

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung	15
3	Ergebnisse	19
3.1	<i>Michael</i> -Addition an ein α,β -ungesättigtes Dihydrothiophenoxid	19
3.1.1	Synthese des möglichen <i>Michael</i> -Akzeptors 16.....	19
3.1.2	Additionsexperimente an <i>rac</i> -2,3-Dihydrothiophen-1-oxid	22
3.1.3	Mögliche Gründe für die nicht auftretende Additionsreaktion.....	28
3.2	Einfluss stereoelektronischer Effekte auf den pK_s -Wert.....	31
3.2.1	Untersuchte Modellsysteme	31
3.2.2	Methode zur experimentellen pK_s -Wert-Bestimmung.....	32
3.2.3	Variation des experimentellen Aufbaus.....	33
3.2.4	Variationen in der Durchführung	34
3.2.5	Auswertung der Messergebnisse.....	36
3.2.6	Eigenschaften und Synthese der Indikatoren	42
3.2.7	Validierung des Experiments.....	46
3.2.8	Ergebnisse der pK_s -Messungen	52
3.2.9	Kinetische Austauschreaktionen	58
3.3	Quantenmechanische Rechnungen.....	61
3.3.1	pK_s -Wert-Berechnung	62
3.3.2	Vergleich der experimentellen und theoretischen pK_s -Werte	74
3.4	Stereoelektronische Effekte in frei drehbaren α -deprotonierten Schwefelverbindungen.....	77
3.4.1	Allgemeines	77
3.4.2	Vorgehen bei der Berechnung	79
3.4.3	Rotation des Sulfidanions.....	80
3.4.4	Rotation des Sulfoxidanions.....	82

3.4.5	Rotation des Sulfonanions	84
3.4.6	Abschließende Diskussion und Fazit	88
3.5	Synthese eines Grundgerüsts für die Naturstoffe Onionin A/Garlicin A.....	89
3.5.1	Allgemeines	89
3.5.2	Syntheseroute über <i>Michael</i> -Addition.....	90
3.5.3	Photochemische Syntheseroute	93
3.5.4	Syntheseroute über 1,3-dipolare Thiocarbonyle	96
4	Zusammenfassung.....	105
5	Experimentalteil	109
5.1	Allgemeines	109
5.2	pK _s -Messungen	112
5.2.1	Verwendete Glasgeräte.....	112
5.2.2	Experimenteller Aufbau	112
5.2.3	Vorbereitungen	113
5.2.4	Durchführung	114
5.2.5	Auswertungen	115
5.2.6	Bestimmung der Absorptionskoeffizienten	127
5.2.7	Fehlerdiskussion	131
5.2.8	H/D Austauschreaktion	132
5.3	Synthese der Verbindungen	133
6	Anhang zu theoretischen Untersuchungen	163
7	Abkürzungsverzeichnis	173
8	Danksagung	175
9	Lebenslauf	177
10	Literatur.....	179