

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Grundlagen.....	3
2.1 Historische Einführung .....	3
2.2 Chemische Methoden zur Synthese unsymmetrischer Benzoine .....	5
2.2.2 Die Kreuz-Benzoin-Kondensation.....	5
2.2.3 Alternative chemische Methoden .....	8
2.3 Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Benzoine mit biologischen Methoden.	13
2.4 Bedeutung unsymmetrischer Benzoine in der chemischen Synthese .....	19
3. Spezieller Teil .....	21
3.1 Einführung .....	21
3.2 Etablierung des enzymatischen Donor/Akzeptor-Konzeptes .....	24
3.2.1 Kombiniertes Enzym/Akzeptor-Screening .....	24
3.2.2 Donor Screening .....	29
3.2.3 Permutatives Screening.....	38
3.3 Asymmetrische Synthese unsymmetrischer Benzoine im präparativen Maßstab .....	44
3.4 Bestimmung der absoluten Konfiguration .....	53
3.5 Synthese von unsymmetrischen (S)-Benzoinen.....	59
3.6 Untersuchung der Ursachen des Donor/Akzeptor-Verhaltens.....	65
3.6.1 Elektronische Effekte.....	65
3.6.2 Sterische Effekte .....	83
4. Zusammenfassung und Diskussion.....	89
5. Ausblick .....	97
6. Experimenteller Teil .....	101
6.1 Allgemeines .....	101
6.2 Enzymatische Synthesen von Benzoinen.....	105
6.2.1 Gewinnung und Aktivitätsbestimmung der ThDP-abhängigen Enzyme.....	105
6.2.2 Enzymatische Synthese von unsymmetrischen ( <i>R</i> )-Benzoinen im analytischen Maßstab.....	109
6.2.3 Enzymatische Synthese von unsymmetrischen ( <i>R</i> )-Benzoinen im präparativen Maßstab.....	110
6.2.4 Enzymatische Synthese von symmetrischen ( <i>R</i> )-Benzoinen im präparativen Maßstab.....	131

6.2.5 Enzymatische Synthese von unsymmetrischen ( <i>S</i> )-Benzoinen durch Racematspaltung .....	144
6.3 Chemische Synthesen von Benzoinen .....	147
6.3.1 Chemische Synthese unsymmetrischer Benzoin nach Hünig <sup>[14]</sup> .....	147
6.3.2 Asymmetrische, chemische Synthese von unsymmetrischen Benzoinen.....	179
6.3.3 Synthese von racemischen, unsymmetrischen Benzoinen durch chemisch- katalysierte Kreuz-Kupplungen .....	181
6.4 Synthese von Derivaten .....	184
6.5 Analytische Daten zu den Röntgen-Kristallstrukturanalysen .....	187
6.6 Ausgewählte Spektren .....	196
6.6.1 CD- und UV/VIS-Spektren.....	196
6.6.2 NMR-Spektren .....	206
7. Literaturverzeichnis und Anmerkungen .....	211