz) reines Diol

AAV 5: durchsichtige Einkristalle; laut IR reines Diol.

Acetamid:

AAV 2: voluminöser, amorpher Feststoff; das FT-IR-Spektrum zeigt das gleichzeitige Vorliegen von Diol und Acetamid ohne Bildung eines Koordinationsclathrates

AAV 3: amorph; das FT-IR-Spektrum zeigt das gleichzeitige Vorliegen von Diol und Acetamid ohne Clathratbildung

AAV 4: amorph; laut FT-IR möglicherweise Koordinationsclathrat neben freiem Diol

AAV 5: amorph; das ¹H-NMR (300 MHz) zeigt ein Diol-Amid-Verhältnis von 1:2; laut FT-IR kein Koordinationsclathrat

Propionamid:

AAV 4: amorph; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) liegt Propionamid in leichtem Überschuß vor; das FT-IR-Spektrum läßt keine Bildung eines Koordinationsclathrates erkennen

Zimtsäureamid:

AAV 2: kristallin; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) reines Zimtsäureamid

AAV 3: amorph; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) liefert ein Diol:Amid-Verhältnis von 1:1; das FT-IR zeigt jedoch, daß Zimtsäureamid und Diol nebeneinander vorliegen und die Amidbanden die Diolbanden teilweise überlagern

AAV 4: lange Einkristalle; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) reines Zimtsäureamid

AAV 5: Einkristalle; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) Verhältnis Diol:Amid = 1:2; das FT-IR entspricht dem FT-IR von reinem Diol, d.h. es wurde(n) selektiv (ein) Diolkristall(e) vermessen

4.12. (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 12

In einem 1 l-Dreihalskolben werden 5.78 g (0.238 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 42.72 g (0.198 mol) 1-Brom-4-chlorbenzol (z.S.) in 220 ml abs. THF innerhalb von ca. 75 min zugetropft. Nach der Zugabe wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt, die Reaktionsmischung von dem nicht umgesetzten Magnesium unter Inertgasatmosphäre in einen weiteren 1 l-Dreihalskolben abdekantiert und das Magnesium zweimal mit abs. THF nachgewaschen. Zu dem Reaktionsgemisch wird nun eine Lösung aus 10.00 g (0.060 mol) (*R*)-(-)-Mandelsäuremethylester in 180 ml abs. THF innerhalb von ca. 1.5 h zugetropft. Im Anschluß daran erhitzt man noch 6 h unter Rückfluß, hydrolysiert nach dem Abkühlen mit ca. 400 ml Wasser und neutralisiert mit ca. 100 ml 10proz. Salzsäure. Die Reinigung erfolgt mittels einer Chromatographiesäule mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (5:1) als Laufmittel.

Ausb. = 11.55 g (55% d. Th.)

Schmp. = 155-156°C;

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 224 (\text{CHCl}_3, c = 1)$$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 7.55-7.52 (m, 2 H, ArH), 7.37-7.33 (m, 2 H, ArH), 7.24-6.96 (9 H, ArH),
5.45 [d, $^3J(\text{H,H}) = 2.8$ Hz, 1 H, PhCHOH], 3.26 (br, s, 1 H, Ar₂COH),
2.60-2.40 (br, s, 1 H, PhCHOH)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz):

δ [ppm] = 143.38, 141.56, 138.35 (3 C, *ipso*-C, Aromat),
 133.41, 132.77 (2 C, C-Cl, Aromat), 128.59, 128.50 (4 C, Aromat),
 128.10 (1 C, *para*-C, Aromat), 127.98, 127.79, 127.71, 127.64 (8 C, Aromat),
 80.03 (1 C, Ar_2COH), 77.68 (1 C, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **3524** (s, *sek.* OH, unassoziert), **3424** (s, *tert.* OH, unassoziert),
 3088, 3063, 3033, 2924, 1952, 1893, 1776, 1681, 1649, 1592, 1577, **1492**, 1454,
 1403, 1380, 1322, 1277, 1226, 1187, 1180, 1121, **1093**, 1081, 1043, 1029, 1014,
 1003, 973, 949, 922, 909, 849, 835, **828**, 817, 797, 746, 735, 718, **708**, 700, 621

Massenspektrometrie (FAB, NBA; Angaben der Fragmentmassen für ^{35}Cl):

m/e = 341.8 (2) [$M^+ - \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}$], 340.8 (9) [$M^+ - \text{H}_2\text{O} + \text{H}$],
 251.8 (5) [$(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}_2)^+$], 250.7 (20) [$(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})^+$],
 200.9 (9) [$(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}^+$], 139.9 (5) [$(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_5)\text{-C}(\text{OH})^+$],
 138.9 (29) [$(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_5)\text{-CO}^+$], 105.9 (13) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{OH})^+$], 104.9 (23) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$],
 90.9 (18) [C_7H_7^+], 89.9 (29) [C_7H_6^+], 89.0 (60) [C_7H_5^+], 77.0 (100) [C_6H_5^+],
 50.9 (57) [C_4H_3^+]

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$): $\text{C}_{\text{ber.}}$: 66.87%, $\text{C}_{\text{gef.}}$: 66.88%; $\text{H}_{\text{ber.}}$: 4.49%, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 4.46%

4.13. Koordinationsclathrate mit (*R*)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol**4.13.1. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **12** mit Phenylelessigsäure**

359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 136 mg (1 mmol) Phenylelessigsäure werden nach AAV 4 behandelt, wobei sich ein amorphes Produkt bildet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

^1H -NMR (300 MHz): 1:1-Zusammensetzung aus Diol und Phenylelessigsäure

Ausb. = 480 mg (97% d. Th.)

359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol werden in Dichlormethan gelöst und 136 mg (1 mmol) Phenylelessigsäure hinzugegeben. Das entstehende kristalline Produkt wird nach AAV 5 weiterverarbeitet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): 1:1-Verhältnis von Diol und Phenylelessigsäure

Ausb. = 350 mg (71% d. Th.)

Schmp. = 120-121°C;

$[\alpha]_D^{20} = 166$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.58-7.55 (m, 2 H, ArH), 7.37-6.98 (m, 16 H, ArH), 5.50 (s, 1 H, PhCHOH),
3.64 (s, 2 H, PhCH₂CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3467** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert), **3288** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3063, 3030,
1952, 1904, 1805, 1598, **1493**, 1455, 1403, 1360, 1315, 1291, 1277, 1171, 1152,
1126, 1096, **1085**, 1036, **1018**, 980, 949, 911, 826, **816**, 800, 734, 721, 695, 622

Aus der Phenylelessigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2934, 1973, 1854, 1835, 1721, **1679** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -46$ (KBr)^[52]], 1433, 893, 752

4.13.2. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **12** mit *N*-Methylformamid

Nach AAV 2 werden 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 59 mg (1 mmol) *N*-Methylformamid (z.S.) in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein voluminöser Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 2:1

Ausb. = 370 mg (95% d. Th.)

Nach AAV 4 ergeben 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 59 mg (1 mmol) *N*-Methylformamid (z.S.) ein kristallines Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 2:1

Ausb. = 300 mg (72% d. Th.)

In leichter Veränderung der AAV 5 behandelt man 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 120 mg (2 mmol) *N*-Methylformamid (z.S.) in Dichlormethan und erhält ein kristallines Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 2:1

Ausb. = 280 mg (58% d. Th.)

Schmp. = 120-121°C;

$[\alpha]_D^{20} = 212$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.99 (s, 1 H, **HCO**), 7.55 (m, 2 H, **ArH**), 7.36-7.31 (m, 2 H, **ArH**),
7.25-6.95 (m, 9 H, **ArH**), 5.80-5.60 (br, s, 1 H, **NH**), 5.45 (s, 1 H, **PhCHOH**),
3.50-3.45 (br, s, 1 H, **Ar₂COH**), 3.05-2.80 (br, s, 1 H, **PhCHOH**)
2.77 [d, ³*J*(H,H) = 5.0 Hz, 3 H, **NCH₃**]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3435** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3287** (s, *sek.* OH, assoziiert),
3058, 3030, 1898, 1595, 1576, **1490**, 1454, 1403, 1299, 1195, 1181, 1121, **1091**,
1081, 1055, 1027, **1015**, 980, 949, 918, 908, **826**, **813**, 797, 773, 753, 733, 721,
710, 698, 625

Aus dem *N*-Methylformamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3450** (s, NH, unassoziiert), 2898, **1665** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -2$ (Film)^[63]],
1523, 1414, 1390, 1353, 1289, 1256, 1236, 1170

4.13.3. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **12** mit *N,N*-Dimethylformamid

Nach AAV 2 werden 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 73 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein voluminöser Niederschlag.

IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:DMF = 1:1

Ausb. = 280 mg (58% d. Th.)

Analog AAV 3 ergeben 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 73 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) einen voluminösen Niederschlag.

IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (90 MHz): Verhältnis Diol:DMF = 1:1

Ausb. = 310 mg (64% d. Th.)

359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 73 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) bilden entsprechend AAV 4 ein kristallines Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:DMF = 1:1

Ausb. = 364 mg (75% d. Th.)

Schmp. = 100-102°C;

[α]_D²⁰ = 189 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.93 (s, 1 H, **HCO**), 7.60-7.56 (m, 2 H, **ArH**), 7.37-7.34 (m, 2 H, **ArH**),

7.26-6.99 (m, 9 H, **ArH**), 5.51 [d, ³*J*(H,H) = 3.0 Hz, 1 H, **PhCHOH**],

3.35 (s, 1 H, **Ar₂COH**), 2.93 (s, 3 H, **NCH₃**), 2.86 (s, 3 H, **NCH₃**),

2.71 [d, ³*J*(H,H) = 3.0 Hz, 1 H, **PhCHOH**]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3358** (s, *tert.* OH, assoziiert), ca. **3320** (s, *sek.* OH, assoziiert),

3086, 3064, 3032, 2930, 1953, 1904, 1778, 1589, 1573, **1491**, 1455, **1401**, 1305,

1291, 1255, 1186, 1117, **1090**, **1078**, 1055, **1038**, **1029**, **1012**, 979, 946, 934, 921,

910, 845, **830**, **818**, 802, 776, 754, **744**, 733, 723, **705**, 622

Aus dem *N,N*-Dimethylformamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3002, 2966, 2890, 2809, **1647** [s, C=O, Amid I, Δ $\tilde{\nu}$ = -38 (Paraffinöl)^[64]], 1436,

1414, **1390**, 1361, 1198, 1172, 1102, 867, 854, 664

4.13.4. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **12** mit Acetamid

Die Verdampfungskristallisation von 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 59 mg (1 mmol) 99%igem Acetamid führt nach AAV 5 zu langen Einkristallen.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Acetamid = 2:1

Ausb. = 230 mg (96% d. Th.)

Schmp. = 147-148°C;

[α]_D²⁰ = 214 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.51 [d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 2 H, **ArH**], 7.33-7.28 (m, 4 H, **ArH**),

7.20 [d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 2 H, **ArH**], 7.08 (s, 5 H, **ArH**),

6.75-6.65 (br, s, 2 H, NH_2), 5.83 (s, 1 H, Ar_2COH),
 5.74 [d, $^3J(\text{H,H}) = 4.4$ Hz, 1 H, PhCHOH],
 5.51 [d, $^3J(\text{H,H}) = 4.4$ Hz, 1 H, PhCHOH], 1.76 (s, 3 H, CH_3CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **3453** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert), **3361** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3057, 3030,
 1950, 1898, 1804, 1595, 1576, **1490**, 1454, 1402, 1299, 1195, 1182, 1121, **1092**,
1082, 1027, **1015**, 980, 949, 919, 907, **827**, **813**, **797**, **752**, 733, 721, 698, 626

Aus dem Acetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **3498** (s, NH, unassoziiert), 2898, 1730, **1658** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -2$ (KBr)^[65]],
 1352, 1289, 1256, 1170, 1056

Kristallographische Daten von [(R)-Diols 12]₂ x Acetamid:

Kristallgröße: 0.20 x 0.25 x 1.00 mm; Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: C2 (Nr. 5), Z = 2;

Elementarzelle: $a = 20.083(7)$ Å, $b = 16.302(4)$ Å, $c = 6.043(2)$ Å, $\beta = 102.45(3)^\circ$,

$V = 1931.9(10)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.337$ mg mm⁻³; Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.352$ mm⁻¹;

$2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$; 2506 gemessene, 2305 symmetrieunabhängige, 2305 verwendete ($F_0^2 > 0$) Reflexe;

Strukturlösung: SHELXS-97, Verfeinerung (F^2): SHELXL-97; 301 Parameter; alle H-Atome, bis auf H4a, H4b und H4c, welche generiert wurden, konnten bei der Verfeinerung detektiert werden; die H-Atome wurden frei verfeinert mit isotropen Temperaturfaktoren U, bis auf H03, H04, H4a, H4b und H4c; bei den Atomen H03 und H04 wurden die Koordinaten und Besetzungsfaktoren fixiert, bei den Atomen H4a, H4b und H4c zusätzlich noch die Temperaturfaktoren U auf das anderthalbfache der U(eq) von N bzw. C4; $R_I = 0.0439$,

$wR2 = 0.1167$ (1722 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma_F$), $R_I = 0.0592$, $wR2 = 0.1234$ (alle Reflexe), Goodness-of-fit = 0.955 (alle Reflexe), Restelektronendichte: $-0.238 < \Delta\rho < 0.214$ eÅ⁻³.

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
O1-C1	1.434(4)	O1-H01	0.91(5)	O2-C2	1.415(4)
O2-H02	0.82(4)	C1-C31	1.530(5)	C1-C11	1.533(4)
C1-C2	1.553(5)	C2-C21	1.516(5)	C2-H2	1.08(4)
C11-C12	1.381(5)	C11-C16	1.387(5)	C12-C13	1.392(6)
C12-H12	1.07(4)	C13-C14	1.370(7)	C13-H13	0.98(6)
C14-C15	1.374(6)	C14-Cl1	1.743(3)	C15-C16	1.383(5)
C15-H15	0.97(4)	C16-H16	0.91(4)	C21-C22	1.392(6)
C21-C26	1.394(5)	C22-C23	1.376(7)	C22-H22	0.89(6)
C23-C24	1.385(8)	C23-H23	1.00(6)	C24-C25	1.367(9)

C24-H24	0.84(6)	C25-C26	1.383(7)	C25-H25	0.92(6)
C26-H26	1.00(5)	C31-C36	1.374(5)	C31-C32	1.386(5)
C32-C33	1.375(7)	C32-H32	1.03(5)	C33-C34	1.365(6)
C33-H33	0.93(5)	C34-C35	1.377(6)	C34-Cl2	1.746(4)
C35-C36	1.412(6)	C35-H35	0.88(4)	C36-H36	0.91(4)
O3-C3	1.241(7)	C3-C4#1	1.388(6)	C3-N	1.388(6)
N-H03	0.8561	N-H04	0.8622		

Tab. 54: Bindungslängen von [(*R*)-Diols **12**]₂ x Acetamid (#1 = -x+1,y,-z). Für die beiden Bindungen N-H03 und N-H04, bei denen das H-Atom mit einem „riding model“ verfeinert wurde, sind keine Standardabweichungen angegeben.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C1-O1-H01	111(3)	C2-O2-H02	107(3)
O1-C1-C31	109.4(3)	O1-C1-C11	106.9(2)
C31-C1-C11	108.3(3)	O1-C1-C2	110.0(3)
C31-C1-C2	113.7(3)	C11-C1-C2	108.3(3)
O2-C2-C21	111.9(3)	O2-C2-C1	106.6(2)
C21-C2-C1	113.1(3)	O2-C2-H2	108(2)
C21-C2-H2	110(2)	C1-C2-H2	107(2)
C12-C11-C16	118.2(3)	C12-C11-C1	121.7(3)
C16-C11-C1	120.1(3)	C11-C12-C13	121.3(3)
C14-C13-C12	118.7(4)	C13-C14-C15	121.5(3)
C13-C14-Cl1	119.1(3)	C15-C14-Cl1	119.4(3)
C14-C15-C16	119.0(4)	C15-C16-C11	121.2(4)
C22-C21-C26	117.3(4)	C22-C21-C2	122.4(3)
C26-C21-C2	120.3(3)	C23-C22-C21	121.1(5)
C22-C23-C24	121.0(5)	C25-C24-C23	118.4(5)
C24-C25-C26	121.1(5)	C25-C26-C21	121.0(4)
C36-C31-C32	118.6(3)	C36-C31-C1	124.4(3)
C32-C31-C1	116.8(3)	C33-C32-C31	122.0(4)
C34-C33-C32	118.7(4)	C33-C34-C35	121.7(4)
C33-C34-Cl2	120.3(3)	C35-C34-Cl2	118.0(3)
C34-C35-C36	118.7(4)	C31-C36-C35	120.3(4)
O3-C3-C4#1	120.7(3)	O3-C3-N	120.7(3)
C4#1-C3-N	118.7(6)		

Tab. 55: Ausgewählte Bindungswinkel von [(*R*)-Diols **12**]₂ x Acetamid (#1 = -x+1,y,-z).

Torsionswinkel [°]	
O1-C1-C2-O2	56.8(3)

Tab. 56: Ausgewählte Torsionswinkel von [(*R*)-Diol **12**]₂ x Acetamid.

Atom	x	y	z	U _{eq}
O1	0.4020(1)	0.2459(2)	0.6101(4)	4.3(1)
O2	0.4562(1)	0.3016(2)	0.2542(5)	4.7(1)
C1	0.3685(2)	0.2288(2)	0.3803(5)	3.6(1)
C2	0.3844(2)	0.2976(2)	0.2215(6)	3.6(1)
C11	0.2916(2)	0.2295(2)	0.3716(5)	3.7(1)
C12	0.2653(2)	0.2604(3)	0.5477(6)	4.9(1)
C13	0.1953(2)	0.2624(3)	0.5362(8)	5.9(1)
C14	0.1524(2)	0.2315(3)	0.3472(8)	5.4(1)
Cl1	0.0648(1)	0.2324(1)	0.3327(3)	8.9(1)
C15	0.1767(2)	0.2022(3)	0.1666(8)	5.6(1)
C16	0.2464(2)	0.1997(2)	0.1821(7)	4.6(1)
C21	0.3538(2)	0.3798(2)	0.2627(6)	4.0(1)
C22	0.3764(2)	0.4245(3)	0.4611(8)	5.8(1)
C23	0.3465(3)	0.4979(3)	0.4962(10)	7.4(1)
C24	0.2930(3)	0.5297(3)	0.3352(12)	8.1(2)
C25	0.2716(3)	0.4875(3)	0.1371(12)	8.5(2)
C26	0.3006(2)	0.4131(2)	0.1008(8)	5.7(1)
C31	0.3884(2)	0.1430(2)	0.3155(6)	3.8(1)
C32	0.3802(2)	0.0793(3)	0.4595(8)	5.4(1)
C33	0.3928(3)	0.9990(3)	0.4121(8)	6.3(1)
C34	0.4128(2)	0.9817(3)	0.2151(8)	5.6(1)
Cl2	0.4254(1)	0.8802(1)	0.1416(3)	9.8(1)
C35	0.4213(2)	0.0424(3)	0.0654(8)	5.1(1)
C36	0.4092(2)	0.1246(2)	0.1191(6)	4.4(1)
O3	0.5000	0.4244(3)	0	6.0(1)
C3	0.5000	0.5005(3)	0	5.3(1)
N	0.5355(3)	0.5440(3)	0.8651(10)	8.2(4)
C4	0.5355(3)	0.5440(3)	0.8651(10)	8.2
H01	0.4460(3)	0.2620(3)	0.6190(7)	5.9(12)
H02	0.4650(2)	0.3360(3)	0.1670(6)	3.5(10)

Tab. 57: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von 0.01 Å² für [(*R*)-Diol **12**]₂ x Acetamid. Die Atome O3 und C3 befinden sich auf der C₂-Drehachse.

H-Brücke	Länge (D-H)	Länge (H...A)	Länge (D...A)	Winkel (DHA)
O1-H01...O2#2	0.91(5)	2.06(5)	2.933(4)	162(4)
O2-H02...O3	0.82(4)	1.97(4)	2.780(4)	170(4)

Tab. 58: Längen [Å] und Winkel [°] der H-Brücken von [(*R*)-Diol **12**]₂ x Acetamid (Symmetrie-transformation für generierte äquivalente Atome: #2 = -x+1,y,-z+1).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	4.0(1)	4.9(1)	3.8(1)	0(1)	0.5(1)	-0.3(1)
O2	3.6(1)	4.8(2)	5.6(2)	1.5(1)	1.1(1)	-0.2(1)
C1	3.7(1)	3.7(2)	3.4(2)	0.1(1)	0.7(1)	-0.2(1)
C2	3.5(2)	3.5(2)	3.7(2)	0.3(1)	0.4(1)	-0.1(1)
C11	3.7(1)	3.3(2)	4.2(2)	0.0(1)	0.7(1)	0(1)
C12	4.4(2)	5.5(2)	4.7(2)	-1.0(2)	1.2(2)	-0.3(2)
C13	5.2(2)	6.6(3)	6.4(3)	-0.8(2)	2.4(2)	0.6(2)
C14	3.2(1)	4.7(2)	8.5(3)	0.3(2)	1.6(2)	0.0(2)
Cl1	3.7(1)	9.2(1)	14.2(1)	-1.4(1)	2.8(1)	-0.4(1)
C15	4.1(2)	5.5(2)	6.8(3)	-0.8(2)	0.2(2)	-0.8(2)
C16	4.3(2)	4.4(2)	5.1(2)	-1.0(2)	1.1(2)	-1.0(2)
C21	3.8(2)	3.2(2)	5.1(2)	-0.2(2)	0.8(1)	-0.3(1)
C22	6.5(3)	5.2(2)	5.4(2)	-1.2(2)	0.3(2)	0(2)
C23	9.6(4)	4.6(2)	7.7(3)	-1.6(2)	1.5(3)	0.4(2)
C24	7.2(3)	5.2(3)	12.3(5)	-1.9(3)	2.8(3)	1.5(2)
C25	6.1(3)	5.2(3)	12.6(5)	-0.9(3)	-1.8(3)	1.7(2)
C26	4.9(2)	4.0(2)	7.2(3)	-0.7(2)	-0.8(2)	0.5(2)
C31	3.7(2)	3.9(2)	3.9(2)	0.2(1)	0.7(1)	-0.1(1)
C32	7.4(3)	4.3(2)	5.2(2)	1.1(2)	2.8(2)	0.8(2)
C33	8.3(3)	4.7(2)	6.7(3)	1.6(2)	3.2(2)	1.4(2)
C34	5.4(2)	4.5(2)	7.1(3)	0.3(2)	1.9(2)	1.2(2)
Cl2	13.9(1)	4.4(1)	12.9(1)	-0.1(1)	7.0(1)	2.4(1)
C35	5.6(2)	4.9(2)	5.4(2)	-0.4(2)	2.2(2)	0.8(2)
C36	4.8(2)	4.0(2)	5.0(2)	0.5(2)	2.1(2)	0.3(2)
O3	6.5(2)	4.2(2)	7.5(3)	0	2.2(2)	0
C3	4.0(3)	3.4(3)	8.1(4)	0	0.6(3)	0
N	8.4(7)	4.9(5)	12.3(9)	1.3(5)	4.6(5)	0.6(4)
C4	8.4	4.9	12.3	1.3	4.6	0.6

Tab. 59: Anisotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von 0.01 Å² für [(*R*)-Diol **12**]₂ x Acetamid.

Die Atome O3 und C3 befinden sich auf der C₂-Drehachse.

4.13.5. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **12** mit *N*-Methylacetamid

Unter Variation von AAV 4 werden 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlor-phenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 131 mg (1.8 mmol) 99%iges *N*-Methylacetamid in Diethylether gelöst und das Lösungsmittel verdampfen gelassen. Es fällt ein amorpher Niederschlag aus.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): leichter Amidüberschuß

Ausb. = 320 mg (75% d. Th.)

Entsprechend AAV 5 werden 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 73 mg (1 mmol) 99%iges *N*-Methylacetamid in Dichlormethan gelöst. Die Verdampfungskristallisation ergibt einen kristallinen Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 390 mg (90% d. Th.)

Schmp. = 80-83°C;

$[\alpha]_D^{20} = 179$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.55 [d, ³*J*(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, ArH],
 7.31 [d, ³*J*(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, ArH], 7.19-6.97 (m, 9 H, ArH),
 6.05-5.75 (br, s, 1 H, NH), 5.45 (s, 1 H, PhCHOH), 3.95-3.75 (br, s, 2 H, OH),
 2.71 [d, ³*J*(H,H) = 4.7 Hz, 3 H, NCH₃], 1.88 (s, 3 H, CH₃CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3313** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3266** (s, *sek.* OH, assoziiert),
 3092, 3035, 1964, 1900, **1491**, 1455, **1402**, **1371**, 1325, 1301, 1251, 1197, 1117,
1095, 1072, 1048, 1034, **1016**, 976, 944, 919, 907, **827**, **813**, 798, 747, 734, 721,
 710, 700, **621**

Aus dem *N*-Methylacetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3477 (w, NH, unassoziiert), 2944, 2904, **1666** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -29$
 (CCl₄)^[66]], **1643** (s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -52$), **1625** (s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -70$),
1592 (s, Amid II), **1565** (s, Amid II), 1432, **1415**, **1167**, 887, 753

4.13.6. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **12** mit *N,N*-Dimethylacetamid

359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 87 mg (1 mmol) 99%iges *N,N*-Dimethylacetamid erhitzt man in 10 ml Cyclohexan unter Rückfluß. Beim Abkühlen bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der analog der AAV 2 aufgearbeitet wird.

IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 300 mg (67% d. Th.)

Eine Mischung aus 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol, 10 ml Cyclohexan und 87 mg (1 mmol) 99%igem *N,N*-Dimethylacetamid wird 1 d lang gerührt, wobei sich ein voluminöser Feststoff bildet, der analog AAV 3 aufgearbeitet wird.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Amid = 1:1

Ausb. = 322 mg (72% d. Th.)

Unter Abwandlung der AAV 5 löst man 359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 174 mg (2 mmol) 99%iges *N,N*-Dimethylacetamid in Dichlormethan. Die Verdampfung des Lösungsmittels führt zu langen Kristallen.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

Schmp.: = 81-83°C;

$[\alpha]_D^{20} = 178$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.58-7.53 (m, 2 H, ArH), 7.35-7.30 (m, 2 H, ArH), 7.18-6.95 (m, 9 H, ArH),
5.45 (s, 1 H, PhCHOH), 3.80-3.75 (br, s, 1 H, Ar₂COH),
3.75-3.60 (br, s, 1 H, PhCHOH), 2.96 (s, 3 H, NCH₃), 2.86 (s, 3 H, NCH₃),
1.96 (s, 3 H, CH₃CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3424** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert), ca. **3370** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3084, 3062,
3025, 1905, 1764, 1576, **1491**, 1454, **1402**, 1361, 1264, 1176, 1121, **1091**, **1079**,
1050, 1027, **1013**, 979, 947, 922, 910, 834, **815**, 798, **748**, 732, 719, 701, 623

Aus dem *N,N*-Dimethylacetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2935, **1615** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -59$ (Hexan)^[67]]

4.13.7. Reaktionen von (*R*)-Diol **12** mit weiteren potentiellen Gästen**Essigsäure:**

AAV 2: amorph; laut IR reines Diol

AAV 3: amorph; laut IR reines Diol

AAV 4: kristallin; das FT-IR zeigt reines Diol

AAV 5: kristallin; laut FT-IR reines Diol

***p*-Hydroxyphenylelessigsäure:**

AAV 2: feinkristalline Nadeln; Diol und Säure liegen im gleichen Verhältnis vor; das FT-IR-Spektrum zeigt Diol und Säure nebeneinander ohne Koordinationsclathratbildung

AAV 3: leicht voluminöser Niederschlag; laut FT-IR liegen Diol und Säure ohne Koordinationsclathratbildung nebeneinander vor

Dichloressigsäure:

AAV 2: kristalline Nadeln; laut IR reines Diol

AAV 3: leicht voluminöser Niederschlag; laut FT-IR reines Diol

AAV 4: große, durchsichtige Kristalle; das FT-IR-Spektrum zeigt reines Diol

Iodacetamid:

AAV 5: 1 mmol Diol, 0.5 mmol Iodacetamid; kristallin; ¹H-NMR (300 MHz): 1:1-Verhältnis von Diol und Amid; FT-IR: beide Edukte liegen ohne Clathratbildung nebeneinander vor

AAV 5: 1 mmol Diol, 1 mmol Iodacetamid; kristallin; laut 300 MHz-¹H-NMR reines Diol

Propionamid:

AAV 2: voluminöser Niederschlag; laut ¹H-NMR (90 MHz) liegen Diol und Gast im Verhältnis von 1:1 vor; das IR zeigt jedoch keine Bildung eines Koordinationsclathrates

AAV 4: amorph; laut ¹H-NMR (90 MHz) liegen Diol und Gast im Verhältnis von 1:1 vor; laut FT-IR kein Koordinationsclathrat

Zimtsäureamid:

AAV 2: lange, kristalline Nadeln; laut ¹H-NMR (300 MHz) reines Zimtsäureamid

AAV 3: amorph; laut ¹H-NMR (300 MHz) ist das Amid im leichten Überschuß vorhanden; laut FT-IR liegen Diol und Amid nebeneinander vor

AAV 4: feine kristalline Nadeln; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) ist das Amid in großem Überschuß vorhanden; laut FT-IR liegen Diol und Amid nebeneinander vor

AAV 5: feine, kristalline Nadeln; das $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) zeigt einen großen Amidüberschuß; laut FT-IR liegen Diol und Amid nebeneinander vor, wobei die Amidbanden dominieren

1,3-Propandiol:

AAV 3: laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) ist das Verhältnis Wirt:Gast = 1.5:1; im FT-IR-Spektrum sind überwiegend die Banden des reinen Wirtes zu erkennen

AAV 4: kristallin; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) zeigt einen klaren Wirtsüberschuß

***meso*-2,3-Butandiol:**

AAV 5: amorph; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) zeigt reines (*R*)-Diol **12**

***meso*-, *rac*-2,3-Butandiol:**

AAV 3: amorph; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) Verhältnis Wirt:Gast = 2:1, Anreicherung des *meso*-Diastereomeren von 93% auf 97%; im FT-IR-Spektrum dominieren die Banden des unkoordinierten (*R*)-Diols **12**

AAV 5: amorph; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) zeigt reines (*R*)-Diol **12**

Aceton:

359 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol werden vollständig in abs. Aceton gelöst und das Aceton verdampfen gelassen. Es fällt ein amorpher Niederschlag aus, der nach Trocknung als reines Diol identifiziert wird.

4.14. (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol **14**

In einem 500 ml-Dreihalskolben (Aufbau wie in AAV 1 angegeben) werden 3.35 g (0.138 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 22.02 g (0.115 mol) 1-Brom-4-chlorbenzol (z.S.) in 150 ml abs. THF unter leichtem Sieden der Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe (ca. 1 h) wird eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur dekantiert man die Reaktionsmischung von dem nicht umgesetzten Magnesium unter Inertgasatmosphäre in einen 1 l-Dreihalskolben ab und wäscht das Magnesium zweimal mit abs. THF nach. Der Tropftrichter wird mit einer Lösung aus 10.61 g (0.05 mol) (*R*)-(-)-Benzoin in 200 ml abs. THF gefüllt und diese Lösung innerhalb von ca. 1 h unter Rühren langsam zugetropft, so daß das THF mäßig

siedet. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch 4 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf ca. 300 ml dest. Wasser gegeben und mit ca. 35 ml 10proz. Salzsäure vorsichtig neutralisiert. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden sodann zweimal mit je 75 ml einer ges. NaHCO₃-Lösung und einmal mit 100 ml H₂O gewaschen und die vorhandenen Flocken abfiltriert. Man trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert das Trockenmittel ab und wäscht es mehrmals mit Essigsäureethylester nach. Das Lösungsmittelgemisch wird am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Feststoff an der Ölpumpe nachgetrocknet (Rohausbeute: 22 g). Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgetragen und mit einer kurzen Filtrations säule vorgereinigt, wobei als Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) dient (Rohausbeute: 16 g). Mittels einer langen Säule und dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/ Essigsäureethylester (3:1) wird die Substanz gereinigt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung noch vorhandene Verunreinigungsspuren können durch Nachwaschen mit *n*-Hexan entfernt werden.

Ausb. = 10.25 g (63% d. Th.)

Schmp. = 148-151°C;

$[\alpha]_D^{20} = 186$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.58-7.54 (m, 2 H, ArH), 7.36-7.32 (m, 2 H, ArH), 7.19-6.98 (m, 10 H, ArH),
5.50 [d, ³J(H,H) = 2.8 Hz, 1 H, PhCHOH], 3.17 (s, 1 H, Ar₂COH),
2.53 [d, ³J(H,H) = 3.1 Hz, 1 H, PhCHOH]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ [ppm] = 143.65, 143.01, 138.68 (3 C, *ipso*-C, Aromat), 133.13 (1 C, C-Cl, Aromat),
128.70, 128.33, 128.00, 127.83, 127.69, 127.51, 126.90, 126.11 (14 C, Aromat),
80.37 (1 C, Ar₂COH), 77.81 (1 C, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3592** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3530** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert),
3087, 3061, 3029, 2918, 1956, 1905, 1810, 1762, 1653, 1601, 1574, 1493, 1484,
1455, **1449**, 1398, 1355, 1285, 1215, 1176, 1112, 1090, 1060, 1041, 1024, **1013**,
975, 942, 920, 905, 857, **822**, 797, **758**, **747**, **707**, **695**, 654, 619, 615

Massenspektrometrie: (*m/e*-Verhältnisse jeweils angegeben für ³⁵Cl)

m/e = 218.8 [(C₆H₅)(Cl-C₆H₄)CH(OH₂)⁺], 217.7 [(C₆H₅)(Cl-C₆H₄)C(OH₂)⁺],
216.8 (100) [(C₆H₅)(Cl-C₆H₄)C(OH)⁺], 139.8 [Cl-C₇H₅O⁺], 138.8 [Cl-C₆H₄-CO⁺],
110.9 [Cl-C₆H₅⁺], 107.0 [C₇H₇O⁺], 105.9 [C₆H₅-CO⁺], 77.4 [C₆H₅⁺], 50.9 [C₄H₃⁺]

Elementaranalyse ($C_{20}H_{17}ClO_2$): $C_{\text{ber.}}$: 73.96%, $C_{\text{gef.}}$: 74.11%; $H_{\text{ber.}}$: 5.28%, $H_{\text{gef.}}$: 5.38%

Kristallographische Daten des (1*R*,2*R*)-Diols 14:

Kristallgröße: 0.20 x 0.25 x 1.00 mm; Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $C2$ (Nr. 5), $Z = 4$;

Elementarzelle: $a = 17.938(3) \text{ \AA}$, $b = 5.9550(10) \text{ \AA}$, $c = 16.805(3) \text{ \AA}$, $\beta = 113.830(10)^\circ$,

$V = 1642.1(5) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.314 \text{ mg mm}^{-3}$; Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.240 \text{ mm}^{-1}$;

$2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$; 2127 gemessene, 2079 symmetrieunabhängige, 2079 verwendete ($F_0^2 > 0$) Reflexe;

Strukturlösung: SHELXS-97, Verfeinerung (F^2): SHELXL-97; 276 Parameter; alle H-Atome wurden frei mit isotropen Temperaturfaktoren U verfeinert; $R1 = 0.0361$, $wR2 = 0.0698$ (1222 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma_F$), $R1 = 0.0720$, $wR2 = 0.0787$ (alle Reflexe), Goodness-of-fit = 0.955 (alle Reflexe), Restelektronendichte: $-0.194 < \Delta\rho < 0.132 \text{ e\AA}^{-3}$.

Bindung	Länge [$\text{\AA}$]	Bindung	Länge [$\text{\AA}$]	Bindung	Länge [$\text{\AA}$]
Cl-C14	1.746(3)	O1-C1	1.436(4)	O1-H01	0.75(5)
O2-C2	1.440(4)	O2-H02	0.62(4)	C1-C31	1.529(4)
C1-C11	1.538(4)	C1-C2	1.545(4)	C2-C21	1.514(4)
C2-H2	1.08(3)	C11-C16	1.372(4)	C11-C12	1.396(4)
C12-C13	1.381(4)	C12-H12	0.96(3)	C13-C14	1.367(5)
C13-H13	0.96(3)	C14-C15	1.365(5)	C15-C16	1.404(4)
C15-H15	1.00(5)	C16-H16	0.96(3)	C21-C26	1.383(5)
C21-C22	1.388(5)	C22-C23	1.385(5)	C22-H22	1.01(4)
C23-C24	1.364(7)	C23-H23	0.98(4)	C24-C25	1.378(6)
C24-H24	0.97(3)	C25-C26	1.387(5)	C25-H25	0.98(4)
C26-H26	1.02(4)	C31-C32	1.371(4)	C31-C36	1.375(4)
C32-C33	1.392(5)	C32-H32	0.89(4)	C33-C34	1.381(6)
C33-H33	1.03(3)	C34-C35	1.351(7)	C34-H34	0.98(4)
C35-C36	1.406(5)	C35-H35	1.01(5)	C36-H36	0.97(4)

Tab. 60: Bindungslängen des (*R*)-Diols 14.

Bindungswinkel [$^\circ$]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
C1-O1-H01	104(4)	C2-O2-H02	106(4)
O1-C1-C31	108.2(2)	O1-C1-C11	108.2(2)
C31-C1-C11	108.6(2)	O1-C1-C2	108.5(2)
C31-C1-C2	109.7(2)	C11-C1-C2	113.5(2)
O2-C2-C21	111.4(2)	O2-C2-C1	105.5(3)
C21-C2-C1	113.3(2)	O2-C2-H2	107.6(16)
C21-C2-H2	106.5(15)	C1-C2-H2	112.4(16)
C16-C11-C12	118.2(3)	C16-C11-C1	124.5(3)

C12-C11-C1	117.3(3)	C13-C12-C11	121.1(4)
C14-C13-C12	119.2(3)	C15-C14-C13	121.9(3)
C15-C14-C1	119.2(3)	C13-C14-C1	118.9(3)
C14-C15-C16	118.5(3)	C11-C16-C15	121.3(3)
C26-C21-C22	119.2(3)	C26-C21-C2	121.4(3)
C22-C21-C2	119.3(3)	C23-C22-C21	119.6(4)
C24-C23-C22	120.8(4)	C23-C24-C25	120.3(3)
C24-C25-C26	119.4(4)	C21-C26-C25	120.6(4)
C32-C31-C36	119.1(3)	C32-C31-C1	120.0(3)
C36-C31-C1	120.9(3)	C31-C32-C33	121.5(4)
C34-C33-C32	118.7(4)	C35-C34-C33	120.7(4)
C34-C35-C36	120.4(4)	C31-C36-C35	119.7(4)

Tab. 61: Ausgewählte Bindungswinkel des (*R*)-Diols **14**.

Torsionswinkel [°]	
O1-C1-C2-O2	57.5(3)

Tab. 62: Ausgewählte Torsionswinkel des (*R*)-Diols **14**.

H-Brücke	Länge (D-H)	Länge (H...A)	Länge (D...A)	Winkel (DHA)
O1-H01...O2	0.75(5)	2.35(6)	2.727(4)	112(5)

Tab. 63: Längen [Å] und Winkel [°] der H-Brücke des (*R*)-Diols **14**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cl	0.9239(1)	0.0049(2)	0.5274(1)	7.6(1)
O1	0.6731(1)	0.3321(4)	0.7045(2)	5.4(1)
O2	0.5732(2)	0.0260(6)	0.5904(1)	6.7(1)
C1	0.6975(2)	0.1007(5)	0.7117(2)	4.4(1)
C2	0.6200(2)	0.9531(6)	0.6783(2)	4.9(1)
C11	0.7512(2)	0.0682(5)	0.6607(2)	4.4(1)
C12	0.8074(2)	0.2369(7)	0.6675(2)	5.6(1)
C13	0.8601(2)	0.2173(7)	0.6265(2)	5.8(1)
C14	0.8572(2)	0.0283(7)	0.5792(2)	5.1(1)
C15	0.8041(2)	0.8575(7)	0.5718(2)	5.4(1)
C16	0.7505(2)	0.8801(6)	0.6132(2)	5.3(1)
C21	0.5712(2)	0.9707(6)	0.7334(2)	4.8(1)
C22	0.5718(2)	0.7930(7)	0.7870(2)	6.5(1)
C23	0.5276(2)	0.8085(10)	0.8379(3)	8.4(1)

C24	0.4829(2)	0.9958(11)	0.8354(2)	8.3(1)
C25	0.4808(2)	0.1725(8)	0.7816(3)	7.4(1)
C26	0.5248(2)	0.1587(7)	0.7303(2)	5.9(1)
C31	0.7486(1)	0.0494(5)	0.8076(2)	4.5(1)
C32	0.7863(2)	0.8450(6)	0.8313(2)	5.6(1)
C33	0.8325(2)	0.7916(7)	0.9181(2)	6.5(1)
C34	0.8404(2)	0.9501(9)	0.9810(3)	7.8(1)
C35	0.8031(3)	0.1516(9)	0.9589(2)	7.9(1)
C36	0.7563(2)	0.2042(7)	0.8711(2)	6.3(1)
H01	0.6490(3)	0.3480(9)	0.6570(3)	12.0(2)
H02	0.5400(2)	0.9760(10)	0.5780(3)	9.9(19)

Tab. 64: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von $0.01 \text{ \AA}^2$ für das (*R*)-Diol **14**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl	5.5(1)	11.5(1)	6.9(1)	1.1(1)	3.7(1)	1.5(1)
O1	5.2(1)	4.9(1)	6.1(2)	-0.5(1)	2.3(1)	0.1(1)
O2	4.8(1)	9.5(2)	4.8(1)	-0.5(1)	0.8(1)	-0.9(2)
C1	4.0(1)	4.4(2)	4.6(2)	-0.6(1)	1.7(1)	-0.1(1)
C2	3.8(1)	5.6(2)	4.9(2)	-0.4(2)	1.4(1)	-0.2(2)
C11	3.8(1)	5.0(2)	4.0(2)	-0.4(2)	1.2(1)	0.1(2)
C12	5.0(2)	6.0(2)	6.2(2)	-1.4(2)	2.6(2)	-0.8(2)
C13	4.5(2)	6.2(2)	7.2(2)	-0.6(2)	2.8(2)	-1.1(2)
C14	3.8(1)	6.7(2)	5.0(2)	0.6(2)	1.9(1)	0.6(2)
C15	5.0(2)	6.4(2)	4.8(2)	-0.9(2)	1.8(1)	0.3(2)
C16	4.7(2)	5.5(2)	5.7(2)	-0.9(2)	2.2(2)	-1.0(2)
C21	3.4(1)	5.8(2)	4.6(2)	-0.7(2)	1.0(1)	-0.2(2)
C22	4.8(2)	7.1(3)	7.8(2)	1.7(2)	2.9(2)	0.7(2)
C23	6.3(2)	12.4(4)	6.8(2)	4.0(3)	2.9(2)	1.9(3)
C24	5.7(2)	13.4(4)	6.5(2)	-0.3(3)	3.1(2)	0.8(3)
C25	5.4(2)	8.7(3)	8.4(3)	-1.0(3)	3.1(2)	1.0(2)
C26	4.6(2)	6.1(2)	7.0(2)	-0.4(2)	2.4(2)	0.1(2)
C31	3.4(1)	5.2(2)	4.8(2)	-0.8(2)	1.7(1)	-0.4(2)
C32	5.8(2)	6.0(2)	5.0(2)	-0.5(2)	2.2(2)	0.9(2)
C33	6.4(2)	6.6(3)	6.4(2)	0.5(2)	2.4(2)	1.2(2)
C34	7.2(2)	10.3(4)	5.0(2)	-0.5(3)	1.5(2)	0.1(3)
C35	9.1(3)	8.5(3)	5.4(2)	-1.9(2)	2.1(2)	0.7(3)
C36	6.7(2)	5.9(2)	5.7(2)	-1.7(2)	1.7(2)	0.4(2)

Tab. 65: Anisotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von $0.01 \text{ \AA}^2$ für das (*R*)-Diol **14**.

4.15. Koordinationsclathrate mit (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol

4.15.1. Koordinationsclathrat von (1*R*,2*R*)-Diol **14** mit Essigsäure

Nach der AAV 5 werden 324 mg (1 mmol) (1*R*,2*R*)-1-*p*-Chlorphenyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol in Dichlormethan gelöst und 60 mg (1 mmol) Essigsäure (p.a.) hinzugegeben. Die Verdampfungskristallisation ergibt einen teils durchsichtigen, teils milchigen Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Essigsäure = 1:1

Ausb. = 360 mg (94% d. Th.)

Schmp. = 148-150°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 168$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.57-7.55 (m, 2 H, ArH), 7.34-7.31 (m, 2 H, ArH), 7.18-6.99 (m, 10 H, ArH),
5.51 (s, 1 H, PhCHOH), 3.35-3.10 (br, s, 1 H, Ar₂COH), 2.07 (s, 3 H, CH₃CO)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Peaks:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3466** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3308** (s, *sek.* OH, assoziiert),
3088, 3062, 3029, 1956, 1908, 1890, 1845, 1793, 1773, 1750, 1601, 1593, 1575,
1492, 1448, 1401, 1316, 1302, 1285, 1207, 1169, 1123, **1094**, 1067, 1033, **1015**,
977, 942, 917, 888, **824**, 800, **753**, **712**, **695**, 657, **622**

Aus der Essigsäure resultierende Peaks:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2936, 2669, **1684** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu}$ = -104 (Monomer in der Gasphase), -63 (Dimer in der Gasphase), -31 (Dimer in CHCl₃)^[34a,b]], 1372, 1340, **1269**

4.15.2. Koordinationsclathrat von (1*R*,2*R*)-Diol **14** mit *N*-Methylformamid

Die AAV 2 wird leicht abgewandelt und 324 mg (1 mmol) (1*R*,2*R*)-1-(*p*-Chlorphenyl)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol mit 82 mg (1.4 mmol) *N*-Methylformamid (p.a.) in 20 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen erfolgt die Bildung eines kristallinen Niederschlages.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:*N*-Methylformamid = 2:1

Ausb. = 350 mg (91% d. Th.)

Analog der AAV 4 werden 324 mg (1 mmol) (1*R*,2*R*)-1-(*p*-Chlorphenyl)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol in Diethylether gelöst und 59 mg (1 mmol) *N*-Methylformamid (p.a.) hinzugegeben. Nach Verdampfung des Ethers fällt ein amorpher Niederschlag an.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:*N*-Methylformamid = 2:1

Ausb. = 330 mg (86% d. Th.)

Unter leichter Abweichung von AAV 5 werden 324 mg (1 mmol) (1*R*,2*R*)-1-(*p*-Chlorphenyl)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol in Dichlormethan gelöst und 82 mg (1.4 mmol) *N*-Methylformamid (p.a.) hinzugegeben. Nach Verdampfung des Dichlormethans bildet sich ein amorpher Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:*N*-Methylformamid $\cong$ 2:1

Ausb. = 330 mg (86% d. Th.)

Schmp. = 126-130°C;

$[\alpha]_D^{20} = 162$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.04 (s, 1 H, **HCO**), 7.60-7.55 (m, 2 H, **ArH**), 7.36-7.31 (m, 2 H, **ArH**),
7.18-7.00 (m, 10 H, **ArH**), 5.52 (s, 1 H, **PhCHOH**), 3.27 (s, 1 H, **Ar₂COH**),
2.78 [d, ³*J*(H,H) = 5.1 Hz, 3 H, **NCH₃**], 2.81-2.75 (br, s, 1 H, **PhCHOH**)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Peaks:^[51]

$\tilde{n}$ [cm⁻¹] = **3438** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3307** (s, *sek.* OH, assoziiert),
3087, 3056, 3029, 1951, 1910, 1888, 1810, 1751, 1601, 1593, 1576, **1488**, 1455,
1448, 1394, 1349, 1307, 1283, 1171, 1121, **1092**, **1066**, 1054, 1029, 1014, 976,
945, 919, 909, 848, **825**, 797, **754**, **712**, **695**, **655**, 626, 617

Aus dem *N*-Methylformamid resultierende Peaks:

$\tilde{n}$ [cm⁻¹] = 3008, 2899, **1667** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{n} = \pm 0$ (Film)^[63]], 1529, 1416, 1294, 1262,
1236, 1192, 1184

4.14.3. Koordinationsclathrat von (1*R*,2*R*)-Diol **14** mit *N,N*-Dimethylformamid

324 mg (1 mmol) (1*R*,2*R*)-1-(*p*-Chlorphenyl)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol werden in Diethylether gelöst und 82 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) hinzugegeben. Nach Verdampfung des Ethers fällt ein amorpher Niederschlag aus, der entsprechend AAV 4 weiterbehandelt wird.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:DMF = 2:1

Ausb. = 360 mg (89% d. Th.)

Analog AAV 5 erhält man aus 324 mg (1 mmol) (1*R*,2*R*)-1-(*p*-Chlorphenyl)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol und 82 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) nach Verdampfung des Dichlormethans einen amorphen Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:DMF = 2:1

Ausb. = 370 mg (91% d. Th.)

Schmp. = 120-124°C;

$[\alpha]_D^{20} = 156$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.78 (s, 1 H, **HCO**), 7.59-7.55 (m, 2 H, **ArH**), 7.35-7.31 (m, 2 H, **ArH**),
7.17-6.98 (m, 10 H, **ArH**), 5.50 (s, 1 H, **PhCHOH**), 3.33 (s, 1 H, **Ar₂COH**),
3.30-2.60 (br, s, 1 H, **PhCHOH**), 2.88 (s, 3 H, **NCH₃**), 2.80 (s, 3 H, **NCH₃**)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Peaks:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3446** (s, *tert.* OH, assoziiert), 3273 (m, *sek.* OH, assoziiert),
3088, 3058, 3027, 1950, 1909, 1875, 1808, 1751, 1601, 1594, 1576, **1490**, 1454,
1448, **1398**, 1351, 1307, 1281, 1172, 1105, **1092**, **1067**, **1054**, 1027, 1015, 1003,
981, 977, 947, 919, 909, 847, **825**, 797, **755**, **712**, **694**, **656**, 627, 617

Aus dem *N,N*-Dimethylformamid resultierende Peaks:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3004, 2932, 2898, **1658** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -27$ (Paraffinöl)^[64]], 1414, 1294,
1260, 1193, 1186, 1156, 1121, 665

4.15.4. Reaktionen von (1*R*,2*R*)-Diol **14** mit weiteren potentiellen Gästen

1,3-Propandiol:

AAV 2: voluminöser Niederschlag; ¹H-NMR (300 MHz): Wirt-Gast-Verhältnis von 2.5:1; FT-IR: die stärkeren Banden des Propandiols überlagern größtenteils die Banden des freien Diols **14**
AAV 4: kristallin; laut ¹H-NMR (300 MHz) beträgt das Wirt:Gast-Verhältnis 1:1.4; im FT-IR-Spektrum sind die Banden der freien Edukte zu erkennen, wobei die Banden des 1,3-Propandiols die Banden des Wirtes teilweise überlagern

***meso*-2,3-Butandiol:**

AAV 4: 0.5 mmol (1*R*,2*R*)-Diol **14** und 0.5 mmol *meso*-2,3-Butandiol; amorph; laut ¹H-NMR (300 MHz) leichter Butandiolüberschuß; laut FT-IR kein Koordinationsclathrat

Diastereomerenanreicherung von *meso*-2,3-Butandiol

In leichter Abwandlung der AAV 3 läßt man 160 mg (0.5 mmol) (1*R*,2*R*)-1-(*p*-Chlorphenyl)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol mit 45 mg (0.5 mmol) *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol (puriss.) in 15 ml Cyclohexan 1 d rühren. Es bildet sich dabei ein leicht voluminöser Niederschlag.

FT-IR (KBr): kein Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis (1*R*,2*R*)-Diol **14**:Butandiol = 2:1; Anreicherung des *meso*-Diastereomeren des Gastes auf 97%

4.16. (*R*)-1,1-Bis(*p*-bromphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol **15**

In einem 1 l-Dreihalskolben werden 8.92 g (367 mmol) Magnesiumspäne entsprechend AAV 1 vorgelegt und eine Lösung von 57.80 g (245 mmol) 99%igem 1,4-Dibrombenzol in 340 ml abs. THF so zugetropft, daß die Reaktionsmischung ohne äußere Wärmezufuhr siedet. Nach beendeter Zugabe (ca. 45 min) wird noch 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei ist die Bildung einer Suspension zu verzeichnen, was auf die Ausfällung von Magnesiumsalzen schließen läßt. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, dekantiert die Reaktionslösung unter Inertgasatmosphäre in einen weiteren 1 l-Dreihalskolben ab und wäscht das zurückbleibende Magnesium einmal mit wenig abs. THF unter Inertgasatmosphäre nach. Es wird nun eine Lösung aus 11.63 g (70 mmol) (*R*)-(-)-Mandelsäuremethylester und 230 ml abs. THF innerhalb von ca. 45 min unter Rühren langsam zugetropft, so daß die Innentemperatur nicht über 10°C steigt (Eisbadkühlung). Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 24 h bei Raumtemperatur rühren. Die Hydrolyse erfolgt mit ca. 200 ml H₂O, die Neutralisation mit wenig halbkonz. Salzsäure und ges. Ammoniumchloridlösung. Auf die Phasentrennung folgt eine dreimalige Extraktion der wäßrigen Phase mit je 100 ml Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Natriumsulfat, filtriert das Trockenmittel ab und wäscht es einmal mit Essigsäureethylester nach. Das Lösungsmittel entfernt man nun am Rotationsverdampfer, wobei ein viskoses Öl zurückbleibt. Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) dieses Rohproduktes zeigt ein Diolgemisch, das das gewünschte Diol zu 52% beinhaltet. Die restlichen 48% resultieren aus Diolen, die via Wurtz-Kupplung als Nebenprodukte entstanden sind. Das Rohprodukt wird

zunächst auf einer kurzen Chromatographiesäule mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) als Laufmittel vorgereinigt, wobei der größte Teil an Verunreinigungen abgetrennt werden kann. Eine Abtrennung des Hauptproduktes von den anderen Diolen mittels Säulenchromatographie ist aufgrund nahezu gleicher R_f -Werte nur unter erheblichem Aufwand möglich. Aus diesem Grunde wird das Diol **15** mit DMF zur Kristallisation gebracht. Nach zweimaligem Umkristallisieren in Gegenwart von DMF und anschließender säulenchromatographischer Auftrennung der Einschlußverbindung kann das gewünschte Produkt rein erhalten werden.

Ausb. = 6.80 g (29% d. Th.)

Schmp. = 142-145°C; $[\alpha]_D^{20} = 195$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.50-7.48 (m, 4 H, ArH), 7.25-6.90 (m, 9 H, ArH),
5.44 [d, $^3J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 1 H, PhCHOH], 3.25 (s, 1 H, Ar₂COH),
2.50 [d, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1 H, PhCHOH]

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3526** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3428** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert),
3060, 3030, 2924, 1952, 1896, 1681, 1585, **1487**, 1453, 1398, 1323, 1229, 1170,
1120, **1074**, 1043, 1027, **1010**, 974, 942, 920, 908, 813, 793, 756, **738**, 726, **700**,
680, 654, 644, 617

Massenspektrometrie (FAB, NBA): (*m/e*-Verhältnisse jeweils angegeben bei einem Br-Atom für ⁷⁹Br, bei zwei Br-Atomen für 1 × ⁷⁹Br + 1 × ⁸¹Br)

m/e = 431.0 (11) [*M*⁺ - H₂O + H], 340.9 (25) [(*p*-Br-C₆H₅)₂C(OH)⁺],
182.9 (8) [(*p*-Br-C₆H₅)-CO⁺], 107.1 (33) [C₆H₅-CH(OH)⁺], 90.0 (14) [C₇H₆⁺],
89.0 (22) [C₇H₅⁺], 77.0 (38) [C₆H₅⁺], 51.0 (100) [C₄H₃⁺]

4.17. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **15** mit *N,N*-Dimethylformamid

In geringfügiger Abwandlung der AAV 4 werden 416 mg (*R*)-1,1-Bis(*p*-bromphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol in Diethylether/Cyclohexan gelöst und 73 mg *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) dazugegeben. Die Verdampfungskristallisation führt zur Bildung von Einkristallen.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:DMF = 1:1

Ausb. = 385 mg (79% d. Th.)

Schmp. = 98.5-99.5°C; $[\alpha]_D^{20} = 168$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.86 (s, 1 H, **HCO**), 7.50-7.49 (s, 4 H, **ArH**), 7.26-6.92 (m, 9 H, **ArH**),
5.47 (s, 1 H, **PhCHOH**), 2.91 (s, 3 H, **NCH₃**), 2.83 (s, 3 H, **NCH₃**)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Peaks:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3384** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3384** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3084, 3031, 1869,
1844, 1771, 1749, 1733, 1716, 1698, 1558, 1541, 1489, 1456, 1395, 1281, 1171,
1103, 1071, 1038, 1029, 1008, 978, 921, 909, 816, 748, 735, 703, 615

Aus dem *N,N*-Dimethylformamid resultierende Peaks:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928, **1650** (s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = -35$ (Paraffinöl)^[64]), 1521, 1507, 1435, 1416,
1255, 665

4.18. (R)-(+)-1,1-Bis(*p*-*tert.*-butylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 16

Analog der AAV 1 werden in einem 1 l-Dreihalskolben 3.65 g (0.15 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 25.67 g (0.12 mol) *p*-*tert.*-Butylphenylbromid (purum) in 120 ml abs. THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe (ca. 45 min) wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eisbadkühlung wird anschließend eine Lösung aus 6.15 g (0.037 mol) (R)-(-)-Mandelsäuremethylester und 110 ml abs. THF innerhalb von 30 min bei ca. 10°C zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse erfolgt mit ca. 200 ml Wasser, die Neutralisation mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung und wenig halbkonzentrierter Salzsäure. Ohne säulenchromatographische Vorreinigung wird aus wenig Methanol umkristallisiert, wobei über Nacht Nachkristallisation erfolgt. Nach Filtration wird das Produkt mehrmals vorsichtig mit wenig Methanol gewaschen, getrocknet und abschließend aus wenig *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausb. = 7.6 g (52% d. Th.)

Schmp. = 213-214°C;

$[\alpha]_D^{20} = 167$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.60-7.57 (m, 2 H, **ArH**), 7.41-7.38 (m, 2 H, **ArH**), 7.16-6.97 (m, 9 H, **ArH**),
5.54 (s, 1 H, **PhCHOH**), 3.01 (s, 1 H, **Ar₂COH**), 2.55-2.45 (br, s, 1 H, **PhCHOH**),
1.32 [9 H, (**CH₃**)₃], 1.21 [9 H, (**CH₃**)₃]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ [ppm] = 150.03, 149.50 (2 C, *para*-C, Aromat), 141.80, 140.35, 138.81 (3 C, *ipso*-C, Aromat), 128.02 (2 C, Aromat), 127.47 (1 C, *para*-C, Aromat), 127.23, 126.52, 125.79, 125.33, 124.40 (10 C, Aromat), 80.56 (1 C, Ar₂COH), 78.16 (1 C, PhCHOH), 34.43, 34.25 [2 C, 2 C(CH₃)₃], 31.33, 31.26 [6 C, 2 C(CH₃)₃]

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3513** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3429** (s, *tert.* OH, assoziiert), 3092, 3038, **2963**, **2934**, **2902**, **2866**, 1951, 1903, 1765, 1680, 1606, 1507, 1474, 1456, 1403, 1392, 1360, 1323, 1301, **1268**, 1228, **1188**, **1108**, 1088, **1039**, **1026**, 972, 945, 922, 912, **845**, 822, 799, **749**, **716**, **708**, **699**, 644, 631, 619

Massenspektrometrie (FAB, NBA):

m/e = 385.9 (8) [M^+ - H₂O + 2 H], 384.9 (26) [M^+ - H₂O + H], 295.9 (25) [(*p-tert.*-C₄H₉-C₆H₅)₂C(OH₂)⁺], 294.9 (100) [(*p-tert.*-C₄H₉-C₆H₅)₂C(OH)⁺], 279.0 (14) [(*p-tert.*-C₄H₉-C₆H₅)₂CH⁺], 250.9 (5) [(*p-tert.*-C₄H₉-C₆H₅) (*p-tert.*-C₂H₅-C₆H₅)CH⁺], 238.8 (6) [(*p-tert.*-C₄H₉-C₆H₅) (C₆H₅)C(OH)⁺], 222.9 (11) [(*p-tert.*-C₄H₉-C₆H₅) (C₆H₅)CH⁺], 195.0 (9) [(C₆H₅) (*p-tert.*-C₂H₅-C₆H₅)CH⁺], 162.0 (5) [(*p-tert.*-C₄H₉-C₆H₅)-C(OH)⁺], 161.0 (41) [(*p-tert.*-C₄H₉-C₆H₅)-CO⁺], 105.9 (3) [C₆H₅-C(OH)⁺], 104.9 (11) [C₆H₅-CO⁺], 91.0 (9) [C₇H₇⁺], 90.0 (6) [C₇H₆⁺], 88.9 (9) [C₇H₅⁺], 77.0 (15) [C₆H₅⁺], 57.0 (17) [*tert.*-C₄H₉⁺], 51.0 (8) [C₄H₃⁺]

Elementaranalyse (C₂₈H₃₄O₂): C_{ber.}: 83.54%, C_{gef.}: 83.60%; H_{ber.}: 8.51%, H_{gef.}: 8.46%

4.19. Reaktionen von (*R*)-Diol 16 mit potentiellen Gästen**4.19.1. Diastereomerenanreicherung von *meso*-2,3-Butandiol**

In leichter Abwandlung von AAV 4 werden 201 mg (0.5 mmol) (*R*)-1,1-Bis(*p-tert.*-butylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol in Diethylether gelöst und 55 mg (0.6 mmol) eines *meso*-,*rac*-2,3-Butandiol-Gemisches hinzugegeben. Nach langsamer Verdampfung des Lösungsmittels entsteht ein amorpher Niederschlag.

FT-IR (KBr): kein Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis (*R*)-Diol **16**:2,3-Butandiol = 1:1; Anreicherung des *meso*-Diastereomeren des Gastes von 93% auf 96%

Ausb. = 126 mg (49% d. Th.)

50 mg des Feststoffes aus obigem Versuch werden in Diethylether gelöst und erneut einer Verdampfungskristallisation unterworfen. Das entstehende amorphe Produkt wird wie oben beschrieben aufgearbeitet.

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis (*R*)-Diol **16**:2,3-Butandiol = 1:1; Anreicherung des *meso*-Diastereomeren des Gastes von 96% auf 99.3%

Ausb. = 22 mg (44% d. Th.)

4.19.2. Reaktionen von (*R*)-Diol **16** mit weiteren potentiellen Gästen

Essigsäure:

AAV 3: keine optische Änderung; laut ¹H-NMR (90 MHz) reines Diol

AAV 4: kristallin; laut FT-IR reines Diol

Cyclohexylessigsäure:

AAV 3: während der Reaktion keine optische Änderung; laut ¹H-NMR (90 MHz) reines Diol

Dichloressigsäure:

AAV 3: voluminöser Feststoff; ¹H-NMR (90 MHz): primär Keton, aber auch Diol und Säure

Pivalinsäure:

AAV 3: voluminöser Feststoff; das ¹H-NMR (90 MHz) zeigt reines Diol

***N,N*-Dimethylformamid:**

AAV 3: voluminöser Feststoff; laut FT-IR handelt es sich um ein Gemisch aus Diol und DMF

Acetamid:

AAV 2: laut FT-IR Diol mit wenig Acetamid

AAV 3: leicht voluminöser Feststoff; laut FT-IR Diol mit wenig Acetamid

AAV 5: amorph; das FT-IR zeigt ein Gemisch aus Diol und Acetamid

4.20. (R)-(+)-1,1-Bis(*p*-methylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 17

In einem 1 l-Dreihalskolben werden entsprechend AAV 1 6.83 g (0.281 mol) Magnesiumspäne vorgelegt. Eine Lösung von 40.00 g (0.234 mol) *p*-Methylphenylbromid (z.S.) in 230 ml abs. THF wird innerhalb von ca. 1 h zugetropft. Nach dreistündigem Erhitzen wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 12.13 g (0.073 mol) (R)-(-)-Mandelsäuremethylester in 220 ml abs. THF innerhalb von 45 min zugetropft und erneut 18 h unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse der metallorganischen Verbindung geschieht mit ca. 200 ml Wasser, die Neutralisation mit halbkonz. Salzsäure. Es wird ohne säulenchromatographische Vorreinigung aus wenig Methanol umkristallisiert, wobei über Nacht Nachkristallisation erfolgt. Das Produkt wird abfiltriert, dreimal mit wenig Methanol und zweimal mit wenig *n*-Hexan gewaschen.

Ausb. = 13.1 g (56% d. Th.)

Schmp. = 154-155°C; $[\alpha]_D^{20} = 215$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.54-7.50 (m, 2 H, ArH), 7.19-6.88 (m, 11 H, ArH), 5.52 (s, 1 H, PhCHOH),
3.10-3.00 (br, s, 1 H, Ar₂COH), 2.60-2.45 (br, s, 1 H, PhCHOH),
2.34 (s, 3 H, CH₃), 2.20 (s, 3 H, CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ [ppm] = 142.21, 140.58, 138.90 (3 C, *ipso*-C, Aromat), 136.87, 136.14 (2 C, *para*-C, Aromat), 129.10, 128.28, 128.14 (6 C, Aromat), 127.54 (1 C, *para*-C, Aromat), 127.38, 126.76, 126.02 (6 C, Aromat), 80.57 (1 C, Ar₂COH), 77.96 (1 C, PhCHOH), 21.02, 20.93 (2 C, CH₃)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3525** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3476** (s, *tert.* OH, assoziiert),
3057, 3030, 2973, 2921, 2866, 1898, 1653, 1635, 1616, **1511**, 1494, 1455, 1409,
1348, 1317, 1290, 1247, 1215, 1191, **1174**, 1125, **1086**, **1074**, 1041, **1025**, 1003,
975, 937, 925, 908, 806, **782**, **747**, 734, 717, **700**, 631

Massenspektrometrie (FAB, NBA):

m/e = 301.9 (8) [*M*⁺ - H₂O + 2 H], 300.9 (32) [*M*⁺ - H₂O + H],
212.0 (25) [(*p*-CH₃-C₆H₅)₂C(OH₂)⁺], 211.0 (100) [(*p*-CH₃-C₆H₅)₂C(OH)⁺],
210.0 (11) [(*p*-CH₃-C₆H₅) (C₇H₇)C(OH)⁺], 209.0 (25) [(C₇H₇)₂C(OH)⁺],
196.9 (4) [(*p*-CH₃-C₆H₅) (C₆H₅)C(OH)⁺], 195.0 (9) [(*p*-CH₃-C₆H₅)₂CH⁺],
180.9 (24) [(*p*-CH₃-C₆H₅) (C₆H₅)CH⁺], 119.9 (13) [(*p*-CH₃-C₆H₅)-C(OH)⁺],
118.9 (64) [(*p*-CH₃-C₆H₅)-CO⁺], 105.9 (9) [C₆H₅-C(OH)⁺], 104.9 (17) [C₆H₅-CO⁺],

90.9 (34) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 89.9 (18) $[\text{C}_7\text{H}_6^+]$, 88.9 (32) $[\text{C}_7\text{H}_5^+]$, 77.0 (51) $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$,
50.9 (25) $[\text{C}_4\text{H}_3^+]$

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$): $\text{C}_{\text{ber.}}$: 82.99%, $\text{C}_{\text{gef.}}$: 82.94%; $\text{H}_{\text{ber.}}$: 6.96%, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 6.90%

4.21. Reaktionen von (*R*)-Diol 17 mit potentiellen Gästen

Essigsäure:

AAV 3: keine optische Änderung während des Rührens; das ^1H -NMR (90 MHz) zeigt ein Wirt:Gast-Verhältnis von 6:1; das IR zeigt einen deutlichen Diolüberschuß ohne Clathratbildung

AAV 4: kristallin; laut FT-IR reines Diol

AAV 5: kristallin; laut FT-IR reines Diol

***N,N*-Dimethylformamid:**

AAV 3: amorph; das ^1H -NMR (90 MHz) zeigt ein Wirt:Gast-Verhältnis von 3:1

AAV 4: kristallin; laut FT-IR reines Diol

AAV 5: kristallin; laut FT-IR reines Diol

Acetamid:

AAV 3: leicht voluminöser Niederschlag; gemäß IR handelt es sich um ein Gemisch aus Diol und Acetamid

AAV 5: kristallin; laut FT-IR Diol und Acetamid nebeneinander ohne Clathratbildung

Propionamid:

AAV 2: leicht voluminöser Niederschlag; laut IR handelt es sich um ein Gemisch aus Diol und wenig Propionamid

***meso*-,*rac*-2,3-Butandiol:**

AAV 4: Einkristalle; laut ^1H -NMR (300 MHz) beträgt das Verhältnis Wirt:Gast 6:1, wobei keines der beiden Diastereomeren des Gastes angereichert ist; laut FT-IR kein Koordinationsclathrat

4.22. (R)-(+)-1,1-Bis(*m*-methylphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 18

Entsprechend der AAV 1 werden in einem 500 ml-Dreihalskolben 2.43 g (100 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung aus 13.95 g (81.5 mmol) *m*-Methylphenylbromid (z.S.) in 100 ml abs. THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe (ca. 20 min) wird noch 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Bei einer Temperatur von ca. 10°C tropft man dann eine Lösung aus 4.20 g (25 mmol) (R)-(-)-Mandelsäuremethylester in 80 ml abs. THF innerhalb von ca. 30 min zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse erfolgt mit ca. 150 ml H₂O, die Neutralisation mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Nach üblicher Aufarbeitung wird das hochviskose Rohprodukt mit einer Filtrationssäule mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) als Laufmittel vorgereinigt. Die abschließende Reinigung erfolgt auf einer Gravitationssäule mit *n*-Hexan/Diethylether (1:1) als Laufmittel.

Ausb. = 4.11 g (52% d. Th.)

Schmp. = 37-38.5°C;

$[\alpha]_D^{20} = 198$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.48-7.46 (m, 2 H, ArH), 7.32-6.87 (m, 11 H, ArH), 5.56 (s, 1 H, PhCHOH),
3.06 (s, 1 H, Ar₂COH), 2.45 (br, s, 1 H, PhCHOH),
2.36 (s, 3 H, CH₃), 2.16 (s, 3 H, CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ [ppm] = 144.90, 143.19, 138.74, 138.15, 137.11, 128.26, 128.11, 128.07, 127.69, 127.59,
127.42, 127.34, 126.79, 123.75, 123.27 (18 C, Aromat),
80.72 (1 C, Ar₂COH), 77.95 (1 C, PhCHOH), 21.72, 21.47 (2 C, CH₃)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3546** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3447** (s, *tert.* OH, assoziiert),
3059, 3031, 2920, 2859, 1943, 1869, 1793, 1749, 1717, 1699, 1684, 1653, 1605,
1588, 1559, 1541, 1489, 1454, 1377, 1339, 1286, 1231, 1176, 1146, 1110, 1075,
1043, 1026, 1000, 955, 906, 888, 862, 836, 796, **772**, **730**, **698**, 671, 652, 618

Massenspektrometrie (FAB, NBA):

m/e = 302.2 (14) [*M*⁺ - H₂O + 2 H], 301.2 (57) [*M*⁺ - H₂O + H],
212.2 (21) [(*m*-CH₃-C₆H₅)₂C(OH₂)⁺], 211.2 (100) [(*m*-CH₃-C₆H₅)₂C(OH)⁺],
210.2 (12) [(*m*-CH₃-C₆H₅) (C₇H₇)C(OH)⁺], 209.2 (30) [(C₇H₇)₂C(OH)⁺],
197.1 (3) [(*m*-CH₃-C₆H₅) (C₆H₅)C(OH)⁺], 195.2 (12) [(*m*-CH₃-C₆H₅)₂CH⁺],
181.1 (27) [(*m*-CH₃-C₆H₅) (C₆H₅)CH⁺], 120.0 (15) [(*m*-CH₃-C₆H₅)-C(OH)⁺],
119.0 (99) [(*m*-CH₃-C₆H₅)-CO⁺], 106.0 (9) [C₆H₅-C(OH)⁺], 105.0 (25) [C₆H₅-CO⁺],

91.0 (56) [C_7H_7^+], 90.0 (18) [C_7H_6^+], 89.0 (27) [C_7H_5^+], 77.1 (44) [C_6H_5^+],
51.0 (23) [C_4H_3^+]

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$): $\text{C}_{\text{ber.}}$: 82.99%, $\text{C}_{\text{gef.}}$: 82.95%; $\text{H}_{\text{ber.}}$: 6.96%, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 7.33%

4.23. Reaktionen von (*R*)-Diol 18 mit potentiellen Gästen

Essigsäure:

AAV 3: das Diol ist sehr gut in Cyclohexan löslich, es kann kein Feststoff gewonnen werden

AAV 4: das Diol ist sehr gut in Diethylether löslich, es kann kein Feststoff gewonnen werden

N,N-Dimethylformamid:

AAV 3: das Diol ist sehr gut in Cyclohexan löslich, es kann kein Feststoff gewonnen werden

AAV 4: das Diol ist sehr gut in Diethylether löslich, es kann kein Feststoff gewonnen werden

4.24. (*R*)-(+)-1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol 19

Gemäß der AAV 1 werden in einem 1 l-Dreihalskolben 5.78 g (0.238 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 37.03 g (0.198 mol) *p*-Bromanisol (z.S.) in 220 ml abs. THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe (ca. 1 h) wird eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Eine Lösung von 10.00 g (0.060 mol) (*R*)-(-)-Mandelsäuremethylester in 180 ml abs. THF wird nun innerhalb von ca. 1 h unter Rühren langsam zugetropft, so daß das THF mäßig siedet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man hydrolysiert auf ca. 400 ml Wasser und neutralisiert mit ca. 100 ml 10proz. Salzsäure. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt dreimal mit wenig Methanol und zweimal mit wenig *n*-Hexan gewaschen, bis ein weißer Feststoff zurückbleibt. Das Produkt wird nun kurz getrocknet und zur abschließenden Reinigung aus Dichlormethan umkristallisiert.

Ausb. = 11.7 g (56% d. Th.)

Schmp. = 142-144°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 209$ (CHCl_3 , $c = 1$)

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 7.52-7.49 (m, 2 H, ArH), 7.17-6.87 (m, 9 H, ArH), 6.62-6.59 (m, 2 H, ArH),
5.43 [d, $^3J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 1 H, PhCHOH], 3.78 (s, 3 H, CH_3), 3.67 (s, 3 H, CH_3),
3.09 (s, 1 H, Ar_2COH), 2.63 [d, $^3J(\text{H,H}) = 3.0$ Hz, 1 H, PhCHOH]

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz):

δ [ppm] = 158.62, 158.13 (2 C, *para*-C, Aromat), 138.99, 137.28, 135.97 (3 C, *ipso*-C, Aromat), 128.24, 128.11 (4 C, Aromat), 127.56 (1 C, *para*-C, Aromat), 127.52, 127.39, 113.63, 112.83 (8 C, Aromat), 80.24 (1 C, Ar_2COH), 78.12 (1 C, PhCHOH), 55.24, 55.08 (2 C, CH_3)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **3530** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3477** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert), 3058, 3035, 3016, 2963, 2934, 2912, 2836, 2060, 1963, 1907, 1885, 1854, 1773, 1734, 1653, **1610**, 1581, **1511**, 1496, **1460**, 1438, 1416, 1364, 1346, **1302**, 1284, **1252**, **1182**, **1171**, 1118, 1111, 1084, **1075**, **1035**, **1027**, 1002, 978, 923, 906, 856, **838**, **824**, **809**, 783, **747**, 726, **701**, 630, 604

Massenspektrometrie (EI, Pt: 150°C):

m/e = 243.9 (16) [$(p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}_2)^+$], 242.9 (100) [$(p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})^+$], 226.9 (1) [$(p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$], 197.0 (1) [$(p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}^+$], 136.0 (6) [$(p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)\text{-C}(\text{OH})^+$], 135.0 (55) [$(p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)\text{-CO}^+$], 105.9 (2) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{OH})^+$], 104.9 (2) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$], 89.9 (1) [C_7H_6^+], 89.0 (2) [C_7H_5^+], 77.0 (10) [C_6H_5^+], 51.0 (1) [C_4H_3^+]

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$): $\text{C}_{\text{ber.}}$: 75.41%, $\text{C}_{\text{gef.}}$: 75.30%; $\text{H}_{\text{ber.}}$: 6.33%, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 6.19%

4.25. Koordinationsclathrate mit (*R*)-1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-**1,2-ethandiol****4.25.1. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **19** mit Phenylelessigsäure**

Nach AAV 5 werden 350 mg (1 mmol) (*R*)-1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 136 mg (1 mmol) Phenylelessigsäure (z.S.) in Dichlormethan gelöst. Die Verdampfung des Lösungsmittels erbringt einen amorphen Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

^1H -NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Phenylelessigsäure = 1:1

Ausb. = 360 mg (74% d. Th.)

Schmp. = 117-119°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 147$ (CHCl_3 , $c = 1$)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.52 [d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2 H, ArH], 7.34-6.87 (m, 14 H, ArH),
 6.61 [d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2 H, ArH], 5.46 (s, 1 H, PhCHOH),
 3.79 (s, 3 H, OCH₃), 3.67 (s, 3 H, OCH₃), 3.61 (s, 2 H, CH₂CO)

FT-IR (KBr):

Aus aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3498** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert), 3300 (m, *sek.* OH, assoziiert), 3076, 3064,
 3030, 3004, 2961, 2902, 2831, 2061, 1887, 1610, 1584, **1511**, 1494, 1465, 1457,
 1440, 1418, 1358, 1310, 1278, **1255**, **1182**, **1171**, 1123, 1110, 1085, **1035**, 1017,
 979, 948, 933, 905, 847, **830**, **812**, 786, **741**, 705, 700, 640, 628, 618, 603

Aus der Phenylelessigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2945, 1952, **1673** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -52$ (KBr)^[52]], 1610, 1494, 1319, 1199, 1149,
 1009, 893, 756, 717, 695

4.25.2. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **19** mit Cyclohexylelessigsäure

Analog der AAV 5 ergeben 350 mg (1 mmol) (*R*)-1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiol und 142 mg (1 mol) 99%ige Cyclohexylelessigsäure einen amorphen Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Cyclohexylelessigsäure = 1:1

Ausb. = 470 mg (96% d. Th.)

Schmp. = 120-123°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 131$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.55 [d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2 H, ArH], 7.21-6.89 (m, 14 H, ArH),
 6.63 [d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2 H, ArH], 5.50 (s, 1 H, PhCHOH),
 3.81 (s, 3 H, OCH₃), 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 2.21 [s, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 2 H, CH₂CO],
 1.81-1.62 (m, 6 H, *c*-C₆H₁₁), 1.34-0.95 (m, 5 H, *c*-C₆H₁₁)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3537** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert), 3294 (m, *sek.* OH, assoziiert),
 3060, 3027, 3004, 2848, 1635, 1607, 1583, **1509**, 1451, 1440, 1417, **1301**, **1249**,
1183, **1169**, 1120, 1110, 1079, **1038**, 1022, 977, 951, 904, 852, 824, 808, 785, 766,
 736, 722, 698, 641, 630, 604

Aus der Cyclohexylelessigsäure resultierende Banden:

$$\tilde{n} [\text{cm}^{-1}] = 2992, \mathbf{2922}, 2675, \mathbf{1674} [\text{s, C=O, } \Delta\tilde{n} = -36 (\text{KBr})^{[54]}], 1465, 1319, 833$$

4.25.3. Reaktionen von (*R*)-Diol **19** mit weiteren potentiellen Gästen

Essigsäure:

AAV 4: längliche Einkristalle; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): reines Diol; FT-IR: reines Diol

2-Chlorpropionsäure:

AAV 3: amorph; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): reines Diol; IR: unkoordiniertes Diol

***N*-Methylformamid:**

AAV 2: kristallin; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): Diolüberschuß; IR: Banden des unkoordinierten Diols

AAV 4: kristallin; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): reines Diol; IR: Banden des unkoordinierten Diols

***N,N*-Dimethylformamid:**

AAV 4: längliche Einkristalle; laut IR-Spektrum reines Diol

AAV 5: längliche Einkristalle; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): reines Diol; IR: unkoordiniertes Diol

Acetamid:

AAV 2: teilweise amorph, teilweise kristallin; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz) zeigt das Diol im Überschuß; IR: gleichzeitiges Vorliegen von Diol und Acetamid ohne Clathratbildung

AAV 5: amorph; IR: gleichzeitiges Vorliegen von Diol und Acetamid ohne Clathratbildung

***N*-Methylacetamid:**

AAV 4: kristallin; laut $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz) reines Diol

AAV 5: große, längliche Einkristalle; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): reines Diol; IR: unkoordiniertes Diol

***N,N*-Dimethylacetamid:**

AAV 4: große, längliche Einkristalle; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): reines Diol; IR: unkoordiniertes Diol

Propionamid:

AAV 4: große, längliche Einkristalle; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): reines Diol; IR: unkoordiniertes Diol

meso-,rac-2,3-Butandiol:

AAV 4: große, längliche Einkristalle; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) reines Diol

AAV 4: Einkristalle; das $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) zeigt das Spektrum des (*R*)-1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiols mit wenig 2,3-Butandiol

4.26. (*R*)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol 20

Gemäß der AAV 1 werden in einem 1 l-Dreihalskolben 3.16 g (0.130 mol) Magnesiumspäne vorgelegt, zu denen eine Lösung von 25.00 g (0.108 mol) 2-Bromnaphthalin (purum) in 140 ml abs. THF getropft wird. Nach beendeter Zugabe (ca. 1 h) wird noch 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eisbadkühlung tropft man danach eine Lösung von 5.61 g (0.034 mol) (*R*)-(-)-Mandelsäuremethylester in 150 ml abs. THF innerhalb von 45 min zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf ca. 200 ml Wasser gegeben und vorsichtig mit halbkonz. Salzsäure auf pH 6-7 angesäuert. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Diol zum Abtrennen des braunen, öligen Nebenproduktes und des Naphthalins mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) auf einer kurzen Säule vorgereinigt (Rohausbeute: 9.9 g). Die Endreinigung erfolgt mit dem gleichen Laufmittel auf einer großen Säule.

Ausb. = 7.1 g (53% d. Th.)

Lit.^[37]: 83%

Schmp. = 168-169°C;

$[\alpha]_D^{20} = 370$ (CHCl_3 , $c = 1$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 8.23 (s, 1 H, ArH), 7.92-7.05 (m, 18 H, ArH),
5.81 [d, $^3J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, PhCHOH], 3.39 (s, 1 H, Ar₂COH),
2.64 [d, $^3J(\text{H,H}) = 2.8$ Hz, 1 H, PhCHOH]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 142.32, 140.74, 138.77 (3 C, *ipso*-C, Aromat), 133.02, 132.75, 132.56, 132.13,
128.41, 128.24, 128.19, 128.06, 127.73, 127.53, 127.49, 127.31, 127.15, 126.21,
125.85, 125.77, 125.75, 125.46, 125.15, 124.60 (23 C, Aromat),
81.08 (1 C, Ar₂COH), 77.70 (1 C, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **3541** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3506** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert),
3053, 3043, 3031, 1944, 1717, 1700, 1653, 1630, 1599, 1506, 1454, 1360, 1318,
1271, 1248, 1203, 1156, 1123, 1088, 1080, 1051, 988, 894, 863, **816**, **795**, **783**,
768, **750**, **719**, 699, 627, 618

Massenspektrometrie (FAB, NBA):

$m/e = 374.1$ (3) [$M^+ - \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}$], 373.2 (4) [$M^+ - \text{H}_2\text{O} + \text{H}$], 283.2 (39) [$(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH})^+$],
 156.1 (10) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-C}(\text{OH})^+$], 155.1 (59) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-CO}^+$], 128.1 (15) [$\text{C}_{10}\text{H}_8^+$],
 127.1 (32) [$\text{C}_{10}\text{H}_7^+$], 106.0 (15) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{OH})^+$], 105.0 (24) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}^+$],
 91.0 (23) [C_7H_7^+], 90.0 (36) [C_7H_6^+], 89.1 (75) [C_7H_5^+], 77.1 (100) [C_6H_5^+],
 51.0 (73) [C_4H_3^+]

4.27. Koordinationsclathrate mit (R)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol**4.27.1. Koordinationsclathrat von (R)-Diol 20 mit Essigsäure**

Nach AAV 4 ergeben 390.5 mg (1 mmol) (R)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 60 mg (1 mmol) Essigsäure (p.a.) ein amorphes Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): Verhältnis Diol:Essigsäure = 1:1

Ausb.: = 340 mg (75% d. Th.)

Schmp. = 149-151°C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 329$ (CHCl_3 , $c = 1$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

δ [ppm] = 8.25 (s, 1 H, ArH), 7.92-7.03 (m, 18 H, ArH), 5.84 (s, 1 H, PhCHOH),
 3.55-3.40 (br, s, 1 H, OH), 2.07 (s, 3 H, CH_3)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = **3487** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3284** (s, *sek.* OH, assoziiert),
 3054, 1632, 1600, 1506, 1496, 1458, 1357, **1270**, 1207, 1152, **1119**, 1093, 891,
 858, **819**, 797, **786**, **747**, 699, 628, 618

Aus der Essigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2935, 2654, 1918, **1682** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -106$ (Monomer in der Gasphase), -65
 (Dimer in der Gasphase), -33 (Dimer in CHCl_3)^[34a,b]], 1632, 1435, 1413, 1298,
 1175, 1036, **1017**, 971, 963, 949, 941, 928, 767, 652, 637, 602

4.27.2. Koordinationsclathrat von (R)-Diol 20 mit Cyclohexylessigsäure

Gemäß AAV 4 ergeben 390.5 mg (1 mmol) (R)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 142.2 mg (1 mmol) 99%ige Cyclohexylessigsäure ein amorphes Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Cyclohexylessigsäure = 1:1

Ausb. = 500 mg (94% d. Th.)

Aus 390.5 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 142.2 mg (1 mmol) 99%iger Cyclohexylessigsäure ergibt sich nach AAV 5 ebenfalls ein amorphes Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Cyclohexylessigsäure = 1:1

Ausb. = 490 mg (91% d. Th.)

Schmp. = 132-134°C;

$[\alpha]_D^{20} = 273$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.24 (s, 1 H, ArH), 7.92-7.05 (m, 18 H, ArH), 5.83 (s, 1 H, PhCHOH),
3.55-3.35 (br, s, 1 H, OH), 2.19 [d, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, CH₂CO],
1.77-1.62 (m, 6 H, C₆H₁₁), 1.29-1.18 (m, 3 H, C₆H₁₁), 1.14-0.93 (m, 2 H, C₆H₁₁)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3470** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3264** (s, *sek.* OH, assoziiert),
3057, 1949, 1854, 1806, 1786, 1755, 1631, 1600, 1504, 1494, 1462, 1450, 1355,
1302, 1270, 1247, 1191, 1167, 1152, **1118**, 1069, 1013, 970, 943, 928, 893, 858,
820, **789**, **744**, 696, 638, 617

Aus der Cyclohexylessigsäure resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **2927**, **2852**, **1673** [s, C=O, $\Delta\tilde{\nu} = -37$ (KBr)^[54]], 1409

4.27.3. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **20** mit *N*-Methylformamid

Nach AAV 4 werden 390.5 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 59 mg (1 mmol) *N*-Methylformamid (z.S.) in Diethylether gelöst. Die Verdampfungskristallisation führt zu einem kristallinen Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:*N*-Methylformamid = 1:1

Ausb. = 404 mg (90% d. Th.)

Schmp.: = 162-164°C;

$[\alpha]_D^{20} = 339$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.24 (s, 1 H, ArH), 7.90-7.00 (m, 19 H, ArH und HCO),
5.90-5.60 (br, s, 1 H, NH), 5.79 (s, 1 H, PhCHOH), 3.65 (s, 1 H, Ar₂COH),
3.15 (s, 1 H, PhCHOH), 2.75 [d, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 3 H, NCH₃]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3469** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert), **3396** (s, *sek.* OH, assoziiert),
3054, 1632, 1600, 1506, 1493, 1455, 1356, 1271, 1247, 1205, 1151, **1117**, 1085,
895, 861, **821**, **794**, **786**, 756, **745**, **698**, 628, 617

Aus dem *N*-Methylformamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2938, 2884, **1673** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu}$ = +6 (Film)^[63]], 1534, 1436, 1413, 1386,
1176, 1038, 1018, 974, 951, 941, 930, 835, 768, 654, 638, 628, 602

4.27.4. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **20 mit *N,N*-Dimethylformamid**

Nach AAV 4 ergibt sich aus 390.5 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 73.1 mg (1 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) ein kristallines Produkt.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat**¹H-NMR (300 MHz):** Verhältnis Diol:DMF = 1:1

Ausb. = 300 mg (65% d. Th.)

Schmp. = 131-132°C;

$[\alpha]_D^{20}$ = 325 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.24 (s, 1 H, ArH), 7.90-7.00 (m, 19 H, ArH und HCO), 5.79 (s, 1 H, PhCHOH),
3.75-3.65 (br, s, 1 H, Ar₂COH), 3.30-3.15 (br, s, 1 H, PhCHOH),
2.76 (s, 3 H, NCH₃), 2.75 (s, 3 H, NCH₃)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = ca. **3430** (Schulter, *tert.* OH, assoziiert), **3381** (s, *sek.* OH, assoziiert),
3051, 1600, 1506, 1491, 1452, 1274, 1250, 1205, 1155, 1125, 1084, 1042, 1029,
898, 860, **823**, **794**, 759, **751**, 732, 704, 637, 610

Aus dem DMF resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2962, 2928, 2869, **1653** [s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu}$ = -32 (Paraffinöl)^[64]], 1435, 1413,
1385, 1171, 1100, 664, 653

4.27.5. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **20** mit Acetamid

Analog AAV 5 ergeben 390.5 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 60 mg (1 mmol) 99%iges Acetamid undurchsichtige Kristalle.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Acetamid = 1:1

Ausb. = 387 mg (86% d. Th.)

Schmp. = 134-135.5°C;

$[\alpha]_D^{20} = 322$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.23 (s, 1 H, ArH), 7.90-6.99 (m, 18 H, ArH),
5.84 (s, 1 H, PhCHOH), 5.70-5.55 (br, s, 1 H, NH), 5.50-5.35 (br, s, 1 H, NH),
3.76 (s, 1 H, Ar₂COH), 3.40 (s, 1 H, PhCHOH), 1.83 (s, 3 H, CH₃)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3328** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3270** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3055, **1599**, 1505,
1493, 1454, 1434, 1397, 1355, 1271, 1248, 1205, 1173, 1154, **1119**, 1019, 972,
958, 941, 927, **821**, **791**, 769, **747**, **739**, **699**, 638, 628, 617

Aus dem Acetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3448** (s, NH, leicht assoziiert), **3177** (s, NH, assoziiert), 2926, **1671** (s, C=O,
Amid I, $\Delta\tilde{\nu} = +11$ (KBr)^[65]], 1599, 1271, 1248, 1205, 1145, 1094, 1043, 999,
825, **755**, 652

4.27.6. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **20** mit *N,N*-Dimethylacetamid

Analog AAV 4 ergeben 390.5 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 90 mg (1 mmol) 99%iges *N,N*-Dimethylacetamid einen kristallinen Niederschlag.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:*N,N*-Dimethylacetamid = 1:1

Ausb. = 405 mg (84% d. Th.)

Schmp. = 130-131°C;

$[\alpha]_D^{20} = 299$ (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.25 (s, 1 H, ArH), 7.91-6.99 (m, 18 H, ArH), 5.81 (s, 1 H, PhCHOH),
3.82-3.73 (br, s, 1 H, Ar₂COH), 3.50-3.30 (br, s, 1 H, PhCHOH),
2.87 (s, 3 H, NCH₃), 2.84 (s, 3 H, NCH₃), 1.94 (s, 3 H, CH₃)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3363** (s, *tert.* OH, assoziiert), ca. **3330** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3051, **1506**, 1491, 1451, **1397**, 1361, 1307, 1249, 1205, 1192, 1168, 1155, 1124, 1088, 1056, 1028, 1017, 982, 954, 941, 925, 897, **860**, **826**, **794**, 776, 769, **750**, **734**, **705**, 638

Aus dem *N,N*-Dimethylacetamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2863, 2929, **1603** (s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu}$ = -71 (Hexan)^[67]), 1413, 1397, 1287, 1264, 1095, 1070, **1042**, 965, 931, 887, 761, 687

4.27.7. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **20** mit *E*-Zimtsäureamid

Entsprechend der AAV 5 werden 390 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 147 mg (1 mmol) 98%iges *E*-Zimtsäureamid in Dichlormethan gelöst und das Lösungsmittel langsam verdampfen gelassen. Es bilden sich feine Nadeln.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:Zimtsäureamid = 1:1

Ausb. = 490 mg (91% d. Th.)

Schmp. = 140-142°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = 256 (CHCl₃, *c* = 1)

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.18 (s, 1 H, ArH), 7.93-7.36 (m, 20 H, ArH und =CH),
7.19-7.16 (m, 3 H, ArH und NH₂), 7.03-7.00 (m, 3 H, ArH),
6.63 [d, ³*J*(H,H) = 15.9 Hz, 1 H, =CH], 5.88 [d, ³*J*(H,H) = 4.9 Hz, 1 H, PhCHOH],
5.87 (s, 1 H, Ar₂COH), 5.75 [d, ³*J*(H,H) = 4.7 Hz, 1 H, PhCHOH]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3418** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3330** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3057, 1961, 1715, **1624**, 1598, 1505, 1495, 1452, 1398, 1357, 1269, 1250, 1205, 1154, 1120, 1091, 1034, 1021, 988, 975, 940, 929, 861, 819, 788, 771, 749, 733, 692, 663, 638, 619

Aus dem *E*-Zimtsäureamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3484** (s, NH, unassoziiert), 3057, 1961, 1868, 1809, 1732, **1666** (s, C=O, Amid I), **1575**, 1495, 988, 975, 906, 733, 692

4.27.8. Koordinationsclathrat von (*R*)-Diol **20** mit Hippursäureethylester

In Abwandlung der AAV 4 werden 390.5 mg (1 mmol) (*R*)-(+)-1,1-Dinaphthalin-2-yl-2-phenyl-1,2-ethandiol und 207.2 mg Hippursäureethylester (Ph-CO-NH-CH₂-COOEt) in THF gelöst. Das Lösungsmittel wird nun langsam verdampfen gelassen, wobei sich ein amorphes Produkt bildet.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

Ausb. = 500 mg (84% d. Th.)

Schmp. = 128-130°C

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.25 (s, 1 H, ArH), 7.91-6.99 (m, 23 H, ArH), 6.75-6.65 (br, s, 1 H, NH),
 5.81 (s, 1 H, PhCHOH), 4.25 [q, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2 H, CH₂CH₃],
 4.21 [d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 2 H, NHCH₂CO],
 3.80-3.70 (br, s, 1 H, Ar₂COH), 3.50-3.30 (br, s, 1 H, PhCHOH),
 1.31 [t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃]

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol stammende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3423** (s, *tert.* OH, assoziiert), **3345** (s, *sek.* OH, assoziiert), 3059, 1602, 1491,
 1456, 1354, 1314, 1271, **1206**, 1164, 1119, 892, 859, 818, 792, 745, 729, 695

Aus dem Hippursäureethylester stammende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059, 2983, 2938, **1749** (s, C=O von COOEt), **1649** (s, C=O von CONH, Amid I),
 1578, **1541** (s, CONHR, Amid II), 1446, 1408, 1376, 1095, 1080, 1025, 1003, 976,
 929, 628, 617

4.27.9. Reaktionen von (*R*)-Diol **20** mit weiteren potentiellen Gästen

Phenylelessigsäure:

AAV 5: kristallin; laut FT-IR sind die Kristalle ein Gemisch aus Diol und etwas Phenylelessigsäure

***p*-Hydroxyphenylelessigsäure:**

AAV 3: amorph; laut ¹H-NMR (300 MHz) beträgt das Verhältnis von Diol zu Säure 1:1; im FT-IR sind die beiden OH-Banden des freien Diols und die C=O-Bande der freien Säure zu erkennen

***p*-Methoxyphenylelessigsäure:**

AAV 2: kristallin; laut FT-IR reines Diol

AAV 3: amorph; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 1:1-Verhältnis von Diol zur Säure; FT-IR: OH-Banden des freien Diols, C=O-Bande der nichtclathratisierten Säure, weitere Bande bei 1676 cm^{-1}

AAV 4: kristallin; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) reines Diol

AAV 5: kristallin; das FT-IR zeigt die Banden von reinem Diol

Pivalinsäure:

AAV 3: keine optische Veränderung; $^1\text{H-NMR}$ (90MHz): deutlicher Diolüberschuß

Chloressigsäure:

AAV 2: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): reines Diol; IR: reines Diol

Bromessigsäure:

AAV 2: das $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz) zeigt reines Diol

Dichloressigsäure:

AAV 4: kristallin; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) des Niederschlages zeigt reines Diol

Propionsäure:

AAV 5: kristallin; laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz) reines Diol

2-Chlorpropionsäure:

AAV 2: kristallin; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) ist dasjenige des reinen Diols

AAV 3: amorph; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) zeigt reines Diol

AAV 4: kristallin; das $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) zeigt reines Diol

3-Chlorpropionsäure:

AAV 3: amorph; IR: reines Diol

AAV 4: kristallin; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): reine 3-Chlorpropionsäure

3-Brompropionsäure:

AAV 3: amorph; IR-Spektrum: reines Diol

AAV 4: kristallin; IR-Spektrum: reines Diol

2,3-Dibrompropionsäure:

AAV 2: leicht voluminös; Diol und Säure liegen nebeneinander vor ohne Clathratbildung

AAV 4: Kristalle; laut IR handelt es sich um reine 2,3-Dibrompropionsäure

Zimtsäure:

AAV 4: kristallin; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): Verhältnis Diol:Säure = 1:1; FT-IR: Diol und Säure liegen ohne Koordinationsclathratbildung vor, wobei die Säurebanden dominieren

N-Methylacetamid:

AAV 4: kristallin; laut FT-IR handelt es sich um Diol

N-Ethylacetamid:

AAV 4: kristallin; laut $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz) handelt es sich um Diol

Iodacetamid:

AAV 5: kristallin; laut IR handelt es sich um reines Iodacetamid

Propionamid:

AAV 5: amorph; gemäß IR-Spektrum unkoordiniertes Propionamid und unkoordiniertes Diol

AAV 5: 0.51 mmol Diol und 0.96 mmol Propionamid; amorph; gemäß IR-Spektrum unkoordiniertes Propionamid und unkoordiniertes Diol

AAV 5: kristallin; laut $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) reines Diol; laut IR reines Diol

2-Chlorpropionamid:

AAV 5: amorph; gemäß IR-Spektrum unkoordiniertes Diol mit wenig 2-Chlorpropionamid

AAV 5: 0.51 mmol Diol und 1.02 mmol 2-Chlorpropionamid; amorph; laut IR-Spektrum unkoordiniertes 2-Chlorpropionamid mit wenig unkoordiniertem Diol

3-Chlorpropionamid:

AAV 5: amorph; laut IR unkoordiniertes Diol und unkoordiniertes 3-Chlorpropionamid

AAV 5: 0.51 mmol Diol und 1.02 mmol 3-Chlorpropionamid; kristallin; laut IR-Spektrum unkoordiniertes 3-Chlorpropionamid und unkoordiniertes Diol

***N*-Methylpropionamid:**

AAV 4: kristallin; laut IR bestehen die Kristalle aus reinem Diol

AAV 4: 0.51 mmol Diol und 2 mmol *N*-Methylpropionamid; kristallin; laut IR reines Diol

***meso*-,*rac*-2,3-Butandiol:**

AAV 4: kristallin; laut ^1H -NMR (300 MHz) reines Diol

4.28. *rac*-1-Naphthalin-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 21

In einem 500 ml-Dreihalskolben (Versuchsaufbau und -durchführung in Anlehnung an AAV 1) werden 970 mg (40 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 6.83 g (33 mmol) 1-Bromnaphthalin in 60 ml abs. Diethylether so zugetropft, daß die Reaktionsmischung ohne äußere Wärmezufuhr leicht siedet (ca. 15 min). Im Anschluß daran wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Eine Lösung aus 3.00 g (14 mmol) *rac*-Benzoin in 70 ml abs. Diethylether und 65 ml abs. THF wird innerhalb von ca. 45 min unter Rühren so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 10°C steigt (Wasserbadkühlung). Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf ca. 100 ml Wasser gegeben und mit ca. 15 ml 10proz. Salzsäure vorsichtig neutralisiert. Die Aufarbeitung erfolgt wieder analog AAV 1. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgetragen und mit einer kurzen Filtrationssäule vorgereinigt, wobei als Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) dient. Mittels einer langen Säule und dem gleichen Laufmittelgemisch wird die Produkt endgültig gereinigt.

Ausb. = 1.80 g (40% d. Th.)

Lit.^[38]: 78%

Schmp. = 205-206°C

Lit.^[38]: 198°C

 ^1H -NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.24 [d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 1 H, ArH], 8.02 [d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 1 H, ArH],
7.84 [d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, ArH], 7.78 [d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, ArH],
7.58-7.52 (dd, 1 H, ArH), 7.34-6.91 (m, 12 H, ArH), 5.59 (s, 1 H, PhCHOH),
3.65 (s, 1 H, Ar₂COH), 2.71 (s, 1 H, PhCHOH)

 ^{13}C -NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ [ppm] = 143.47, 139.52, 139.36 (3 C, *ipso*-C, Aromat), 135.25, 131.93, 129.25, 128.60,
128.17, 127.99, 127.58, 127.40, 127.35, 126.46, 125.87, 125.30, 125.18, 125.00,
124.27 (19 C, Aromat), 81.83 (1 C, Ar₂COH), 78.70 (1 C, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

$\tilde{n}$ [cm⁻¹] = **3577** [s, *sek.* OH, unassoziiert, (*R,R*)- und (*S,S*)-Enantiomer],

3540 [s, *tert.* OH, unassoziiert, (*R,R*)-Enantiomer der willkürlich gewählten asymmetrischen Einheit], **3513** [s, *tert.* OH, assoziiert, (*S,S*)-Enantiomer der willkürlich gewählten asymmetrischen Einheit],

3088, 3048, 3030, 2905, 1952, 1882, 1813, 1621, 1599, 1508, 1490, 1448, 1396, 1346, 1336, 1281, 1238, 1200, 1182, 1163, 1091, 1072, **1047**, 1023, 947, 923, 915, 899, 861, 848, **798**, **775**, 754, 736, **720**, **698**, 670, 655, 634, **610**

Massenspektrometrie (FAB, NBA):

m/e = 324.2 (1) [$M^+ - H_2O + 2 H$], 323.2 (4) [$M^+ - H_2O + H$],

233.0 (12) [(C₁₀H₇)(C₆H₅)C(OH)⁺], 156.1 (10) [C₁₀H₇-C(OH)⁺]

155.1 (29) [C₁₀H₇-CO⁺], 128.1 (7) [C₁₀H₈⁺], 127.1 (6) [C₁₀H₇⁺]

106.0 (15) [C₆H₅-C(OH)⁺], 105.0 (26) [C₆H₅-CO⁺], 91.0 (23) [C₇H₇⁺],

90.0 (36) [C₇H₆⁺], 89.1 (67) [C₇H₅⁺], 77.0 (100) [C₆H₅⁺], 51.0 (62) [C₄H₃⁺]

Kristallographische Daten des Diols 21:

Kristallgröße: 0.20 x 0.50 x 0.90 mm; Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: $P \bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 4$;

Elementarzelle: $a = 12.7610(10)$ Å, $b = 12.988(2)$ Å, $c = 13.346(2)$ Å, $\alpha = 76.980(10)^\circ$,

$\beta = 113.830(10)^\circ$, $\gamma = 66.820(10)^\circ$ (keine reduzierte Elementarzelle), $V = 1790.9(4)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} =$

1.262 mg mm⁻³; Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.079$ mm⁻¹; $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$; 8178 gemessene,

8178 symmetrieunabhängige, 8178 verwendete ($F_0^2 > 0$) Reflexe; Strukturlösung: SHELXS-97,

Verfeinerung (F^2): SHELXL-97; 629 Parameter; alle H-Atome wurden frei mit isotropen

Temperaturfaktoren U verfeinert; $R1 = 0.0435$, $wR2 = 0.1183$ (4815 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma_F$),

$R1 = 0.0808$, $wR2 = 0.1279$ (alle Reflexe), Goodness-of-fit = 0.978 (alle Reflexe),

Restelektronendichte: $-0.226 < \Delta\rho < 0.151$ eÅ⁻³.

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
O1-C1	1.4316(18)	O1-H01	0.91(2)	O2-C2	1.4337(19)
O2-H02	0.84(3)	C1-C11	1.523(2)	C1-C31	1.548(2)
C1-C2	1.551(2)	C2-C21	1.512(2)	C2-H2	0.973(16)
C11-C16	1.382(2)	C11-C12	1.384(2)	C12-C13	1.380(3)
C12-H12	0.936(19)	C13-C14	1.368(3)	C13-H13	0.94(3)
C14-C15	1.373(3)	C14-H14	0.95(2)	C15-C16	1.386(3)
C15-H15	0.97(2)	C16-H16	0.970(18)	C21-C22	1.387(2)
C21-C26	1.388(2)	C22-C23	1.380(3)	C22-H22	1.004(18)
C23-C24	1.373(3)	C23-H23	0.98(2)	C24-C25	1.367(3)

C24-H24	0.94(2)	C25-C26	1.385(3)	C25-H25	0.93(2)
C26-H26	0.97(2)	C31-C32	1.370(2)	C31-C39	1.434(2)
C32-C33	1.413(3)	C32-H32	0.983(18)	C33-C34	1.350(3)
C33-H33	0.956(18)	C34-C3a	1.408(3)	C34-H34	0.99(2)
C35-C36	1.348(4)	C35-C3a	1.419(3)	C35-H35	0.95(2)
C36-C37	1.401(4)	C36-H36	1.00(3)	C37-C38	1.363(3)
C37-H37	1.04(2)	C38-C39	1.421(3)	C38-H38	0.96(2)
C39-C3a	1.430(2)	O1a-C1a	1.4330(19)	O1a-H01a	0.87(3)
O2a-C2a	1.428(2)	O2a-H02a	0.76(3)	C1a-C11a	1.522(2)
C1a-C31a	1.540(2)	C1a-C2a	1.555(2)	C2a-C21a	1.512(2)
C2a-H2a	0.987(17)	C11a-C12a	1.385(3)	C11a-C16a	1.392(3)
C12a-C13a	1.395(4)	C12a-H12a	1.00(2)	C13a-C14a	1.365(5)
C13a-H13a	0.87(3)	C14a-C15a	1.355(5)	C14a-H14a	0.98(3)
C15a-C16a	1.374(3)	C15a-H15a	1.00(4)	C16a-H16a	1.02(2)
C21a-C22a	1.388(3)	C21a-C26a	1.392(2)	C22a-C23a	1.389(3)
C22a-H22a	0.967(19)	C23a-C24a	1.378(3)	C23a-H23a	0.95(2)
C24a-C25a	1.370(3)	C24a-H24a	0.94(2)	C25a-C26a	1.383(3)
C25a-H25a	0.97(2)	C26a-H26a	0.98(2)	C31a-C32a	1.369(3)
C31a-C39a	1.441(2)	C32a-C33a	1.411(3)	C32a-H32a	1.00(2)
C33a-C34a	1.353(3)	C33a-H33a	1.02(2)	C34a-C3aa	1.405(3)
C34a-H34a	0.95(2)	C35a-C36a	1.344(3)	C35a-C3aa	1.419(3)
C35a-H35a	1.00(2)	C36a-C37a	1.406(3)	C36a-H36a	0.94(2)
C37a-C38a	1.364(3)	C37a-H37a	0.995(19)	C38a-C39a	1.412(3)
C38a-H38a	0.950(18)	C39a-C3aa	1.428(2)		

Tab. 66: Bindungslängen des *rac*-Diols **21**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C1-O1-H01	109.2(14)	C2-O2-H02	108.0(19)
O1-C1-C11	107.90(12)	O1-C1-C31	109.82(12)
C11-C1-C31	110.61(13)	O1-C1-C2	107.11(12)
C11-C1-C2	108.42(13)	C31-C1-C2	112.81(13)
O2-C2-C21	110.29(13)	O2-C2-C1	106.46(13)
C21-C2-C1	113.28(13)	O2-C2-H2	109.3(9)
C21-C2-H2	110.1(9)	C1-C2-H2	107.3(9)
C16-C11-C12	117.79(16)	C16-C11-C1	120.74(14)
C12-C11-C1	121.38(14)	C13-C12-C11	121.13(19)
C14-C13-C12	120.3(2)	C13-C14-C15	119.78(18)
C14-C15-C16	119.80(19)	C11-C16-C15	121.23(18)
C22-C21-C26	117.95(17)	C22-C21-C2	120.90(15)
C26-C21-C2	121.15(16)	C23-C22-C21	121.09(19)
C24-C23-C22	120.1(2)	C25-C24-C23	119.8(2)

C24-C25-C26	120.4(2)	C25-C26-C21	120.66(19)
C32-C31-C39	118.37(15)	C32-C31-C1	121.27(15)
C39-C31-C1	120.36(14)	C31-C32-C33	122.23(19)
C34-C33-C32	120.09(19)	C33-C34-C3a	120.66(18)
C36-C35-C3a	121.5(2)	C35-C36-C37	120.0(2)
C38-C37-C36	120.7(2)	C37-C38-C39	121.5(2)
C38-C39-C3a	117.16(17)	C38-C39-C31	123.98(16)
C3a-C39-C31	118.85(16)	C34-C3a-C35	121.16(19)
C34-C3a-C39	119.71(18)	C35-C3a-C39	119.13(19)
C1a-O1a-H01a	104.0(18)	C2a-O2a-H02a	108(3)
O1a-C1a-C11a	108.43(14)	O1a-C1a-C31a	108.70(13)
C11a-C1a-C31a	111.01(14)	O1a-C1a-C2a	106.83(13)
C11a-C1a-C2a	108.26(13)	C31a-C1a-C2a	113.42(14)
O2a-C2a-C21a	110.71(14)	O2a-C2a-C1a	105.63(14)
C21a-C2a-C1a	113.97(14)	O2a-C2a-H2a	111.7(10)
C21a-C2a-H2a	107.3(10)	C1a-C2a-H2a	107.5(10)
C12a-C11a-C16a	118.8(2)	C12a-C11a-C1a	121.74(18)
C16a-C11a-C1a	119.40(18)	C11a-C12a-C13a	119.3(3)
C14a-C13a-C12a	120.6(3)	C15a-C14a-C13a	120.2(3)
C14a-C15a-C16a	120.4(3)	C15a-C16a-C11a	120.6(3)
C22a-C21a-C26a	118.46(18)	C22a-C21a-C2a	120.28(17)
C26a-C21a-C2a	121.15(16)	C23a-C22a-C21a	120.7(2)
C24a-C23a-C22a	119.8(2)	C25a-C24a-C23a	120.2(2)
C24a-C25a-C26a	120.2(2)	C25a-C26a-C21a	120.6(2)
C32a-C31a-C39a	118.64(16)	C32a-C31a-C1a	121.84(16)
C39a-C31a-C1a	119.52(15)	C31a-C32a-C33a	121.9(2)
C34a-C33a-C32a	120.2(2)	C33a-C34a-C3aa	120.9(2)
C36a-C35a-C3aa	121.9(2)	C35a-C36a-C37a	119.5(2)
C38a-C37a-C36a	120.4(2)	C37a-C38a-C39a	122.06(19)
C38a-C39a-C3aa	117.04(17)	C38a-C39a-C31a	124.19(16)
C3aa-C39a-C31a	118.76(16)	C34a-C3aa-C35a	121.39(19)
C34a-C3aa-C39a	119.56(18)	C35a-C3aa-C39a	119.04(19)

Tab. 67: Ausgewählte Bindungswinkel des *rac*-Diols **21**.

Torsionswinkel [°]	
O1-C1-C2-O2	-62.57(15)
O1a-C1a-C2a-O2a	56.88(17)

Tab. 68: Ausgewählte Torsionswinkel des *rac*-Diols **21**.

H-Brücke	Länge (D-H)	Länge (H...A)	Länge (D...A)	Winkel (DHA)
O1-H01...O2b	0.91(2)	2.06(2)	2.8453(17)	143.1(19)

Tab. 69: Längen [Å] und Winkel [°] der H-Brücke des *rac*-Diols **21** (Symmetrietransformation für generiertes äquivalentes Atom O2b: -x,-y+1,-z+1).

Atom	x	y	z	U _{eq}
O1	0.0719(1)	0.6090(1)	0.3495(1)	3.8(1)
O2	0.1114(1)	0.3847(1)	0.4203(1)	4.1(1)
C1	0.1809(1)	0.5238(1)	0.2803(1)	3.3(1)
C2	0.1435(2)	0.4180(1)	0.3024(1)	3.6(1)
C11)	0.2132(2)	0.5640(1)	0.1562(1)	3.4(1)
C12	0.1294(2)	0.6551(2)	0.1253(2)	4.8(1)
C13	0.1567(2)	0.6880(2)	0.0125(2)	5.7(1)
C14	0.2675(2)	0.6297(2)	0.9285(2)	5.4(1)
C15	0.3521(2)	0.5386(2)	0.9568(2)	5.5(1)
C16	0.3249(2)	0.5066(2)	0.0703(2)	4.6(1)
C21	0.0345(2)	0.4377(1)	0.2752(1)	3.8(1)
C22	0.9108(2)	0.4792(2)	0.3554(2)	5.0(1)
C23	0.8110(2)	0.4976(2)	0.3308(2)	6.0(1)
C24	0.8332(2)	0.4747(2)	0.2257(2)	6.2(1)
C25	0.9544(2)	0.4331(2)	0.1456(2)	6.1(1)
C26	0.0549(2)	0.4140(2)	0.1698(2)	5.1(1)
C31	0.2922(2)	0.5027(1)	0.3089(1)	3.5(1)
C32	0.3646(2)	0.3962(2)	0.3268(1)	4.2(1)
C33	0.4643(2)	0.3751(2)	0.3562(2)	5.0(1)
C34	0.4907(2)	0.4614(2)	0.3681(2)	5.3(1)
C35	0.4515(2)	0.6641(2)	0.3574(2)	7.0(1)
C36	0.3882(3)	0.7710(2)	0.3358(2)	7.9(1)
C37	0.2916(2)	0.7938(2)	0.3029(2)	6.7(1)
C38	0.2599(2)	0.7091(2)	0.2932(2)	5.0(1)
C39	0.3224(2)	0.5952(2)	0.3166(1)	4.0(1)
C3a	0.4226(2)	0.5729(2)	0.3476(2)	4.8(1)
O1a	0.6019(1)	0.9988(1)	0.3932(1)	4.6(1)
O2a	0.6875(2)	0.7754(1)	0.4334(1)	5.6(1)
C1a	0.7267(2)	0.9363(1)	0.3172(1)	3.7(1)
C2a	0.7769(2)	0.8329(1)	0.3875(2)	4.1(1)
C11a	0.8096(2)	0.0088(2)	0.2772(2)	4.4(1)
C12a	0.7764(2)	0.1001(2)	0.3364(2)	6.0(1)
C13a	0.8574(4)	0.1621(2)	0.2973(4)	8.7(1)
C14a	0.9689(4)	0.1330(3)	0.2023(4)	10.1(1)

C15a	0.0027(3)	0.0425(3)	0.1455(3)	8.6(1)
C16a	0.9243(2)	0.9805(2)	0.1813(2)	5.9(1)
C21a	0.7934(2)	0.8624(1)	0.4814(2)	4.0(1)
C22a	0.9104(2)	0.8608(2)	0.4632(2)	5.1(1)
C23a	0.9284(2)	0.8805(2)	0.5511(2)	6.3(1)
C24a	0.8293(2)	0.9015(2)	0.6575(2)	6.3(1)
C25a	0.7130(2)	0.9042(2)	0.6766(2)	5.8(1)
C26a	0.6945(2)	0.8848(2)	0.5893(2)	4.5(1)
C31a	0.7204(2)	0.9048(1)	0.2161(1)	4.0(1)
C32a	0.7648(2)	0.7958(2)	0.1879(2)	5.1(1)
C33a	0.7586(2)	0.7669(2)	0.0955(2)	6.3(1)
C34a	0.7087(2)	0.8477(2)	0.0311(2)	6.4(1)
C35a	0.6147(2)	0.0471(2)	0.9846(2)	6.4(1)
C36a	0.5732(2)	0.1563(2)	0.0043(2)	6.5(1)
C37a	0.5760(2)	0.1874(2)	0.0971(2)	5.7(1)
C38a	0.6220(2)	0.1077(2)	0.1659(2)	4.7(1)
C39a	0.6680(2)	0.9921(2)	0.1476(1)	4.0(1)
C3aa	0.6640(2)	0.9615(2)	0.0536(2)	5.0(1)
H01	0.0390(2)	0.5801(18)	0.4220(2)	7.4(7)
H02	0.1110(3)	0.3190(2)	0.4300(2)	10.4(10)
H01a	0.5640(3)	0.9500(2)	0.4230(2)	10.1(10)
H02a	0.7170(3)	0.7180(3)	0.4570(3)	11.8(13)

Tab. 70: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von $0.01 \text{ \AA}^2$ für das *rac*-Diol **21**.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	3.4(1)	3.5(1)	3.2(1)	-0.5(1)	-0.9(1)	-0.5(1)
O2	4.6(1)	3.8(1)	3.4(1)	0.5(1)	-1.7(1)	-1.4(1)
C1	2.9(1)	3.3(1)	3.1(1)	-0.3(1)	-1.1(1)	-0.4(1)
C2	3.5(1)	3.5(1)	2.9(1)	-0.3(1)	-1.0(1)	-0.7(1)
C11	3.4(1)	3.8(1)	3.1(1)	0(1)	-1.5(1)	-1.3(1)
C12	4.7(1)	4.9(1)	3.9(1)	-0.1(1)	-2.0(1)	-0.5(1)
C13	6.5(1)	6.0(1)	4.7(1)	0.9(1)	-3.4(1)	-1.5(1)
C14	6.3(1)	7.6(1)	3.2(1)	0.8(1)	-2.2(1)	-3.7(1)
C15	4.5(1)	7.9(2)	3.3(1)	-0.8(1)	-0.8(1)	-2.1(1)
C16	3.6(1)	5.6(1)	3.6(1)	-0.4(1)	-1.2(1)	-0.7(1)
C21	4.2(1)	3.5(1)	3.7(1)	-0.1(1)	-1.6(1)	-1.5(1)
C22	4.1(1)	6.4(1)	4.5(1)	-1.2(1)	-1.7(1)	-1.5(1)
C23	4.6(1)	7.1(1)	6.8(1)	-1.3(1)	-2.6(1)	-1.6(1)
C24	6.8(2)	6.9(1)	7.5(2)	0.2(1)	-4.5(1)	-3.3(1)
C25	7.8(2)	7.9(2)	4.8(1)	-0.2(1)	-3.2(1)	-4.3(1)

C26	5.4(1)	6.4(1)	3.9(1)	-0.8(1)	-1.4(1)	-2.9(1)
C31	3.3(1)	4.0(1)	2.8(1)	-0.1(1)	-1.1(1)	-1.0(1)
C32	3.8(1)	4.2(1)	3.8(1)	0(1)	-1.6(1)	-0.8(1)
C33	3.5(1)	5.5(1)	4.5(1)	0.3(1)	-1.8(1)	-0.4(1)
C34	3.9(1)	7.6(2)	4.4(1)	0(1)	-2.1(1)	-1.8(1)
C35	7.0(2)	8.6(2)	7.5(2)	-0.6(1)	-3.9(1)	-3.8(1)
C36	9.3(2)	7.3(2)	9.7(2)	-0.6(1)	-4.8(2)	-4.4(2)
C37	7.9(2)	5.3(1)	7.5(2)	-0.1(1)	-3.3(1)	-2.9(1)
C38	5.4(1)	4.6(1)	5.2(1)	-0.1(1)	-2.4(1)	-1.9(1)
C39	3.8(1)	4.7(1)	3.1(1)	-0.2(1)	-1.1(1)	-1.4(1)
C3a	4.4(1)	6.4(1)	3.9(1)	-0.4(1)	-1.6(1)	-2.1(1)
O1a	3.5(1)	4.9(1)	4.1(1)	-1.2(1)	-1.3(1)	-0.2(1)
O2a	7.1(1)	5.3(1)	5.0(1)	0.4(1)	-2.4(1)	-3.3(1)
C1a	3.1(1)	3.8(1)	3.7(1)	-0.5(1)	-1.3(1)	-0.6(1)
C2a	3.9(1)	3.5(1)	4.1(1)	-0.2(1)	-1.3(1)	-0.8(1)
C11a	4.5(1)	4.2(1)	5.1(1)	0.9(1)	-3.1(1)	-1.6(1)
C12a	7.6(2)	4.4(1)	8.3(2)	0.8(1)	-5.6(1)	-2.1(1)
C13a	13.3(3)	5.8(2)	12.6(3)	2.9(2)	-10.2(3)	-4.8(2)
C14a	11.8(3)	11.6(3)	13.3(3)	7.4(2)	-10.1(3)	-8.7(2)
C15a	7.4(2)	12.0(3)	8.4(2)	4.6(2)	-4.8(2)	-6.3(2)
C16a	4.6(1)	7.7(2)	5.7(1)	1.6(1)	-2.6(1)	-2.9(1)
C21a	4.1(1)	3.0(1)	4.5(1)	0.3(1)	-2.2(1)	-0.6(1)
C22a	4.6(1)	4.4(1)	5.9(1)	0.4(1)	-2.5(1)	-1.2(1)
C23a	6.0(1)	5.7(1)	9.0(2)	0.7(1)	-4.9(1)	-2.2(1)
C24a	7.8(2)	5.8(1)	7.2(2)	-0.6(1)	-5.0(1)	-1.6(1)
C25a	6.6(1)	5.3(1)	5.1(1)	-0.9(1)	-3.1(1)	-0.7(1)
C26a	4.4(1)	4.1(1)	4.7(1)	-0.3(1)	-2.3(1)	-0.5(1)
C31a	3.6(1)	4.4(1)	3.8(1)	-0.6(1)	-1.2(1)	-1.3(1)
C32a	5.6(1)	4.5(1)	4.9(1)	-0.9(1)	-2.1(1)	-1.2(1)
C33a	7.7(2)	5.4(1)	5.6(1)	-1.5(1)	-2.5(1)	-1.8(1)
C34a	7.6(2)	7.4(2)	5.0(1)	-1.3(1)	-2.7(1)	-2.8(1)
C35a	7.3(2)	8.0(2)	5.1(1)	0.3(1)	-3.6(1)	-2.9(1)
C36a	7.2(2)	7.0(2)	6.0(1)	1.5(1)	-4.0(1)	-2.5(1)
C37a	5.8(1)	5.2(1)	6.4(1)	0.6(1)	-3.5(1)	-1.6(1)
C38a	4.5(1)	4.9(1)	5.0(1)	-0.1(1)	-2.4(1)	-1.4(1)
C39a	3.2(1)	4.9(1)	3.8(1)	-0.2(1)	-1.2(1)	-1.6(1)
C3aa	5.0(1)	6.1(1)	4.2(1)	-0.4(1)	-1.8(1)	-2.3(1)

Tab. 71: Anisotrope Verschiebungsparameter als Vielfache von 0.01 Å² für das *rac*-Diol **21**.

4.29. Koordinationsclathrat von *rac*-Diol 21 mit *N,N*-Dimethylformamid

Nach der AAV 4 löst man 105 mg (0.31 mmol) *rac*-1-(*a*-Naphthyl)-1,2-bis(phenyl)-1,2-ethandiol in Diethylether und gibt 25 mg (0.31 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p.a.) hinzu. Das Lösungsmittel läßt man langsam verdampfen, wobei sich große Einkristalle bilden.

FT-IR (KBr): Koordinationsclathrat

¹H-NMR (300 MHz): Verhältnis Diol:DMF = 1:1

Ausb. = 120 mg (92% d. Th.)

Schmp. = 115-117°C

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 8.08 [d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 1 H, ArH], 7.88 [d, ³*J*(H,H) = 6.5 Hz, 1 H, ArH],
7.68-7.59 (m, 1 H, ArH), 7.65 (s, 1 H, HCO), 7.40-7.35 (dd, 1 H, ArH),
7.14-6.75 (m, 12 H, ArH), 5.41 [d, ³*J*(H,H) = 3.3 Hz, 1 H, PhCHOH],
3.68 (s, 1 H, Ar₂COH), 2.99 [d, ³*J*(H,H) = 3.3 Hz, 1 H, PhCHOH],
2.69 (s, 3 H, NCH₃), 2.62 (s, 3 H, NCH₃)

FT-IR (KBr):

Aus dem Diol resultierende Banden:^[51]

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3406** (s, *tert.* OH, assoziiert), 3245 (m, *sek.* OH, assoziiert), 3051, 3030, 1966,
1733, 1717, 1600, 1594, 1559, 1508, 1490, 1449, 1189, 1171, 1102, 1072, 1055,
1030, 953, 928, 914, 895, 847, 798, 776, 752, **725**, 703, 635, 614

Aus dem *N,N*-Dimethylformamid resultierende Banden:

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926, **1658** (s, C=O, Amid I, $\Delta\tilde{\nu}$ = -27 (Paraffinöl)^[64]], 1541, 1410, 1295, 1257,
663

4.30. Reaktionen von *rac*-Diol 21 mit weiteren potentiellen Gästen

Essigsäure:

AAV 4: kristallin; laut ¹H-NMR (300 MHz) reines Diol

Zimtsäureamid:

AAV 4: kristallin; laut ¹H-NMR (300 MHz) liegt das Diol:Zimtsäureamid-Verhältnis ungefähr bei 1:1; laut FT-IR liegen Diol und Zimtsäureamid nebeneinander vor

4.31. (1*R*,2*R*)-(+)- und *rac*-1-Dibenzofuran-1-yl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiol 22

In einem 500 ml-Dreihalskolben (Versuchsaufbau in Anlehnung an AAV 1) werden 6.73 g (40 mmol) 99%iges Dibenzofuran vorgelegt. Nach dreimaligem Sekurieren der Apparatur unter Ausheizen werden 120 ml abs. *n*-Hexan und 9.0 ml (7.02 g, 60 mmol) frisch destilliertes TMEDA mittels einer Spritze hinzugegeben. Anschließend werden 25.0 ml (40 mmol) einer 15%igen *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min eingespritzt. Zur Vervollständigung der Lithiierung wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die zuvor gelbe Suspension eine weißlich-beige Farbe annimmt. Danach tropft man eine Lösung aus 3.60 g (17 mmol) (*R*)- bzw. *rac*-Benzoin in 100 ml abs. THF innerhalb von ca. 45 min unter Rühren so langsam zu, daß die Innentemperatur nicht über 3°C steigt (Eisbadkühlung). Unter langsamer Erwärmung läßt man über Nacht rühren und erhitzt zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 h unter Rückfluß. Die Reaktionsmischung wird auf ca. 200 ml Wasser gegeben und mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die Aufarbeitung erfolgt wieder analog zur AAV 1. Ist das als Nebenprodukt entstehende Bis-Diol nach einmaliger säulenchromatographischer Reinigung mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) noch nicht vollständig abgetrennt, muß dieser Schritt erneut durchgeführt werden.

Ausb. [(1*R*,2*R*)-Diol 22] = 1.43 g (40% d. Th.)

Ausb. (*rac*-Diol 22) = 1.56 g (44% d. Th.)

Schmp. (*rac*-Diol 22) = 176.5-178.5°C

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.97-7.82 (m, 3 H, ArH), 7.56-7.07 (m, 14 H, ArH),
6.16 [d, ³*J*(H,H) = 5.3 Hz, 1 H, PhCHOH], 3.85 (s, 1 H, Ar₂COH),
2.97 [d, ³*J*(H,H) = 5.3 Hz, 1 H, PhCHOH]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz):

δ [ppm] = 155.57, 152.59, 143.21, 138.77, 130.01, 128.23, 127.62, 127.44, 127.30, 127.24,
127.06, 126.96, 125.97, 125.01, 123.96, 123.32, 123.13, 120.68, 120.16, 111.73
(24 C, Aromat), 81.26 (1 C, Ar₂COH), 77.97 (1 C, PhCHOH)

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = **3572** (s, *sek.* OH, unassoziiert), **3506** (s, *tert.* OH, leicht assoziiert),
3059, 3028, 2958, 1942, 1869, 1845, 1828, 1792, 1772, 1749, 1733, 1717, 1699,
1684, 1653, 1636, 1585, 1541, 1522, 1508, 1490, 1474, **1451**, 1416, 1338, 1268,
1207, **1179**, 1120, 1084, 1053, 941, 845, 827, 794, 776, **752**, 720, 696, 663, 616

Massenspektrometrie (FAB, NBA):

$m/e = 364.2$ (10) [$M^+ - \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}$], 363.1 (33) [$M^+ - \text{H}_2\text{O} + \text{H}$],
 273.2 (84) [($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}$) (C_6H_5) $\text{C}(\text{OH})^+$], 257.1 (12) [($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}$) (C_6H_5) CH^+],
 196.1 (9) [($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}$)- $\text{C}(\text{OH})^+$], 195.1 (38) [($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}$)- CO^+], 106.0 (22) [C_6H_5 - $\text{C}(\text{OH})^+$],
 168.1 (9) [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}^+$], 167.1 (21) [$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}^+$], 166.1 (10) [$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}^+$],
 105.0 (75) [C_6H_5 - CO^+], 91.0 (31) [C_7H_7^+], 90.0 (37) [C_7H_6^+], 89.0 (69) [C_7H_5^+],
 77.0 (100) [C_6H_5^+], 51.0 (43) [C_4H_3^+]

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$): $\text{C}_{\text{ber.}}$: 82.08%, $\text{C}_{\text{gef.}}$: 79.26%; $\text{H}_{\text{ber.}}$: 5.30%, $\text{H}_{\text{gef.}}$: 5.18%

4.32. Reaktionen von (1*R*,2*R*)- und *rac*-Diol 22 mit potentiellen Gästen**Essigsäure:**

AAV 4: (1*R*,2*R*)-Diol **22**; hochviskoses Öl

AAV 4: *rac*-Diol **22**; hochviskoses Öl

AAV 5: (1*R*,2*R*)-Diol **22**; hochviskoses Öl

AAV 5: *rac*-Diol **22**; hochviskoses Öl

***N,N*-Dimethylformamid:**

AAV 4: (1*R*,2*R*)-Diol **22**; hochviskoses Öl

AAV 4: *rac*-Diol **22**; hochviskoses Öl

AAV 5: (1*R*,2*R*)-Diol **22**; hochviskoses Öl

AAV 5: *rac*-Diol **22**; hochviskoses Öl

V. Literatur und Anmerkungen

- [1] *Römpp Chemie Lexikon, Band 5* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), 9. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 92.
- [3] E. Weber, H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.* **1983**, 1, 79.
- [4] R. Ungaro, A. Pochini, G.D. Andreetti, P. Domiano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 197.
- [5] E. Weber, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 140.
- [6] H.M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1948**, 61.
- [7] F. Vögtle, W.M. Müller, W.H. Watson, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 125, 131.
- [8] I. Goldberg, *Inclusion Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: J. L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, 261.
- [9] E. Weber, *Progress in Macrocyclic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: R.M. Izatt, J.J. Christensen), Wiley, New York, **1986**.
- [10] I. Goldberg, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 149.
- [11] R. Bishop, I. Dance, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 149.
- [12] E. Weber, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 149.
- [13] F. Toda, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 140.
- [14] F. Toda, K. Akagi, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 33, 3695.
- [15] F. Toda, K. Tanaka, H. Hart, D.C. Ward, H. Ueda, T. Oshima, *Nippon Kagaku Kaishi* **1983**, 2, 239.
- [16] K. Tanaka, F. Toda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 593.
- [17] K. Tanaka, F. Toda, *Nippon Kagaku Kaishi* **1984**, 141.
- [18] F. Toda, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 149.
- [19] M. Kaftory, K. Tanaka, F. Toda, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2154.
- [20] K. Tanaka, F. Toda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1513.
- [21] K. S. Hayes, W.D. Hounshell, P. Finocchiro, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4152.
- [22] F. Toda, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **1985**, 885.
- [23] M. Braun, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 565-568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 519-522.
- [24] E. Weber, N. Dörpinghaus, C. Wimmer, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6825.
- [25] I. Goldberg, L.-T.W. Lin, H. Hart, *J. Incl. Phenom.* **1984**, 2, 377.

- [26] H. Hart, L.-T.W. Lin, I. Goldberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *137*, 277.
- [27] I. Goldberg, Z. Stein, K. Tanaka, F. Toda, *J. Incl. Phenom.* **1988**, *6*.
- [28] D. Ridder, *Diplomarbeit*, Heinrich Heine-Universität Düsseldorf, **1994**.
- [29] M. Braun, S. Gräf, S. Herzog, *Org. Synth.* **1993**, *72*, 32-37.
- [30] a) Eine vorausgehende Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. D. Waldmüller, Brown University, Providence, USA aufgenommen; b) Parallel zu dieser Arbeit erfolgte unabhängig eine weitere Kristallstrukturanalyse, die unter E. Weber, O. Hager, C. Foces-Foces, A. L. Llamas-Saiz, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9*, 50-60 nachzulesen ist.
- [31] *SHELXTL PLUS Release 4.21/V*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1990**.
- [32] Die thermischen Ellipsoide der Nichtwasserstoffatome sind mit einer 25%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.
- [33] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart - New York, **1984**, 48-75.
- [34] a) Y. Maréchal, *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 16, **1987**, 312-356; b) P. J. Corish, D. Chapman, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1746-1751.
- [35] Das (S)-Enantiomere wurde erstmals von K. Prasad *et al.* am Sandoz Research Institute, East Hanover, New Jersey, USA dargestellt (unveröffentlichtes Ergebnis).
- [36] a) D.J. Cram, F.A.A. Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828; b) D.J. Cram, K.R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2748.
- [37] R. Devant, U. Mahler, M. Braun, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 397.
- [38] S.F. Acree, *Chem. Ber.* **1904**, *37*, 2753.
- [39] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 696.
- [40] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart - New York, **1992**, 386-390.
- [41] Zur Darstellung des Hydroxybenzyldiethylphosphits **25** siehe: M. Braun, L. Mundt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [42] C. v. d. Bussche-Hünnefeld, A.K. Beck, U. Lengweiler, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 438.
- [43] *Fluka-Katalog*, **1997/98**.
- [44] G.R. Sullivan, *Topics in Stereochem.* **1978**, *10*, 287.
- [45] R.R. Fraser, et al., *J. Magn. Reson.* **1973**, *10*, 95.
- [46] M.D. McCreary, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1038.

- [47] a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [48] Arpesella et al., *Gazz. Chim. Ital.* **1955**, *85*, 1354-1363.
- [49] P.M. Cullis, G. Lowe, *J. C. S. Perkin I*, **1981**, 2317.
- [50] Die Zuordnung der einzelnen Banden zum Wirt bzw. Gast erfolgte durch Vergleich mit den Eduktspektren. Bei dem größten Teil der Banden ist diese Zuordnung eindeutig.
- [51] C=O-Valenzschwingung der dimeren Phenylelessigsäure: 1725 cm^{-1} in KBr (F. Bohlmann, W. Sucrow, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1839).
- [52] C=O-Valenzschwingung der dimeren *p*-Hydroxyphenylelessigsäure: 1709 cm^{-1} in KBr (N. Morrow, C.A. Ramsden, B.J. Sargent, C.D. Wallet, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9603).
- [53] C=O-Valenzschwingung der dimeren Cyclohexylelessigsäure: 1710 cm^{-1} in KBr (I. Fleming, G.R. Jones, N.D. Kindon, Y. Landais, C.P. Leslie et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1996**, *11*, 1171).
- [54] C=O-Valenzschwingung der Chloressigsäure: 1791 cm^{-1} (Monomer), 1737 cm^{-1} (Dimer) in CCl_4 (J. Bellanato, J.R. Barceló, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 1333).
- [55] C=O-Valenzschwingung der Bromessigsäure: 1772 cm^{-1} (Monomer), 1726 cm^{-1} (Dimer) in CCl_4 (J. Bellanato, J.R. Barceló, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 1333).
- [56] C=O-Valenzschwingung der Iodessigsäure: 1772 cm^{-1} (Monomer), 1713 cm^{-1} (Dimer) in CCl_4 (J. Bellanato, J.R. Barceló, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 1333).
- [57] C=O-Valenzschwingung der Dichloressigsäure: 1784 cm^{-1} (Monomer), 1744 cm^{-1} (Dimer) in CCl_4 (J. Bellanato, J.R. Barceló, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 1333).
- [58] C=O-Valenzschwingung der dimeren Propionsäure: 1713 cm^{-1} als Film (R.I. Bickley, H.G.M. Edward, R. Gustar, S.J. Rose, *J. Mol. Struct.* **1991**, *248*, 237).
- [59] *Beilstein, Band II, 4. Ergänzungswerk*, 746
- [60] C=O-Valenzschwingung der dimeren *rac*-2-Chlorpropionsäure: 1730 cm^{-1} als Film (M.St.C. Flett, *J. Chem. Soc.* **1951**, 962).
- [61] C=O-Valenzschwingung der dimeren *E*-Zimtsäure: 1680 cm^{-1} in KBr (T.-H. Kim, C. Huh, B.-L. Lee, I. Lee, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1995**, *12*, 2257).
- [62] C=O-Valenzschwingung (Amid I) des *N*-Methylformamids: 1667 cm^{-1} als Film (E.A. Cutmore, H.E. Hallam, *Spectrochim. Acta Part A* **1969**, *25*, 1767).
- [63] C=O-Valenzschwingung (Amid I) des *N,N*-Dimethylformamids: 1685 cm^{-1} in Paraffinöl (Ringel, Lehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 158).

-
- [64] C=O-Valenzschwingung (Amid I) des Acetamids: 1660 cm^{-1} in KBr (S.S. Bala, P.K. Panja, P.N. Ghosh, *J. Mol. Struct.* **1987**, 157, 339).
- [65] C=O-Valenzschwingung (Amid I) des *N*-Methylacetamids: 1695 cm^{-1} in CCl_4 (L.M. Kuznetsova, V.L. Furer, L.I. Maklakov, *J. Mol. Struct.* **1996**, 380, 23).
- [66] C=O-Valenzschwingung (Amid I) des *N,N*-Dimethylacetamids: 1674 cm^{-1} in Hexan (C. Laurence, M. Helbert, A. Lachkar, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 254).
- [67] C=O-Valenzschwingung (Amid I) des *N,N*-Diethylacetamids: 1650 cm^{-1} (H.G. Thomas, J. Gabriel, J. Fleischhauer, G. Raabe, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 375).