

Synthese dissymmetrischer Liganden und deren Nutzung zum Aufbau mehrkerniger helicaler Metallkomplexe

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Ulf Kiehne

geboren in Bremen

Bonn, 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2004 bis März 2006 am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg und von April 2006 bis August 2007 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arne Lützen angefertigt.

Erstreferent: Prof. Dr. Arne Lützen
Korreferent: Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Tag der Promotion: 15.11.2007

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Erscheinungsjahr: 2007

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Arne Lützen für die interessante Themenstellung, die gewährten kreativen Freiheiten, die hervorragende Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Peter Köll danke ich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und sein stetes Interesse am Fortschritt meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Christoph Schalley, Herrn Prof. Dr. Robert Glaum und Frau Prof. Dr. Christa Müller danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn apl. Prof. Dr. Jürgen Metzger an der Universität Oldenburg und Frau Dr. Marianne Engeser an der Universität Bonn danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung einer Vielzahl von *ESI* massenspektrometrischen Untersuchungen. Herrn Dipl.-Chem. Torsten Weilandt bin ich für viele Stunden des Messens am Massenspektrometer zu Dank verpflichtet.

Herrn apl. Prof. Dr. Jürgen Metzger an der Universität Oldenburg danke ich weiterhin für die Ermöglichung der Durchführung von HPLC-Messungen.

Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger an der Universität Bonn bin ich für die Erlaubnis dankbar, CD-spektroskopische Experimente durchführen zu können.

Herrn Dr. Rainer Koch an der Universität Oldenburg und Herrn Dr. Torsten Bruhn an der Universität Würzburg danke ich für die Durchführung von computergestützten Berechnungen von Molekülgeometrien sowie stereochemischer Fragestellungen.

Für die Vermessung unzähliger NMR-Proben bedanke ich mich bei Herrn Dieter Neemeyer und Frau Marlies Rundhagen (beide an der Universität Oldenburg) sowie bei Frau Hannelore Spitz und Frau Ulrike Weynand (an der Universität Bonn) und für die massenspektrometrischen Untersuchungen bei Herrn Dipl.-Ing. Francesco Fabbretti (Universität Oldenburg). Herrn Burghard Stigge (Universität Oldenburg) und Frau Anna Martens (Universität Bonn) gilt mein Dank für die Anfertigung der

Elementaranalysen. Bei Herrn Dr. Gregor Schnakenburg (Universität Bonn) bedanke ich mich für die Röntgenstrukturanalysen der Kristallproben.

Mein besonderer Dank gilt meinen ehemaligen und aktuellen Kollegen im Arbeitskreis Lützen für die gute Zusammenarbeit, das in mannigfaltiger Hinsicht stimulierende und bereichernde Arbeitsklima sowohl im Büro als auch im Labor, die Vielzahl an Diskussionen chemischer und nichtchemischer Art sowie die gemeinsame Durchführung tagungsbegleitender und tagungsspezifischer Veranstaltungen: Herrn Dr. Marko Hapke und Herrn Dr. Frank Thiemann ferner für die Rekrutierung in den Arbeitskreis, ihre poetischen Vorstöße in neue Dimensionen der deutschen Reimkunst und ihre wachsamen Augen und Hilfsbereitschaft während meiner Diplomarbeit; Herrn Dr. Oliver Haß für das gemeinsame Ausloten akustischer und musikalischer Grenzen der Laborbeschallung und das Brühen des ersten Kaffees des Morgens; Herrn Holger Staats für die äußerst angenehme Zeit der gemeinsamen Labornutzungen und ihrer Aus- und wieder Einräumungen und die vielen lustigen kleinen Begebenheiten, die sich im Laufe der Zeit angesammelt haben; Herr Dipl.-Chem. Jens Bunzen für sein Feuerwerk an chemischem Elan und die vielen Gemeinsamkeiten auf der Ebene des unorthodoxen Humors; Herrn Dipl.-Chem. Torsten Piehler für seine beizeiten sarkastische Ader und seine offene Art; Frau Dipl.-Chem. Susanne Heinze für ihr organisatorisches Talent an vielen Fronten und die vielen amüsanten unfreiwilligen Versprecher; Frau Dr. Manuela B. Schiek für tiefe Einblicke in die Physikalische Chemie und ihre Pullover mit Querstreifen; Frau Dipl.-Chem. Ivonne Wallmann und Herrn Dipl.-Chem. Jens Matthey für ihre Pionierleistungen, das letzte Arbeitsgruppenmitglied aus Oldenburg bzw. der erste Arbeitsgruppenzuwachs aus Bonn sein zu dürfen.

Meinen Kollegen aus benachbarten Arbeitsgruppen danke ich für die gute Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft, insbesondere Herrn Dr. Jens Brüggemann für die angenehme Zeit im Gattermann-Praktikum, Herrn Dipl.-Chem. Eike Harlos, Herrn Dipl.-Chem. Hergen Köhne, Herrn Dipl.-Chem. Alexander Schierholt, Herrn Dipl.-Chem. Lars Brandt und Herrn Dipl.-Chem. Markus Jordan.

Bedanken möchte ich mich ganz besonders herzlich bei meinen Eltern, meinen Freunden und speziell bei Melanie Röefzaad für die einzigartige Unterstützung.

Aus dieser Arbeit bereits publizierte Ergebnisse:

- 1) U. Kiehne, A. Lützen, *Synthesis* **2004**, 1687-1695, "Synthesis of 2,8-disubstituted analogues of Tröger's base"
- 2) U. Kiehne, J. Bunzen, H. Staats, A. Lützen, *Synthesis* **2007**, 1061-1069, "Synthesis of substituted 2,2'-bipyridines from 2-chloro- or 2-bromopyridines using $[Pd(PPh_3)_4]$ as catalyst in a modified Negishi cross-coupling reaction"
- 3) U. Kiehne, T. Weilandt, A. Lützen, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1283-1286, "Diastereoselective self-assembly of dinuclear double-stranded helicates from Tröger's base derivatives"
- 4) U. Kiehne, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5703-5711, "Synthesis of Bis(catechol)-ligands of Tröger's base derivatives and their dinuclear triple-stranded complexes with Titanium(IV)-ions"
- 5) U. Kiehne, A. Lützen, *Org. Lett.*, "Diastereoselective self-assembly of dinuclear double- and triple-stranded helicates from a D-isomannide derivative", zur Publikation angenommen
- 6) U. Kiehne, T. Bruhn, G. Schnakenburg, R. Fröhlich, G. Bringmann, A. Lützen, *Chem. Eur. J.*, "Synthesis, Resolution and Absolute Configuration of Tröger's Base Derivatives", zur Publikation eingereicht
- 7) U. Kiehne, J. Bunzen, A. Lützen, "Self-Assembly Of Dinuclear Helical Metallosupramolecular Coordination Compounds", in "Activating Unreactive Substrates", Wiley VCH, **2008** (Buchbeitrag).

Beiträge zu nationalen und internationalen Tagungen:

Vorträge:

- 1) U. Kiehne, Arbeitsgruppentreffen Albrecht/Lützen/Schalley im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1118 "Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate", Aachen, 04.08. - 06.08. 2003, "Synthese neuer Derivate der Trögerschen Base"

- 2) U. Kiehne, Arbeitsgruppentreffen Albrecht/Hahn/Lützen im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1118 "*Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate*", Münster, 01.06. 2004, "*Neue Derivate der Trögerschen Base und ihr Einbau in größere Ligandensysteme*"
- 3) U. Kiehne, Arbeitsgruppentreffen Albrecht/Lützen/Schalley im Rahmen des SFB 624 "*Template - Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung*", Bonn, 26.07. -28.07.04, "*Neue Derivate der Trögerschen Base und ihr Einbau in größere Ligandensysteme*"
- 4) U. Kiehne, Arbeitsgruppentreffen Albrecht/Lützen/Schalley im Rahmen des SFB 624 „*Template - Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung*“, Bonn, 20.07.-22.07.06, "*Self-assembled double- and triple-stranded helicates formed by Troger's base derivatives* "
- 5) U. Kiehne, Workshop im Rahmen des SFB 624 „*Template - Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung*“, Bonn, 13.10.06, "*Diastereoselektive Selbstorganisation dinuklearer zwei- und dreisträngiger Helicate*"
- 6) U. Kiehne, EUREGIO "*Supramolecular axis*" meeting (Leuven - Aachen - Bonn), Aachen, 04.01.07, "*Diastereoselective self-assembly of dinuclear double- and triple- stranded helicates*"

Posterbeiträge:

- 1) U. Kiehne, A. Lützen, *GDCh-JCF Frühjahrssymposium*, Heidelberg, 31.3. - 03.04. 2004, Abstract P-70, "*Synthesis of 2,8-disubstituted analogues of Tröger's base*"
- 2) U. Kiehne, J. Bunzen, A. Lützen, *DFG-Schwerpunktprogramm 1118*, "*Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate*", 3. Berichtskolloquium, Walberberg, 06.05. - 08.05. 2004, "*Diastereoselective self-assembly of dinuclear helicates*"
- 3) U. Kiehne, A. Lützen, *International conference on supramolecular science and technology (ICSS&T)*, Prag, 05.09. - 09.09.2004, Abstract 075-A1P-27,

"Diastereoselective self-assembly of dinuclear helicates using the V-shaped core of Tröger's base"

- 4) U. Kiehne, A. Lützen, *ORCHEM 2004*, Bad Nauheim, 09.09. - 11.09. 2004, Abstract P-039, *"Synthese neuer 2,8-disubstituierter Derivate der Trögerschen Base und ihr Einbau in größere Ligandensysteme"*
- 5) U. Kiehne, A. Lützen, *GDCh-JCF Frühjahrssymposium*, Berlin, 07.04. - 09.04. 2005, Abstract P-9, *"Diastereoselective self-assembly of dinuclear helicates using the V-shaped core of Troeger's base"*
- 6) U. Kiehne, J. Bunzen, A. Lützen, DFG-Schwerpunktprogramm 1118 „Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate“ 4. Antragskolloquium, Walberberg, 08.05. - 10.05.2005, *„Diastereoselective self-assembly of dinuclear helicates“*
- 7) U. Kiehne, A. Lützen, „*GDCh-Jahrestagung 2005*“, Düsseldorf, 11.09. - 14.09. 2005, Abstract OC-030, *„Diastereoselektive Selbstorganisation dinuklearer Helicate mit der Trögerschen Base als strukturbestimmendem Element“*
- 8) U. Kiehne, M. Hapke, J. Bunzen, T. Piehler, A. Lützen, ESF Research Conference on Supramolecular Chemistry, Obernai (Frankreich), 14.10. - 19.10.2005, Abstract OC-030, *„Diastereoselective self-assembly of double- and triple-stranded helicates“*
- 9) U. Kiehne, J. Bunzen, A. Lützen, DFG-Schwerpunktprogramm 1118, *"Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate"*, 5. Berichtskolloquium, Schleiden, 06.05. - 08.05. 2006, *"Self-assembly of oligonuclear helical metal coordination compounds"*
- 10) U. Kiehne, A. Lützen, *1st European Chemistry Congress*, Budapest/Ungarn, 27.08. - 31.08.06, Abstract D-PO-63, *"Self-assembled double- and triple-stranded helicates formed by Tröger's base derivatives"*
- 11) U. Kiehne, J. Bunzen, S. Heinze, T. Piehler, M. Schiek, H. Staats, I. Wallmann, A. Lützen, Meeting zum *SFB 624 Templates „Complex Molecular Architectures on Surfaces“*, Bonn, 12.10.2006, *„Approaching supramolecular functionality“*
- 12) T. Piehler, H. Staats, J. Matthey, U. Kiehne, A. Lützen, *SFB 624 Templates „Complex Molecular Architectures on Surfaces“*, Bonn, 13.-14.09.2007,

"Structural Control of Concave Templates Through Allosteric Effects And Self-Assembly Processes"

- 13) J. Bunzen, U. Kiehne, T. Piehler, A. Lützen, *DFG-Schwerpunktprogramm 1118 "Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate" Abschlußkolloquium, Münster, 28.-30.09.2007,*
„Self assembly of oligonuclear helical metal coordination compounds“

“The test of all knowledge is experiment”

Richard P. Feynman

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Aufgabenstellung | 13 |
| 3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen | 19 |
| 3.1. Das Baukastenprinzip | 21 |
| 3.2. Auswahl der Bausteine | 21 |
| 3.3. Molekül-Design mittels <i>molecular-modeling</i> | 26 |
| 4. Synthese der Liganden | 31 |
| 4.1. Synthese monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine..... | 33 |
| 4.1.1. Die <i>Negishi</i> -Kreuzkupplung als genereller Zugang zu substituierten 2,2'-Bipyridinen..... | 35 |
| 4.1.2. Synthese weiterer monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine..... | 43 |
| 4.2. 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol als strukturgebendes Element..... | 52 |
| 4.2.1. Synthese des Bis(bipyridin)-Liganden des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols..... | 54 |
| 4.3. Die Trögersche Base als strukturgebendes Element | 56 |
| 4.3.1. Geschichte, Konfigurationsaufklärung und Synthese..... | 56 |
| 4.3.2. Einbau in artifizielle Rezeptorsysteme | 59 |
| 4.3.3. Synthese disubstituierter Trögerscher Basen..... | 62 |
| 4.4. Synthese der Bis(bipyridin)-Liganden der Trögerschen Base | 72 |
| 4.4.1. Liganden mit rigiden Verbindungselementen | 72 |
| 4.4.2. Liganden mit flexiblen Verbindungselementen..... | 82 |
| 4.5. Synthese des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden der Trögerschen Base . | 85 |
| 4.6. Brenzkatechine als Chelatisierungseinheiten..... | 88 |
| 4.6.1. Synthese monosubstituierter Veratrolerivate..... | 89 |
| 4.6.2. Erste Versuche zur Synthese von Bis(brenzkatechin)-Liganden..... | 91 |
| 4.6.3. Synthese monosubstituierter MOM-geschützter Brenzkatechinderivate | 94 |
| 4.7. Synthese der Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base | 95 |
| 5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe | 98 |
| 5.1. Metallkomplexe der Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base . | 98 |
| 5.2. Metallkomplexe der Bis(bipyridin)- und 2-Pyridylmethanimin-Liganden ... | 105 |
| 5.2.1. Metallkomplexe des Bis(bipyridin)-Liganden des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols..... | 105 |
| 5.2.2. Metallkomplexe der Bis(bipyridin) und des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden der Trögerschen Base..... | 117 |
| 5.2.2.1. Zweisträngige Helicate mit Silber(I)- und Kupfer(I)-ionen | 117 |
| 5.2.2.2. Dreisträngige Helicate mit Eisen(II)-ionen | 135 |
| 5.2.2.3. Zwei- und dreisträngige Helicate mit Zink(II)-ionen | 140 |
| 6. Racematspaltung Trögerscher Basen | 152 |
| 6.1. Versuche zur Diastereomerenbildung | 152 |
| 6.2. Chromatographische Verfahren | 153 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick | 164 |
| 8. Experimenteller Teil | 175 |
| 8.1. Allgemeine Angaben | 175 |
| 8.2. Lösungsmittel und Reagenzien | 177 |
| 8.2.1. Aufbereitung von Lösungsmitteln..... | 177 |
| 8.2.2. Durchführung von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen und Arbeiten mit luftempfindlichen Metallorganyle oder Verbindungen . | 178 |
| 8.2.3. Käuflich erworbene Reagenzien | 178 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 8.2.4. | Im Arbeitskreis vorhandene Reagenzien | 179 |
| 8.2.5. | Nach Literaturangaben synthetisierte Reagenzien..... | 180 |
| 8.3. | Synthese neuer Derivate des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols | 180 |
| 8.4. | Synthese disubstituierter Trögerscher Basen..... | 185 |
| 8.4.1. | Nach modifizierten Literaturangaben oder neuen Vorschriften synthetisierte disubstituierte Trögersche Basen | 185 |
| 8.4.2. | Synthese neuer disubstituierter Trögerscher Basen | 189 |
| 8.5. | Synthese monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine..... | 207 |
| 8.5.1. | Synthese monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine mittels einer modifizierten <i>Negishi</i> -Kupplung mit [Pd(PPh ₃) ₄] ausgehend von 2-Brom- und 2-Chlorpyridinen..... | 207 |
| 8.5.2. | Synthese weiterer monosubstituierter 2,2'-Bipyridinderivate nach modifizierten Literaturangaben oder neuen Vorschriften | 212 |
| 8.5.3. | Synthese neuer monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine | 215 |
| 8.6. | Synthese monosubstituierter Brenzkatechinderivate..... | 225 |
| 8.6.1. | Synthese monosubstituierter Brenzkatechinderivate nach modifizierten Literaturangaben oder neuen Vorschriften | 225 |
| 8.6.2. | Synthese neuer monosubstituierter Brenzkatechinderivate | 229 |
| 8.7. | Synthese der auf der Trögerschen Base basierenden Liganden | 234 |
| 8.7.1. | Synthese der Bis(bipyridin)-Liganden der Trögerschen Base | 234 |
| 8.7.2. | Synthese des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden der Trögerschen Base | 248 |
| 8.7.3. | Synthese der Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base .. | 250 |
| 8.8. | Metallkomplexe der Liganden | 253 |
| 8.8.1. | Präparation und Untersuchung der Metallkomplexe | 253 |
| 8.8.2. | Metallkomplexe der Bis(bipyridin)-Liganden der Trögerschen Base . | 254 |
| 8.8.3. | Metallkomplexe des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden | 273 |
| 8.8.4. | Metallkomplexe des Bis(bipyridin)-Liganden des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols | 275 |
| 8.8.5. | Metallkomplexe des Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base | 279 |
| 8.9. | Kristallographische Daten | 282 |
| 9. | Abkürzungsverzeichnis | 285 |
| 10. | Literaturverzeichnis | 286 |

1. Einleitung

Helicität ist ein faszinierendes und ästhetisch sehr attraktives topologisches Motiv, das sich sowohl in großen Gebilden wie den Spiralarmen von Galaxien^[1] (Abb. 1) als auch auf molekularer Ebene in vielen biologischen und chemischen Strukturen wiederfindet, wie beispielsweise der α -Helix von Polypeptiden,^[2] den Tripelhelices von Collagen,^[3] in anorganischen Materialien wie Quarz,^[4] bestimmten Vanadiumphosphaten^[5] oder Zinkoxid^[6], in der helicalen Konformation von Polymeren^[7] und nicht zu vergessen in den helicalen Strukturen von DNA und RNA zur Codierung von Informationen.



Abb. 1: *Whirlpool*-Galaxie M51 (NGC 5194): 31 Millionen Lichtjahre von der Erde entfernt^[8]

Seit der Entdeckung der Doppelhelixstruktur der DNA durch *Watson* und *Crick*^[9] 1953 sind Chemiker bestrebt, der Natur nachzueifern und künstliche Doppelhelices zu synthetisieren.^[10] In der DNA wird der Zusammenhalt der Doppelhelix mittels Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplementären Oligonucleotidsträngen bewirkt. Durch π -Stapelwechselwirkungen der Basenpaare wird für weitere Stabilität gesorgt, die bei einer helicalen Verdrillung der beiden Stränge maximal ist.

Eine nichtkovalente Wechselwirkung, die bei vielen artifiziellen Systemen für den Zusammenhalt der Stränge genutzt wird, ist die Koordination an Metallionen.^[11] Eine spezielle Klasse solcher Metallkomplexe sind die „*Helicate*“. Dieser Begriff wurde von *Lehn* eingeführt und im Wesentlichen von ihm geprägt^[12] und setzt sich aus dem griechischen Wort „*Helix*“ ($\epsilon\lambda\iota\chi$ = Schraubengang, Windung, Spirale) und der Nachsilbe „-at“ zusammen und beschreibt ganz allgemein Komplexe von (prä)organisierten Liganden und Metallionen. Das Suffix „-at“ findet sich auch bei anderen Beispielen aus der Supramolekularen Chemie wieder, wie z.B. den *Coronaten* oder den *Cryptaten*, die makrozyklische Komplexe von Alkali- oder

1. Einleitung

Erdalkalimetallen bzw. makrozyklische Komplexe mit mindestens einem eingeschlossenen Metallion beschreiben.

Ein Helicat ist als ein diskreter supramolekularer Komplex definiert, in dem mindestens ein organischer Strang die helicale Achse des Komplexes umwindet, die durch wenigstens zwei Metallionen, durch die der Strang koordiniert wird, aufgebaut wird. Die erste Klasse von Liganden, die von *Lehn* vorgestellt wurden, beinhalten zwei^[12] bis fünf^[13] 2,2'-Bipyridyleinheiten (Abb. 2), über deren Stickstoffatome eine koordinative Bindung mit geeigneten Metallionen wie Kupfer(I) oder Silber(I) ausgebildet wird.

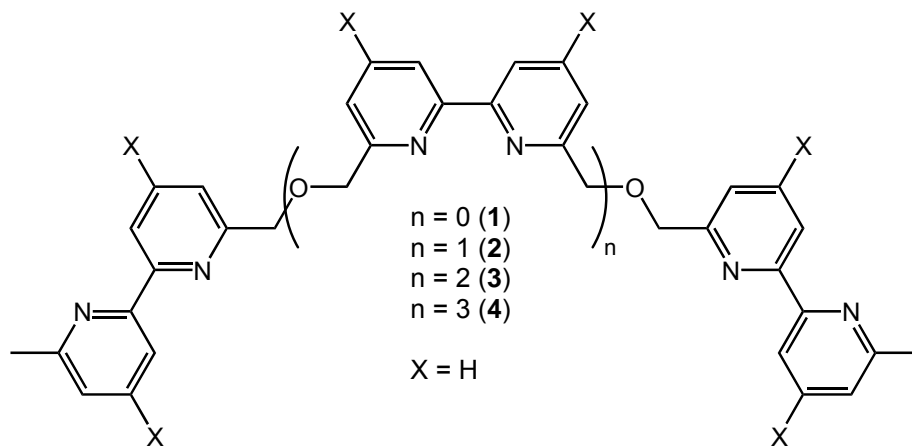


Abb. 2: *Lehns* Liganden der ersten ($n = 0-1$, **1** und **2**)^[12] und zweiten ($n = 2-3$, **3** und **4**)^[13] Generation

Durch die räumliche Anordnung der Liganden entsteht eine dreidimensionale helicale Struktur, in der die Kupfer(I)- bzw. Silber(I)ionen tetraedrisch koordiniert werden, d.h. allein in der Primärstruktur der Liganden und in dem jeweiligen Metallion ist die *gesamte* Information für die Ausbildung des Helicates vorhanden. Der Erkennungsprozess läuft demnach nach einem definierten Algorithmus ab, der zur thermodynamischen Vorzugsformation der doppelhelicalen Struktur führt (Abb.3).

Neben der Auswahl von Metallionen geeigneter Koordinationszahlen und der Zähigkeit der eingesetzten Liganden muss die Verbindung zwischen Komplexierungseinheit und strukturgebendem Element des Liganden – hier also die einfache $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ Gruppe - gewisse Anforderungen erfüllen: sie muss einerseits flexibel genug sein, um ein Winden um die Achse der Helix und somit die Bildung eines aus Sicht des Liganden dimeren Komplexes zu erlauben und andererseits im Fall von mindestens zwei an der Helicatbildung beteiligten Ligandensträngen starr genug sein, um zu verhindern, dass das *gleiche* Metallzentrum von demselben Liganden komplexiert wird, damit die Weitergabe der helicalen Information

gewährleistet ist. Weiterhin ist natürlich auch die Länge des Verbindungselementes von Bedeutung.

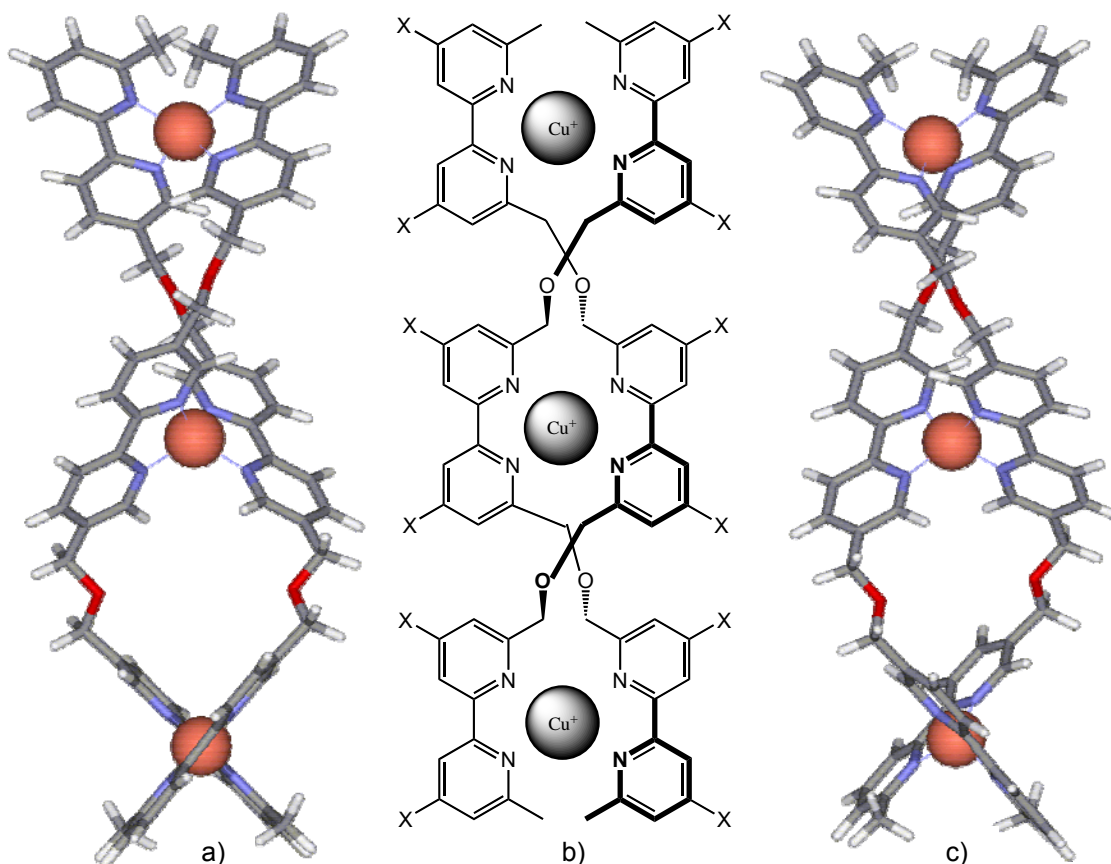


Abb. 3: a) *PM3-TM* minimierte Struktur von $(\Delta,\Delta,\Delta)\text{-}[\text{Cu}_3\mathbf{2}_2]^{3+}$; b) schematische Darstellung von $(\Delta,\Delta,\Delta)\text{-}[\text{Cu}_3\mathbf{2}_2]^{3+}$; c) *PM3-TM* minimierte Struktur von $(\Lambda,\Lambda,\Lambda)\text{-}[\text{Cu}_3\mathbf{2}_2]^{3+}$; X = H

Es sind prinzipiell drei verschiedene Arten von Stereoisomeren dieser Metallkomplexe bei Verwendung der gezeigten achiralen C_2 -symmetrischen Liganden durch unterschiedliche Ausrichtungen der Stränge möglich^[14] (Abb. 4): die neu gebildeten stereogenen Metallzentren können entweder alle gleich ((Δ,Δ,Δ) oder $(\Lambda,\Lambda,\Lambda)$) konfiguriert sein, was zu einer „regulären“ helicalen Anordnung der Stränge führt oder unterschiedlich ((Δ,Λ,Δ) oder (Λ,Δ,Λ)) konfiguriert sein, was zu einer „side-by-side“-Ausrichtung führt.¹ Die dritte Möglichkeit ist die Ausbildung „irregulärer“ Helicate, in der die Metallzentren ebenfalls unterschiedlich konfiguriert sind. In diesem Fall wären aufgrund der C_2 -Symmetrie der Liganden ebenfalls zwei unterschiedliche Stereoisomere denkbar ((Δ,Δ,Λ) oder (Λ,Λ,Δ)). Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturanalysen konnte *Lehn* jedoch zeigen, dass in der Tat eine racemische Mischung doppelhelicaler Stränge

¹ Eine genaue Definition der unterschiedlichen Konfigurationen an den Metallzentren ist in Kapitel 3 (Abschnitt 3.3.) zu finden.

1. Einleitung

komplementärer Helicität mit gleich konfigurierten Metallzentren, wie in Abb. 3 dargestellt ist, gebildet wird.

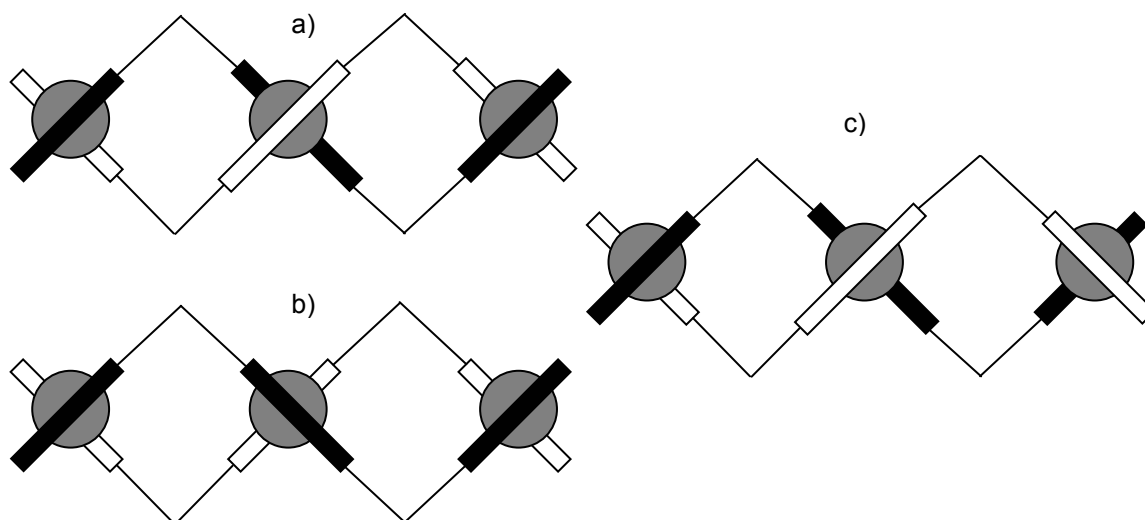


Abb. 4: Mögliche Diastereoisomere bei Komplexbildung des Liganden **2** mit Cu^+ oder Ag^+ (jeweils nur ein Enantiomer gezeigt): a) „reguläres“ Helicat (chiral, homotopisch), b) „side-by-side“ oder „meso“-Helicat (chiral, homotopisch), c) „irreguläres“ Helicat (chiral, heterotopisch)^[14]

In diesem ersten Beispiel für die spontane Ausbildung einer künstlichen doppelhelikalen Struktur wurde von *Lehn* ein achiraler Ligand verwendet. In folgenden Arbeiten wurde dieses Konzept erweitert und ein chiraler Ligand eingesetzt, in dem zwei stereogene Zentren in die Verbindungselemente zwischen den 2,2'-Bipyridyleinheiten eingeführt wurden, die zu dem (S,S)-konfigurierten Liganden **5** führten (Abb. 5).^[15]

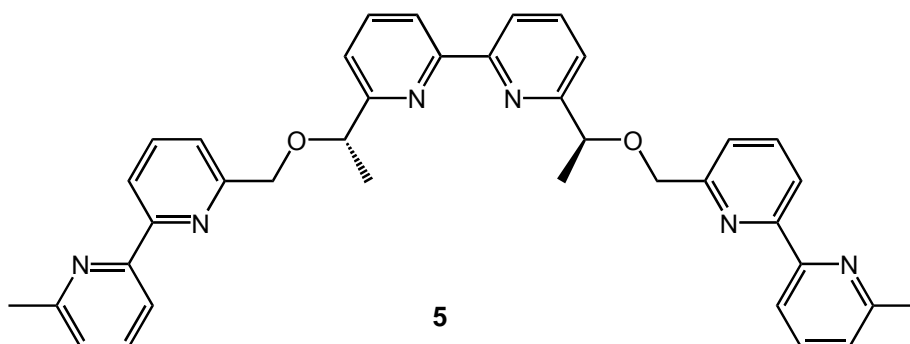
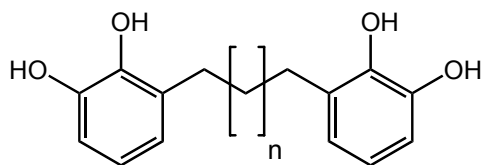


Abb. 5: Einführung zweier stereogener Zentren in das Oligobipyridinrückgrat zu ((S,S)-**5**)

Auch im Falle dieses Liganden werden doppelsträngige Helikate gemäß Abb. 3 gebildet. Die Einführung der stereogenen Zentren erlaubt jedoch noch weitere Aussagen über die Stereochemie der gebildeten Metallzentren als bei **2**: die beiden

möglichen (Δ,Δ,Δ)- oder (Λ,Λ,Λ)-konfigurierten Spezies, die mittels **5** gebildet werden, verhalten sich jetzt wie Diastereomere zueinander. Mittels $^1\text{H-NMR}$ - und CD-spektroskopischen Experimenten konnte gezeigt werden, dass bevorzugt nur *eine* der beiden möglichen diastereomeren Spezies gebildet wird, nämlich das rechtsdrehende (Δ,Δ,Δ)-konfigurierte Helikat. Dies bedeutet, dass durch den Einsatz eines chiralen Liganden eine bestimmte Helicität induziert werden kann, was zu einer Ausbildung von enantiomerenreinen Helicaten in einem diastereoselektiven Selbstorganisationsprozess führt.

In der Regel verläuft die Bildung dreisträngiger dinuklearer Helicate (und auch die Bildung von „*meso*“-Helicaten) hochstereoselektiv: so konnte *Albrecht* zeigen, dass im Falle von alkylverbrückten Bis(brenzkatechin)-Liganden (Abb. 6) stets helicale Komplexe mit Titan(IV) gebildet werden, wenn die Anzahl der Alkylgruppen zwischen den Brenzkatechineinheiten gerade ist und „*meso*“-Helicate entstehen, wenn diese Anzahl ungerade ist.^[16, 17]



$n = 0, 2, 4, 6$, usw.: Bildung von Helicaten,

$n = 1, 3, 5$, usw.: Bildung von „*meso*“-Helicaten

Abb. 6: *Albrechts* alkylverbrückte Bis(brenzkatechin)-Liganden

Der Einsatz von *Lehns* chiralen Liganden **5** in dem Aufbau artifizierlicher helicaler Strukturen war ein erster Schritt in Richtung künstlicher Modelle, die dem Vorbild der DNA ähneln, in dem die asymmetrische Einheit die Desoxyribose darstellt. Wieder war es *Lehn*, der seinen eigenen Liganden **2** in 4- und 4'-Stellung zu **6** modifizierte und an diesen Positionen Desoxyribonucleosidsubstituenten einführte (Abb. 7).^[18] Auch dieser Ligand bildet nach dem gleichem Prinzip mit Kupfer(I)- und Silber(I)-ionen doppelsträngige „*Desoxyribonucleohelicate*“ analog der Abbildung 3.

Auf den ersten Blick besteht eine Analogie zwischen der Doppelhelixstruktur der DNA und den mehratomigen helicalen Ligandensträngen von **6**. Beide Strukturen werden aufgrund kooperativer Selbstorganisation gebildet, durch nichtkovalente Wechselwirkungen wie der π -Stapelung zusammengehalten, sind geladen, besitzen Desoxyribonucleosideinheiten in ihren Gerüsten und weisen eine doppelhelicale Struktur auf. Dennoch sind sie im Grunde sehr verschieden^[19]: die Desoxyribonucleoside befinden sich in der natürlichen DNA *innerhalb* der

Doppelhelix und werden dort durch π -Stapelwechselwirkungen zusammengehalten, während sie sich in *Lehns* Verbindungen *außerhalb* und abgewandt von der helicalen Achse der Doppelhelix befinden.

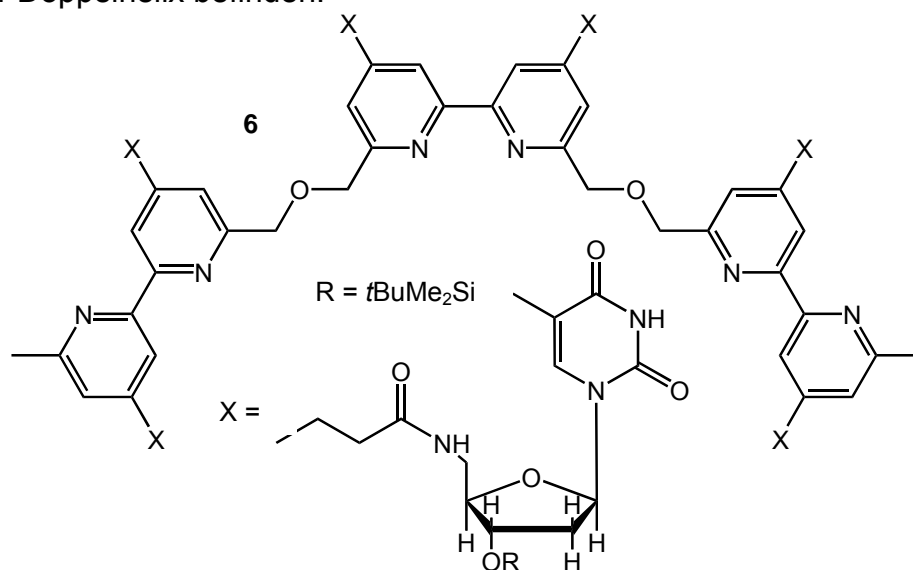


Abb. 7: Modifizierter Ligand 6 mit Desoxyribonucleosidsubstituenten

Weiterhin liegen hier die π -Stapelwechselwirkungen eher zwischen den Oligopyridineinheiten der Stränge und nicht zwischen den Nucleosiden vor. Als letzter Punkt ist hier die insgesamt negative Ladung der DNA im Vergleich zu der positiven Ladung der Metallkomplexe anzuführen. Insgesamt entsprechen diese künstlichen Helicate eher dem „*inside-out*“-Modell der Struktur der DNA von *Pauling*^[20], welches kurz vor der Strukturaufklärung durch *Watson* und *Crick*^[9] 1953 publiziert worden ist, in dem postuliert wurde, dass die Desoxyribonucleoside ebenfalls außen situiert seien und die Phosphatgruppen nach innen zeigen würden.

Ein aktuelleres Beispiel für ein artifizielles Analogon der DNA ist das von *Shionoya*^[21]: auch hier werden die beiden künstlichen DNA-ähnlichen Stränge wie bei den vorangegangenen Beispielen von *Lehn* durch Metallkoordination stabilisiert. Zuvor synthetisierte Heptanucleotidstränge, die Hydroxypyridonucleobasen beinhalten, welche die natürlichen Basenpaare imitieren, bilden nach Addition von bis zu fünf Cu^{2+} -Ionen eine DNA-artige Struktur (Abb.8).

Ein ähnliches Beispiel gelang *Carell*, der kürzlich sogar zehn Mangan(II)-ionen in einen künstlichen kovalent verknüpften DNA-Doppelstrang integrierte.^[22] Jedoch muss klar konstatiert werden, dass alle hier angeführten Systeme natürlich sehr einfach im Vergleich zur Struktur der DNA sind.

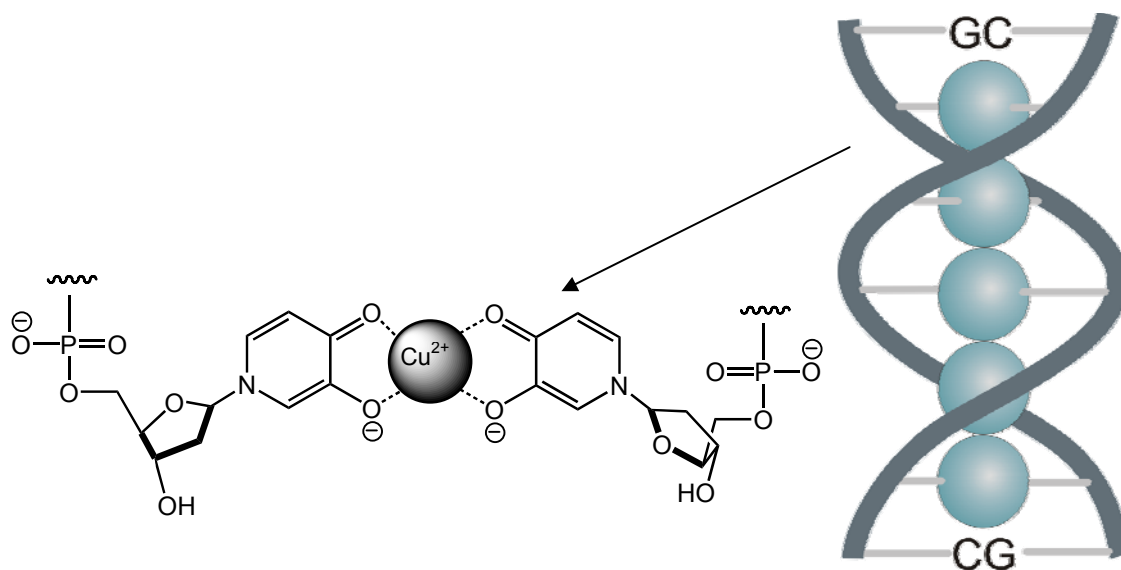


Abb. 8: Schematische Darstellung der Cu²⁺-vermittelten Doppelhelixbildung zweier artifizeller DNA-Stränge nach *Shionoya*^[21] (C und G sind Cytosin- bzw. Guaninbasenpaare)

In diesem Zusammenhang können auch einige Arbeiten von *Hannon* angeführt werden, der die Darstellung helicaler Metallkomplexe zur Erkennung von DNA genutzt hat.^[23, 24]

Verglichen mit der helicalen Struktur der DNA ist der grundlegende Unterschied aller bisherigen künstlichen Helicate der, dass ihnen eine wichtige Eigenschaft fehlt: außer der stereochemischen Information sind sie zu keiner intrinsischen Informationsspeicherung befähigt.

Diese Informationsspeicherung und -verarbeitung im DNA-Doppelstrang ist durch die sequenzielle Anordnung komplementärer Basenpaare möglich, d.h. in künstlichen Modellen müssen die Doppelhelices zur Informationsspeicherung aus zwei Strängen mit komplementären Verknüpfungsstellen hergestellt werden, in dem beispielsweise ein einfaches System wie Amidinium-Carboxylat ein natürliches Basenpaar wie Adenin-Thymin ersetzt. Solch ein System, welches aus unterschiedlichen aber komplementären Strängen aufgebaut ist, wurde vor kurzem von *Yashima*^[25] beschrieben (Abb.9). Es handelt sich um zwei *m*-Terphenyl-derivate, die ineinander verflochten sind und über Salzbrücken ihrer chiralen Amidinium- bzw. der Carboxylatgruppen eine supramolekulare Struktur bilden. Es wird ausschließlich der rechtsdrehende enantiomerenreine doppelhelicale Komplex **9** gebildet. Vor kurzem konnten von derselben Arbeitsgruppe auch enantiomerenreine zylindrische Komplexe mittels Selbstorganisation eines Multikomponentengemisches über Amidinium-Carboxylat-Salzbrücken aufgebaut werden.^[26]

Wie Abb. 9 zeigt, werden die beiden Stränge hier wie in der natürlichen DNA durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, während die große Mehrheit der in der Literatur bekannten Helixbildungen wie auch alle zuvor vorgestellten Systeme die durch Metallionen induzierten Helicatbildungen darstellen.^[27]

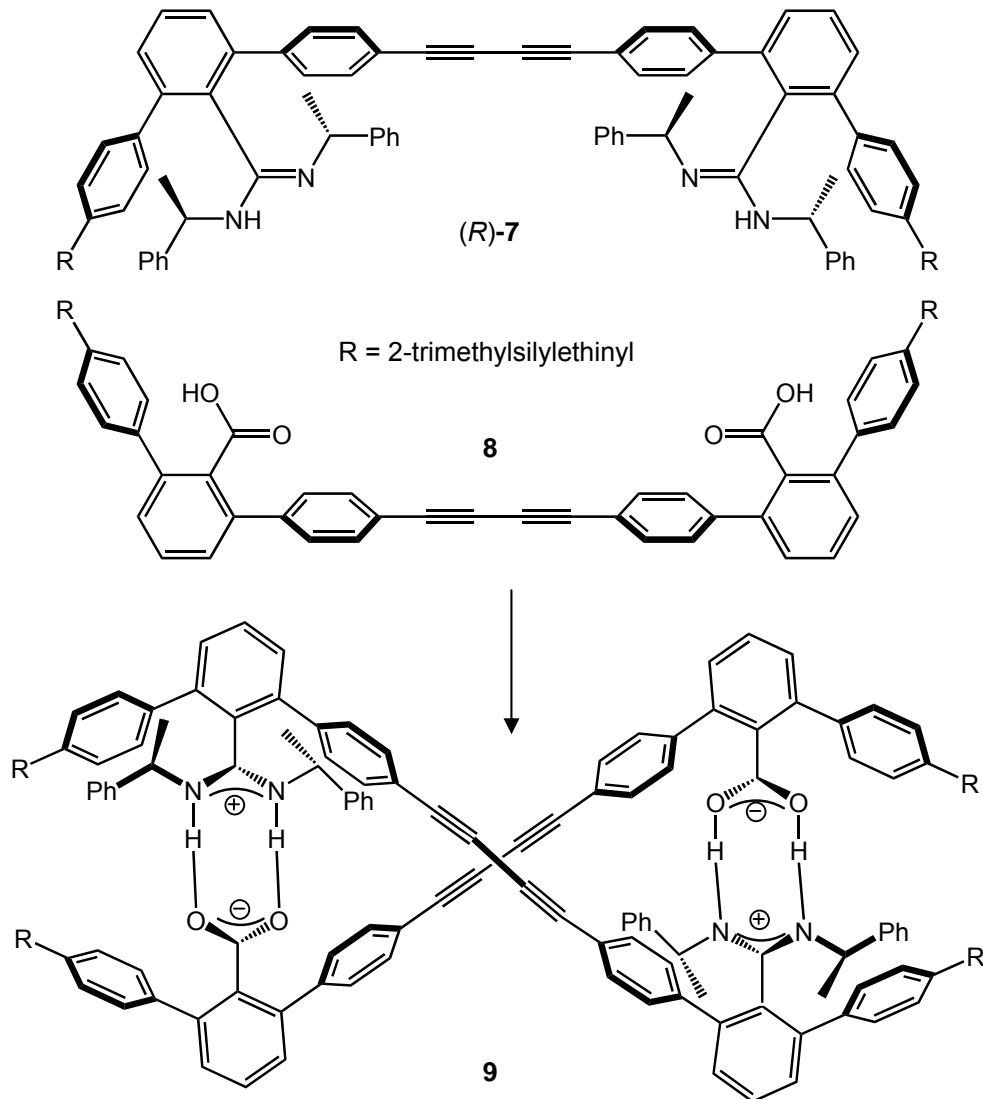


Abb. 9: Yashimas Komplex 9 aus dem Diamidin (R)-7 und der Dicarbonsäure 8

Für derartige Selbstorganisationen zu einer Helix durch Wasserstoffbrückenbindungen gibt es in der Literatur noch einige weitere Beispiele. So konnte *Hamilton* zeigen, dass die simple Bis(pyridin)verbindung **10** 1:1-Komplexe mit *n*-Heptandisäure über Wasserstoffbrücken in Form einer ausgedehnten Helix bildet (Abb. 10).^[28] Eine Reihe weiterer, ganz ähnlicher Beispiele wurden von *Huc* publiziert, der im Wesentlichen aromatische Oligoamidfoldamere auf diesem Wege darstellen konnte.^[29-31]

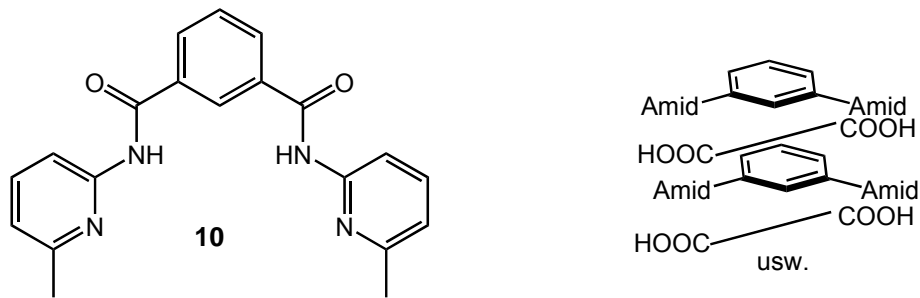


Abb. 10: Selbstorganisation zu einer Helix durch Wasserstoffbrückenbindungen^[28]

Eine weitere „metallfreie“ wohldefinierte helikale Struktur konnte von *Hanessian* über schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem C_2 -symmetrischen chiralen Diamin und einem C_2 -symmetrischen chiralen Diol dargestellt werden^[32]: hierbei bilden sich in Abhängigkeit von der Konfiguration des eingesetzten Diamins entweder ein homochiraler oder ein heterochiraler Komplex mit 1:1-Stöchiometrie, die sich zueinander wie Diastereomere verhalten (Abb. 11).

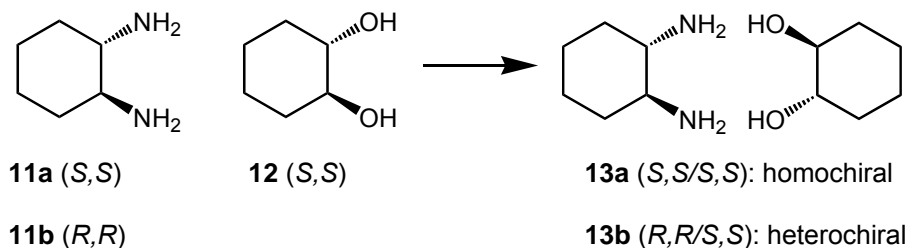


Abb. 11: Selbstorganisation eines helicalen chiralen Diamin-Diol-Adduktes^[32]

Der Einsatz des (*S,S*)-konfigurierten Diamins **11a** und des (*S,S*)-Diols **12** resultiert in der Bildung einer linksdrehenden Helix, während man im Fall des (*R,R*)-Diamins **11b** und des (*S,S*)-Diols **12** eine rechtsdrehende Anordnung erhält. Bemerkenswert ist die physikalische Stabilität beider Addukte, da sie als *undissoziierte* Komplexe durch Sublimation gereinigt werden können.

Helicate und die Bildung helicaler Strukturen spielen eine wichtige Rolle in der Supramolekularen Chemie beim Verständnis der sogenannten „*self-processes*“, was man in etwa mit „Prozessen aus eigenem Antrieb“ oder „Eigenregulationen“ übersetzen könnte.^[33] Ein Schwerpunkt, der in der Erforschung dieser Prozesse liegt, ist die Selbstorganisation (*self-assembly, self-organization*), die zur Beschreibung von Systemen dient, welche unter bestimmten definierten Voraussetzungen dazu befähigt sind, spontan eine wohldefinierte supramolekulare Architektur ausgehend von ihren komplementären Komponenten aufzubauen. Dafür wurde im Laufe dieses

Kapitels eine Vielzahl an Beispielen angeführt. Neben zwei-, drei- und viersträngigen^[34] sowie zirkulären^[35] Helikaten ist natürlich noch eine Vielfalt an weiteren metallosupramolekularen Strukturen denkbar, die durch Selbstorganisation von Multikomponentensystemen aufgebaut werden können und auch wurden, darunter beispielsweise sogenannte Fäden, Leitern, Rechen, Gitter oder Makrozyklen.^[36-38]

Im Zusammenhang mit der Selbstorganisation spielt aber auch die Selbsterkennung (*self-recognition*) eine große Rolle. Wenn zu helixbildenden Molekülen unterschiedlicher Länge und Substitution verschiedene Metallionen gegeben werden, bilden sich nur Helicate gleichlanger Stränge und keine gemischten Strukturen aus.^[39] *Lehn* konnte dies zeigen, indem er zu einer Mischung geeigneter Stöchiometrie der Liganden **2** mit 6,6'-Substitutionsmuster und **14** mit 5,5'-Substitutionsmuster am 2,2'-Bipyridingerüst (Abb. 12) Kupfer(I)- und Nickel(II)-ionen gab.

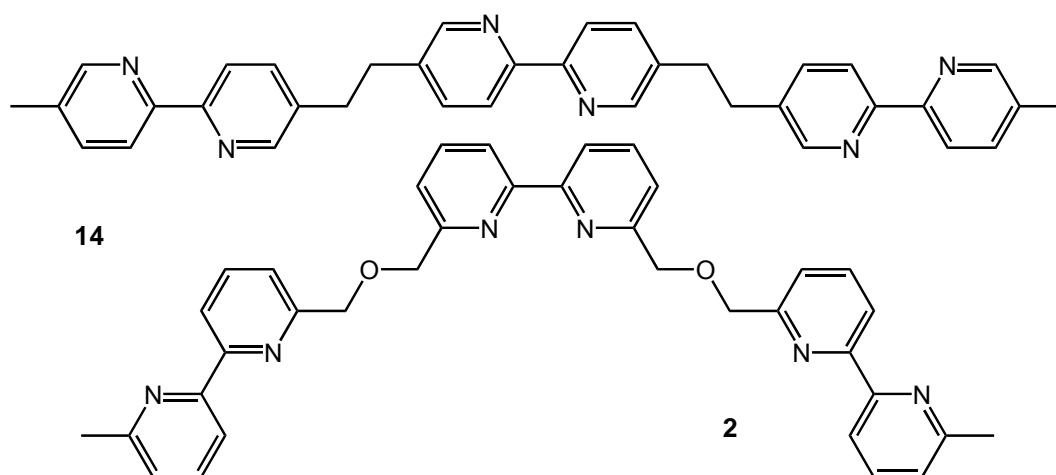


Abb. 12: *Lehns* Liganden **2** und **14** mit unterschiedlichen Spacern und Substitutionsmuster^[39]

Ligand **2** bildet ausschließlich mit Kupfer(I)-ionen doppelsträngige Helikate, während **14** ausschließlich die Bildung dreisträngiger Helikate mit oktaedrisch koordinierten Nickel(II)-ionen favorisiert. Für diese Art von Selbstdiskriminierung sind zum einen die strukturelle Beschaffenheit der Liganden (Substitutionsmuster und Art des Verbindungselementes), zum anderen die bevorzugte Koordination des Metallions (tetraedrisch oder oktaedrisch) und drittens sterische Effekte der aus einer Vielzahl an möglichen Kombinationen gebildeten Spezies als Gründe anzuführen. Aus thermodynamischer Sicht ist das System umso stabiler, je eher die Belegung der

1. Einleitung

Koordinationsstellen sowohl der Liganden als auch der Metallionen maximal wird, was am effektivsten in möglichst „geschlossenen“ Formationen der Fall ist.^[36]

Dieses Prinzip kann mittlerweile auch auf durchaus wesentlich größere und komplexere Moleküle und Systeme angewendet werden.^[40, 41] Beispielsweise war es möglich, mit einem Liganden **15** (Abb. 13), der sowohl vierzählige als auch zweizählige Bindungsstellen aufweist und dadurch fähig ist, bestimmte Metallionen basierend auf deren Koordinationsvorlieben zu diskriminieren, eine definierte helicale Struktur zu bilden und die dafür geeigneten Metallionen entsprechend an vorhersehbaren und erwünschten Positionen des Liganden zu platzieren. Darüber hinaus ist es gelungen, mit demselben Liganden und einem anderen Satz, d.h. einer anderen Kombination an verschiedenen Metallionen, die Bildung einer ganz anderen supramolekularen Struktur zu erreichen, nämlich einer gitterartigen Spezies (Abb. 13).

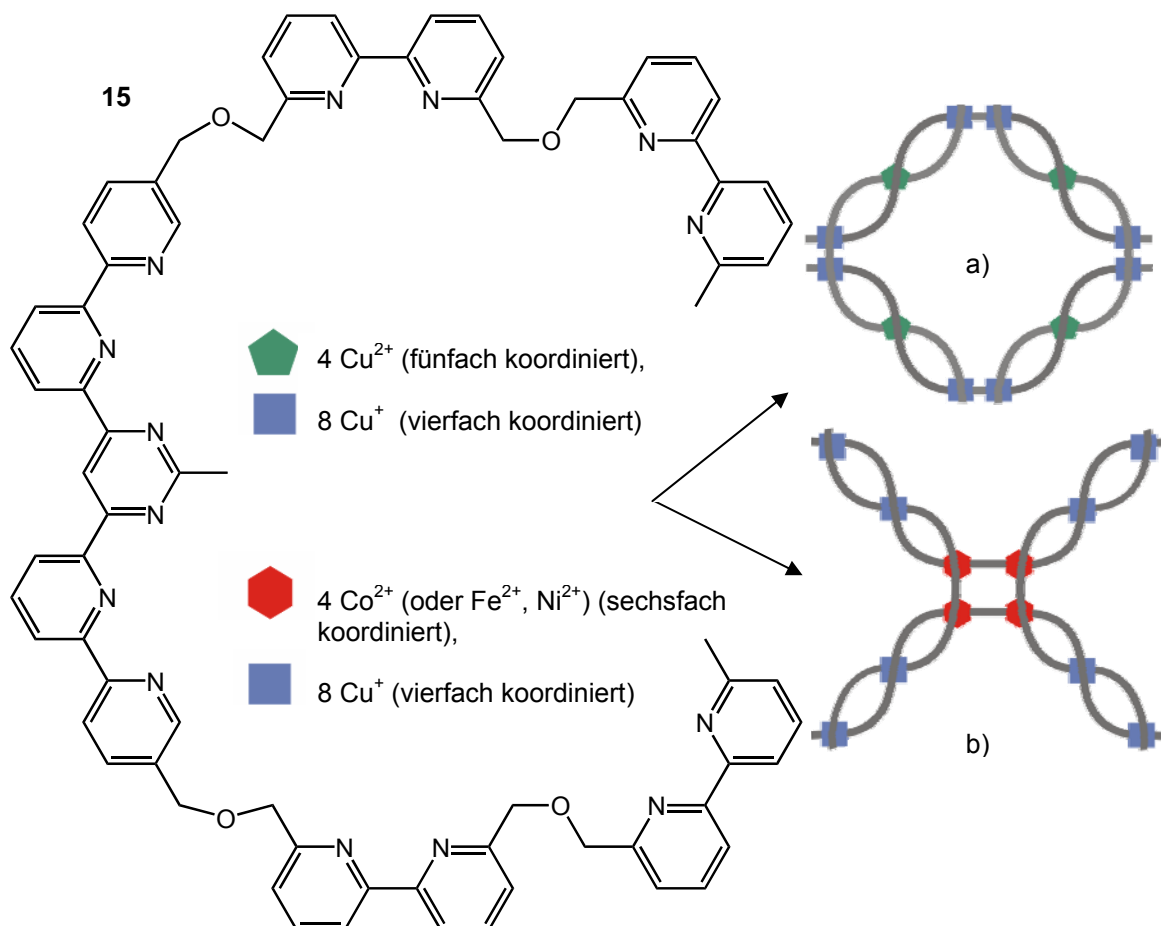


Abb. 13: Selbstorganisation von **15** zu verschiedenen supramolekularen Strukturen mittels unterschiedlicher Kombinationen an Metallionen; a) lineare helicale Struktur b) gekreuzte gitterartige Struktur.^[40, 41]

Diese Beispiele zeigen, dass ein spontaner, aber kontrollierter Aufbau von strukturell organisierten supramolekularen Systemen ausgehend von einer Multi-komponentenmischung nach wohldefinierten Programmen und Algorithmen möglich ist. Mittels verschiedener Koordinationsalgorithmen können mit demselben Liganden durch den Einsatz unterschiedlicher Metallionen gänzlich andere Architekturen aufgebaut werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten helikaler Strukturen liegen in der systematischen Erforschung der intrinsischen Informationen, die in den einzelnen Komponenten enthalten sind. Durch das detaillierte Verständnis der Selbstorganisationsprozesse können neue Synthesewege und Technologien erschlossen werden, wie beispielsweise der Aufbau helicaler makromolekularer Strukturen mit neuen chiralen und nichtlinearen Eigenschaften durch selbstorganisierte Helicate.^[42]

2. Aufgabenstellung

Der konventionellen Methode zur Herstellung chemischer Verbindungen im Labor und zu einem großen Teil auch *in vivo* liegt die schrittweise Bildung kovalenter Bindungen zugrunde. Solch einem Prozess stellen sich jedoch besonders bei der Konstruktion großer und komplexer biologischer Moleküle viele Hindernisse in den Weg. Auch hier hat die Natur als Vorbild einen weitaus effizienteren Weg der Synthese gefunden, da beispielsweise Zellbestandteile wie Ribosome oder Mitochondrien oder aber auch eine Vielzahl kleinerer Multikomponenten-enzymkomplexe aus vielen vergleichbar einfachen Untereinheiten mittels nichtkovalenter Wechselwirkungen aufgebaut werden.^[27] Dieser Ansatz beinhaltet einige Vorteile gegenüber der alternativen Möglichkeit, nämlich ein einziges „Supermolekül“ bestehend aus kovalenten Bindungen zu synthetisieren: zum einen wird das Auftreten struktureller Fehler minimiert, da Untereinheiten mit „Fehlstellen“ im Selbstorganisationsprozess zum Aufbau eines supramolekularen Aggregates ausgeschlossen werden, zum anderen kann die Zielverbindung durch den ausschließlichen Einsatz nichtkovalenter Wechselwirkungen sehr schnell aufgebaut werden. Außerdem kann oftmals eine größere Anzahl ein und derselben Untereinheit zum Aufbau eines supramolekularen Komplexes genutzt werden, wodurch der Syntheseaufwand erheblich ökonomischer gestaltet wird und außerdem eine konvergente Synthesestrategie verfolgt wird, die effizienter als eine linear gestaltete Synthese ist, da weitaus weniger Stufen notwendig sind, um vom Edukt zum gewünschten Produkt zu gelangen.

Eines der am besten untersuchten Beispiele eines durch *self-assembly* gebildeten metallosupramolekularen Proteinkomplexes in der Natur ist der Hämoglobin-Eisen-Komplex, der für den Sauerstofftransport in Säugetieren essentiell ist. Obwohl die vier Untereinheiten (α_1 , α_2 , β_1 , β_2), aus denen das Hämoglobin aufgebaut ist, alle einzeln für sich Sauerstoff reversibel binden können, wird die Fähigkeit, dies zu tun, durch Bildung des Komplexes bestehend aus allen vier Untereinheiten dramatisch gesteigert, wobei mit jedem gebundenen Sauerstoffmolekül die Affinität zu weiteren Sauerstoffmolekülen wiederum erhöht wird. Dies hat zur Folge, dass *in vivo* die deoxygenierte und die oxygenierte Form des Hämoglobins die prädominanten Formen darstellen, wodurch in den Lungen der Sauerstoff gebunden und nach dem Transport im Gewebe wieder abgegeben werden kann.^[43]

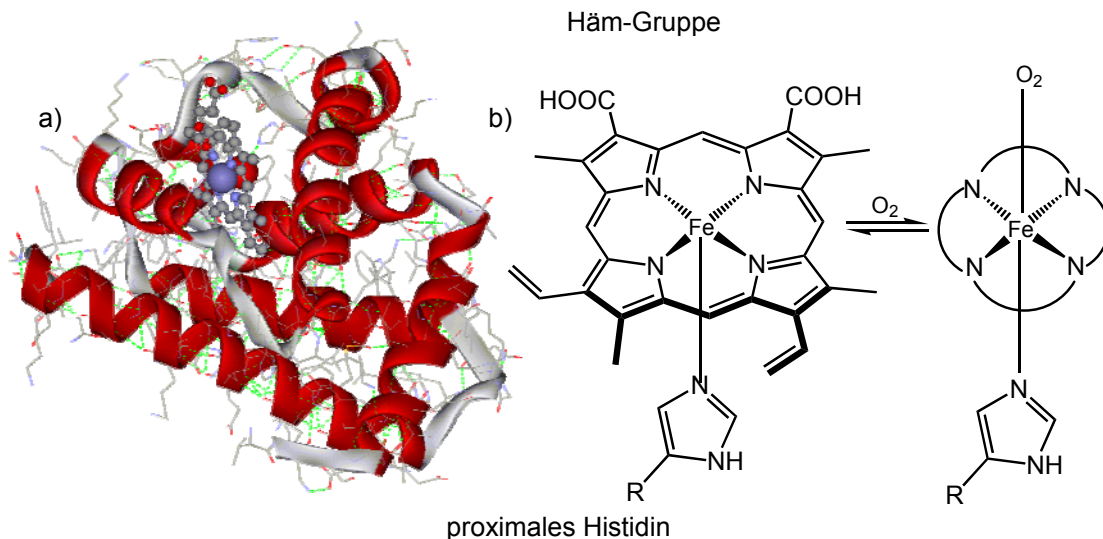


Abb. 14: (a) Untereinheit des Hämoglobins; (b) reversible O_2 -Bindung an das $Fe(II)$ -Ion des Porphyrinringes.

Den aktiven Teil des Moleküls stellt ein Eisen(II)-ion dar, welches von den vier Stickstoffatomen der Pyrrolringe des Porphyrins und einem proximalen Histidin komplexiert wird (Abb. 14). An die sechste Koordinationsstelle wird ein Sauerstoffmolekül gebunden, welches dann zwischen der Häm-Gruppe und einem distalen Histidin positioniert ist.

Die Kontrolle von Metalloproteinen wie dem Hämoglobin oder auch anderer Cytochrome (Hämoproteine) über die Koordination von Metallionen ist ein Beispiel für eine schwache nichtkovalente Wechselwirkung, die sich die Natur bei der Synthese komplexer supramolekularer Aggregate zunutze macht. Des Weiteren gibt es eine ganze Reihe Metalloenzyme, die zwei Metallionen im aktiven Zentrum besitzen und in der Natur eine Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen katalysieren.^[44-47] In einigen dieser Metalloenzyme sorgen die vorhandenen Metallionen jedoch lediglich entweder für den Ausgleich von negativen Ladungen oder für eine gewisse Konformation bzw. strukturelle Stabilisierung des Enzyms und nehmen nicht aktiv an dessen katalytischer Funktion teil.^[47]

Wie schon viele Beispiele im einleitenden Kapitel gezeigt haben, haben Chemiker diese koordinative Wechselwirkung von Übergangsmetallen mit Donor- und Akzeptorliganden, die ganz allgemein zur Gruppe der Ion-Dipol-Wechselwirkungen zählt, für den Aufbau künstlicher Aggregate eingesetzt. Daneben gibt es jedoch noch eine Reihe weiterer solcher Wechselwirkungen, durch die reversible Selbstorganisationsprozesse ermöglicht werden.^[48] neben den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Proton und dem benachbarten Dipol

2. Aufgabenstellung

eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe sind dies weitere Dipol-Dipol-Interaktionen wie C-H- π -, Kation- π -, und π - π -Wechselwirkungen, *van-der-Waals*-Kräfte, die auf ein permanentes oder induziertes elektrostatisches Dipolmoment zurückzuführen sind oder aber hydrophobe Effekte, die zwar keine Wechselwirkungen im Sinne der zuvor erwähnten sind, aber nichtsdestotrotz eine wichtige Rolle bei der Faltung von Proteinen oder der supramolekularen Komplexierung von Gästen mit unpolaren Resten einnehmen. Durch die insgesamt große Anzahl an schwachen Wechselwirkungen bei der Bildung einer supramolekularen Struktur und ihrer kooperativen Effekte wird die Abstimmung der Gesamtheit aller gleichgewichtskontrollierten Prozesse ermöglicht, was in einem präzisen Aufbau des Aggregates und der Ausbildung der thermodynamisch stabilsten Struktur resultiert (Selbstkontrolle). Gleichzeitig wird eine hohe Flexibilität erreicht, wodurch das System auf äußere Einflüsse mit Konformationsänderungen reagieren kann, was besonders bei der molekularen Erkennung von Gästen durch supramolekulare artifizielle Rezeptorsysteme entscheidend ist.^[49] Ein Beispiel für die Bildung einer Erkennungseinheit durch Metallionenkoordination ist *Hamiltons*^[50] Rezeptor, der durch Zugabe von Kupfer(I)-Ionen zu zwei substituierten 1,10-Phenanthrolinmolekülen (**16**) gebildet wird, wodurch eine Bindungstasche für Dicarbonsäuren entsteht (Abb. 15).

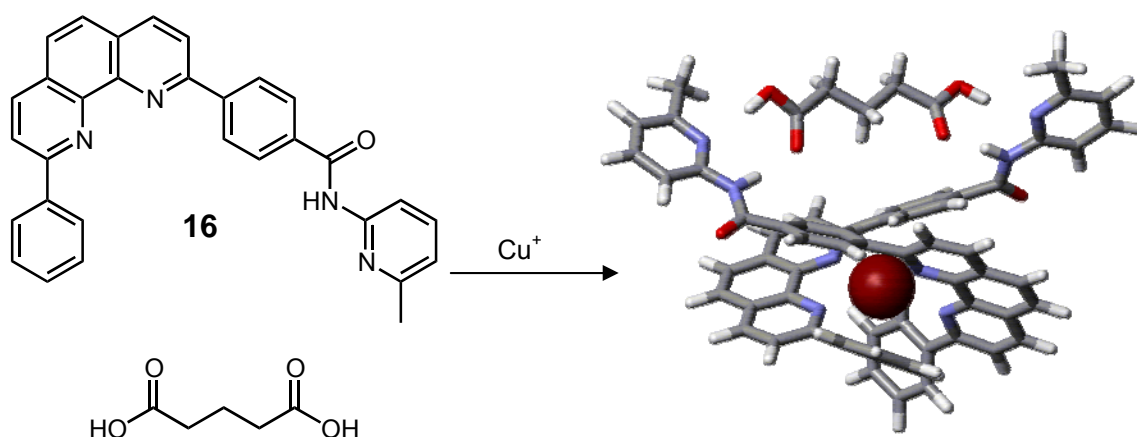


Abb. 15: *Hamiltons self-assembly*-Rezeptor **16** und sein Kupfer(I)-Komplex mit gebundener Glutarsäure^[50]

Die grundlegenden Prinzipien wie der Einsatz von Metallzentren mit gegebener Koordinationszahl und Bindungswinkel sowie funktionellen Einheiten zum Aufbau solcher Aggregate und die daraus resultierende Leichtigkeit, mit der man sie im

2. Aufgabenstellung

Vergleich zu oft mehrstufigen und langwierigen organischen Synthesen herstellen kann, erschien auch unserer Arbeitsgruppe als sehr reizvoll.

In unserer Gruppe gelang es *Hapke*, Ligandensysteme zu entwickeln und zu synthetisieren, die durch *self-assembly*-Prozesse komplexe supramolekulare Architekturen ergeben, welche zusätzliche funktionelle Gruppen tragen, die zur Erkennung von Alkylglycosiden befähigt sind. Dabei konnte der Bis(bipyridin) substituierte 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL) Ligand **17** synthetisiert werden, der in diastereoselektiven Selbstorganisationsprozessen mit verschiedenen Metallionen wie Silber(I)-, Kupfer(I)- oder Zink(II)-ionen dinukleare zwei- und dreisträngige Helicate bildet (Abb. 16).^[51]

Durch die Selbstorganisation zu den in Abb. 16 gezeigten Helicaten werden die Liganden im Komplex so angeordnet, dass die Hydroxylfunktionen nach innen gerichtet sind, wodurch der Rezeptor befähigt ist, Monosaccharidderivate zu erkennen, wie qualitative Untersuchungen hinsichtlich seiner Erkennungseigenschaften gezeigt haben.^[52]

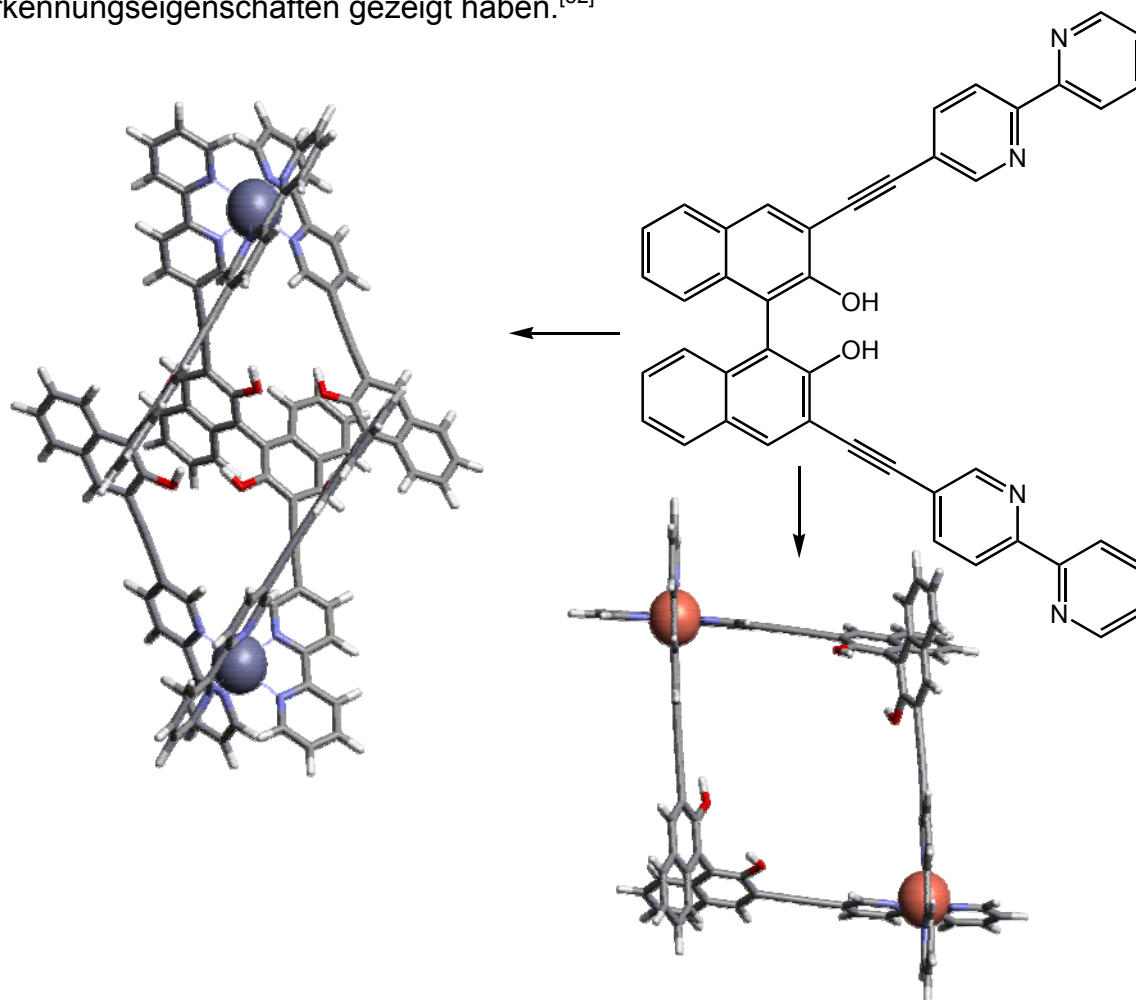


Abb. 16: Bis(bipyridin)-BINOL Ligand **17** und *PM3-TM* optimierte Strukturen der Komplexe (Δ, Δ) -[Cu₂{(S_a)-**17**}]²⁺ und (Δ, Δ) -[Zn₂{(S_a)-**17**}]⁴⁺

Da somit gezeigt werden konnte, dass die diastereoselektive Selbstorganisation von zwei- und dreisträngigen Helicaten prinzipiell möglich ist, war das Ziel dieser Dissertation, dieses Prinzip zu erweitern und eine Reihe weiterer Liganden diesem grundsätzlichen Konzept folgend zu entwickeln (Abb. 17).

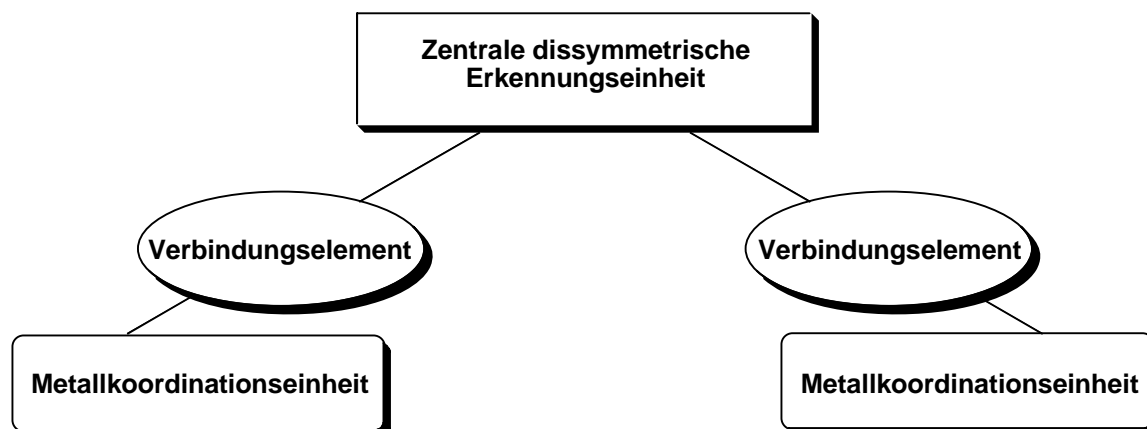


Abb. 17: Konzept des schematischen Aufbaus der Liganden

Hierbei sollte besonderes Augenmerk auf den Einbau weiterer dissymmetrischer, strukturbestimmender Elemente anstelle des zuvor verwendeten BINOLs gelegt werden, um herauszufinden, ob die erfolgreiche diastereoselektive Helixbildung eine einzigartige Eigenschaft des BINOL-Baustein ist, oder wesentlich allgemeiner auch auf Liganden mit anderen C_2 -symmetrischen Grundgerüsten übertragen werden kann. Der Vorteil des Einsatzes solcher C_2 -symmetrischer Bausteine ist in der Minimierung der Anzahl möglicher Stereoisomere bei Ausbildung der helicalen Metallkomplexe begründet, da die Orientierung der Liganden in den Komplexen keine Rolle spielt und es daher im Vergleich zu asymmetrischen Liganden kein Orientierungsproblem gibt. Des Weiteren sollten neben den schon erfolgreich verwendeten 2,2'-Bipyridyleinheiten weitere Metallkomplexierungseinheiten für den Aufbau zwei- und dreisträngiger Helicate erprobt werden. Auch die Rolle des Verbindungselementes sollte variiert werden, wobei sowohl rigide als auch verlängerte als auch flexiblere Spacer in das Ligandengerüst integriert werden sollten.

Insgesamt sollte die gezielte Synthese zentraler Bausteine mittels einer möglichst konvergenten Synthesestrategie zu neuen Klassen von Liganden führen, deren *self-assembly* mit verschiedenen Metallionen in diastereoselektiven Prozessen zu dinuklearen zwei- und dreisträngigen Helicaten untersucht werden sollte. Die so

2. Aufgabenstellung

gebildeten helicalen Strukturen mit chiralen Hohlräumen sollen mittel- und langfristig hinsichtlich der Erkennung von Gästen erprobt werden.

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

Für den durch Übergangsmetallionen vermittelten Aufbau supramolekularer Koordinationsverbindungen sind prinzipiell drei verschiedene Synthesestrategien denkbar.^[53] Die erste Möglichkeit ist der *directional-bonding*-Ansatz (oder auch *molecular-library*-Ansatz, wie er von Stang^[54] bezeichnet wird). Hierbei werden die verwendeten Metallionen in Verbindung mit koordinativ inerten, dirigierenden oder blockierenden Liganden eingeführt, wodurch die Geometrie der entstehenden Struktur festgelegt wird und die Metallzentren lediglich die Koordinationsstellen für den zu bildenden Komplex bereitstellen. Zwar können so Komplexverbindungen mit sehr gut steuerbarer Geometrie synthetisiert werden, jedoch ist durch den Einsatz sehr starrer Liganden die Bildung einer flexiblen supramolekularen Struktur ausgeschlossen. Dieser Ansatz wird beispielsweise zur Bildung von molekularen Dreiecken und Quadraten^[55] oder Käfigen^[56, 57] herangezogen (Abb. 18 a-c).

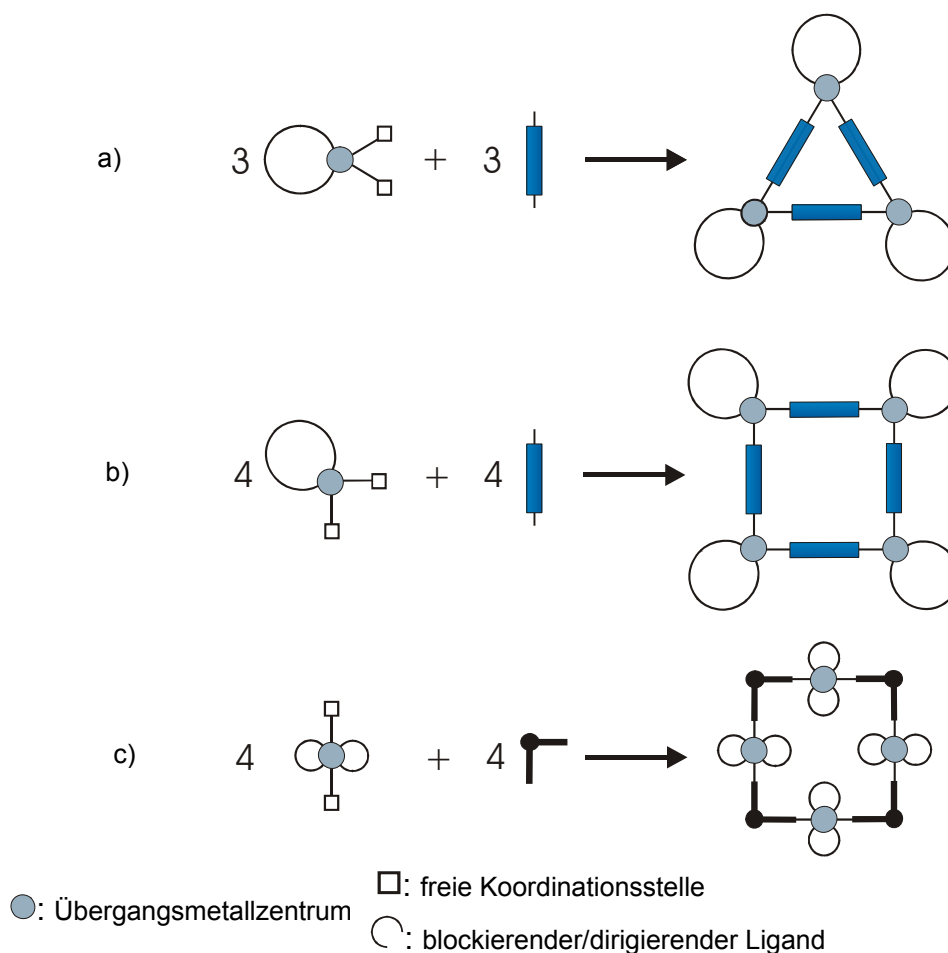


Abb. 18: Beispiele für den *directional-bonding*-Ansatz: Bildung molekularer Dreiecke (a), Quadrate (b) und Käfige (c)

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

Die zweite Möglichkeit ist der *weak-link*-Ansatz, bei dem als Ausgangsverbindungen flexible Liganden und Metallionen *ohne* steuernde Liganden eingesetzt werden. In der Regel werden hemilabile zweizählige Liganden verwendet, da diese bevorzugt zweikernige Komplexe bilden, die jedoch zunächst nur als Zwischenstufe dienen.^[58] Die eigentliche zweikernige Zielverbindung wird erst durch Zugabe von Liganden gebildet, die vorzugsweise genau an den Positionen am Metallion koordiniert werden, an denen sich zuvor die hemilabilen Liganden befanden (Abb. 19).

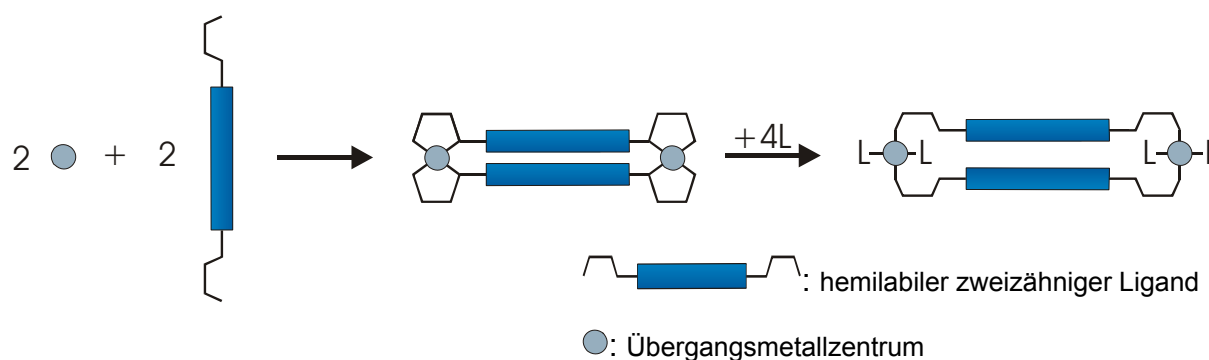


Abb. 19: Prinzip des *weak-link*-Ansatzes

Durch den *weak-link*-Ansatz erhält man sehr flexible Metallzentren in der Zielstruktur, über die sich noch komplexere Architekturen aufbauen lassen und die für weitere Anwendungen wie Katalyse oder Wirt-Gast-Chemie zur Verfügung stehen.

Die dritte Möglichkeit ist der *symmetry-interaction*-Ansatz, bei dem Chelatliganden und „nackte“ Haupt- und Übergangsmetallionen eingesetzt werden, die keine Liganden mit starker koordinativer Wirkung tragen. Die in den Kapiteln 1 und 2 vorgestellten helicalen Metallkomplexe sind alle dieser Synthesestrategie entsprungen. Man muss bei diesem Ansatz die Koordinationsumgebung der Metallionen, die Art der Chelatbindung sowie die Orientierung der Bindungsstellen im Liganden zueinander beachten, um sicherzugehen, dass geschlossene Strukturen und keine oligomeren oder polymeren Spezies gebildet werden. Insbesondere beim *symmetry-interaction*-Ansatz ist das *molecuar-modeling* (s. Abschnitt 3.3) daher ein geeignetes Werkzeug, um vorab den Aufbau bestimmter Strukturen als möglich zu betrachten oder auszuschließen.

3.1. Das Baukastenprinzip

Die zu synthetisierenden Liganden lassen sich - wie auch schon Abb. 17 erkennen lässt - in drei grundsätzliche Arten von Bausteinen zerlegen:

- Metallkoordinationseinheit
- Rückgratmolekül (strukturbestimmendes, zentrales Element)
- Verbindungselement (*spacer*) zwischen den beiden funktionellen Fragmenten

Diese Unterteilung hat den großen Vorteil, dass einzelne Teile der Struktur durch modifizierte Bausteine (*building blocks*) austauschbar sind, so dass beispielsweise ein Baustein bestehend aus einem an ein Rückgratmolekül geknüpftes Verbindungselement mit beliebigen Metallkomplexierungseinheiten zu verschiedenen Liganden zusammengefügt werden kann, ohne dass jeder der Liganden schrittweise aufgebaut werden müsste. Auf diese Art und Weise lässt sich in relativ kurzer Zeit schnell eine ganze Reihe neuer Liganden synthetisieren. Ebenso lassen sich Faktoren wie Löslichkeits- oder Komplexierungsverhalten durch den Austausch von Fragmenten gezielt beeinflussen und gegebenenfalls verbessern.

3.2. Auswahl der Bausteine

Metallkoordinationseinheiten

Der Vorteil des Einsatzes von Chelatliganden, wie ihn der *symmetry-interaction*-Ansatz vorsieht, liegt in der erhöhten Präorganisation und höheren Bindungsenergie dieser Liganden aufgrund des Chelateffektes im Vergleich zu einzähnigen Liganden, da die Entropieabnahme der Komplexbildung wesentlich geringer ist als bei Einsatz jener. Einer der bekanntesten und vielseitigsten heterozyklischen Liganden ist das 2,2'-Bipyridin (Abb. 20 a),^[59, 60] das als guter σ -Donor und mäßiger π -Akzeptor mit einer Vielzahl Metallionen wie Silber(I)-, Kupfer(I)-, Eisen(II)- oder Zink(II)-ionen stabile Komplexe unterschiedlicher Geometrien bildet und dessen Grundgerüst auch in unserer Arbeitsgruppe von *Hapke* u.a. beim Aufbau des bereits angeführten BINOL-basierenden Liganden **17** erfolgreich in verschiedene Ligandenstrukturen integriert werden konnte.^[51, 61] Aufgrund dieser Tatsachen wurde es erneut als Komplexierungseinheit ausgewählt. Eine prinzipiell ähnliche Struktur weist das

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

2-Pyridylmethanimingerüst (Abb. 20 b) auf, das vor allem von *Hannon* als effiziente Koordinationseinheit zum Aufbau helicaler Architekturen eingesetzt worden ist und den Vorteil hat, dass es mit relativ geringem synthetischen Aufwand über eine Iminbildung dargestellt werden kann.^[23, 62, 63]

Neben diesen neutralen Stickstoffheterozyklen haben sich aber auch Brenzkatechine (Abb. 20 c) als sehr gut einsetzbare Chelatliganden zur Synthese metallo-supramolekularer Strukturen erwiesen.^[64] Diese besitzen den Vorteil, dass zum einen gänzlich andere Metallionen wie Titan(IV)-ionen für den Aufbau der Helicate eingesetzt werden können und die aus mehreren Liganden resultierenden anionischen Komplexe zum anderen aufgrund der eingesetzten deprotonierten Brenzkatechineinheiten negativ geladen sind, während die 2,2'-Bipyridin- bzw. 2-Pyridylmethanimin-Komplexe eine positive Ladung aufweisen.

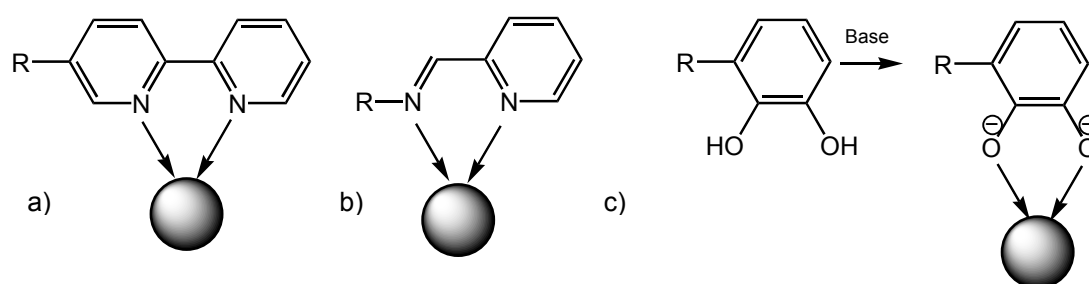


Abb. 20: 2,2'-Bipyridin (a), 2-Pyridylmethanimin (b) und Brenzkatechin (c) als vielseitige Liganden für Metallionen

Verbindungselemente

Hapke wählte im Falle des Liganden **17** als Verbindungseinheit zwischen 2,2'-Bipyridyleinheit und dem BINOL-Baustein als strukturgebendes Element die Ethinylgruppe aus, die als *spacer*-Einheit flächendeckende Anwendung in der Supramolekularen Chemie gefunden hat^[65] und durch die *Sonogashira*-Kupplung effizient und elegant in Ligandenstrukturen eingeführt werden kann.^[66] Ziel war es nun, neben der Ethinylengruppe zum einen weitere rigide Verbindungselemente wie die *para*-Phenylene- oder die auch schon von *Hapke* erfolgreich verwendete „verlängerte“ Ethinylenfunktion (Buta-1,3-diinylene)^[67] zu integrieren, zum anderen aber auch zu untersuchen, ob das System flexiblere Verbindungselemente wie eine C-C-Einfachbindung oder Ester- oder Amidfunktionen toleriert und weiterhin

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

definierte helicale Strukturen bildet, obwohl durch die Verknüpfung bedingt zusätzliche Anordnungsmöglichkeiten der Liganden im Aggregat bestehen.

Rückgratmoleküle (strukturegebende Elemente)

Das zentrale strukturbestimmende Element sollte mehrere Eigenschaften aufweisen: zum einen sollte ein chirales Molekül verwendet werden, da der Besitz einer intrinsischen stereochemischen Information in Hinblick auf einen späteren Einsatz in stereoselektiven Erkennungsprozessen unbedingt erforderlich ist. Dafür bieten sich vor allem dissymmetrische Verbindungen, also Verbindungen mit mindestens einer Symmetrieachse C_n ($n > 1$) an. Vor allem die Vorzüge C_2 -symmetrischer Moleküle wurden im Zuge der Entwicklung stereoselektiver Synthesemethoden, die im Jahr 2001 mit der Vergabe der Chemie-Nobelpreise an *Knowles*, *Noyori* und *Sharpless* ihren vorläufigen Höhepunkt erreichte, offensichtlich.^[68-70] Der Vorteil des Einsatzes solcher C_2 -symmetrischer Bausteine ist in der Minimierung der Anzahl möglicher Stereoisomere bei Ausbildung der katalytisch aktiven Metallkomplexe begründet, da die Orientierung der Liganden im Komplex keine Rolle spielt und es daher im Vergleich zu asymmetrischen Liganden kein Orientierungsproblem gibt. Solche Bausteine sind neben dem schon durch den Liganden **17** vorgestellten BINOL (**18**) beispielsweise auch das 9,9'-Spirobifluoren (**19**), das ebenso in unserer Gruppe erfolgreich als strukturbestimmendes Element im Aufbau eines Liganden eingesetzt werden konnte^[71] oder aber ein Derivat von Kagans Ether (**20**), das von *Harding* zum Aufbau supramolekularer Strukturen genutzt worden ist (Abb. 21).^[72-74]

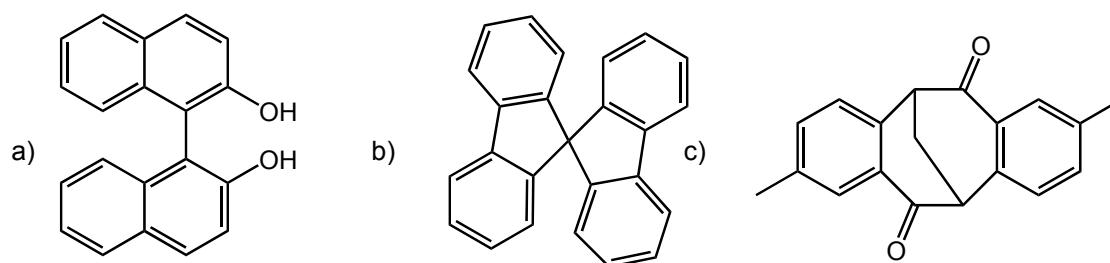


Abb. 21: C_2 -symmetrische Bausteine, die erfolgreich in eine Ligandenstruktur integriert wurden: (a) BINOL (**18**); (b) 9,9'-Spirobifluoren (**19**); (c) Derivat von Kagan's Ether (**20**)

Eine weitere Anforderung sollte der einfache synthetische Zugang zu funktionalisierten Derivaten der Bausteine in möglichst beiden enantiomerenreinen

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

Formen sein. Beide enantiomeren Formen des BINOLs **18** sind leicht verfügbar und in unserer Gruppe konnte kürzlich eine Strategie entwickelt werden, einen wertvollen difunktionalisierten Baustein von **19** in beiden Enantiomeren zu erhalten, von denen ausgehend viele neue enantiomerenreine Derivate aufgebaut werden konnten.^[75] Der Nachteil in der Verwendung von **19** ist allerdings im recht hohen synthetischen Aufwand zu sehen, da insgesamt sieben Stufen durchlaufen werden müssen und zusätzlich die Racematspaltung durchgeführt werden muss, bis die eben erwähnten enantiomerenreinen Bausteine erhalten werden. Aus diesem Grund sollten für diese Arbeit synthetisch einfacher zugängliche C_2 -symmetrische Bausteine verwendet werden. Ein solches chirales Molekül ist z. B. das 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol (**21**) (D-Isomannit), das kommerziell erhältlich ist und in ein größeres Ligandensystem integriert werden sollte (Abb. 22). Durch Funktionalisierung der zwei Hydroxylfunktionen erhält man neue Derivate, die über vier Stereozentren verfügen. Aufgrund seiner V-förmigen Struktur stellt **21** eine interessante Verbindung dar, die auch schon vereinzelt in Ligandenstrukturen integriert werden konnte.^[76, 77]



Abb. 22: 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol (**21**)

Ein weiteres chirales Molekül ist die Trögersche Base (**22**) (Abb. 23 a), die zum ersten Mal vor ca. 120 Jahren von *Tröger* synthetisiert worden ist,^[78] und deren Geometrie schon bei Verwendung des Derivates von Kagans Ether (**20**) (Abb. 21 c) als Vorbild diente, das eine ganz ähnliche Struktur aufweist. Durch den vor einigen Jahren von *Wärnmark*^[79] etablierten Zugang zu dihalogenierten Derivaten der Trögerschen Base (Abb. 23 b) mittels einer einstufigen Synthese ausgehend von entsprechend substituierten Anilinen wurde ein genereller Zugang zu weiter funktionalisierten Derivaten eröffnet, wie schon in der dieser Doktorarbeit vorausgehenden Diplomarbeit gezeigt werden konnte.^[80, 81]

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

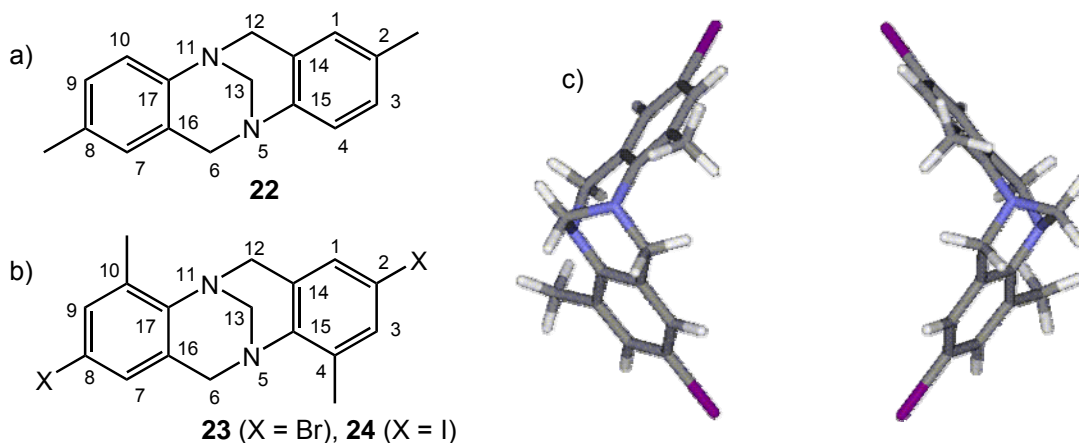


Abb. 23: Trögersche Base (**22**) (a); 2,8-dihalogenierte Derivate der Trögerschen Base (X = Br, (**23**), X = I (**24**)) (b); beide enantiomeren Formen von **24**: 2,8-Diod-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-(5*S*,11*S*)-methanodibenzodiazocin (links) und 2,8-Diod-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-(5*R*,11*R*)-methanodibenzodiazocin (rechts) (c)

Die in den Strukturen **23** und **24** im Vergleich zu **22** zusätzlich eingeführten Methylsubstituenten erfüllen gleich mehrere vorteilhafte Funktionen: zum einen läuft ihre Synthese in wesentlich besseren Ausbeuten ab und es wird sicher gestellt, dass nur das symmetrische Regioisomer der Trögerschen Base gebildet wird, zum anderen wird durch die Einführung der Methylgruppen die durch die fixierten aromatischen Ringe gebildete hydrophobe Tasche vergrößert. Ferner konnten DFT-Rechnungen vor kurzem zeigen, dass die Bis(*ortho*-)methyl-Substitution zu einer enormen Erhöhung der Racemisierungsbarriere und damit zu einer dramatischen Konfigurationsstabilität dieser Derivate der Trögerschen Base im sauren Medium führt.^[82] Im Zuge des Aufbaus von Ligandensystemen, die die Trögersche Base als strukturbestimmendes Element besitzen, erschien es deswegen als besonders vielversprechend, eine Möglichkeit der Racematspaltung für eines oder mehrerer dieser bis(*ortho*-)methyl-substituierten Derivate zu entwickeln. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher, ein Verfahren für ihre Enantiomerentrennung zu erarbeiten: hierbei sollten sowohl klassische Methoden der Diastereomerenbildung als auch chromatographische Methoden der HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, *high performance liquid chromatography*) herangezogen werden. Ein kurzer allgemeiner Abriss über die Geschichte und Anwendungen der Trögerschen Basen wird in Kapitel 4.3. gegeben.

3.3. Molekül-Design mittels *molecular-modeling*

Trotz der wie zuvor geschildert sorgfältig geplanten und wohlüberlegten Auswahl der zu verwendenden molekularen Bausteine ist eine sofortige und überstürzte Synthese selbiger nicht ratsam. Um sich eventuell unnötigen Syntheseaufwand zu sparen, ist es sinnvoll, Modelle heranzuziehen, die Auskünfte darüber geben, ob die verknüpften Bausteine in der Lage sind, die erwünschten geometrischen Anordnungen auch wirklich einzunehmen. Dazu hat sich im Verlauf der letzten Jahre in fast allen Bereichen der Chemie das *molecular-modeling* als Werkzeug für das Molekül-Design etabliert. Mit Hilfe quanten- und molekülmechanischer Methoden ist es auf diesem Wege möglich, sowohl die dreidimensionale Struktur als auch Eigenschaften und moleküldynamische Vorgänge von zuvor entworfenen Molekülen oder auch Metallkoordinationsverbindungen zu simulieren und darzustellen. Für große und vielatomige Systeme wie in den vorliegenden Fällen werden derzeit neben Kraftfeldmethoden wie z. B. *MM2*, *MM3*, *MMFF*, *Amber* oder *Sybyl* vor allem semiempirische Verfahren wie *PM3-TM* verwendet.^[83, 84] Die Modellierung der Komplexe erfolgte mit dem Programm *PC Spartan Pro* (Version 4.0) von *Wavefunction*.

Natürlich sind auf diesem Weg erfolgreich berechnete Geometrie- und Energieoptimierungen der Struktur keine Garantie dafür, dass sich die erhoffte geometrische Anordnung auch tatsächlich realisieren lässt, sondern lediglich ein guter Hinweis darauf. Die Gründe dafür sind vor allem darin zu sehen, dass alle Rechnungen - um sie mit vertretbarem Zeitaufwand zu berechnen - für die Gasphase (Vakuum) durchgeführt werden, die Komplezierungen jedoch in Lösung stattfinden. Dadurch werden die äußeren Einflüsse einer Lösung (Lösungsmittelmoleküle, Gegenionen), denen die berechneten Moleküle im realen Fall unterworfen sind, vernachlässigt. Insbesondere kann der Einfluss von Lösungsmittelmolekülen zu unterschiedlichen Anordnungen im realen Fall führen.

Die Strukturen aller in dieser Arbeit synthetisierten Liganden wurden aufgrund der eben genannten Gründe zunächst *molecular-modeling*-Studien unterworfen. Dem grundlegenden Konzept zum Aufbau der Liganden folgend (Abb. 17) wird ein difunktionalisiertes Derivat des Rückgratmoleküls über zwei Verbindungselemente mit zwei Metallkomplexierungseinheiten verbunden. Aufgrund der positiven Erfahrungen von Hapke mit Ethinylene- und 2,2'-Bipyridyleinheiten wurden diese in Verbindung mit der Trögerschen Base als Zentralelement für einen ersten Liganden

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

25 ausgewählt, der in der dieser Doktorarbeit vorrausgehenden Diplomarbeit synthetisiert werden konnte.^[80] Die Ergebnisse des *molecular modeling* des in Abb. 24 gezeigten tetraedrischen Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2\mathbf{25}_2]^{2+}$ bzw. des oktaedrischen Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}_2\mathbf{25}_3]^{4+}$ zeigen, dass makrozyklische Strukturen bestehend aus zwei Metallionen und zwei oder drei Molekülen **25** ausgebildet werden, in denen die Kupfer(I)-Ionen von jeweils zwei 2,2'-Bipyridylgruppen bzw. die Eisen(II)-Ionen von jeweils drei 2,2'-Bipyridylgruppen koordiniert werden, so dass ein funktionalisierter Hohlraum innerhalb der zwei- bzw. dreisträngigen helicalen Komplexe gebildet wird.

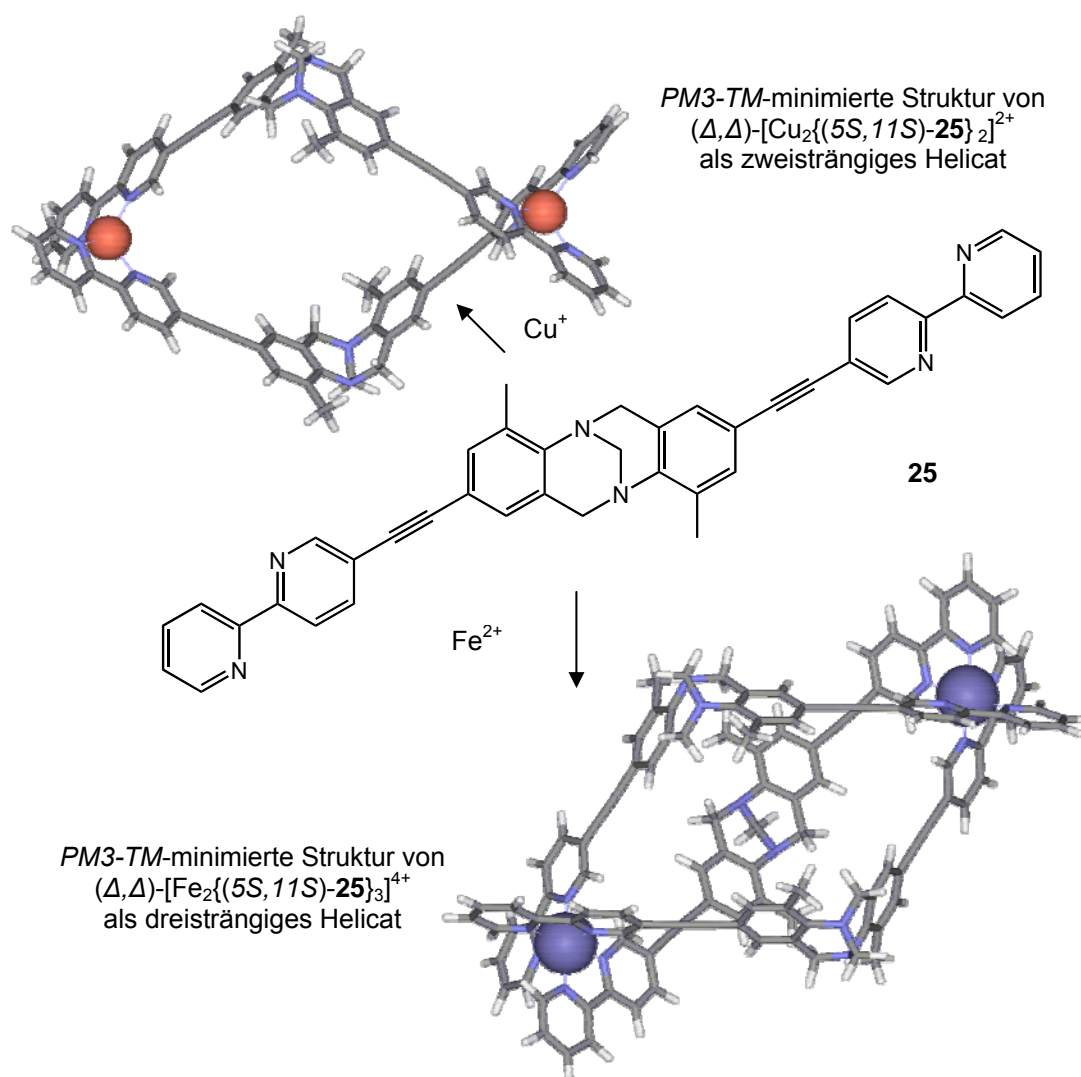
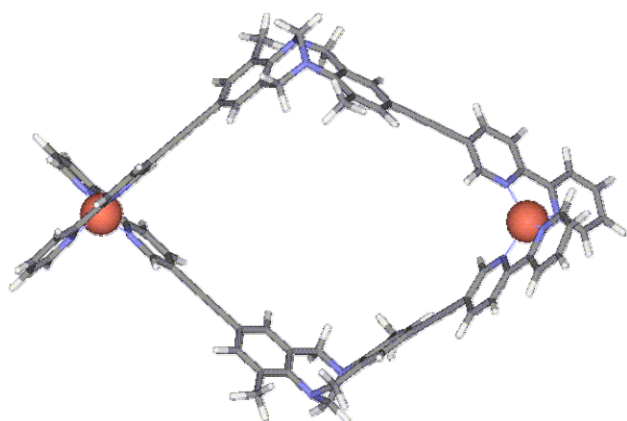


Abb. 24: Ligand **25** und die *molecular-modeling*-Strukturen des Kupfer(I)- und des Eisen(II)-Komplexes

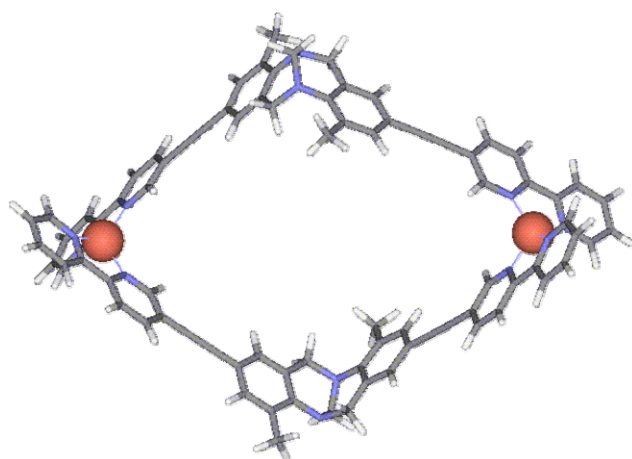
Wie schon im einleitenden Kapitel angeführt, sind jedoch eine ganze Reihe an möglichen stereoisomeren Komplexen denkbar: insofern stellen die in Abb. 24 gezeigten helicalen Strukturen jeweils nur *ein* mögliches Stereoisomer homoleptischer Komplexe dar, da sich nicht unbedingt ein stereochemisch

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

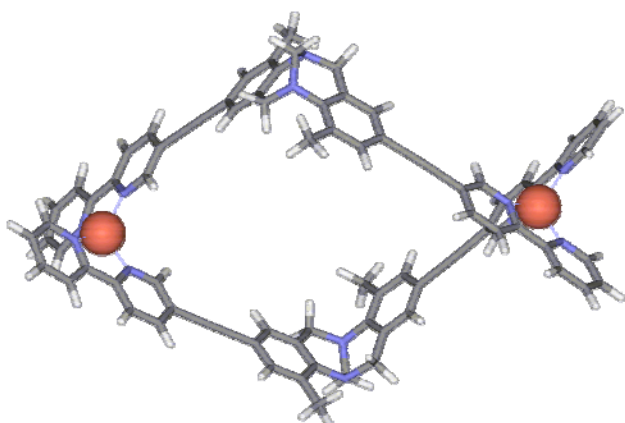
einheitlicher Komplex bilden muss. Für jedes der beiden Enantiomere der Trögerschen Base (hier ist als Beispiel die (5*S*,11*S*)-Form angegeben) sind bedingt durch die Geometrie drei unterschiedliche diastereomere Komplexe im Fall der Ausbildung homoleptischer Aggregate (also Komplexen aus stereochemisch einheitlich konfigurierten Liganden) möglich (Abb. 25).



PM3-TM-minimierte Struktur von $(\Lambda,\Lambda)\text{-[Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$



PM3-TM-minimierte Struktur von $(\Delta,\Lambda)\text{-[Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$



PM3-TM-minimierte Struktur von $(\Delta,\Delta)\text{-[Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$

Abb. 25: Energieminimierte Strukturen der drei verschiedenen diastereomeren Komplexe von $[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

Die energieminierten Strukturen der drei möglichen Komplexe sind anhand des zweisträngigen Helicates $[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$ in Abb. 25 beispielhaft gezeigt.

Prinzipiell ist hier die Bildung (Δ,Δ) -, (Λ,Λ) -, oder (Δ,Λ) -konfigurierter Komplexe möglich. (Δ,Δ) - und (Λ,Λ) - konfigurierte Helicate aus jeweils gleich konfigurierten Liganden sind zueinander diastereomer (z.B. $(\Delta,\Delta)\text{-}[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$ und $(\Lambda,\Lambda)\text{-}[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$), wohingegen gleich konfigurierte Metallzentren bestehend aus unterschiedlichen, aber jeweils gleich konfigurierten Liganden zueinander enantiomer sind (z.B. $(\Delta,\Delta)\text{-}[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$ und $(\Delta,\Delta)\text{-}[\text{Cu}_2\{(5R,11R)\text{-25}\}_2]^{2+}$).

Eine (Δ,Λ) - bzw. eine (Λ,Δ) -Konfiguration der Metallzentren besitzen sogenannte *meso*- oder „*side-by-side*“-Helicate, in denen die Metallionen zwar unterschiedlich konfiguriert sind, aber dennoch die C_2 -Symmetrie der eingesetzten Liganden im Aggregat erhalten bleibt. Der Einsatz racemischer chiraler Liganden wie **25** erlaubt jedoch prinzipiell auch die Ausbildung heteroleptischer Komplexe (also Aggregate mit unterschiedlich konfigurierten Liganden wie bspw. $(\Delta,\Delta)\text{-}[\text{Cu}_2\{(5R,11R)\text{-25}\}\{(5S,11S)\text{-25}\}]^{2+}$ (nicht abgebildet)). Diese Strukturen, in denen die Liganden ihre Symmetrie verlieren, sind keine Helicate im klassischen Sinne mehr, sondern werden gemeinhin, wie auch schon in der Einleitung angeführt, als „irreguläre“ Helicate bezeichnet.

Die Definition der unterschiedlichen Konfigurationen an den Metallzentren ist in Abb. 26 angegeben.^[85-87] Die Zuordnung kann mit Hilfe des *skew-line*-Referenzsystems erfolgen. Hierbei geht man grundsätzlich von zwei windschiefen Geraden im Raum aus, die sich nicht schneiden und weder parallel noch orthogonal zueinander sind. Sie besitzen nur eine gemeinsame Senkrechte und definieren so ein helicales System. In der Regel wird dieses Referenzsystem benutzt, um die Helicität oktaedrischer Komplexe (OC-6) mit wenigstens zwei zweizähligen Liganden zu definieren. Hierbei lässt sich das Prinzip leicht auf den entsprechenden Komplex übertragen, indem man die Ligandenatome der Chelatliganden jeweils durch eine Gerade verbindet und die Liganden so auf Linien projiziert. Die Helicität lässt sich dann anhand einer schraubenförmigen Rechts- (Δ) bzw. Links- (Λ) Drehung beschreiben (s. Abb. 26). Die hier angeführten Komplexe mit drei zweizähligen Liganden weisen eine D_3 -Symmetrie auf.

Grundsätzlich ist das *skew-line*-System jedoch auch für nichtoktaedrische Verbindungen anwendbar: projiziert man die Liganden analog wiederum auf Linien, ergibt sich eine Λ -Anordnung, wenn man die hintere Linie im Gegenuhrzeigersinn

3. Design der durch Metallkomplexbildung aufgebauten Strukturen

drehen muss, um sie mit der vorderen in Deckung zu bringen (entsprechend erhält man eine Δ -Konfiguration bei Drehung im Uhrzeigersinn). Die in diesem Fall tetraedrischen Komplexe weisen eine D_{2d} -Symmetrie auf.

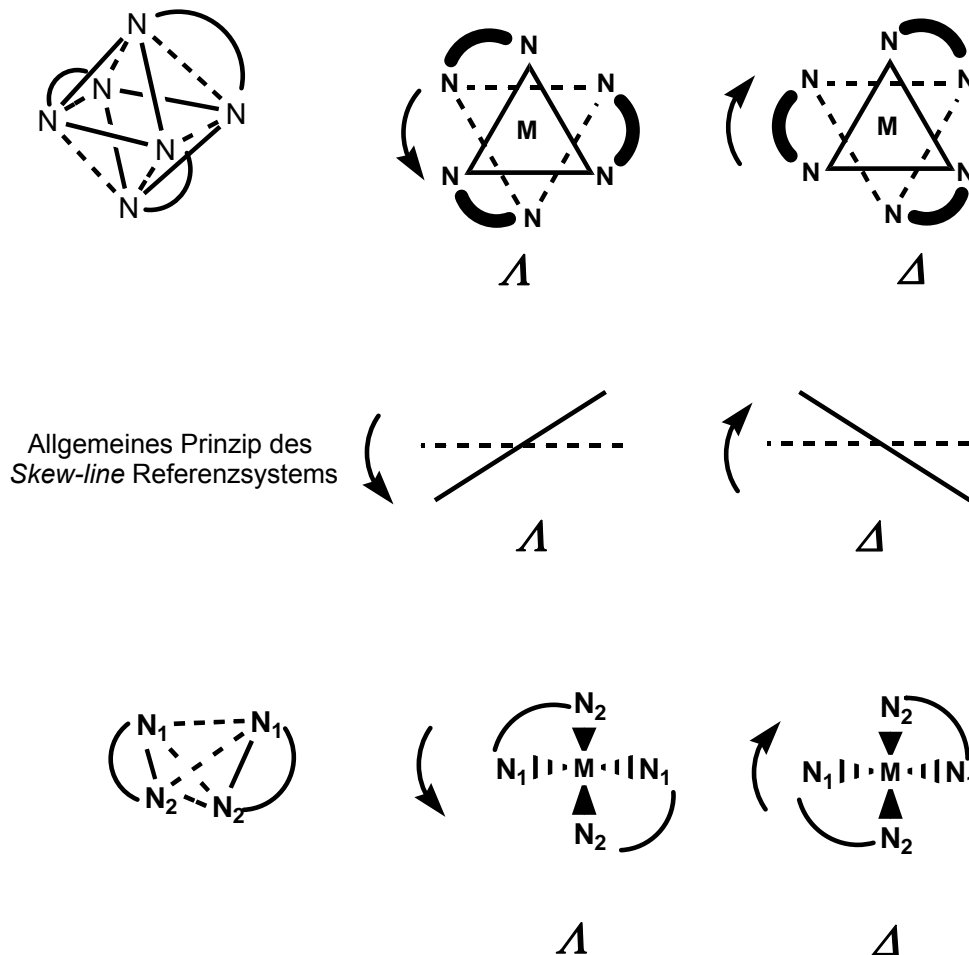


Abb. 26: Schematische Darstellungen der absoluten Konfigurationen von oktaedrischen (oben) und tetraedrischen (unten) Metallkomplexen mit Chelatliganden, die eine helicale Struktur bilden können.

4. Synthese der Liganden

Am Anfang jeder Synthese stehen zunächst retrosynthetische Überlegungen dem grundsätzlichen in Abb. 17 dargestellten Konzept zum Design der Liganden folgend, wie man die in Abschnitt 3.2. beschriebenen Bausteine möglichst effizient miteinander verknüpfen kann. Das Zielmolekül wird zunächst in seine einzelnen funktionellen Einheiten aufgeteilt, welche später wiederum auf ihre Grundstrukturen zurückgeführt werden.

Hierbei sind ganz allgemein difunktionalisierte Derivate der C_2 -symmetrischen Zentralelemente und monofunktionalisierte Bausteine der einzusetzenden Metallkomplexierungseinheiten erforderlich. Die benötigten Verbindungselemente können dabei in einen der beiden Bausteine integriert werden, welche dann in einem doppelten Reaktionsschritt zu den entsprechenden Liganden verknüpft werden.

Als Beispiel für diese die retrosynthetische Analyse betreffende Grundsatzüberlegung soll hier erneut der ethynylenverbrückte Ligand **25** dienen, dessen Struktur bereits im Abschnitt 3.3. für die *molecular-modeling*-Studie herangezogen wurde (Abb. 27).

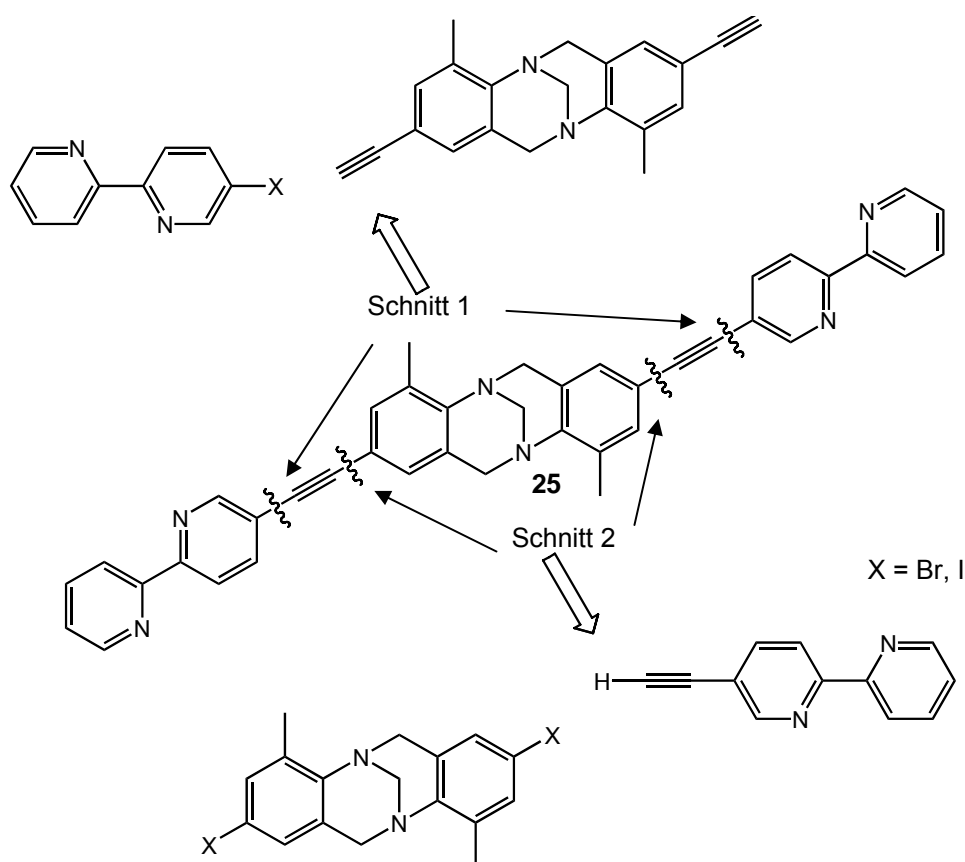


Abb. 27: Retrosynthetische Analyse des Liganden **25**

4. Synthese der Liganden

Ein möglicher wichtiger Schnitt (Schnitt 1) kann zwischen der 2,2'-Bipyridineinheit und dem Acetylenspacer gemacht werden, der damit in das Gerüst der Trögerschen Base integriert wird. Diese Strategie, mittels derer ein 2,8-diethinylsubstituiertes Derivat der Trögerschen Base mit einem in 5-Stellung halogenierten 2,2'-Bipyridin in einer *Sonogashira*-Kupplung zur Darstellung von **25** umgesetzt werden kann, wurde in der dieser Doktorarbeit vorausgegangenen Diplomarbeit^[80] eingeschlagen und führte zwar mit Erfolg zum erwünschten Liganden, jedoch nur in mäßiger Ausbeute, da unter den angewendeten Bedingungen höchstwahrscheinlich Homokupplungsprodukte des 2,8-Diethinylderivates mit sich selbst auftraten, die zu einem komplexen Produktgemisch führten.

Der zweite potentielle Syntheseweg ergibt sich aus dem zweiten möglichen Schnitt (Schnitt 2 in Abb. 27), der das Molekül wiederum in zwei Fragmente teilt. In diesem Fall sollte **25** wieder in einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung erhalten werden, nur wird das Verbindungselement – hier also die Ethinylfunktion – zuvor in das 2,2'-Bipyridinfragment integriert, womit man also 5-Ethinyl-2,2'-bipyridin und ein 2,8-dihalogeniertes Derivat der Trögerschen Base als Ausgangskomponenten benötigt. Diese beiden Möglichkeiten veranschaulichen das grundsätzliche allgemeine Prinzip, welches zum Aufbau der in dieser Arbeit dargestellten Strukturen verfolgt werden sollte: unter dem Gesichtspunkt, neue Liganden mit unterschiedlichen Verbindungselementen aufzubauen, war es das Ziel, die gewünschten Verbindungen auf prinzipiell zwei Synthesewegen analog den Schnitten 1 und 2 in Abb. 27 synthetisieren zu können. Dies erfordert generell sowohl den Zugang zu entsprechend difunktionalisierten strukturbestimmenden Zentralelementen, insbesondere der Trögerschen Basen, als auch zu monofunktionalisierten Metallkomplexierungseinheiten, in diesem Beispiel dem 2,2'-Bipyridingerüst, die jeweils die erwünschten Spacer oder deren direkte Vorläufer tragen. Vorteile dieses Prinzips sind zum einen die mögliche Kombination verschiedener Bausteine und zum anderen ein zweiter möglicher Zugang zu Zielmolekülen, die mittels des zuerst eingeschlagenen Synthesewegs eventuell nicht erhalten werden konnten.

Als interessante Spacer bieten sich neben der schon mehrfach angeführten Acetyleneinheit ebenso rigide Fragmente wie die Butadiinyl- und *para*-Phenyleneinheit an, aber durchaus auch flexiblere Elemente wie C-C-Einfachbindungen, Ester- oder Amidgruppen an (Abb. 28).

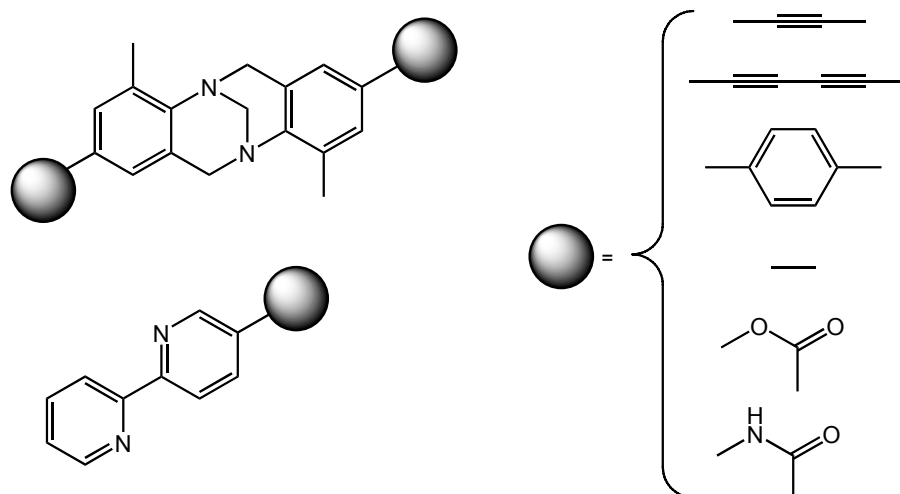


Abb. 28: Integration möglicher Spacer in die Gerüste der Trögerschen Base oder des 2,2'-Bipyridins

Bevor die Funktionalisierungen der strukturbestimmenden Elemente und die eigentlichen Ligandensynthesen geschildert werden, soll aber zunächst auf die Darstellung der monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridine eingegangen werden.

4.1. Synthese monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine

Zum Aufbau der erforderlichen auf 2,2'-Bipyridinen als Metallkomplexierungseinheiten basierenden Liganden benötigt man in 5-Position substituierte 2,2'-Bipyridine, deren Substituenten einen möglichen Spacer tragen bzw. zumindest eine Vorstufe zu einem interessanten Verbindungselement darstellen. Für das 2,2'-Bipyridingrundgerüst (**26**) (Abb. 29), das einen der am weitesten verbreiteten heterozyklischen Liganden in der Anorganischen und Organischen Chemie darstellt,^[59, 60] existiert aufgrund seiner vielfachen Anwendung eine große Anzahl an unterschiedlichen Syntheseverfahren, welche sich allgemein in vier verschiedene Grundtypen unterteilen lassen:

- direkte Funktionalisierung des 2,2'-Bipyridingrundkörpers
- Kondensationsreaktionen ausgehend von Pyridinderivaten (*Kröhnke-Reaktion*)
- Homokupplungen halogener Pyridinderivate zum Aufbau symmetrisch substituierter 2,2'-Bipyridine
- Kreuzkupplungen unterschiedlicher Pyridinderivate zum Aufbau unsymmetrisch substituierter 2,2'-Bipyridine

4. Synthese der Liganden

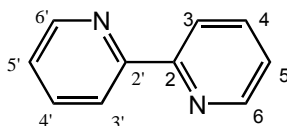


Abb. 29: 2,2'-Bipyridin (**26**)

Die direkte Transformation des 2,2'-Bipyridingrundgerüsts in weitere Derivate erfordert in der Regel recht drastische Reaktionsbedingungen, da **26** ein elektronenarmes System darstellt, wodurch die gängigste Möglichkeit, funktionelle Gruppen in aromatische Kerne einzuführen, nämlich die elektrophile aromatische Substitution, hier nur schwierig zu realisieren ist.

Die in den 70er Jahren entdeckte und nach ihrem Entwickler benannte *Kröhnke-Synthese*^[88] diente ursprünglich zum Aufbau substituierter Pyridine; es lassen sich durch ihre Anwendung aber auch Bipyridine oder Oligopyridine darstellen, die sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituiert sein können. Als Edukte dienen bei dieser Reaktion Pyridiniumsalze, die zuvor aus α -halogenierten Ketonen und Pyridin dargestellt werden, Ammoniak und ungesättigte Ketone, die dann mittels einer *Michael-Addition* und einem weiteren Kondensationsschritt zu 2,2'-Bipyridinen umgesetzt werden können, deren Substitutionsmuster durch die Auswahl der eingesetzten Ketone bestimmt werden kann.

Die Homokupplung halogener Pyridine ist die am häufigsten eingesetzte Reaktion, um zu *symmetrisch* substituierten Bipyridinen zu gelangen.^[89] Dafür wurde früher die klassische, nur bei sehr hohen Temperaturen (>200 °C) ablaufende *Ullmann-Kupplung* genutzt, bei der stöchiometrische Mengen Kupferpulver eingesetzt werden müssen. Neben der im Folgenden entwickelten Cuprat-Chemie sind es heutzutage vor allem in Verbindung mit einem Reduktionsmittel eingesetzte Nickel-Phosphan-Komplexe, welche in katalytischen oder stöchiometrischen Mengen entweder *in situ* aus einem Nickelsalz und einem Phosphan gebildet oder direkt eingesetzt werden, die breite Anwendung für Homokupplungen nicht nur zur Darstellung von 2,2'-Bipyridinen sondern auch allgemein für Aryl-Aryl-Homokupplungen finden.^[89, 90]

Die vielseitigste Methode, mit der sowohl symmetrisch als auch *unsymmetrisch* substituierte Bipyridine dargestellt werden können, ist die Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplung. Sie stellt allgemein eine moderne und vielfach genutzte Möglichkeit zum Aufbau größerer Strukturen dar, mittels derer vor allem Aryl-Aryl-, Aryl-Heteroaryl- und Heteroaryl-Heteroarylreste verknüpft werden können,

4. Synthese der Liganden

und verläuft – im Gegensatz zu den Homokupplungen – immer in Gegenwart rein katalytischer Mengen einer geeigneten katalytisch aktiven Spezies, in der Mehrheit der Fälle einer Palladium-Spezies.^[91, 92] Hierbei werden vorzugsweise Aryliodide und -bromide, aber auch Aryltrifluormethansulfoxide (Aryltriflate) und Arylchloride als Kupplungspartner verwendet.

4.1.1. Die *Negishi*-Kreuzkupplung als genereller Zugang zu substituierten 2,2'-Bipyridinen

In unserer Arbeitsgruppe wurde von *Hapke* im Zuge seiner Promotion und weiteren Arbeiten ein generelles Verfahren zur Darstellung von 2,2'-Bipyridinen mittels einer modifizierten *Negishi*-Kreuzkupplung entwickelt, dessen Anwendung sowohl für die effiziente Synthese von monofunktionalisierten^[93] als auch difunktionalisierten^[94] 2,2'-Bipyridinen hervorragend geeignet ist (Abb. 30).

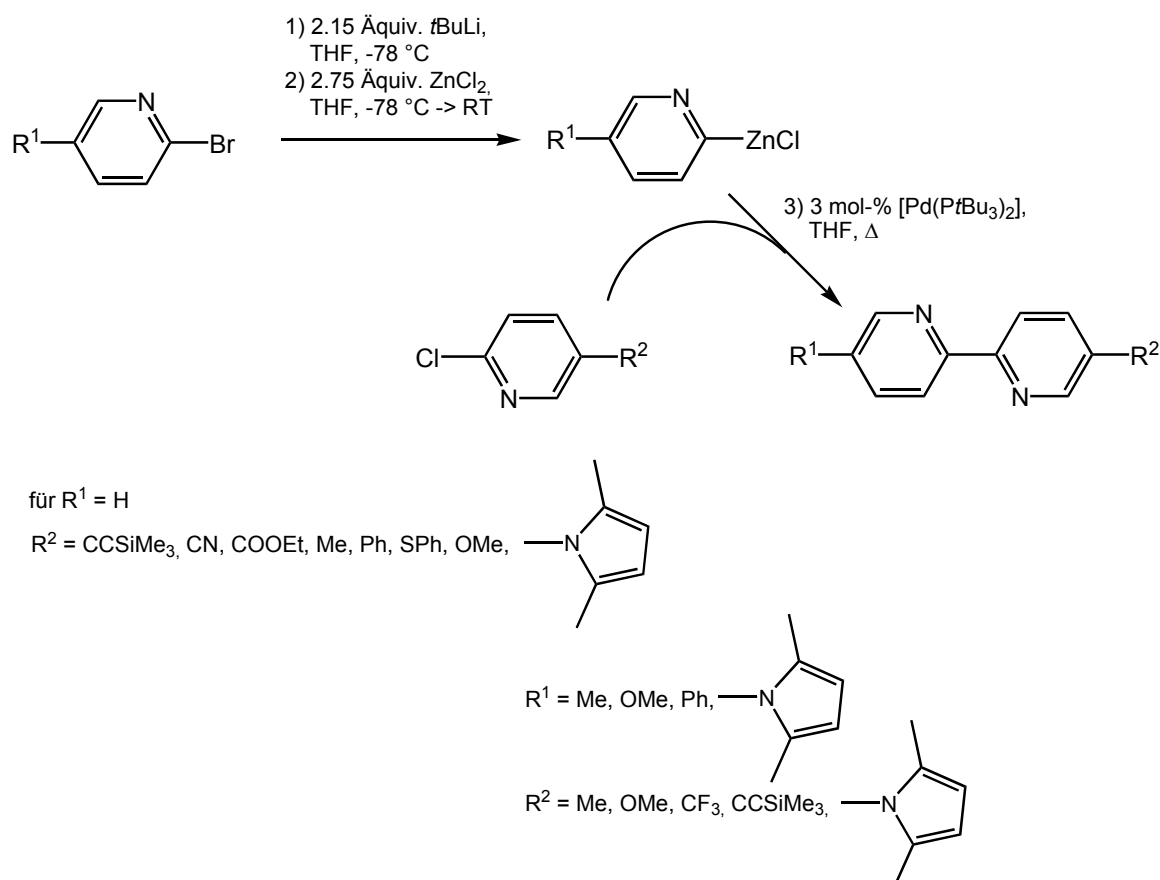


Abb. 30: Modifizierte *Negishi*-Kreuzkupplung zur Synthese von mono- und disubstituierten 2,2'-Bipyridinen mit $[\text{Pd}(\text{P}t\text{Bu}_3)_2]$ als Katalysator

4. Synthese der Liganden

Diese Methode erlaubt den Einsatz von kommerziell günstigen 2-Chlorpyridinen als Ausgangsmaterial und toleriert eine große Anzahl an unterschiedlichen Substituenten an den eingesetzten Pyridingerüsten, da die in der *Negishi*-Kupplung eingesetzten Organozinkverbindungen die meisten funktionellen Gruppen nicht angreifen. Zudem bieten die verwendeten Organozinkspezies eine sehr gute Transmetallierungsaktivität,^[95] wie sie sonst nur bei der aufgrund der hohen Toxizität der eingesetzten Organozinnverbindungen problematischen *Stille*-Kupplung gefunden wird.

Als katalytisch aktive Spezies findet hier ein Bis(*tri-*t**butylphosphino)-palladium(0)-Katalysator ($[Pd(P*t*Bu_3)_2]$) Anwendung, der ebenso generell für *Negishi*-Kupplungen von Aryl- und Vinylchloriden verwendbar ist, wie *Fu* zeitgleich zu den Arbeiten von *Hapke* zeigen konnte,^[96] aber ebenso universell für weitere Kreuzkupplungsreaktionen wie *Sonogashira*- oder *Suzuki*-Kupplungen geeignet ist.^[81, 97, 98]

Trotz der hohen Effizienz dieses verwendeten Katalysatorsystems birgt es zwei Nachteile: zum einen ist der Umgang mit dem problematischen und hochentzündlichen Tri-*t*butylphosphan (Schmelzpunkt 30 °C) sowohl bei der Synthese des Komplexes erforderlich als auch dann, wenn man den Katalysator *in situ* generiert; zum anderen sind sowohl $[Pd(P*t*Bu_3)_2]$ als auch Tri-*t*butylphosphan relativ teuer². Aufgrund des vielfältigen Einsatzes von 2,2'-Bipyridinen als Metallkomplexierungseinheit in unserer Arbeitsgruppe und der damit verbundenen steigenden Nachfrage an Ausgangsmaterial für den Aufbau von Liganden, erschien es deswegen interessant, ein anderes, günstigeres aber gleichermaßen effizientes Katalysatorsystem zum Aufbau von 2,2'-Bipyridinen zu finden. Schon *Hapke* hatte in seiner Doktorarbeit^[52] vor Einsatz des oben angeführten Katalysators eine Vielzahl an weiteren Systemen ausprobiert, jedoch erwies sich keines als annähernd so effektiv wie $[Pd(P*t*Bu_3)_2]$.

Im Jahr 2003 publizierte dann *Hanan* ein Syntheseprotokoll zur Darstellung von hauptsächlich methylysubstituierten 2,2'-Bipyridinen ausgehend von 2-Brompyridinen, welches den simplen und wohl gängigsten, kommerziell erwerblichen Palladiumkatalysator Tetrakis-(triphenylphosphan)palladium(0) ($[Pd(PPh_3)_4]$) als aktive Spezies verwendet,^[99] der für annähernd alle Arten von Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen vielfache Anwendung

² 1 g des Palladiumkomplexes kosten 292,-€ (Alfa Aesar, Stand: Juli 2007) und 5 g Tri-*t*butylphosphan 217,- € (Sigma-Aldrich, Stand Juli 2007)

4. Synthese der Liganden

findet. Auf diesem Wege waren 5-substituierte 2,2'-Bipyridine wie 5-Methyl-2,2'-bipyridin (**27**) oder 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**), die für diese Arbeit interessante Verbindungen darstellen, unter sehr milden Bedingungen durch Rühren bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten ausgehend von kommerziell erhältlichen 2-brom-5-substituierten Pyridinen zugänglich (Abb. 31). Dies gilt insbesondere für **28**, das einen wertvollen halogenierten Baustein für den weiteren Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen darstellt und auf diese Weise in nur einem einzigen Syntheseschritt ausgehend von 2,5-Dibrompyridin (**29**) dargestellt werden konnte.

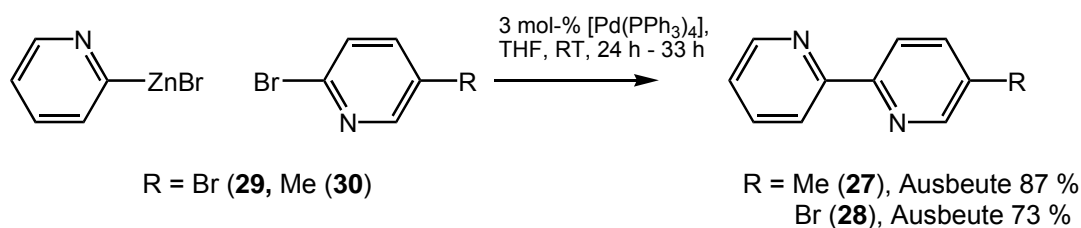


Abb. 31: Hanans^[99] Synthese von 5-Methyl-2,2'-bipyridin (**27**) und 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**)

Diese Reaktionen, in denen kommerziell erhältliche 2-Pyridylzinkbromidlösung (0.5 M in THF) eingesetzt wurde, konnten gut in den gleichen Ausbeuten nachvollzogen werden.

Schon Hapke hatte festgestellt, dass die Synthesen in höheren Ausbeuten ablaufen, wenn man die Zinkorganyle *in situ* durch Lithiierung von 2-Brompyridin (**31**) mit *t*-Butyllithium und anschließender Transmetallierung mit Zinkchlorid (s. auch Abb. 30) darstellt. Dies konnte auch in diesem Fall analog beobachtet werden, da **27** jetzt in 93 % und **28** in 84 % Ausbeute synthetisiert werden konnten (Abb. 32), wobei anzumerken ist, dass in beiden Fällen lediglich 2 mol-% statt bisher 3 mol-% des Palladiumkatalysators verwendet wurden.

Diese Erfolge legten nahe, zu untersuchen, ob noch weitere 5-monosubstituierte 2,2'-Bipyridine ausgehend von substituierten 2-Brompyridinen mittels dieser Synthesesequenz bei Raumtemperatur darstellbar sind. Wie Abb. 32 zeigt, ist das Syntheseprotokoll generell anwendbar und es konnten ebenso 5-Methoxy-2,2'-bipyridin (**32**) und 2-(5-(2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin-2-yl)pyridin (**33**) erfolgreich in guten bis exzellenten Ausbeuten dargestellt werden.

4. Synthese der Liganden

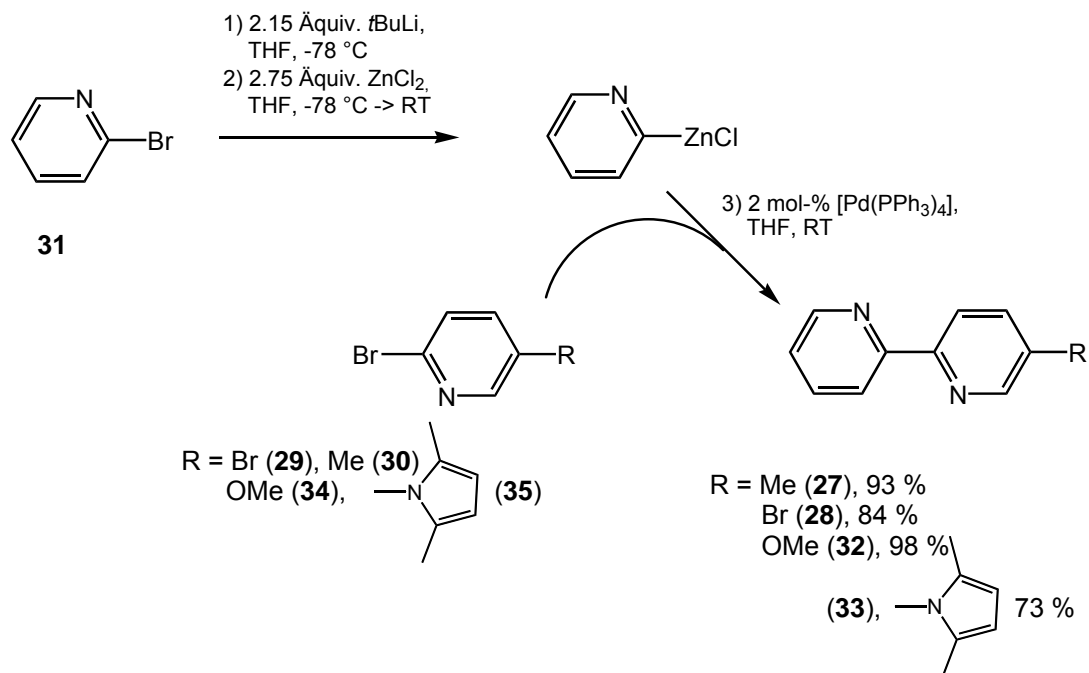


Abb. 32: Modifizierte *Negishi*-Kreuzkupplung zur Synthese von monosubstituierten 2,2'-Bipyridinen mit [Pd(PPh₃)₄] als Katalysator ausgehend von 5-substituierten 2-Brompyridinen

Die für diese Synthesen benötigten Edukte 2-Brom-5-methoxypyridin (**34**) und 2-Brom-5-(2,5-dimethyl-1*H*-pyrrol)pyridin (**35**) wurden zuvor nach publizierten Syntheseprotokollen synthetisiert (Abb. 33 und 34).

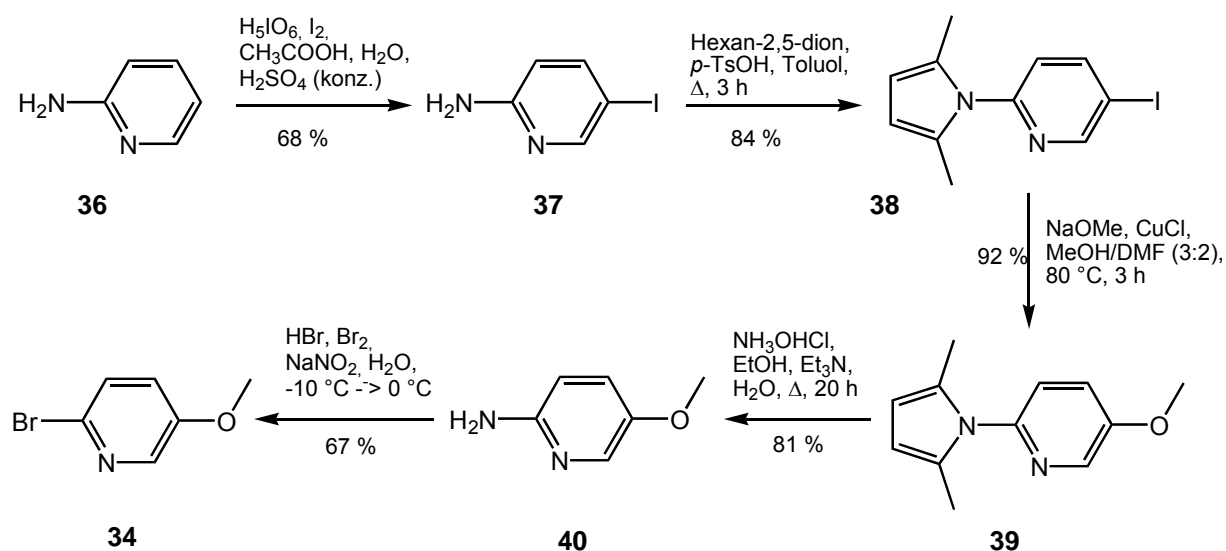


Abb. 33: Synthese von 2-Brom-5-methoxypyridin (**34**) in fünf Stufen ausgehend von 2-Aminopyridin
 2-Aminopyridin (**36**) wurde zunächst in einer elektrophilen aromatischen Iodierung mit Iod und Periodsäuredihydrat in 68 % zu 2-Amino-5-iodopyridin (**37**) umgesetzt,^[100] dessen Aminofunktion anschließend mit Acetonylaceton (2,5-Hexandion) als Pyrrol

4. Synthese der Liganden

(**38**) in 83 % Ausbeute geschützt werden konnte. **38** wurde daraufhin in einer *Ullmann*-Methoxylierung mit Kupfer(I)-chlorid und Natriummethanolat zu **39** nach einer adaptierten Vorschrift von *Ragan*^[101] umgesetzt. Nachdem die Pyrrolfunktion wiederum reduktiv mit Hydroxylaminhydrochlorid in Ethanol und Wasser zum 2-Amino-5-methoxypyridin (**40**) abgespalten worden war, konnte das gewünschte Produkt 2-Brom-5-methoxypyridin (**34**) schließlich mittels einer *Sandmeyer*-analogen Reaktion erhalten werden (Abb. 33).^[102]

Im Fall der Synthese des 2,2'-Bipyridins 2-(5-(2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin-2-yl)pyridin (**33**) wurde die Aminofunktion des kommerziell erhältlichen Eduktes 3-Amino-6-brompyridin (**41**) zunächst mit 2,5-Hexandion als Pyrrol **35** analog des entsprechenden Syntheseschrittes bei der Darstellung des 2-Brom-5-methoxypyridins (**34**) geschützt. Die Pyrrolgruppe kann nach erfolgreicher *Negishi*-Kupplung zu **33** vom entstandenen 2,2'-Bipyridin ebenso leicht wieder reduktiv abgespalten werden, wodurch man 5-Amino-2,2'-bipyridin (**42**) erhält, dessen Aminofunktion sich sehr gut eignen sollte, um potentielle Liganden mit flexiblen Spacern wie Amid- oder Iminofunktionen aufzubauen (Abb. 34).

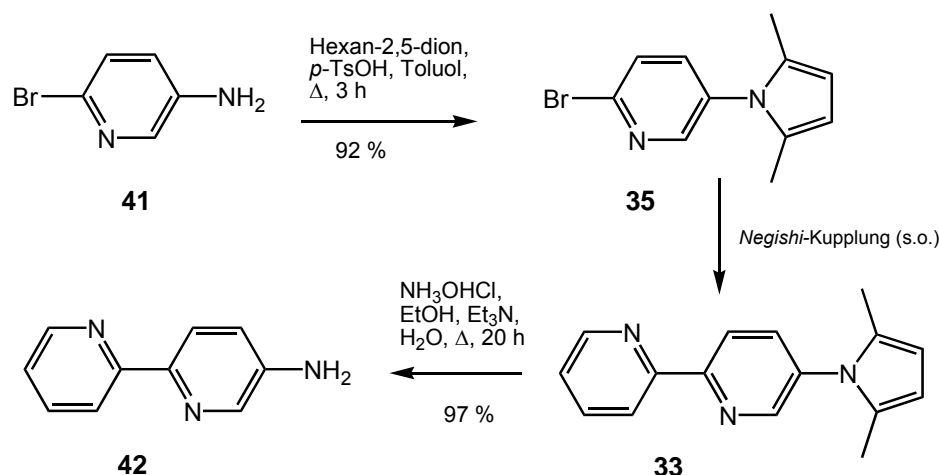


Abb. 34: Synthese von 2-Brom-5-(2,5-dimethyl-1*H*-pyrrol)pyridin (**35**) und Entschützung von **33** nach erfolgreicher *Negishi*-Kupplung zu 5-Amino-2,2'-bipyridin (**42**)

Ein interessanter Aspekt ist die Tatsache, dass aus 2,5-Dibrompyridin (**29**) mittels der optimierten *Negishi*-Bedingungen (Abb. 32) lediglich das erwünschte 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) in sehr guter Ausbeute von 84 % gewonnen werden kann und keine Spuren vom theoretisch ebenso denkbaren Kupplungsprodukt 6'-Brom-2,3'-bipyridin (**43**) detektierbar sind, was für eine sehr starke Bevorzugung der 2-Position gegenüber der 5-Position im 2,5-Dibrompyridin (**29**) spricht. Diese Bevorzugung lässt

4. Synthese der Liganden

sich dadurch erklären, dass in 2-Stellung die Elektronendichte im Pyridingerüst am geringsten ist und diese dadurch am ehesten in der den Katalysezyklus einleitenden oxidativen Addition an eine Palladium(0)-Spezies reagieren sollte.

Im Vergleich zur Aryl-Brom-Bindung weist die Aryl-Iod-Bindung generell eine höhere Reaktivität auf; diese Reaktivitätsreihenfolge korreliert dabei mit der Stärke der Aryl-X-Bindung.^[103] Setzt man nun 2-Brom-5-iodpyridin (**44**) als Edukt in der *Negishi*-Kupplung ein, so lässt sich herausfinden, welcher dieser beiden Faktoren in diesem Fall der ausschlaggebende ist – wird immer noch bevorzugt die bromsubstituierte 2-Stellung angegriffen, würde sich ein relativ einfacher Zugang zu dem in Kreuzkupplungsreaktionen noch besser verwendbaren 5-Iod-2,2'-bipyridin (**45**) ergeben (das sich sonst über eine *Sandmeyer*-analoge Iodierung von **42** gewinnen lässt);^[52] im Falle eines Angriffes an die iodierte 5-Position sollte sich 6'-Brom-2,3'-bipyridin (**43**) bilden, welches literaturbekannt ist und bisher nur in schlechter Ausbeute durch eine *Suzuki*-Kupplung von 2-Brompyridin (**31**) und 6-Brom-3-pyridylboronsäure darstellbar war.^[104] Weiterhin ist es interessant herauszufinden, ob sich die Reaktion auch auf den Einsatz von 2,5-Diiodpyridin (**46**) übertragen lässt. Die Ergebnisse der durchgeführten *Negishi*-Kupplungen sind in Abb. 35 dargestellt. 2-Brom-5-iodpyridin (**44**) lässt sich ausgehend von 2-Amino-5-iodpyridin (**37**) mittels einer *Sandmeyer*-analogen Reaktion in 77 % Ausbeute darstellen.^[100] Bei der *Negishi*-Kupplung mit *in situ* hergestelltem 2-Pyridylzinkchlorid wurde nicht wie erhofft 5-Iod-2,2'-bipyridin (**45**) gebildet, sondern ausschließlich 6'-Brom-2,3'-bipyridin (**43**) in einer Ausbeute von 73 %, was bedeutet, dass die erhöhte Reaktivität der Aryl-Iod-Bindung im Vergleich zur Aryl-Brom-Bindung ausschlaggebend für die Bildung des Produktes ist.

Leider ließ sich das sehr gute Ergebnis der Reaktion von 2,5-Dibrompyridin (**29**) mit 2-Pyridylzinkchlorid zur Bildung von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) nicht auf das kommerziell erhältliche 2,5-Diiodpyridin (**46**) übertragen, da in diesem Fall zwar das erhoffte Produkt 5-Iod-2,2'-bipyridin (**45**) gebildet wurde, jedoch konnten lediglich 30 % davon auf diesem Wege isoliert werden. Problematisch ist hier wahrscheinlich die zu hohe Reaktivität der Aryl-Iod-Bindung, die zur Bildung höher substituierter Produkte führt.

4. Synthese der Liganden

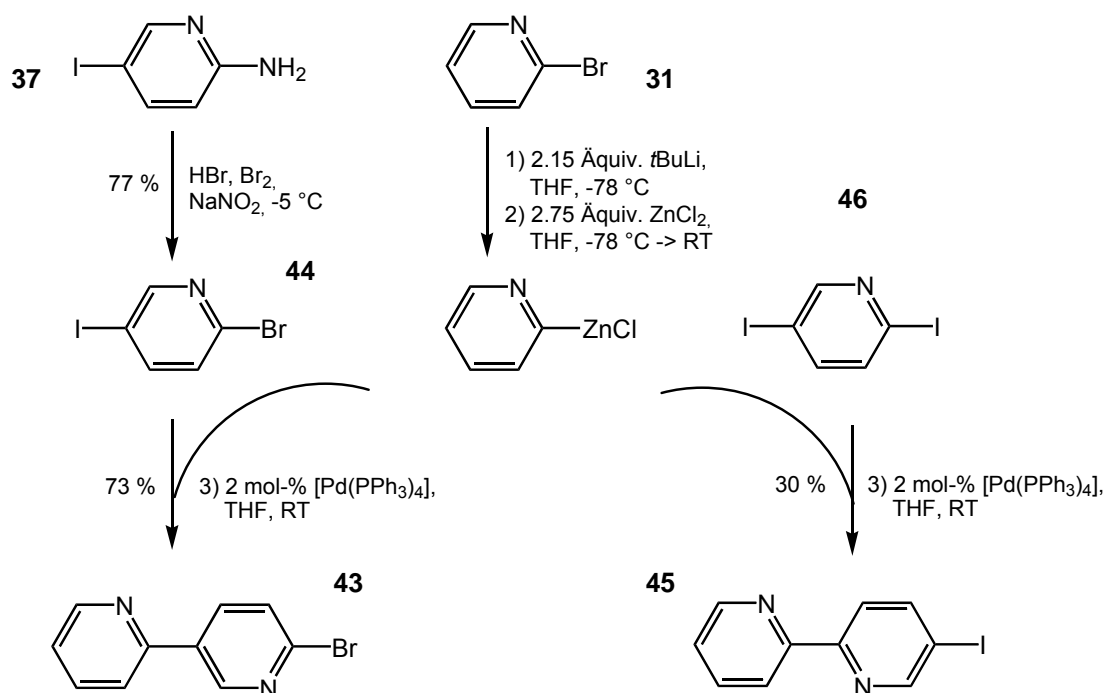


Abb. 35: Modifizierte *Negishi*-Kreuzkupplung zur versuchten Synthese von 5-Iod-2,2'-Bipyridin (**45**) mit $[Pd(PPh_3)_4]$ als Katalysator ausgehend von 2-Brom-5-iodopyridin (**44**) bzw. 2,5-Diiodopyridin (**46**)

Der Vorteil des „alten“ Katalysatorsystems $[Pd(PtBu_3)_2]$ lag auch darin begründet, dass es den Einsatz von substituierten 2-Chlorpyridinen anstatt 2-Brompyridinen erlaubte. Es lag daher nahe herauszufinden, ob dies auch mit $[Pd(PPh_3)_4]$ als aktiver Spezies möglich ist. Aus diesem Grund wurden drei für diese Arbeit interessante 5-substituierte 2-Chlorpyridine ausgewählt, die für den Aufbau von Liganden mögliche Spacereinheiten besitzen, nämlich 2-Chlor-5-trimethylsilylethynylpyridin (**47**), das eine geschützte Ethynylfunktion trägt, 2-Chlor-5-(4-methoxyphenyl)pyridin (**48**) mit einer potentiellen *para*-Phenyleneinheit und Methyl 6-chlornicotinat (**49**), das eine Esterfunktion bereit stellt. Im Unterschied zu **49**, das käuflich zu erwerben ist, mussten **47** und **48** zuvor synthetisiert werden. In beiden Fällen wird zunächst von 2-Amino-5-iodopyridin (**37**) ausgegangen, welches in einer *Sandmeyer*-analogen Chlorierung zu 2-Chlor-5-iodopyridin (**50**) umgesetzt werden kann.^[52] Von diesem ausgehend können **47** in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung^[52, 105] und **48** in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung^[106] mit Trimethylsilylacetylen bzw. 4-Methoxyphenylboronsäure in guten Ausbeuten basierend auf publizierten Synthesevorschriften umgesetzt werden (Abb. 36).

4. Synthese der Liganden

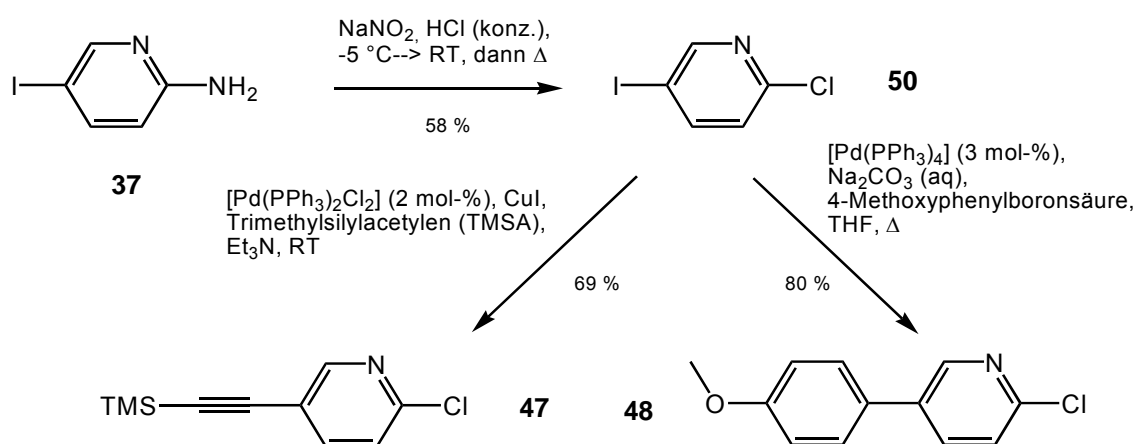


Abb. 36: Synthese von 2-Chlor-5-trimethylsilylethynylpyridin (**47**) und 2-Chlor-5-(4-methoxyphenyl)pyridin (**48**)

Zunächst wurde Methyl 6-chlornicotinat (**49**) als Edukt in der *Negishi*-Kupplung eingesetzt, wobei die gleichen Reaktionsbedingungen wie im Fall der substituierten 2-Brompyridine beibehalten wurden. Der dünnschichtchromatographische Verlauf der Reaktion zeigte jedoch, dass auch nach mehreren Stunden des Rührens bei Raumtemperatur noch kein Umsatz stattgefunden hatte, weswegen die Reaktionsmischung dann – wie es auch das Protokoll mit [Pd(PtBu₃)₂] als Katalysator erfordert – unter Rückfluss erhitzt wurde. In der Tat konnte jetzt dünnschichtchromatographisch ein deutlicher Umsatz detektiert werden und das Produkt Methyl 6-(pyridin-2-yl)nicotinat (**51**) in guter Ausbeute von 64 % isoliert werden. Auf analogem Wege konnten auch die zuvor synthetisierten Pyridinderivate **47** und **48** erfolgreich umgesetzt werden und die resultierenden 2,2'-Bipyridine 5-Trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridin (**52**) und 5-(4-Methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyridin (**53**) in guten Ausbeuten von 73 % bzw. 76 % dargestellt werden (Abb. 37). Damit wurde ein neues effizientes Katalysatorsystem zur Darstellung von 2,2'-Bipyridinen in einer modifizierten *Negishi*-Kreuzkupplung erarbeitet, welches den günstigen kommerziell erhältlichen [Pd(PPh₃)₄]-Komplex als aktive Spezies verwendet und mit dem sowohl substituierte 2-Brom- als auch 2-Chlorpyridinderivate in guten bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden können. Wie weiterführende Arbeiten in unserer Gruppe gezeigt haben, die vor kurzem in einer Veröffentlichung zusammengefasst wurden,^[107] ist dies nicht nur auf 5-monosubstituierte 2,2'-Bipyridine beschränkt, sondern es lassen sich in einer generell anwendbaren

4. Synthese der Liganden

Reaktion an unterschiedlichsten Positionen difunktionalisierte 2,2'-Bipyridinderivate darstellen.

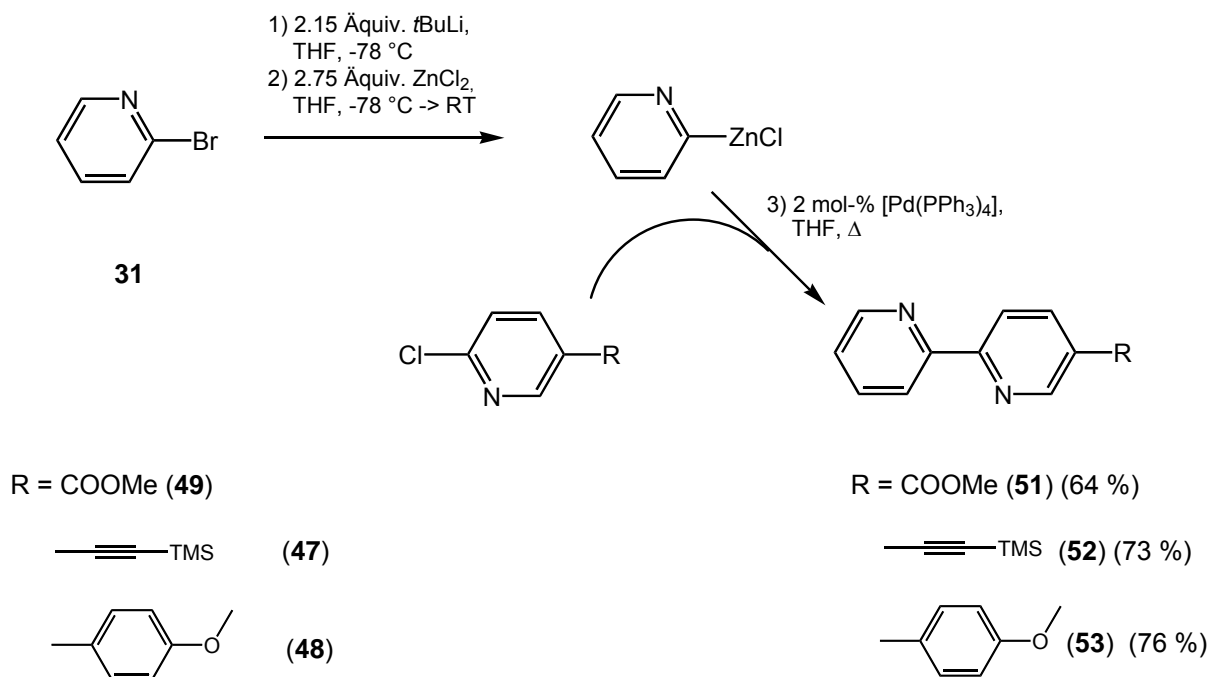


Abb. 37: Modifizierte *Negishi*-Kreuzkupplung zur Synthese von monosubstituierten 2,2'-Bipyridinen mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Katalysator ausgehend von 5-substituierten 2-Chlorpyridinen

4.1.2. Synthese weiterer monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine

Nachdem ein effizientes und vor allem im Hinblick auf die Durchführung von Reaktionsansätzen im größeren Maßstab günstiges Katalysatorsystem zur Darstellung von 5-substituierten 2,2'-Bipyridinderivaten erarbeitet worden war, galt es nun, die durch die *Negishi*-Kupplung erhaltenen, für diese Arbeit vielversprechenden Bipyridine so weiter zu funktionalisieren, dass in möglichst nur einem letzten Kupplungsschritt mit entsprechend funktionalisierten Derivaten der einzusetzenden C_2 -symmetrischen Bausteine die erwünschten Liganden mit unterschiedlichen Verbindungselementen erhalten werden können.

Beispiele dafür sind die in Abschnitt 4.1.1. angeführten Verbindungen 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) und 5-Iod-2,2'-bipyridin (**45**), die sich hervorragend für den Einsatz in Kreuzkupplungsreaktionen eignen sollten oder auch 5-Amino-2,2'-bipyridin (**42**), das

4. Synthese der Liganden

aus dem pyrrolgeschützten 2,2'-Bipyridinderivat **33** gewonnen werden konnte und mit dem sich z. B. amidverbrückte Liganden aufbauen lassen sollten.

Für die Synthese von Amidien eignen sich neben 2,2'-Bipyridinen mit Aminofunktion natürlich auch solche mit einer Carboxylgruppe, aus der dann ein für die Knüpfung der Amidbindung erforderliches Säurechlorid gebildet werden kann. Gleichzeitig kann diese Carboxylfunktion weiterhin als Motiv für den Aufbau von esterverbrückten Liganden genutzt werden.

Aus diesen Gründen stellte solch ein 2,2'-Bipyridingerüst mit einer Carbonsäuregruppe ein interessantes Derivat dar. Es existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten der Darstellung ausgehend von zuvor synthetisierten Vorstufen: zum einen kann man 5-Methyl-2,2'-bipyridin (**27**) zur Carbonsäure **54** oxidieren, zum anderen ausgehend von Methyl 6-(pyridin-2-yl)nicotinat (**51**) eine Esterspaltung zur freien Carbonsäure **54** durchführen.

Die auf den ersten Blick effizientere Methode ist die erstgenannte, da sich **27** im Vergleich zu **51** in höherer Ausbeute mittels der *Negishi*-Kupplung darstellen lässt. Diese literaturbekannte Oxidation zur Carbonsäure erfolgt mit Kaliumpermanganat und verläuft laut Literaturquelle mit 76 % (Abb. 38).^[108]

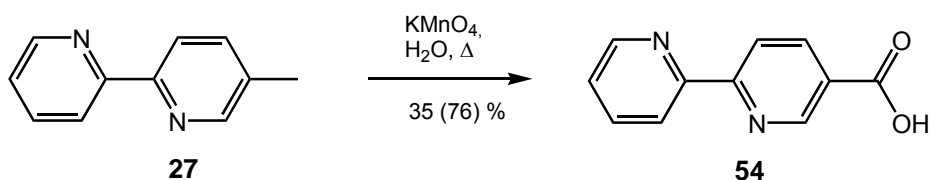


Abb. 38: Oxidation von 5-Methyl-2,2'-bipyridin (**27**) zu 5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**)

Diese Ausbeute konnte jedoch nicht annähernd nachvollzogen werden; das Produkt konnte lediglich mit maximal 35 % isoliert werden. Zusätzlich war es mit dem eingesetzten Kaliumpermanganat verunreinigt, welches nur schwierig wieder abzutrennen war. Aus diesem Grund wurde der Methylester **51** nach einem adaptierten Protokoll^[109] einer basenkatalysierten Esterspaltung unterworfen (Abb. 39).

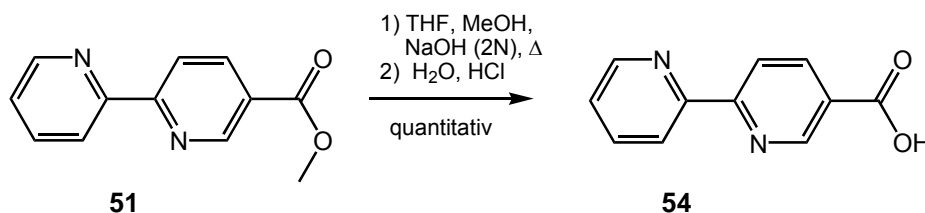


Abb. 39: Esterspaltung von **51** zur Darstellung von 5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**)

4. Synthese der Liganden

Diese lieferte **54** in quantitativer Ausbeute, so dass dieser Syntheseweg der Oxidation von 5-Methyl-2,2'-bipyridin (**27**) vorzuziehen ist.

In dem aus **48** gewonnenen 5-(4-Methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyridin (**53**) ist bereits eine vorgebildete *para*-Phenylen-Einheit integriert, die – in ein Ligandengerüst eingebunden – einen relativ großen Spacer darstellt, der ideal für den Aufbau sehr ausgedehnter supramolekularer Architekturen ist.

Daher war es das Ziel, **53** weiter zu funktionalisieren, so dass man Bausteine erhält, die in weiteren Synthesen, vorzugsweise in Kreuzkupplungen eingesetzt werden können, um Liganden für die eben erwähnten ausgedehnten Aggregate zu synthetisieren. Ausgehend von **53** bietet sich die Bildung des korrespondierenden Triflates (**55**) an, das nach Demethylierung mittels Bortribromid zum Hydroxyderivat **56** aus diesem durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) unter Basenzusatz gebildet werden kann und einen wertvollen Baustein für weitergehende Funktionalisierungen darstellt (Abb. 40).

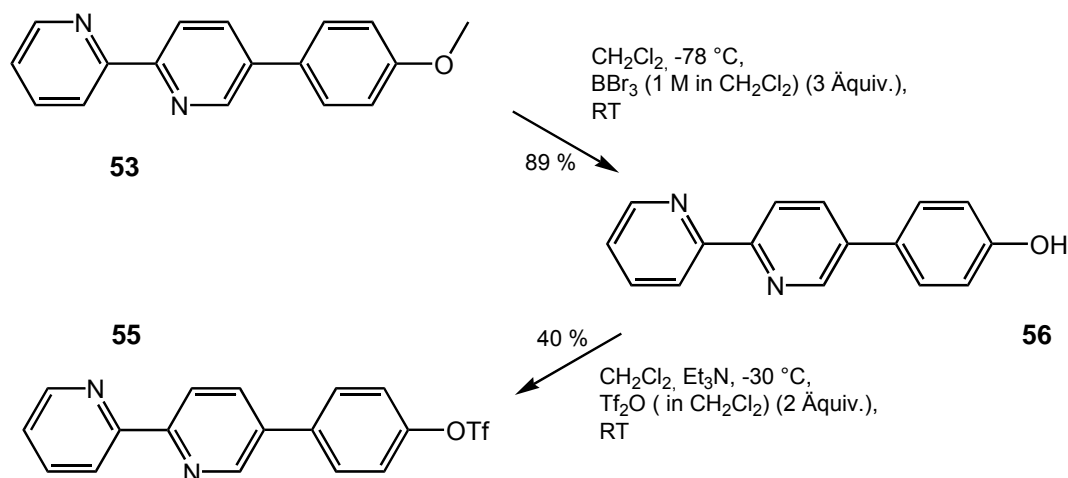


Abb. 40: Synthese des Triflates **55** in zwei Schritten ausgehend von 5-(4-Methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyridin (**53**)

Dank der Luft- und Feuchtigkeitsstabilität der einzusetzenden Boronsäuren oder Boronsäurederivate stellt speziell die palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kupplung einen relativ einfachen und effizienten Weg zur Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen dar.^[110]

Deswegen erschien es sinnvoll, solch ein vielseitig einsetzbares und lagerbares Derivat mittels einer palladiumkatalysierten Borylierung ausgehend von **55** zu synthetisieren, um das Spektrum an Kupplungspartnern für spätere Folgereaktionen

4. Synthese der Liganden

zur Integration der *para*-Phenyleneinheit in Ligandengerüste möglichst breit zu gestalten.

Eine adaptierte Synthesevorschrift, welches das Standardprotokoll zur Durchführung von palladiumkatalysierten Borylierungen mit Bis(pinacolat)diboron verwendet,^[111] konnte auch auf diesen Fall erfolgreich übertragen werden, so dass **57** in einer Ausbeute von 83 % erhalten werden konnte (Abb. 41).

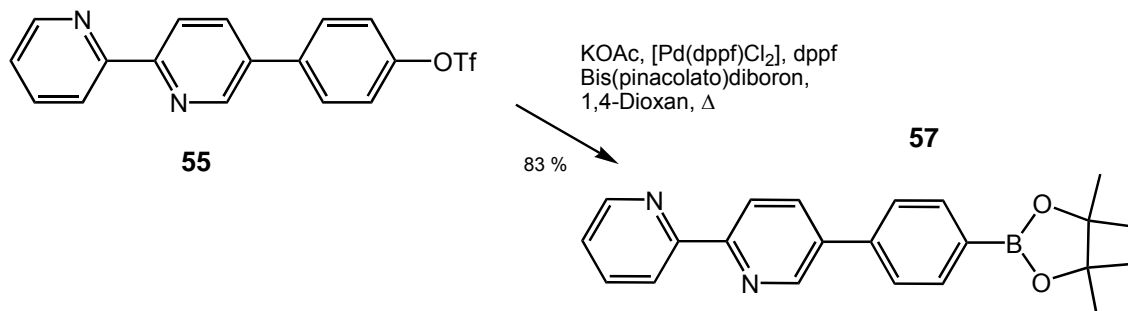


Abb. 41: Palladiumkatalysierte Borylierung von **55** zum Boronsäurester **57**

57 ist damit in insgesamt sieben Syntheseschritten ausgehend von 2-Aminopyridin (**37**) darstellbar. Im Laufe dieser Arbeiten veröffentlichte *Haino* 2005 ein alternatives Syntheseprotokoll, das von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) und der als zweifachen Pinakolester geschützten 1,4-Phenyldiboronsäure (**58**) ausgeht, die jeweils in einer Stufe erhalten werden können und mittels einer *Suzuki*-Kupplung zu **57** umgesetzt wurden.^[112, 113] Die Reaktion wurde mit 15 mol-% [Pd(PPh₃)₄] in einem 1,4-Dioxan/Ethanol-Gemisch durchgeführt und führte zu einer Ausbeute von 49 %. Dieses Ergebnis konnte auch mit weniger [Pd(PPh₃)₄] (7 mol-%) in einem Toluol/Methanol-Gemisch gut nachvollzogen werden (Abb. 42). Die Darstellung des Pinakolesters ausgehend von 1,4-Phenyldiboronsäure (**59**) erfolgte nach literaturbekannter Synthese.^[114]

57 ist somit auf diesem Wege in lediglich drei Syntheseschritten zugänglich. Problematisch ist einzig und allein die Reinigung, da der Boronsäureester zwar säulenchromatographisch prinzipiell zu reinigen ist, es sich jedoch als schwierig erwies, das Edukt **58**, welches in großem Überschuss eingesetzt wird, abzutrennen, da es quasi in jeder Fraktion zu finden ist und nie vollständig entfernt werden kann.

4. Synthese der Liganden

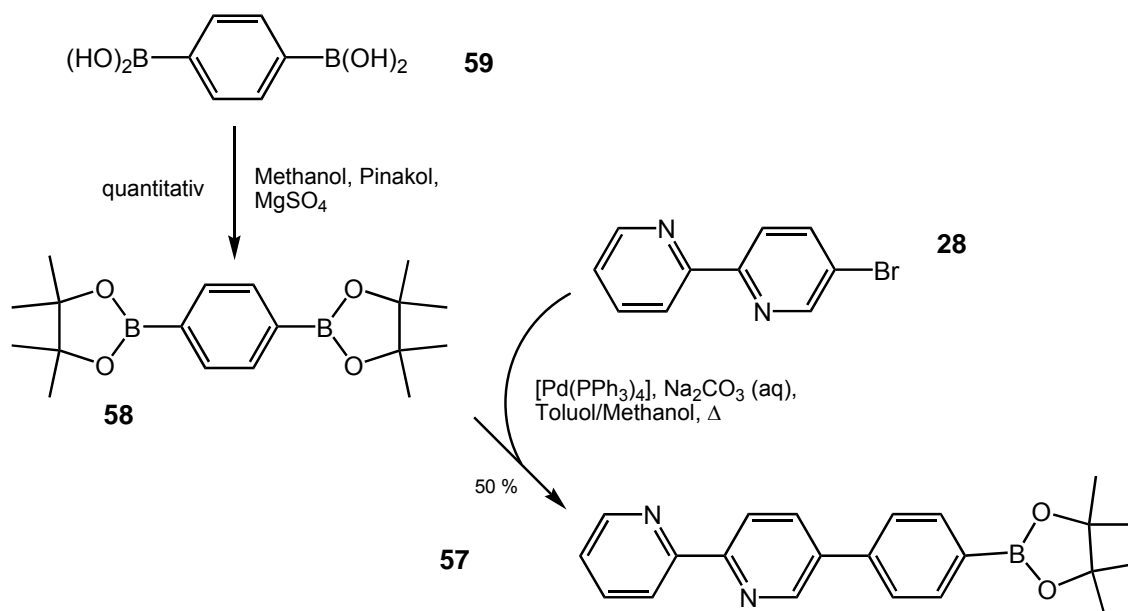


Abb. 42: Darstellung von **57** ausgehend von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) und **58**

Die erfolgreiche Darstellung des Boronsäureesters **57** ausgehend vom Triflat **55** ermutigte uns, mit 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) einen weiteren interessanten und, wie zuvor gezeigt werden konnte, leicht zugänglichen Baustein einer palladiumkatalysierten Borylierung zu unterwerfen, um somit eine weitere lagerbare Substanz zu erhalten, die direkt in *Suzuki*-Kupplungen eingesetzt werden kann. Eine Adaption des gleichen Syntheseprotokolls führt in der Tat zu dem korrespondierenden Boronsäureester **60** (Abb. 43), dessen Darstellung in ähnlicher Weise bereits literaturbekannt ist.^[115]

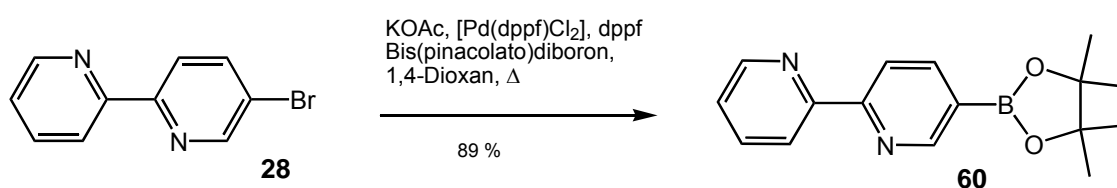


Abb. 43: Palladiumkatalysierte Borylierung von **28** zum Boronsäureester **60**

Dieser zersetzt sich zwar im Fall einer säulenchromatographischen Reinigung auf der Säule, jedoch ist das Rohprodukt nach Aufarbeitung bis auf als Nebenprodukt entstandenes Pinacol rein, welches durch vorsichtiges, längeres Erhitzen im Hochvakuum entfernt werden kann.

Wie schon in Abschnitt 3.2. angeführt worden ist, ist vor allem die Ethynylfunktion, die schon erfolgreich von *Hapke* in auf BINOL basierende Ligandenstrukturen integriert werden konnte,^[51, 52] ein interessantes Verbindungselement, das durch *Sonogashira*-Kupplungen eingeführt werden kann.

4. Synthese der Liganden

5-Trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridin (**52**), das unter den zuvor entwickelten modifizierten *Negishi*-Bedingungen dargestellt werden konnte und bereits eine durch die labile Trimethylsilylgruppe (TMS) geschützte Ethynylfunktion trägt, kann quantitativ zu 5-Ethynyl-2,2'-bipyridin (**61**) mit Kaliumfluorid als Fluoridquelle entschützt werden (Abb. 44).^[105]

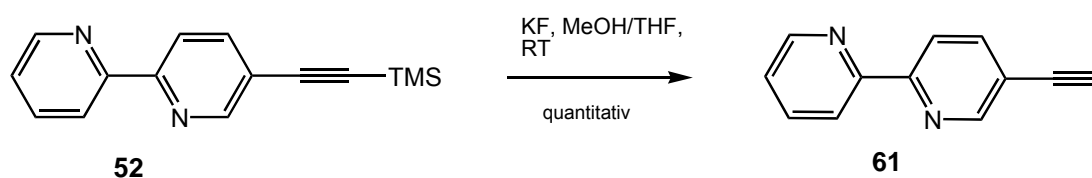


Abb. 44: Entschützung von **52** zu 5-Ethynyl-2,2'-bipyridin **61**

Damit hält man direkt ein vielseitiges Derivat in Händen, das nun einerseits für den Einbau von Ethynylspacern in Ligandenstrukturen genutzt, andererseits aber auch noch weiter funktionalisiert werden kann, um Strukturen mit noch ausgedehnteren Verbindungselementen wie der Butadiinyl-Einheit zu erhalten.

Die Synthese von Bisacetylenen gelingt durch Kupfer-vermittelte oxidative Dimerisierungen terminaler Alkine. Symmetrische und ringförmige Bisacetylene lassen sich durch die *Glaser-Hay*-Kupplung, bei der Kupfer(I)-Salze in katalytischen Mengen in Kombination mit geeigneten Basen eingesetzt werden, oder der *Eglinton*-Variante darstellen, bei der Kupfer(II)-acetat und Pyridin eingesetzt werden und die katalytisch aktive Kupfer(I)-Spezies *in situ* erzeugt wird.

Für die Synthese unsymmetrischer Bis(acetylene) ist dagegen in der Regel die *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung^[116] das Mittel der Wahl, die auch zur Darstellung acetylenischer Makrozyklen eingesetzt werden kann, wie vor kurzem gezeigt werden konnte.^[117] Auch bei ihr handelt es sich um eine Kupfer(I)-katalysierte Reaktion, bei der aber, um zu unsymmetrischen Produkten zu gelangen, ein terminales Alkin mit einem Haloacetylen gekuppelt wird. Problematisch bei dieser Reaktion ist jedoch die Tatsache, dass sie oft nur in sehr mäßigen Ausbeuten abläuft, da die Bildungen der beiden möglichen *Glaser-Hay*-Homokupplungsprodukte als Konkurrenzreaktionen zur eigentlich erwünschten Synthese ablaufen können und durch ihr Auftreten in der Regel ebenfalls die Reinigung des eigentlichen Produktes sehr diffizil sein kann.^[118]

In der Regel werden als Haloacetylenkomponenten Bromalkine eingesetzt, die sich durch Reaktion einer Hypobromitlösung und dem entsprechenden terminalen Alkin synthetisieren lassen. Nach einer adaptierten Vorschrift^[119, 120] gelang es, **61** auf

4. Synthese der Liganden

diesem Wege in annähernd quantitativer Ausbeute zu 5-Bromethinyl-2,2'-bipyridin (**62**) umzusetzen (Abb.45). Es können jedoch prinzipiell auch Iodalkine verwendet werden, so dass ebenfalls 5-Iodethinyl-2,2'-bipyridin (**63**) nach adaptierter Vorschrift^[121] durch Lithiierung von **61** und anschließendem Lithium-Iod-Austausch dargestellt werden konnte (s. ebenso Abb.45).

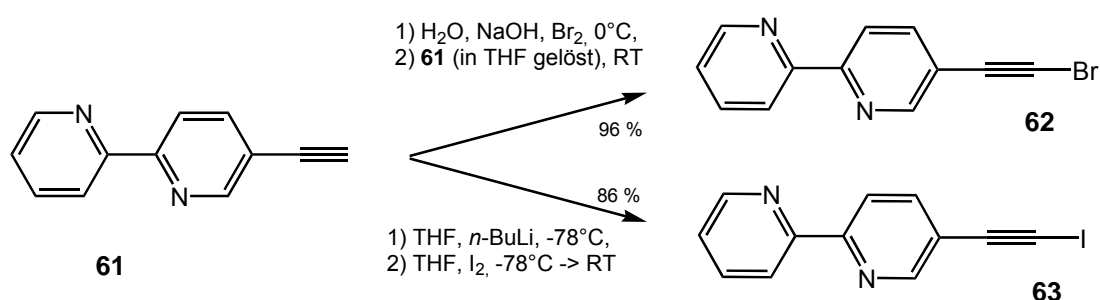


Abb. 45: Bromierung und Iodierung von **61** zu 5-Brom- bzw. 5-Iodethinyl-2,2'-bipyridin (**62** und **63**)

Mit den wertvollen Bausteinen **62** und **63** eröffnen sich prinzipiell zwei Möglichkeiten, ein Bisacetylen mittels einer *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung aufzubauen: zum einen kann man **62** direkt mit einem Diethinylderivat der Trögerschen Base umsetzen, um auf diesem Wege zu einem Liganden mit einem Butadiinylspacer zu gelangen, zum anderen kann man versuchen, diese Butadiinyl-Einheit erst komplett in das Bipyridingerüst zu integrieren und dann erst vom entsprechenden Bipyridinderivat mit einer terminalen Butadiin-Einheit den gewünschten Liganden zu synthetisieren. Der zweite Weg umfasst zwar insgesamt mehr Schritte, jedoch hat er den Vorteil, dass man ausgehend von **62** oder **63** nur eine einfache *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung durchführen muss, wohingegen im ersten Fall eine doppelte Kupplung realisiert werden muss, bei der die oben erwähnten mit der Synthese einhergehenden zu erwartenden Probleme noch größer werden könnten, da neben den Homokupplungsprodukten nun auch noch die monosubstituierte Kupplungskomponente als Nebenprodukt auftreten kann.

Aus diesen Gründen wurde versucht, **62** mit einem geeigneten Acetylen umzusetzen. Aufgrund der guten Erfahrungen mit den relativ leicht im Anschluss wieder zu entschützenden Trialkylsilylacetylenen wurden zunächst Trimethylsilylacetylen (TMSA) und Triisopropylacetylen (TIPSA) als Kupplungspartner ausgewählt; letzteres deswegen zusätzlich, da eine Literaturrecherche ergab, dass die TMS-Gruppe wahrscheinlich nicht stabil genug für die basischen Bedingungen der *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung ist und desilyliert werden kann.^[122]

4. Synthese der Liganden

Mittels adaptierter Versuchsvorschriften^[119, 122] wurden diese Kupplungen ausgehend von **62** mit Kupfer(I)-chlorid als Katalysator und *n*-Butylamin als Base durchgeführt (Abb. 46).

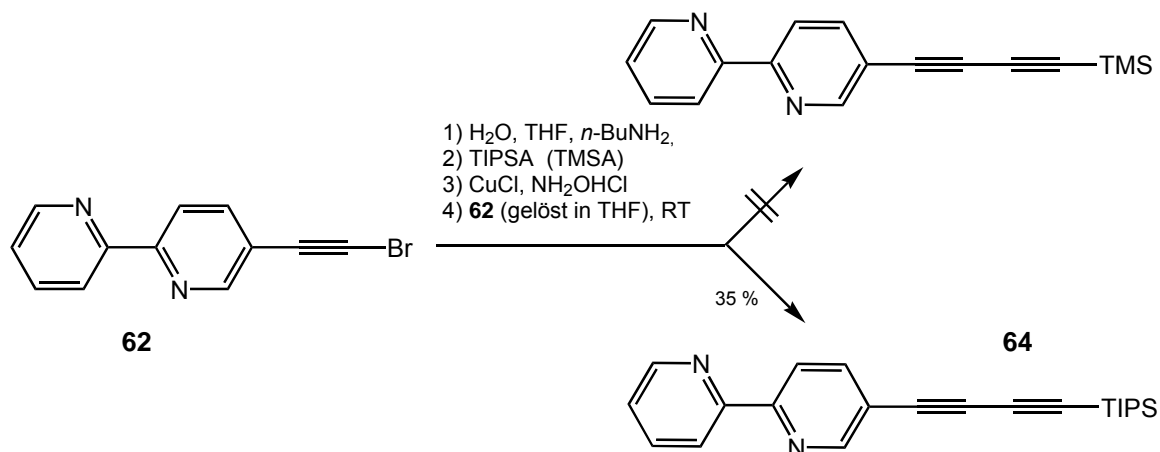


Abb. 46: Cadiot-Chodkiewicz-Kupplungen von **62** mit Trialkylsilylacetylenen

Wie sich herausstellte, fand in der Tat im Fall des Trimethylsilylacetylens keine Kupplung statt. Leider konnte das Triisopropylderivat **64** lediglich in sehr mäßiger Ausbeute von 35 % isoliert werden; auch der Einsatz von Ethylamin statt *n*-Butylamin als Base und der Wechsel vom Lösungsmittel THF zum basischeren DMF (Dimethylformamid) brachte keine Verbesserung der Ausbeute. Deswegen wurde von TIPSA als Kupplungspartner abgesehen und stattdessen 2-Methyl-3-butin-2-ol, ein Acetylderivat, das eine Aceton-Schutzgruppe trägt, eingesetzt (Abb. 47).

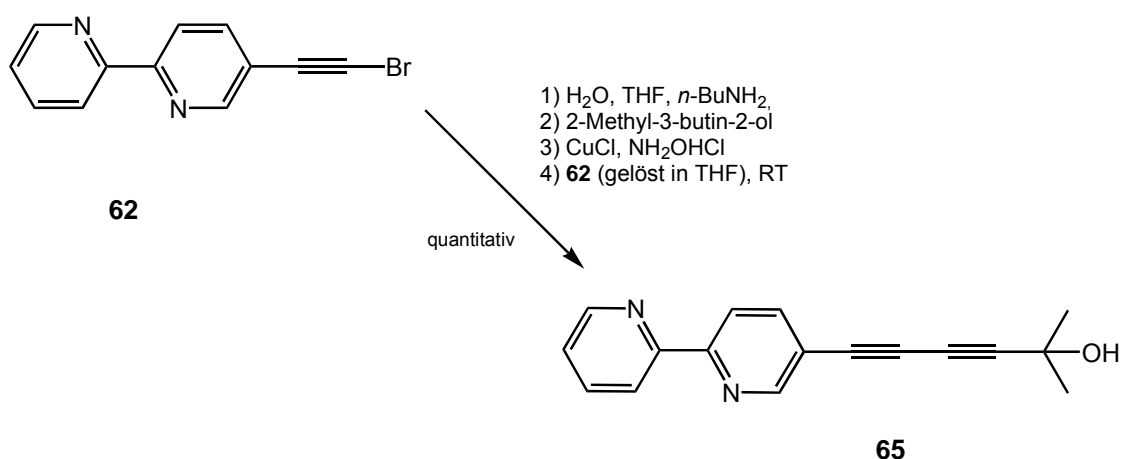


Abb. 47: Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung von **62** mit 2-Methyl-3-butyn-2-ol

Wie Abb. 47 illustriert, konnte auf diesem Wege das erhoffte Kupplungsprodukt **65** in hervorragender quantitativer Ausbeute erhalten werden. Eine säulenchromatographische Reinigung nach Aufarbeitung ist nicht notwendig, da das Produkt rein erhalten wird. **65** konnte im Anschluss zur Zielverbindung **66**, die eine

4. Synthese der Liganden

endständige Butadiinyl-Einheit trägt, unter Verlust von Aceton mit fein gepulvertem Natriumhydroxid in Toluol nach einer adaptierten Vorschrift^[123] entschützt werden, jedoch nur in mäßiger Ausbeute (Abb. 48). Möglicherweise hat sich ein Teil des Produktes bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung oder aber den doch recht drastischen Reaktionsbedingungen zersetzt.

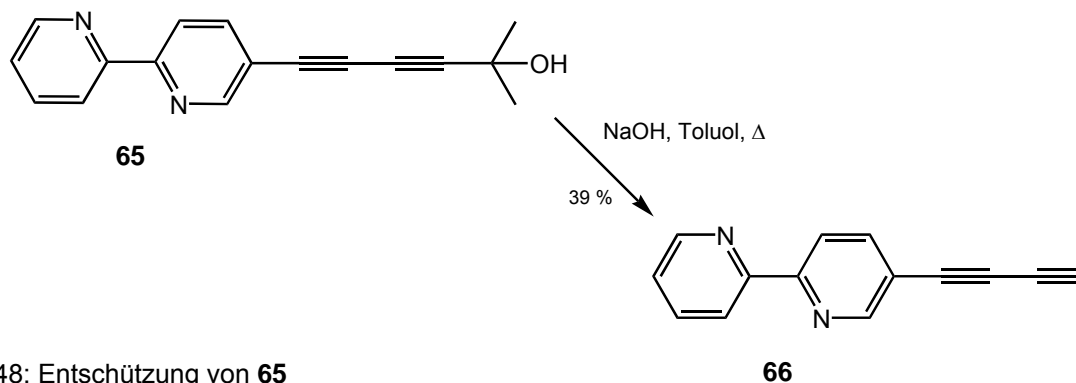


Abb. 48: Entschützung von **65**

Terminale Arylbutadiine sind dafür bekannt, dass sie relativ schnell zu Zersetzung oder Polymerisation neigen und deswegen nicht lange aufbewahrt werden können.^[124, 125] Auch in diesem Fall konnte beobachtet werden, dass sich das nach der säulenchromatographischen Reinigung weiße Produkt innerhalb von 24 Stunden grünbraun verfärbt hatte. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung ergab jedoch, dass es zunächst noch stabil war; nach weiteren zwei Wochen hatte jedoch ein Zersetzungsprozess eingesetzt, weswegen es am besten gleich weiter umgesetzt und nicht länger aufbewahrt werden sollte.

Abbildung 49 fasst noch einmal die wichtigsten 5-substituierten 2,2'-Bipyridine zusammen, die im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von entsprechend monofunktionalisierten 2-Halopyridinen mittels einer modifizierten *Negishi*-Kupplung und weiteren Folgereaktionen synthetisiert worden sind. Ausgehend von diesen dargestellten Verbindungen sollten sich im Folgenden zweifach ester-, amid-, *p*-phenylen-, ethylen-, butadiinyl- oder direkt verbrückte Liganden aufbauen lassen.

4. Synthese der Liganden

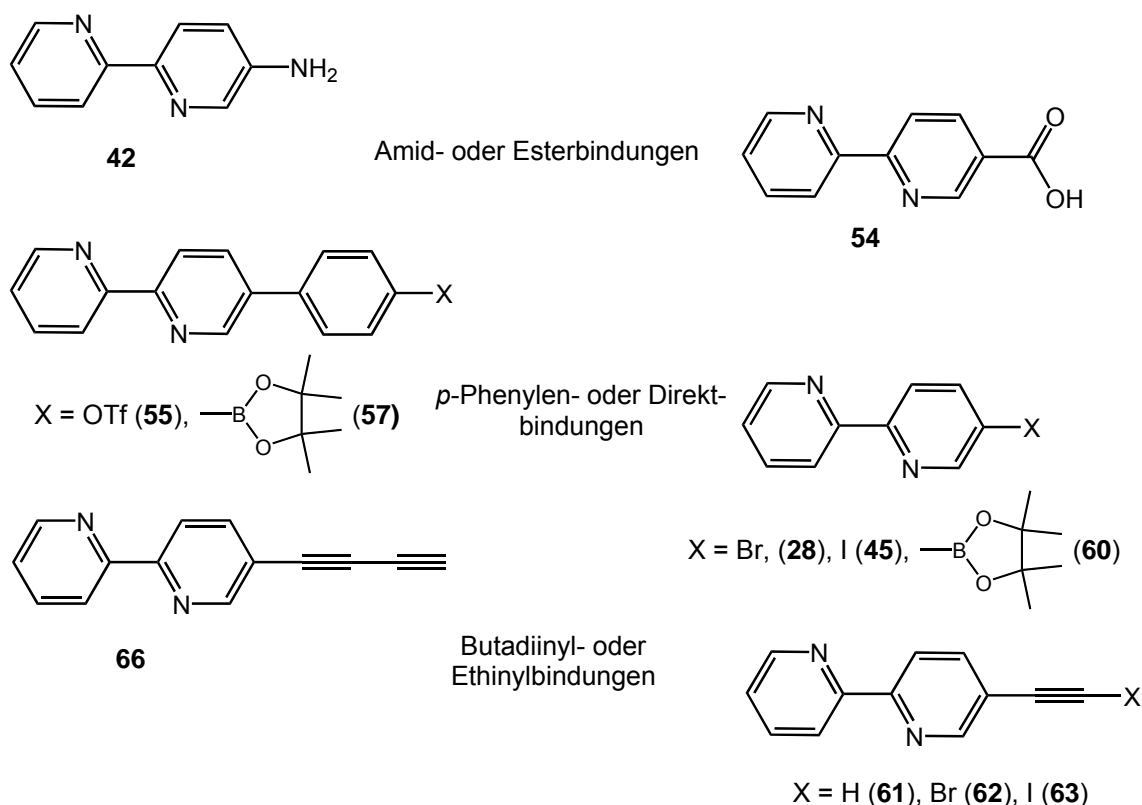


Abb. 49: Für den Aufbau von Liganden mit unterschiedlichen Verbindungselementen interessante monofunktionalisierte 2,2'-Bipyridine

4.2. 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol als strukturgebendes Element

1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol (**21**) (Trivialname Isomannit) wurde zum ersten Mal 1882 von *Fauconnier*^[126] beschrieben, aber seine Struktur wurde erst 1946 aufgeklärt.^[127] Es gehört zur Gruppe der 1,4:3,6-Dianhydrohexitole und kann aus D-Mannose über eine Hydrierung zu D-Mannitol und eine darauf folgende Kondensation zu **21** synthetisiert werden.^[128] Neben D-Isomannit gibt es noch zwei weitere diastereomere Formen des 1,4:3,6-Dianhydroalditols, nämlich 1,4:3,6-Dianhydro-D-Sorbitol (Isosorbit) (**67**) und 1,4:3,6-Dianhydro-L-Iditol (Isoidit) (**68**), die auf analogem Wege aus D-Glucose bzw. L-Fructose zugänglich sind (Abb. 50). Neben der V-förmigen Struktur, die hervorragend für den Aufbau größerer Ligandengerüste geeignet ist, ist der große Vorteil von **21**, dass D-Isomannit kommerziell erhältlich ist und man so sehr schnell zu neuen funktionalisierten Derivaten gelangen kann, die über insgesamt vier Stereozentren verfügen:

4. Synthese der Liganden

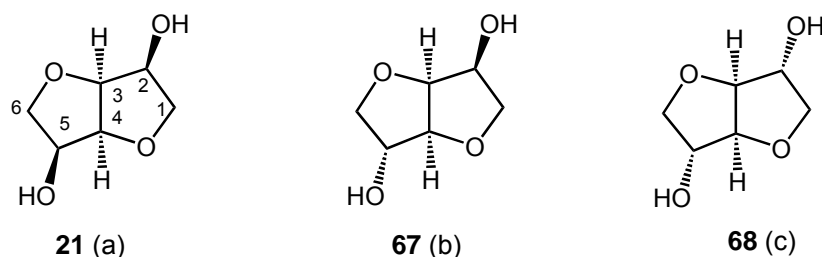


Abb. 50: Mögliche Stereoisomere des 1,4:3,6-Dianhydroalditols: 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol (**21**) (a), 1,4:3,6-Dianhydro-D-Sorbitol (**67**) (b) und 1,4:3,6-Dianhydro-L-Iditol (**68**) (c)

Insbesondere bieten sich hier die beiden schon vorhandenen Hydroxylfunktionen für weitere Derivatisierungen an. Auf diesem Weg konnten z.B. 4-pyridylsubstituierte Derivate von **21** synthetisiert werden, die mit HgCl_2 dreisträngige Helices bilden.^[77]

Ausgehend von **21** lässt sich das korrespondierende Ditriflat **69** problemlos in zufriedenstellender Ausbeute durch Umsatz mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf_2O) darstellen (Abb. 51).

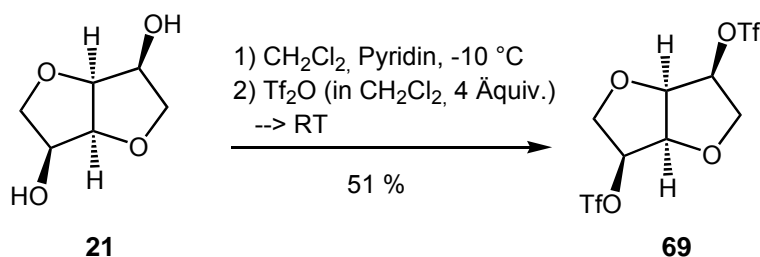


Abb. 51: Darstellung des Ditriflates **69** ausgehend von 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol (**21**)

Der Zugang zum Ditriflat **69** ermöglicht prinzipiell weitere Synthesemöglichkeiten wie bspw. Substitutionsreaktionen unter C-C-Knüpfung mit C-Nucleophilen oder aber den Einsatz in Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen, die eine moderne Möglichkeit zur Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen darstellen;^[91, 92] neben Aryliodiden und -bromiden können hierfür auch sehr effizient Aryltrifluormethansulfoxide (Aryltriflate), die eine mit den Arylbromiden vergleichbare Reaktivität besitzen^[103] und Arylchloride als Kupplungspartner verwendet werden..

Die große Mehrheit der Kreuzkupplungsreaktionen beschränkt sich allerdings auf Aryl-Aryl-Verknüpfungen; für Übergangsmetallkatalysierte Aryl-Alkyl oder aber Alkyl-Alkyl-Kupplungen sind deutlich weniger Veröffentlichungen in der Literatur zu finden. Vor allem *Fu* publizierte auf diesem Gebiet einige Beispiele: so konnten einige nichtaktivierte Alkylhalogenide in *Stille*-Kupplungen,^[129] einige nichtaktivierte Alkylbromide in nickel- oder palladiumkatalysierten *Negishi*-Kreuzkupplungen^[130, 131] oder *Suzuki*-Kupplungen^[132, 133] und vor kurzem sogar Alkylchloride in *Suzuki*-

Kupplungen eingesetzt werden.^[134] Das große Problem, das bei der Kupplung der Alkylverbindungen umgangen werden muss, ist die β -H-Eliminierung, die im Katalysezyklus als Konkurrenzreaktion zur oxidativen Addition an die katalytisch aktive Spezies auftritt und in der Regel wesentlich schneller abläuft, wodurch der Katalysezyklus, der zu den gewünschten Produkten führen würde, gar nicht erst begonnen werden kann. Weiterhin zeigen die zitierten Literaturquellen, dass es kein universelles Katalysatorsystem gibt, das sich auf eine Vielzahl an Substraten übertragen lässt, da die verwendeten Systeme sich in allen wichtigen Aspekten sehr unterscheiden (Art und Menge des eingesetzten Metalls, verwendete Liganden, Lösungsmittel und Reaktionstemperatur). Für den Einsatz von Alkyltriflaten in Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen gibt es bis heute sogar keine einzige Publikation.

Im Fall des auf D-Isomannit **21** basierenden Ditriflates **69** kommt des Weiteren ein stereochemisches Problem hinzu, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass eine erfolgreiche Kupplung – sofern ein passendes katalytisches System erst einmal gefunden ist – auch unter Erhalt der Stereochemie an den C-2 und C-5-Positionen verlaufen wird, wodurch neben dem gewünschten V-förmigen Kupplungsprodukt eventuell auch auf 1,4:3,6-Dianhydro-D-Sorbitol (**67**) oder 1,4:3,6-Dianhydro-L-Iditol (**68**) basierende diastereomere Nebenprodukte gebildet werden können.

In Anbetracht dieser Gesichtspunkte erschien es ratsam, einen Liganden direkt von **21** ausgehend zu synthetisieren. Als einfachste und vielversprechendste Möglichkeit, die sicher unter Erhalt der Ausgangskonfiguration verlaufen sollte, bietet sich dafür eine doppelte Veresterung der beiden Hydroxylfunktionen an.

4.2.1. Synthese des Bis(bipyridin)-Liganden des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols

Für die Bildung eines solchen Esters ist neben den Alkoholfunktionen, die durch **21** bereitgestellt werden, eine Säure bzw. ein Säurechlorid notwendig – praktischerweise ein Säurechlorid, das bereits die zu verwendende Metallkomplexierungseinheit enthält. Aufgrund der guten und umfassenden Erfahrungen mit 2,2'-Bipyridinen in unserer Arbeitsgruppe wurde daher das literaturbekannte 5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**) ausgewählt bzw. 5-Carbonylchlorid-2,2'-bipyridin (**70**), welches sich *in situ* aus **54** durch Erhitzen in einem großen

4. Synthese der Liganden

Überschuss von Thionylchlorid unter Rückfluss generieren lässt.^[135, 136] Die Synthese von **54** wurde bereits in Abschnitt 4.1. im Rahmen der Synthesen der verwendeten 2,2'-Bipyridine beschrieben.

Durch Reaktion des *in situ* entstandenen 5-Carbonylchlorid-2,2'-bipyridins (**70**) mit **21** konnte so in einer relativ simplen doppelten Veresterung ein Bis(bipyridin)-Ligand (**71**) des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols (**21**) gewonnen werden (Abb. 52).

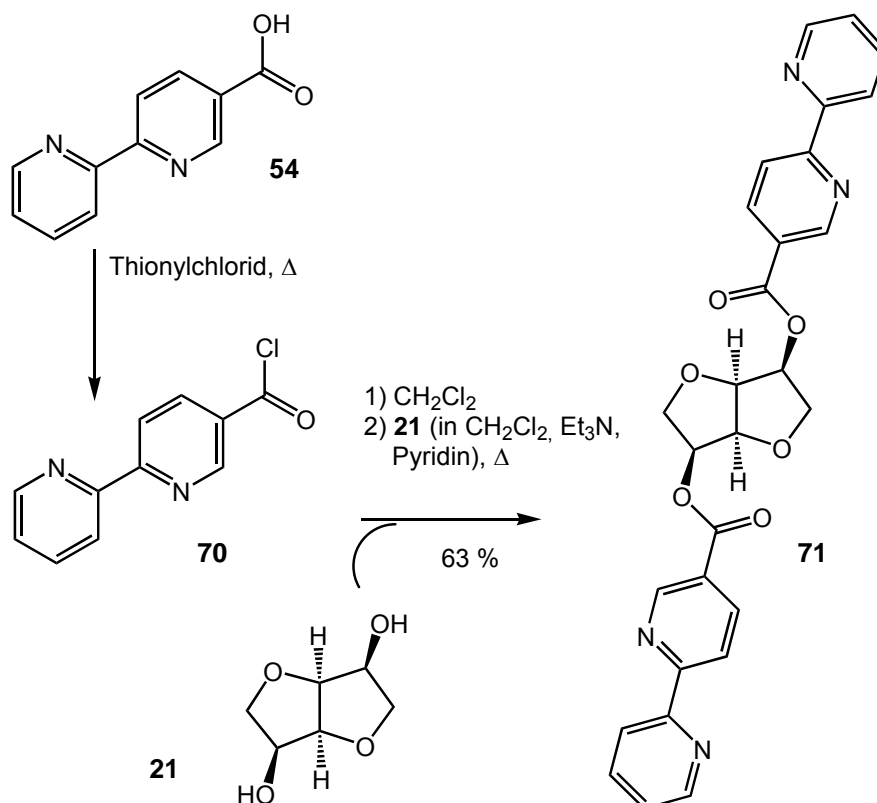


Abb. 52: Synthese des Bis(bipyridin)-Liganden (**71**) ausgehend von 5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**) und 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol (**21**).

Wichtig für den Erfolg dieser Synthese in guter Ausbeute sind zum einen ein gründliches Trocknen von **21** im Hochvakuum vor Beginn der Synthese, da die Verbindung extreme hygroskopische Eigenschaften aufweist und zum anderen der Einsatz von Pyridin als zusätzliche Base neben dem verwendeten Triethylamin (Et_3N), da die Reaktion mit Triethylamin allein in wesentlich schlechteren Ausbeuten verläuft. Als Nebenprodukt konnte das monosubstituierte Produkt in geringen Mengen erhalten werden.

4.3. Die Trögersche Base als strukturgebendes Element

4.3.1. Geschichte, Konfigurationsaufklärung und Synthese

Die Trögersche Base^[137-139] (**22**) (Abb. 23 a) wurde zum ersten Mal im Jahre 1887 von *Tröger* aus *p*-Toluidin und Formaldehyd unter sauren Bedingungen synthetisiert.^[78] Noch viele Jahre nach ihrer Entdeckung blieb ihre Struktur ungeklärt und auch von *Tröger* selbst, der sich die von ihm entdeckte Verbindung als ein Propanderivat vorstellte, kam nicht der richtige Strukturvorschlag. Erst 1935, fast fünfzig Jahre nach ihrer Entdeckung, bewies *Spielman*, gestützt auf synthetische und analytische Befunde, die wirkliche Konstitution der Trögerschen Base.^[140] Aufgrund ihrer verbrückten bizyklischen Architektur ist eine Inversion der beiden sterisch fixierten Stickstoffatome strukturell gehindert, wodurch das Molekül chiral ist. Mit der Konstitutionsaufklärung des Racemates der Trögerschen Base war klar, dass sie zu den dissymmetrischen Verbindungen zählt und *Prelog* und *Wieland* gelang es ca. neun Jahre später, diese Verbindung als erstes chirales tertiäres Amin durch Chromatographie an (+)-D-Lactosehydrat und anschließendem mehrmaligen Umkristallisieren in seine Enantiomere zu trennen, allerdings mit einer Ausbeute von nur 5.5 % reiner Stereoisomere.^[141] Vollständige Racematspaltungen gelangen im Folgenden zunächst über säulenchromatographische Verfahren an Cellulose-Triacetat^[142] und danach mittels vielfältiger HPLC-Methoden.^[143-146] Erst kürzlich wurde eine Methode zur Enantiomerentrennung der Trögerschen Base über die Bildung von Salzen mit Di-O,O'-Dibenzoyl-L-Weinsäure und Di-O,O'-Dibenzoyl-D-Weinsäure vorgestellt, mittels derer beide Enantiomere im Multigrammmaßstab zugänglich sind.^[147] Mittels vergleichender optischer Rotationsdispersionskurven mit (-)-Argemonin, einem aus der Argemone-Pflanze stammenden Alkaloid mit ähnlicher Struktur, dessen absolute Konfiguration bekannt war, wurde dem (+)-Enantiomer der Trögerschen Base zunächst die (5*S*, 11*S*)-Konfiguration zugeordnet,^[148] was ein Jahr später durch CD-spektroskopische Untersuchungen widerlegt wurde.^[149] Erst 1991 gelang es durch die Röntgenstrukturanalyse eines Salzes aus dem (+)-Enantiomer und (-)-Binaphthylphosphorsäure, dessen absolute Konfiguration bekannt war, die Richtigkeit der ursprünglichen Zuordnung zu beweisen,^[150] die vor kurzem auch durch erneute CD-spektroskopische Untersuchungen bestätigt worden ist.^[151]

4. Synthese der Liganden

Enantiomerenreine Trögersche Basen finden Anwendung als chirale Auxiliare, bspw. in der enantioselektiven Synthese von Aziridinen.^[152]

Im Zuge der unterschiedlichen Anstrengungen zur Isolierung enantiomerenreiner Trögerscher Basen wurde festgestellt, dass sie im sauren Medium nicht konfigurationsstabil sind, die Racemisierung unter stark sauren Bedingungen wohl jedoch schwieriger erfolgt als mit verdünnten oder schwachen Säuren, da es im ersten Fall zur Ausbildung eines zweifach geladenen zyklischen Anilinium-Ions kommt, aus dem offensichtlich nicht so leicht ein Iminium-Ion gebildet werden kann, welches bei Reaktion mit schwachen Säuren gebildet wird. Aus dem Iminium-Ion, das durch Protonierung entsteht, wird das korrespondierende andere Enantiomer gebildet (Abb. 53).^[153]

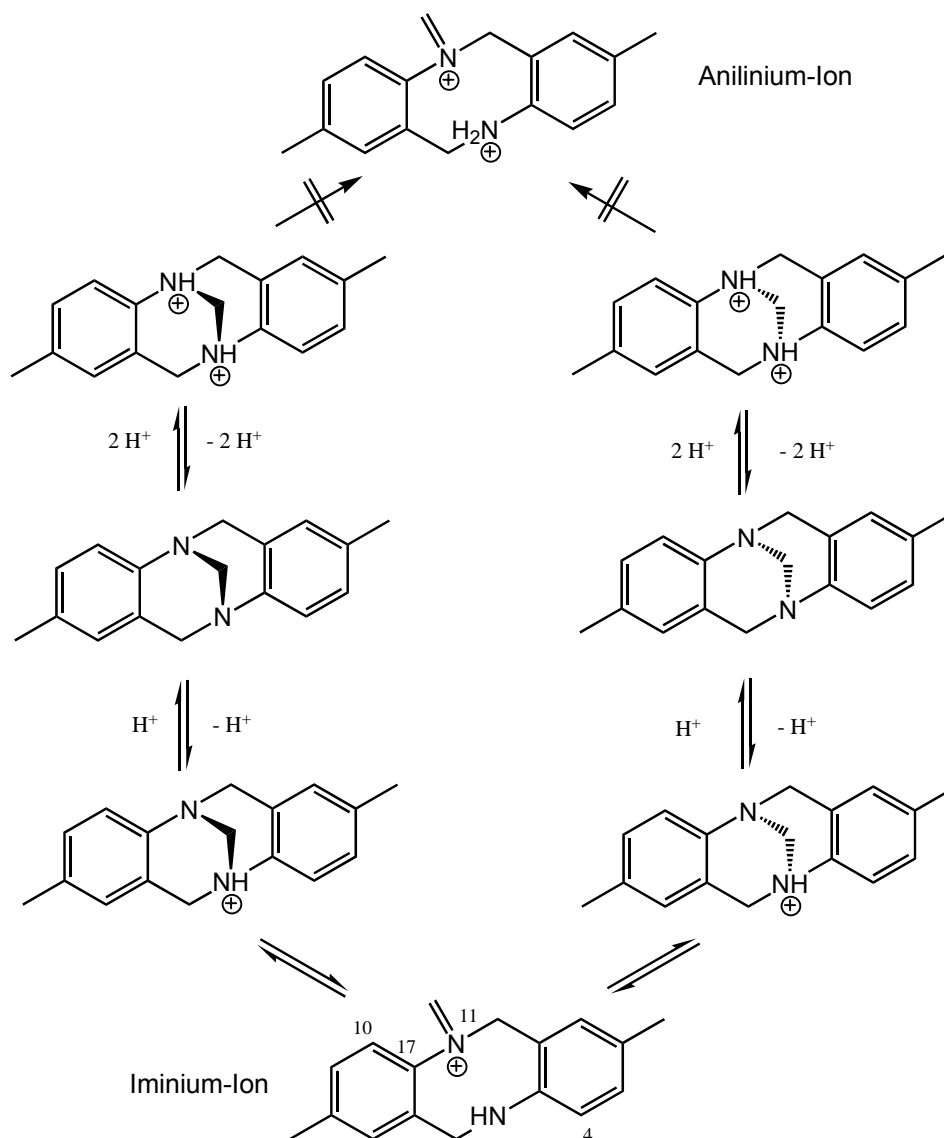


Abb.53: Racemisierungsprozesse unter sauren Bedingungen

4. Synthese der Liganden

Wie schon im Abschnitt 3.2 angeführt, haben DFT-Rechnungen vor kurzem gezeigt, dass bis(*ortho*-)methyl-substituierte Derivate konfigurationsstabil im sauren Medium sind.^[82] Der Grund dafür liegt wohl darin, dass der Übergangszustand, der bei der Weiterreaktion eines monozyklischen Intermediates durchlaufen werden muss, welches aus dem Iminium-Ion gebildet wird, auf sterische Effekte sehr sensibel reagiert und seine Energie bei *ortho*-Substitution durch Methylgruppen so sehr ansteigt, dass bis(*ortho*-)methyl-substituierte Trögersche Basen im sauren Medium praktisch konfigurationsstabil sind. Man kann sich dies verdeutlichen, wenn man eine Ringinversion um die N-11-C-17-Bindung (s. Abb. 53) annimmt, die durchlaufen werden muss, damit die Methylengruppe die Brücke auf der anderen Seite der Ebene der aromatischen Ringe schließt und es so zur Bildung des anderen Enantiomers kommt. Diese Rotation ist gehindert, wenn sterisch anspruchsvolle Gruppen an der C-4 bzw. C-10-Positionen substituiert sind.

Trögersche Basen werden im Allgemeinen durch eine Kondensationsreaktion zwischen einem entsprechend substituierten Anilin, Formaldehyd und einer starken Säure synthetisiert. Der Mechanismus dieser Reaktion konnte schon kurz nach der Strukturaufklärung durch *Spielman* von *Wagner*^[154, 155] vollständig aufgeklärt werden und besteht im Wesentlichen aus dem Wechselspiel der Bildung Schiffscher Basen und zweier elektrophiler aromatischer Substitutionsreaktionen. Vor kurzem wurde er auch mittels *ESI (electrospray ionization)* massenspektrometrischer Methoden untersucht.^[156] Die anfänglich genutzten Systeme bestanden aus wässrigen Formaldehydlösungen sowie alkoholischen Säurelösungen und waren zunächst nur auf Aniline mit elektronenschiebenden Substituenten in *p*-Stellung limitiert.^[139, 157] Mittels eines von *Wilcox* 1988 publizierten und oft verwendeten Syntheseprotokolls konnten auch einige Aniline mit elektronenziehenden Substituenten in sehr mäßigen Ausbeuten zu Trögerschen Basen kondensiert werden.^[158, 159]

Erst 2001 gelang es *Wärnmark*, *p*-halosubstituierte Aniline mit Paraformaldehyd und Trifluoressigsäure (TFA) erfolgreich für die Kondensation zu Derivaten von Trögerschen Basen in guten bis sehr guten Ausbeuten einzusetzen. (Abb. 54).^[79]

Wenig später konnte er zeigen, dass mit diesem Verfahren auch *o*-Halo, *m*-Halo und *m*-Halo-*o*-Methylaniline erfolgreich in zufriedenstellenden bis guten Ausbeuten zu Trögerschen Basen kondensiert werden können.^[160]

4. Synthese der Liganden

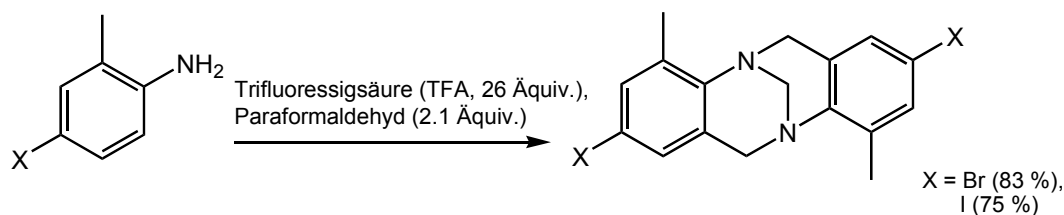


Abb.54: Bildung 2,8-dihalosubstituierter Trögerscher Basen (X = Br, (**23**), X = I (**24**))

Damit sind prinzipiell alle symmetrisch dihalogenierten Derivate der Trögerschen Base mit Halogensubstituenten in jeder gewünschten Ringposition auch aus elektronenarmen Anilinen zugänglich. Diese halogensubstituierten Derivate eignen sich hervorragend für den Einsatz als Edukte in unterschiedlichen Kreuzkupplungsreaktionen wie *Suzuki*-, *Sonogashira*-, *Ullmann*-, *Negishi*-, *Stille*- oder *Kumada*-Kupplungen und des Weiteren in palladiumkatalysierten C-N-Knüpfungsreaktionen^[161] zum Aufbau größerer Strukturen.^[79-81, 162-164] Mittels solcher Synthesen konnten vor kurzem Aminosäuren mit geschützten Amino- und Carboxylfunktionen in das Gerüst der Trögerschen Base integriert und so künstliche Peptidstränge erhalten werden, die aufgrund der Trögerschen Base eine Drehung von ca. 90 ° ausführen.^[165]

4.3.2. Einbau in artifizielle Rezeptorsysteme

Die konkave, C_2 -symmetrische Struktur der Trögerschen Base, in der die beiden aromatischen Ringe nahezu senkrecht aufeinander stehen und damit eine hydrophobe Tasche bilden, bietet Möglichkeiten für Anwendungen in dem Design von selektiven molekularen Rezeptoren.^[137-139] Vor allem von *Wilcox* wurden Ende der achtziger und Anfang der neunziger Jahre eine ganze Reihe solcher Systeme entwickelt. Zum einen inkorporierte er das Gerüst der Trögerschen Base in wasserlösliche makrozyklische Cyclophane für die Erkennung neutraler, organischer Moleküle wie (+)- und (-)-Menthol,^[166, 167] zum anderen wurden eine ganze Reihe an Rezeptoren mit Carbonsäurefunktionen synthetisiert, die über Wasserstoffbrückenbindungen Gäste wie Adenin oder zyklische Harnstoffderivate erkennen können.^[168-170]

4. Synthese der Liganden

Wie *Goswami* zeigen konnte, sind aber auch molekulare Erkennungen von Dicarbonsäuren über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen möglich (Abb. 55). Hierbei wird selektiv nur die Dicarbonsäure komplexiert, die mit geeigneter Kettenlänge n in die Rezeptortasche passt. Im diesem Fall ist das die Suberinsäure (Octandisäure), die über insgesamt vier H-Brücken gebunden wird.^[171, 172]

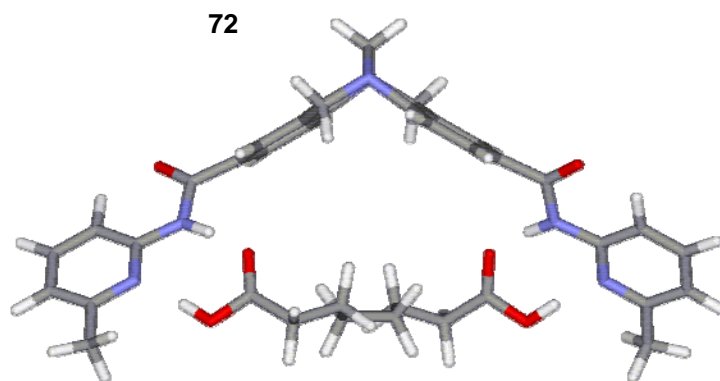


Abb.55: *Goswami*'s Rezeptor **72** zur Erkennung von Dicarbonsäuren^[171, 172]

Auch für die Erkennung von Kationen gibt es einige Beispiele in der Literatur, in denen Kronenethergruppen mit der konkaven Struktur von Trögers Base verknüpft sind. Ein Bis(18-Krone-6)-Derivat der Trögerschen Base wurde z. B. von *Wärnmark* nach dem *Wilcox*-Protokoll synthetisiert (Abb. 56), mit welchem sowohl achirale als auch chirale primäre Bisammonium-Salze erkannt werden können, was deswegen interessant ist, da viele Biomoleküle wie Aminosäuren, Peptide oder Proteine teilweise als Ammoniumionen im wässrigen Medium vorliegen.^[173]

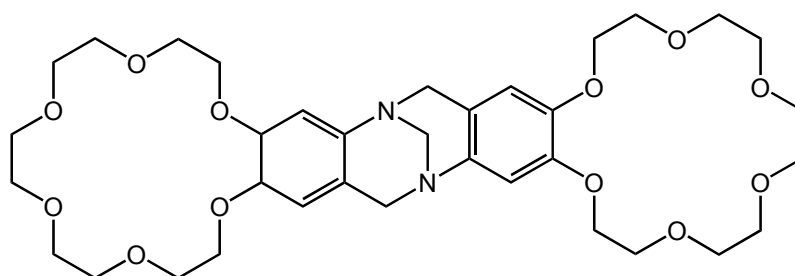


Abb.56: Bis(18-Krone-6)-Derivat der Trögerschen Base^[173]

Allerdings gibt es bis heute lediglich ein einziges Beispiel für den Einbau der Trögerschen Base als zentralen strukturbestimmenden Baustein größerer dissymmetrischer Liganden zum Aufbau mehrkerniger Metallkoordinationsverbindungen, wie es in der Aufgabenstellung vorgestellt wurde. Im Laufe dieser Arbeit konnten *Rheingold* und *Mirkin* den Liganden **73** mit Thioethereinheiten

4. Synthese der Liganden

synthetisieren und mit diesem bimetallische Kupfer(I)-Komplexe sowie bi-, tri- und tetrametallische Rhodium(I)-Makrozyklen aufbauen.^[174] Dabei wurde der schon in Kapitel 3 vorgestellte *weak-link*-Ansatz (Abb. 19) verfolgt, indem zunächst aus dem hemilabilen Liganden **73** und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ein zweikerniger tetraedrischer Komplex gebildet wird (Abb. 57). Durch Zugabe von Pyridin werden die Thioether-Kupfer(I)-Koordinationsbindungen gespalten und es entsteht eine weitaus flexiblere, aber definierte Struktur.

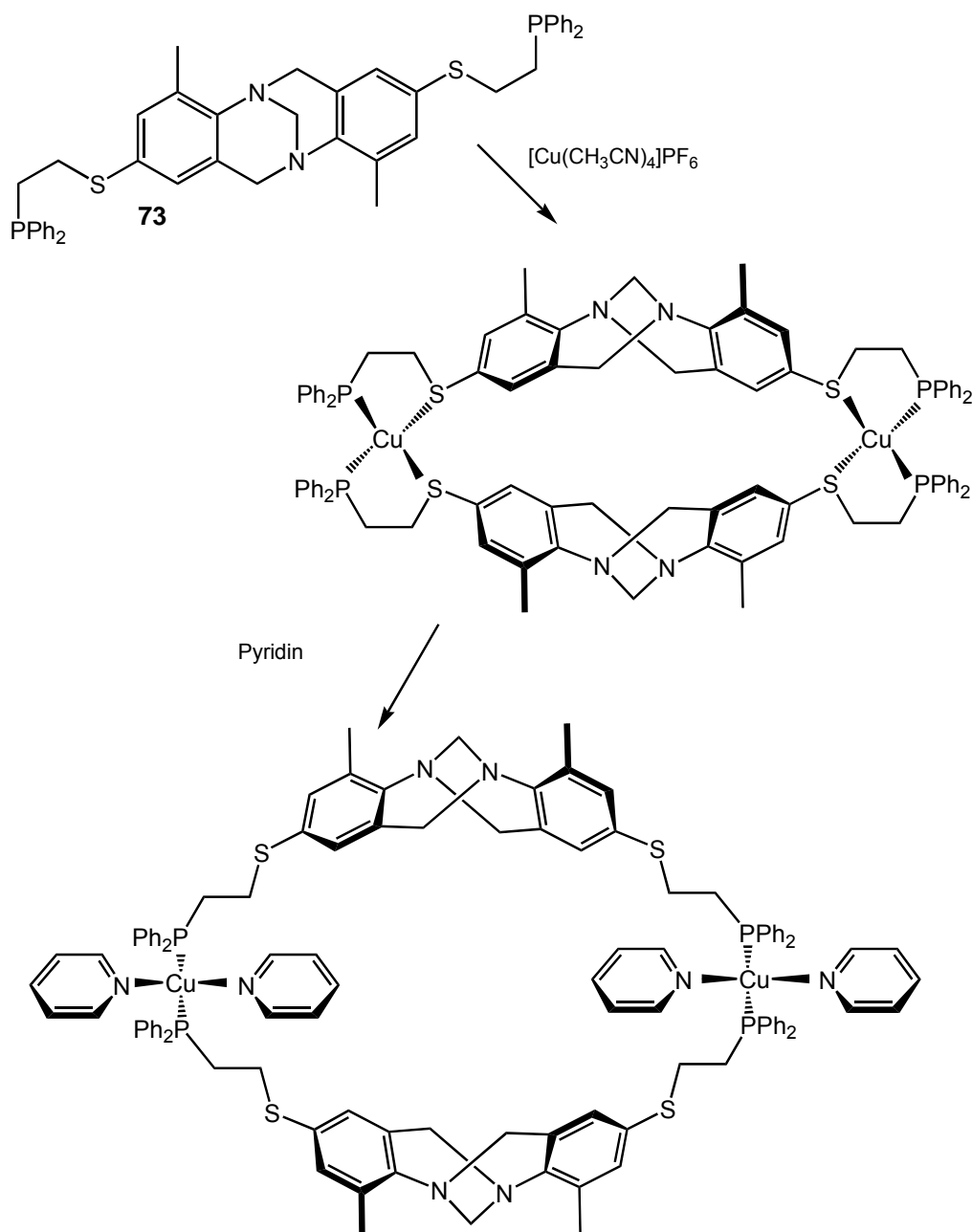


Abb. 57: Durch **73** und Kupfer(I)-Ionen gebildete Metallomakrozyklen^[174]

4.3.3. Synthese disubstituierter Trögerscher Basen

Die 2,8-dihalogenierten Derivate der Trögerschen Base 2,8-Dibrom-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methano-dibenzodiazocin (**23**) und 2,8-Diiod-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methano-dibenzodiazocin (**24**) (Abb. 54), haben sich u. a. in der dieser Doktorarbeit vorausgegangenen Diplomarbeit als sehr wertvolle Ausgangssubstanzen in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen wie *Sonogashira*-, *Suzuki*- oder *Ullmann*-Kupplungen herausgestellt und es konnte auf diesen Wegen eine ganze Reihe neuer Derivate synthetisiert werden, von denen einige interessante und potentielle Vorstufen für den Aufbau von Liganden darstellen und im Zuge dieser Arbeit auch dafür genutzt wurden.^[80, 81] Neben diesen Verbindungen konnte jedoch noch eine ganze Reihe weiterer vielversprechender und neuer, disubstituierter Trögerscher Basen synthetisiert werden.

Ausgehend von **23** und **24** konnte ein Protokoll für eine sehr effiziente *Suzuki*-Kreuzkupplung entwickelt werden. Hierbei wurde ein von *Fu* vorgestelltes Katalysatorsystem eingesetzt,^[98] in dem die katalytisch aktive Spezies ein Bis(tri-*t*butylphosphino)-palladium(0)-Katalysator ($[\text{Pd}(\text{P}t\text{Bu}_3)_2]$) ist, der entweder *in situ* aus dem Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-Chloroform-Addukt ($[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$) und (Tri-*t*butyl)phosphan hergestellt, oder aber direkt aus beiden genannten Edukten als kurzzeitig luftstabiler Komplex isoliert werden kann (s. auch Abschnitt 4.1.).^[96] Auf diesem Weg konnte eine ganze Reihe *para*-substituierter Aromaten in das Gerüst der Trögerschen Base inkorporiert werden, von denen vor allem die Bis(*p*-chlorphenyl)- (**74**) und Bis(*p*-methoxyphenyl)-Derivate (**75**) vielversprechende Bausteine für weitere Transformationen sind (Abb. 58).

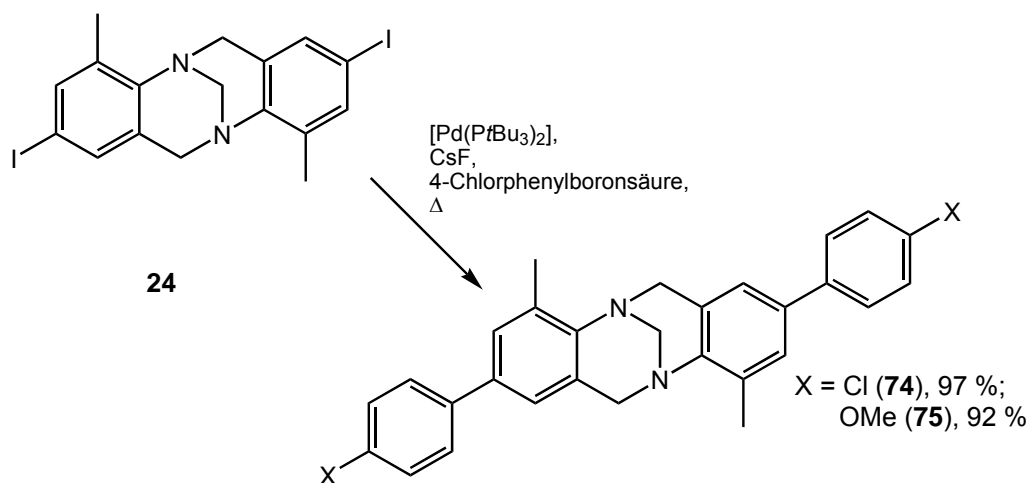


Abb. 58: *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung von **74** und **75**

4. Synthese der Liganden

75 konnte über eine Demethylierung mit Bortribromid (BBr_3) zu **76** weiter in das korrespondierende Bis(*p*-phenyltriflat) **77** überführt werden (Abb. 59). Sowohl **74** als auch **77** tragen somit eine *para*-Phenylen-Einheit, deren Substituenten (Chlor oder Triflat) prinzipiell fähig sind, weitere Kreuzkupplungsreaktionen einzugehen und somit vielversprechende Bausteine für den Aufbau von Bis(*p*-phenylen)-verbrückten Liganden darstellen.

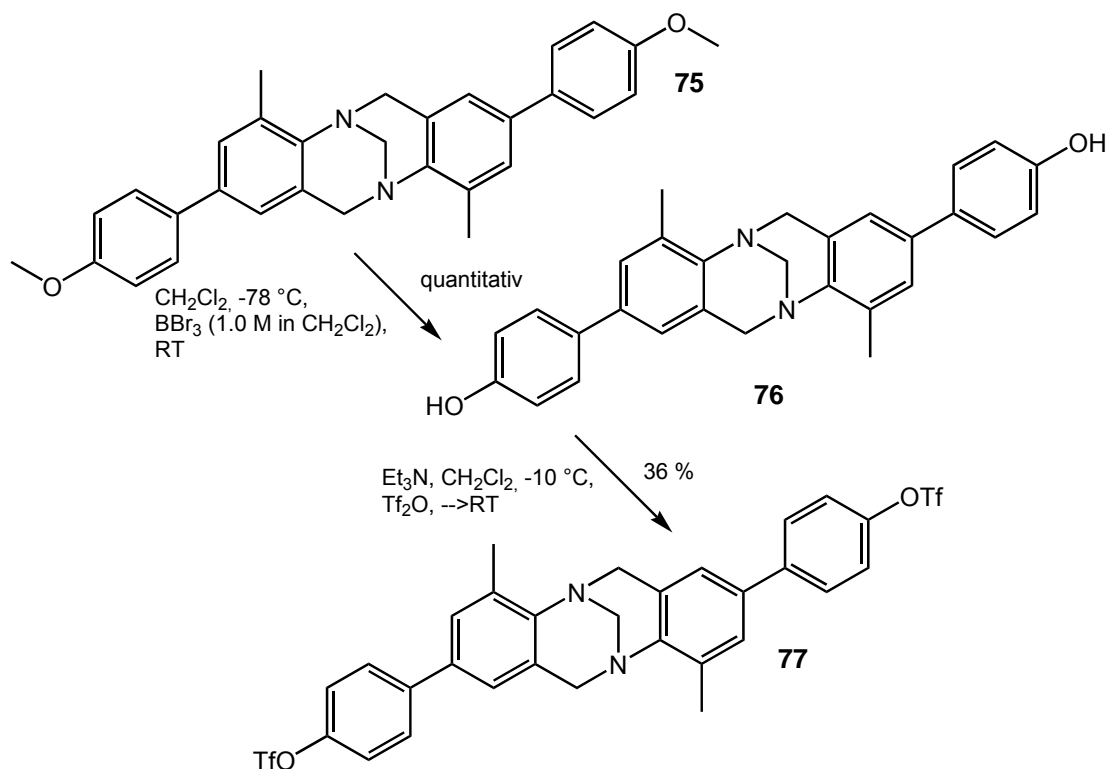


Abb. 59: Demethylierung von **75** und Triflatsynthese ausgehend von **76**

Anstelle die dihalogenierten Derivate mit verschiedenen Boronsäuren umzusetzen, besteht auch die Möglichkeit zu einer „inversen“ *Suzuki*-Kupplung, d.h. die Umsetzung unterschiedlich substituierter Aryliodide oder Arylbromide mit Diboronsäurederivaten der Trögerschen Base, was den Vorteil hat, dass man so Zugang zu weiteren lagerbaren, difunktionalisierten Bausteinen erhält. Die Darstellung solcher Diboronsäurederivate ist durch eine zweifache Lithiierung des Dibromides **23** mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) nach einer Literaturvorschrift möglich,^[175] die eine sehr kurze Lithiierungszeit von nur fünf Minuten vorsieht und anschließender Weiterreaktion der Bis(organolithiumverbindung) mit Trimethylborat. Auf diese Weise lassen sich je nach weiterer Aufarbeitung verschiedene Diboronsäurederivate nach adaptierten Versuchsvorschriften gewinnen.^[81, 164, 176] Neben der freien Diboronsäure **78** durch Quenchen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure auch die

4. Synthese der Liganden

Diboronsäureester **79** und **80** durch Zugabe von Ethylenglycol bzw. Pinakol und Erhitzen unter Rückfluss (Abb. 60).

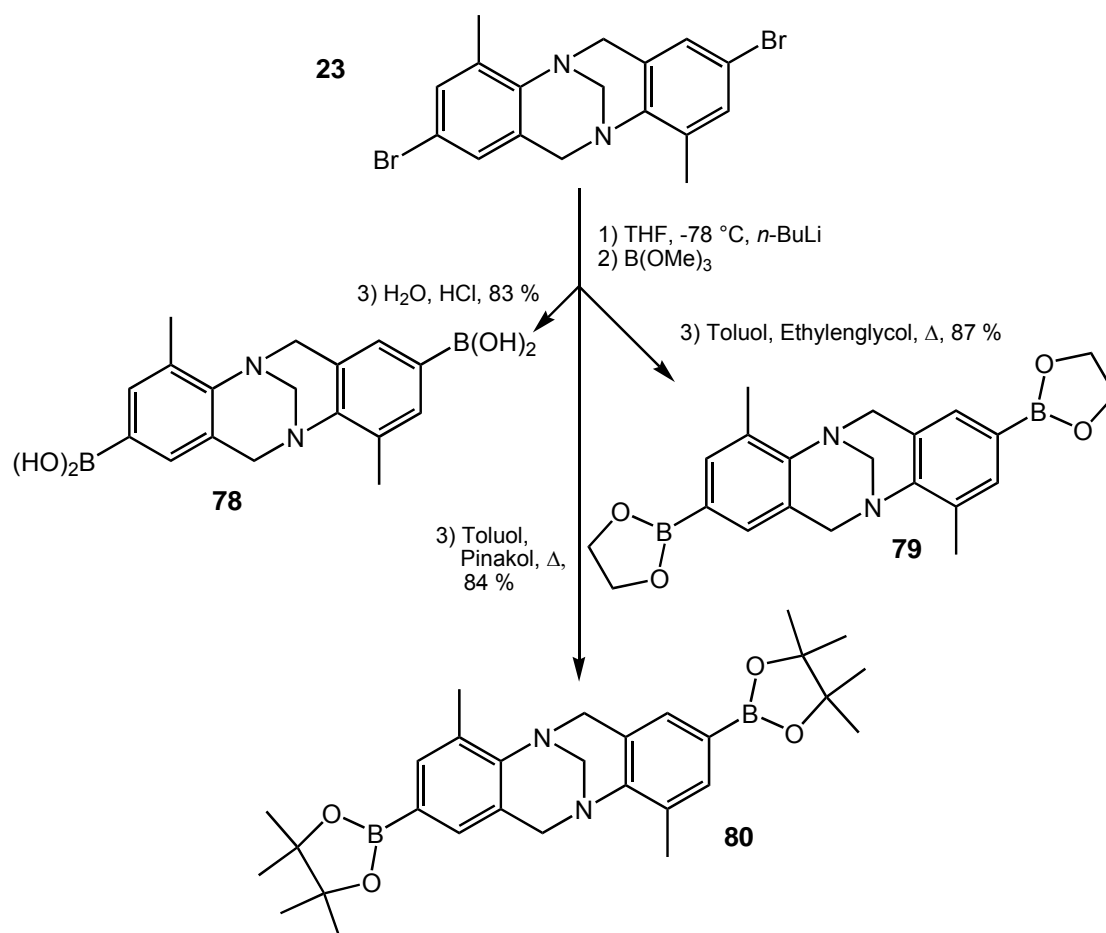


Abb. 60: Synthese von Bausteinen für die *Suzuki*-Kupplung

Neben diesen neuen für Folgereaktionen interessanten Verbindungen, die durch direkt am Gerüst der Trögerschen Base durchgeführte Borylierungen gewonnen werden konnten, sind natürlich auch solche Boronsäurederivate für den Einsatz in *Suzuki*-Kupplungen sehr vielseitige Substanzen, in deren Rückgrat bereits eine *para*-Phenylen-Einheit integriert ist.

Für eine derartige Derivatisierung bietet sich das eben vorgestellte Bis(*p*-phenyltriflat) **77** an, das mittels einer palladiumkatalysierten Borylierung zu einer solchen Verbindung umgesetzt werden sollte.

Ein adaptiertes Syntheseprotokoll,^[111] das den Einsatz von 1,1'-Bis[(diphenylphosphanyl)ferrocen]-palladiumdichlorid ([Pd(dppf)Cl₂] und 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) in gleichen katalytischen Anteilen vorsieht und bei dem vom Zusatz von Lithiumchlorid im Gegensatz zu den meisten anderen von Triflaten ausgehenden palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen abgesehen werden kann, und

4. Synthese der Liganden

welches auch im Fall eines Ditriflatderivates des eingangs vorgestellten 9,9'-Spirobifluorens in unserer Gruppe von *Piehler* erfolgreich zu einer zweifachen Borylierung führte,^[75] konnte auch auf diesen Fall erfolgreich übertragen werden, so dass **81** in einer Ausbeute von 84 % erhalten werden konnte (Abb. 61).

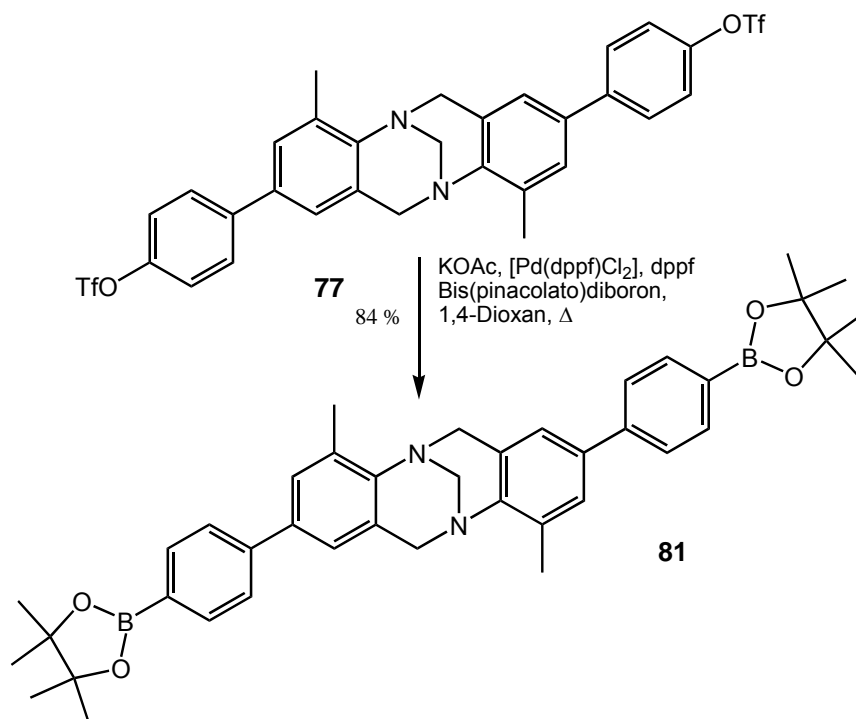


Abb. 61: Palladiumkatalysierte Borylierung von **77**

Das erfolgreich von *Fu* entwickelte und für die *Suzuki*-Kupplung angewandte Katalysatorsystem lässt sich auch für die *Sonogashira*-Kupplung verwenden^[97] und konnte ebenso erfolgreich auf die dihalogenierten Derivate der Trögerschen Base übertragen werden,^[80, 81, 163] da sich auf diesem Wege bei Umsetzung mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) das Bis(trimethylsilylethynyl)-Derivat **82** in einer Ausbeute von 93 % synthetisieren ließ. Dieses konnte im Anschluss mit Cäsiumfluorid als Fluoridquelle zur Bis(ethynyl)-Verbindung **83** umgesetzt werden, die einen wertvollen Baustein mit integrierten Acetyleneinheiten für weitere Funktionalisierungen darstellt (Abb. 62). Der Vorteil dieses Syntheseweges ist darin zu sehen, dass man diesen Baustein durch selektive Abspaltung nur einer TMS-Gruppe monofunktionalisieren könnte, wohingegen eine alternative einstufige Syntheseroute über eine von *Wärnmark* vorgestellte *Kumada*-Kupplung mit Ethynylmagnesiumbromid der Weg der Wahl ist, um direkt zu **83** zu gelangen.^[79] Diese Synthese konnte in der gleichen Ausbeute gut nachvollzogen werden (Abb. 62).

4. Synthese der Liganden

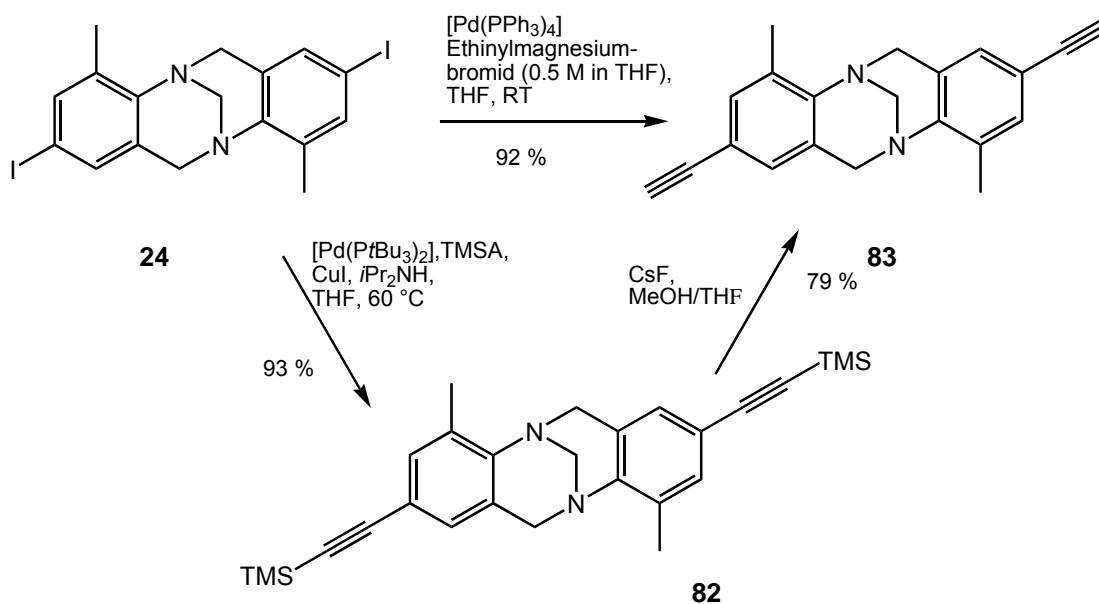


Abb. 62: Synthese des Bis(ethynyl)-Derivates **83** mittels zweier unterschiedlicher Darstellungsmöglichkeiten

Auch die Esterfunktion als Verbindungselement ist grundsätzlich für die Verknüpfung von strukturbestimmendem Element und Metallkomplexierungseinheiten sehr geeignet. Für diesen Zweck stellen sowohl ein Dihydroxyderivat der Trögerschen Base als auch eine entsprechende Dicarbonsäure dafür geeignete Verbindungen dar. Das Dihydroxyderivat **84** lässt sich in zwei Stufen mittels einer zweifachen Kupfer(I)-katalysierten *Ullmann*-Methoxylierung nach adaptierter Literaturvorschrift^[101] ausgehend von **24** mit Natriummethanolat darstellen, die das Dimethoxyderivat **85** liefert, welches mit BBr_3 zu **84** demethyliert werden kann (Abb. 63).^[177]

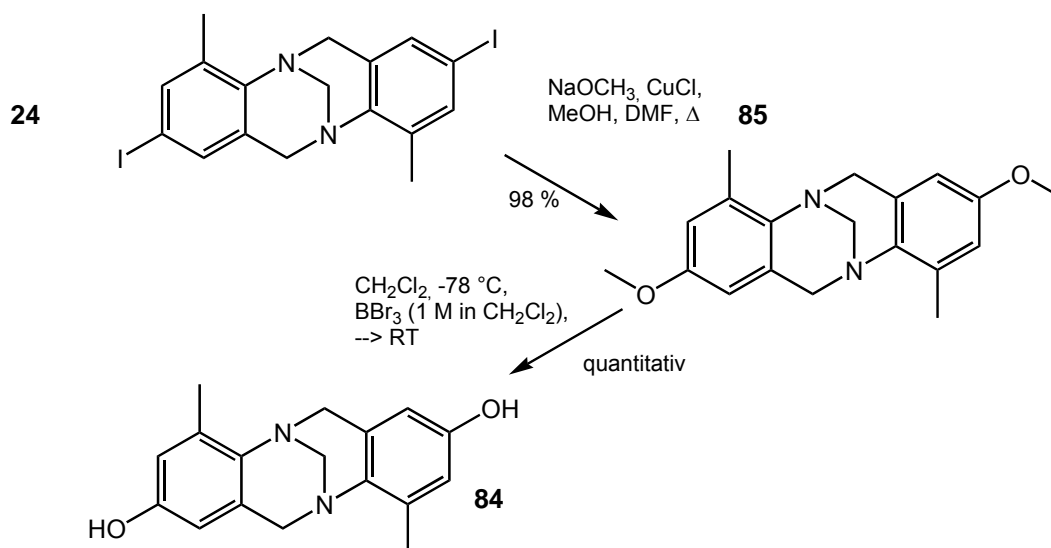


Abb. 63: *Ullmann*-Methoxylierung zur Synthese von **85** und anschließende O-Demethylierung zu **84**

4. Synthese der Liganden

Die Darstellung einer Dicarbonsäure in 65 % ausgehend von einem anderen dibromierten Derivat der Trögerschen Base gelang *Wärmmark* durch zweifache Lithiierung analog der in Abb. 60 skizzierten Methode und anschließender Zugabe der *in situ* generierten Organolithiumspezies in eine gesättigte CO₂-Lösung.^[175]

Ein zweiter möglicher Syntheseweg sollte grundsätzlich die Verseifung einer Nitrilfunktion sein. Für die Darstellung solch eines Dinitriles **86** bietet sich eine palladiumkatalysierte Cyanierung ausgehend von der diiodierten Verbindung **24** an. Zwei publizierte allgemeine Syntheseprotokolle für Cyanierungsreaktionen wurden daher adaptiert,^[178, 179] die jeweils unterschiedliche Katalysatorsysteme verwenden; in beiden Fällen wird Zinkcyanid als Cyanidquelle genutzt (Abb. 64).

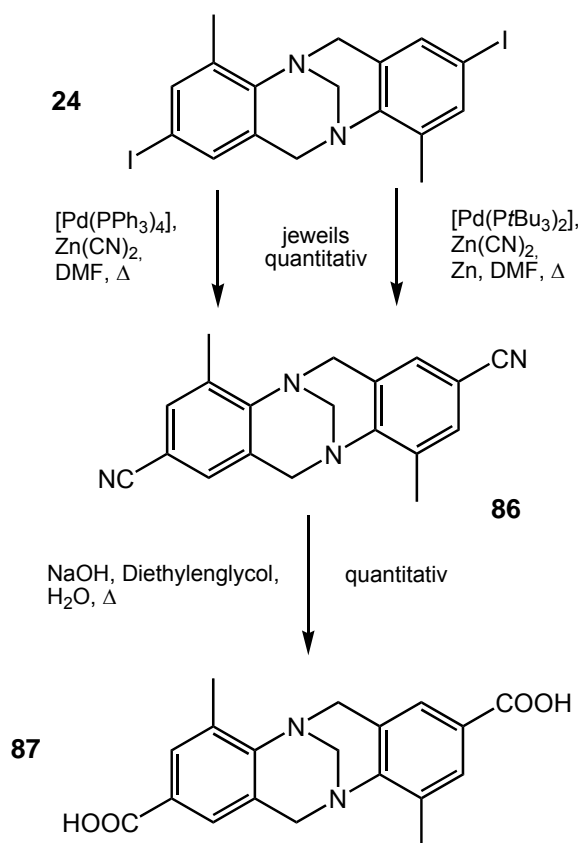


Abb. 64: Palladiumkatalysierte Cyanierung von **24** und anschließende Verseifung des Dinitriles **86** zu **87**

Beide Katalysatorsysteme führen jeweils zu quantitativem Umsatz; im Fall des Einsatzes von [Pd(PtBu₃)₂] kann sogar auf eine säulenchromatographische Reinigung verzichtet werden, da das Produkt nach Aufarbeitung rein ist (wird [Pd(PPh₃)₄] eingesetzt, ist dies aufgrund des anfallenden Triphenylphosphinoxides nicht möglich). Entgegen der Originalvorschriften, in denen die Cyanierungen bei

4. Synthese der Liganden

Raumtemperatur durchgeführt wurden, ist hier das Erhitzen unter Rückfluss für einen vollständigen Umsatz notwendig. Im Laufe dieser Arbeit wurde ein weiteres Protokoll für palladiumkatalysierte Cyanierungen von Trögerschen Basen veröffentlicht, das als Katalysator das Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-Chloroform-Addukt ($[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$) unter sonst gleichen Bedingungen verwendet.^[161] Das Dinitril **86** kann anschließend in einer ebenfalls quantitativ ablaufenden Reaktion nach adaptierter Vorschrift^[180] zur erwünschten Dicarbonsäure **87** umgesetzt werden (s. Abb. 64).

Trotz der sehr guten Ergebnisse dieser durchgeführten Kupplungsreaktionen erfordern sie den Einsatz des sehr giftigen Zinkcyanides. Um sich der Anwendung desselben zu entledigen, wurde deswegen weiter versucht, vielleicht einen noch einfacheren Zugang zu **87** zu finden. Dazu muss man sich noch einmal die Synthese der dihalosubstituierten Trögerschen Basen vor Augen führen: diese werden in einer Kondensationsreaktion aus dem jeweiligen 4-Halo-2-methylanilin und Paraformaldehyd in Trifluoressigsäure durchgeführt (Abb. 54). Deswegen erschien es sinnvoll, zu versuchen, ob sich nicht noch einige andere Trögersche Basen mit anderen interessanten funktionellen Gruppen direkt aus entsprechend substituierten Anilinen aufbauen lassen.

Als erstes Testsubstrat wurde daher kommerziell erhältliches Methyl 4-Amino-3-methylbenzoat (**88**) in dieser Kondensationsreaktion eingesetzt (Abb. 65).

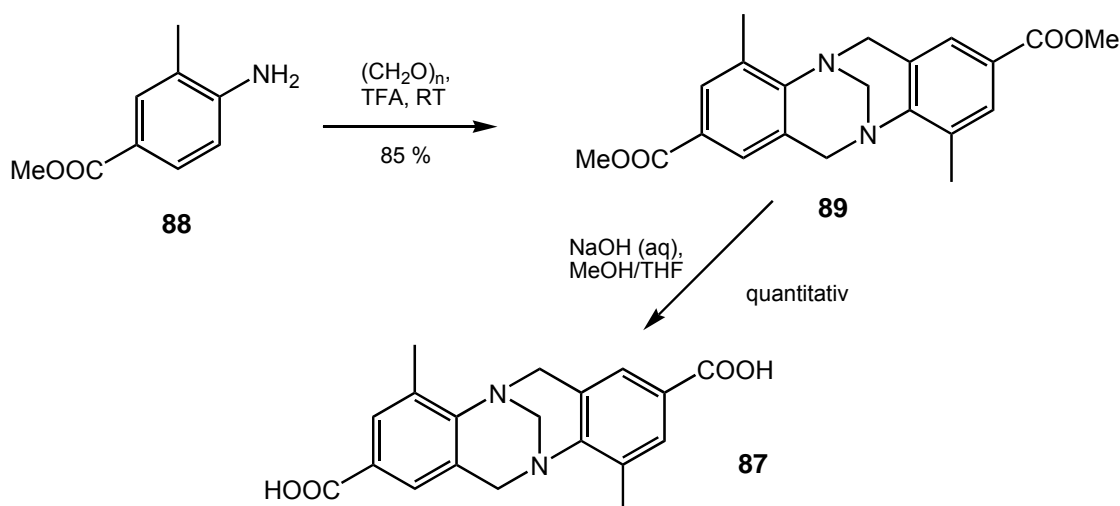


Abb. 65: Synthese von **89** und Entschützen der Esterfunktionen zu **87**

In der Tat konnten auf diesem Weg 85 % des Bis(methylesters) **89** der Trögerschen Base isoliert werden. Dieser konnte mittels einer adaptierten Vorschrift^[109] zu **87** in

4. Synthese der Liganden

quantitativer Ausbeute entschützt werden, so dass damit ein ebenso effizienter Syntheseweg zur Darstellung von **87** gefunden worden ist, mit dem der Einsatz des giftigen Zinkcyanides umgangen werden kann. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass auch Aniline mit anderen funktionellen Gruppen als Halogensubstituenten zu Trögerschen Basen kondensiert werden können. Deswegen wurde im Folgenden versucht, auch 4-Hydroxy-2-methylanilin (**90**) und 4-Methoxy-2-methylanilin (**91**) auf diesem Wege direkt zu den korrespondierenden Trögerschen Basen **84** und **85** umzusetzen, die zuvor mittels der *Ullmann*-Methoxylierung von **24** und darauf folgender Demethylierung von **85** dargestellt werden konnten (Abb. 66). Leider wurde im Fall von **90** gar kein Produkt und im Fall von **91** nur ca. 6 % von **85** erhalten, so dass nach wie vor die zuvor vorgestellten Synthesewege die Wege der Wahl sind. Gründe hierfür sind möglicherweise die unter den stark sauren Bedingungen protonierten Sauerstoffatome, die direkt am aromatischen Ring sitzen und aufgrund derer der Ablauf der elektrophilen aromatischen Substitutionen zur Bildung der Basen gehemmt ist.

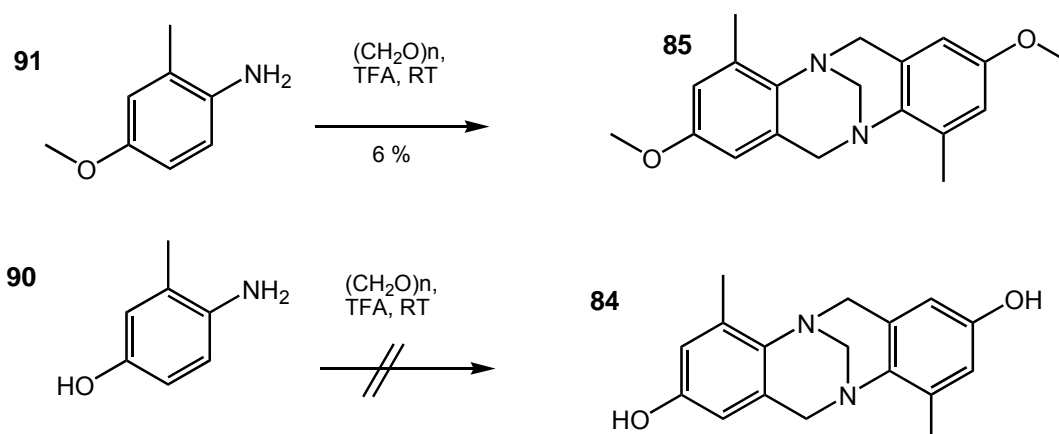


Abb. 66: Versuchte Darstellung von **85** und **84** direkt aus substituierten Anilinen **91** und **90**

Die Dicarbonsäure **87** kann nicht nur zur Knüpfung von Esterbindungen genutzt werden, sondern eignet sich ebenfalls für den Aufbau amidverbrückter Strukturen. Für deren Synthese und zusätzlich für die Einführung von Iminbindungen können natürlich ebenso Aminoverbindungen genutzt werden, weswegen ein Diaminoderivat der Trögerschen Base ebenso einen äußerst interessanten Baustein darstellt.

Eine Möglichkeit zur Darstellung von Aminen ist die Reduktion von Nitroverbindungen. Ausgehend von 4-Nitro-2-methylanilin (**92**) wurde deshalb versucht, das korrespondierende Dinitroderivat **93** der Trögerschen Base zu synthetisieren. Diese schwerlösliche Verbindung ließ sich nach analoger Methode in

4. Synthese der Liganden

exzellenter Ausbeute von 83 % darstellen und konnte in einem weiteren Schritt mit Essigsäure und Eisen in Ethanol unter Rückfluss nach adaptierter Vorschrift zum Diaminoderivat **94** der Trögerschen Base reduziert werden (Abb. 67).^[181]

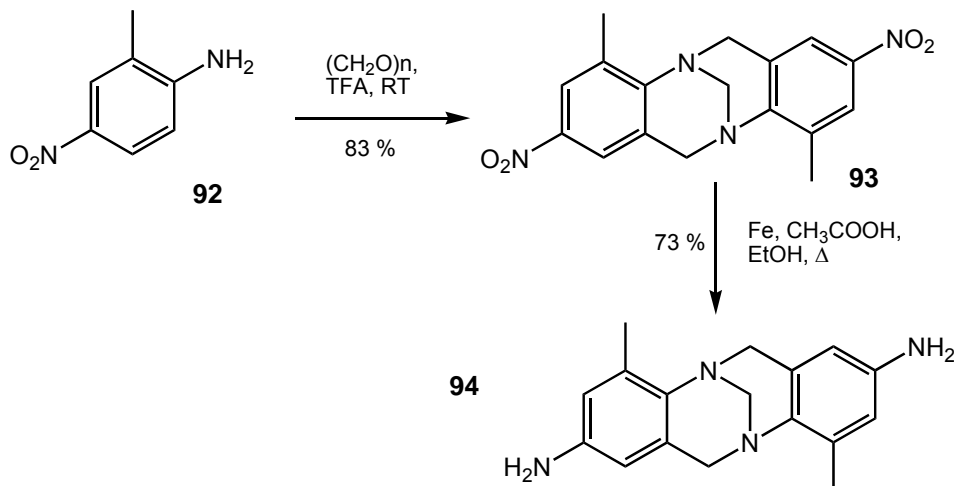


Abb. 67: Synthese des Dinitroderivates **93** und anschließende Reduktion zu **94**

Alle bisher vorgestellten Synthesen umfassen die Darstellungen von 2,8-disubstituierten Derivaten der Trögerschen Basen. Neben solchen in 2- und 8-Position difunktionalisierten Derivaten sind aber 3,9-disubstituierte Verbindungen gleichfalls sehr interessante Bausteine, da sie ebenso eine V-Form besitzen, die jedoch etwas flacher ist als die der 2,8-disubstituierten Verbindung. Dies lässt sich an den in Abb. 68 gezeigten minimierten Strukturen von **23** und dem 3,9-dibromierten Derivat **95** veranschaulichen.

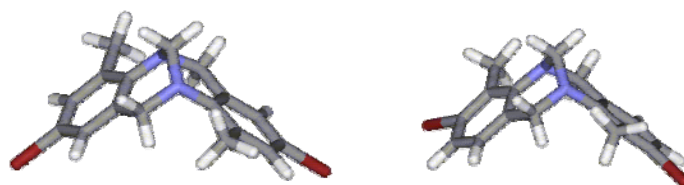


Abb. 68: 2,8-Dibrom-4,10-dimethyl-6H,12H-(5S,11S)-methanodibenzodiazocin (**23**) (links) und 3,9-Dibrom-4,10-dimethyl-6H,12H-(5S,11S)-methanodibenzodiazocin (**95**) (rechts)

3,9-dihalogenierte Derivate der Trögerschen Base sind genau wie die 2,8-disubstituierten mittels einer Kondensationsreaktion aus den entsprechenden Anilinen mit Formaldehyd in Trifluoressigsäure darstellbar und literaturbekannt.^[160] Ausgehend von kommerziell erwerblichem 3-Brom-2-methylanilin (**96**) wurde **95**, das einen Baustein für weitere Kreuzkupplungsreaktionen zum Aufbau von Liganden darstellt, synthetisiert (Abb. 69).

4. Synthese der Liganden

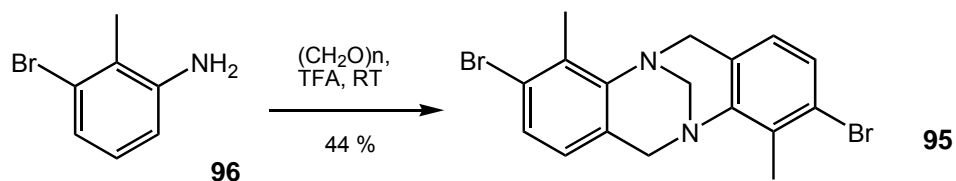


Abb. 69: Synthese von **95**

So konnten einige interessante disubstituierte Trögersche Basen synthetisiert werden, die in Abb. 70 nochmals zusammenfassend dargestellt sind. Ihre unterschiedlichen funktionellen Gruppen können, wie im Folgenden gezeigt wird, für den Aufbau von auf 2,2'-Bipyridin basierenden Liganden mit verschiedenen Verbindungselementen wie Ester-, Amid-, Ethinyl-, Butadiinyl-, *p*-Phenylen- oder C-C-Einfachbindungen genutzt werden und ferner von ihnen ausgehend im weiteren Verlauf eine neue Klasse von Liganden mit unterschiedlichen Metallkomplexierungseinheiten synthetisiert werden.

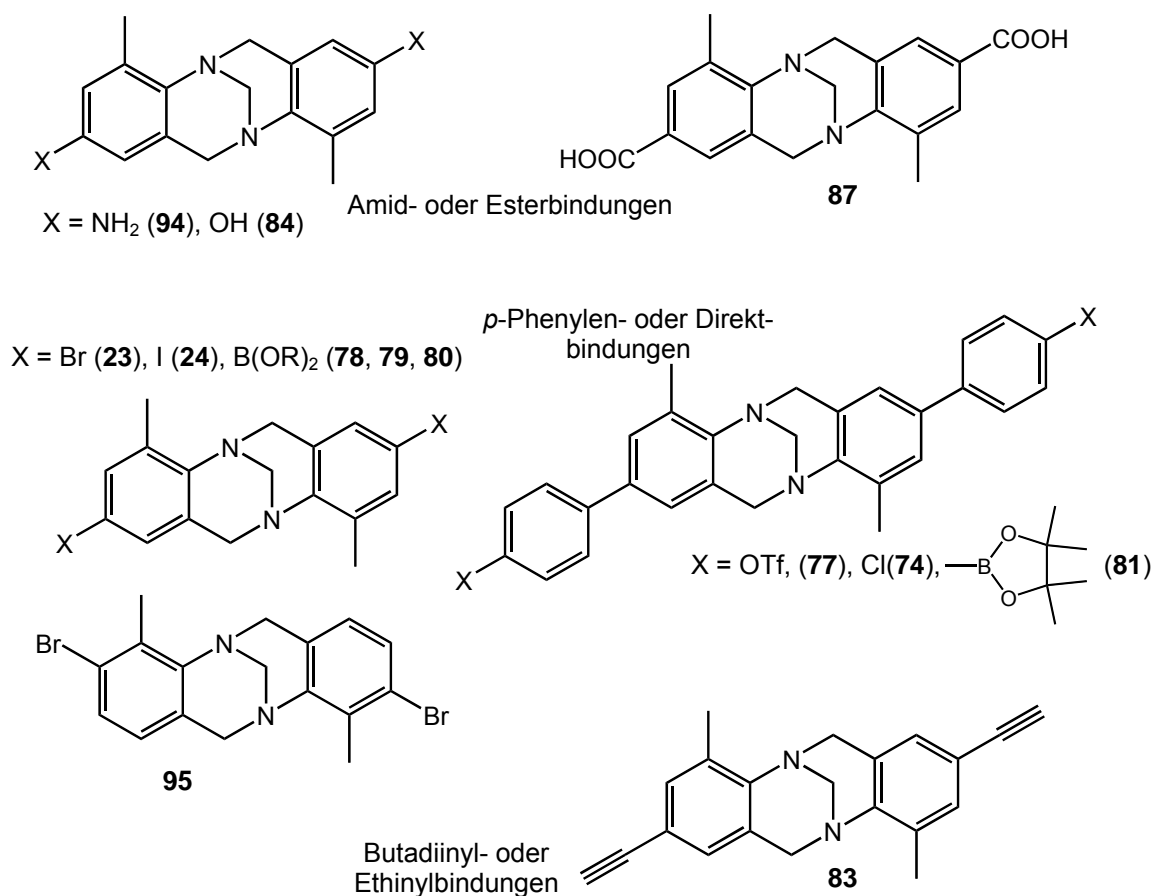


Abb. 70: Für den Aufbau von Liganden mit unterschiedlichen Verbindungselementen interessante difunktionalisierte Trögersche Basen

4.4. Synthese der Bis(bipyridin)-Liganden der Trögerschen Base

Mit den in den Abschnitten 4.1. und 4.3. vorgestellten disubstituierten Trögerschen Basen und monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridinen sollten sich nun durch geeignete und geschickte Kombinationen der Bausteine eine Reihe unterschiedlich verbrückter Liganden aufbauen lassen.

4.4.1. Liganden mit rigiden Verbindungselementen

a) ethinylenverbrückte Liganden

Der ethinylenverbrückte Ligand **25**, an dem bereits in Abschnitt 3.3. die *molecular-modeling*-Studien bezüglich des Auftretens aller theoretisch denkbaren möglichen Stereoisomere der Metallkomplexe durchgeführt wurden, kann auf prinzipiell zwei verschiedenen Synthesewegen dargestellt werden, wie schon am Anfang dieses Kapitels in einer beispielhaften retrosynthetischen Betrachtung von **25** kurz angedeutet wurde (Schnitt 1 bzw. 2 in Abb. 27). Da die Synthese in der dieser Arbeit vorausgegangen Diplomarbeit ausgehend vom Diethinylderivat der Trögerschen Base (**83**) und 5-Iod-2,2'-bipyridin (**45**) aufgrund des Auftretens von Homokupplungsprodukten, die auch schon von *Wärnmark* beim Einsatz von **83** in *Sonogashira*-Kupplungen beobachtet werden konnten,^[163] nur zu einer mäßigen Ausbeute und komplizierter säulenchromatographischer Reinigung von **25** geführt hatte, wurde auch die zweite Variante der Darstellung erprobt, die eine doppelte *Sonogashira*-Kupplung des diiodierten Derivates der Trögerschen Base (**24**) mit 5-Ethinyl-2,2'-bipyridin (**61**) vorsieht. Als Katalystorsysteme wurden dabei in zwei parallelen Ansätzen sowohl das von *Hapke* für den Aufbau der Bis(BINOL)-Liganden verwendete System bestehend aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3]$ in Verbindung mit dppf als sterisch anspruchsvollen Liganden^[51, 61] als auch der $[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2]$ -Komplex verwendet, der sich – wie in Abschnitt 4.3. beschrieben – als sehr effektiv in der zweifachen *Sonogashira*-Kupplung von **24** mit TMSA zum Bis(trimethylsilylethynyl)-Derivat der Trögerschen Base (**82**) erwiesen hatte. Wie Abb. 71 zeigt, führten beide Ansätze zur erfolgreichen Darstellung von **25** in exzellenter Ausbeute, wobei sich **25** in beiden Fällen durch einfache säulenchromatographische Reinigung gewinnen lässt.

4. Synthese der Liganden

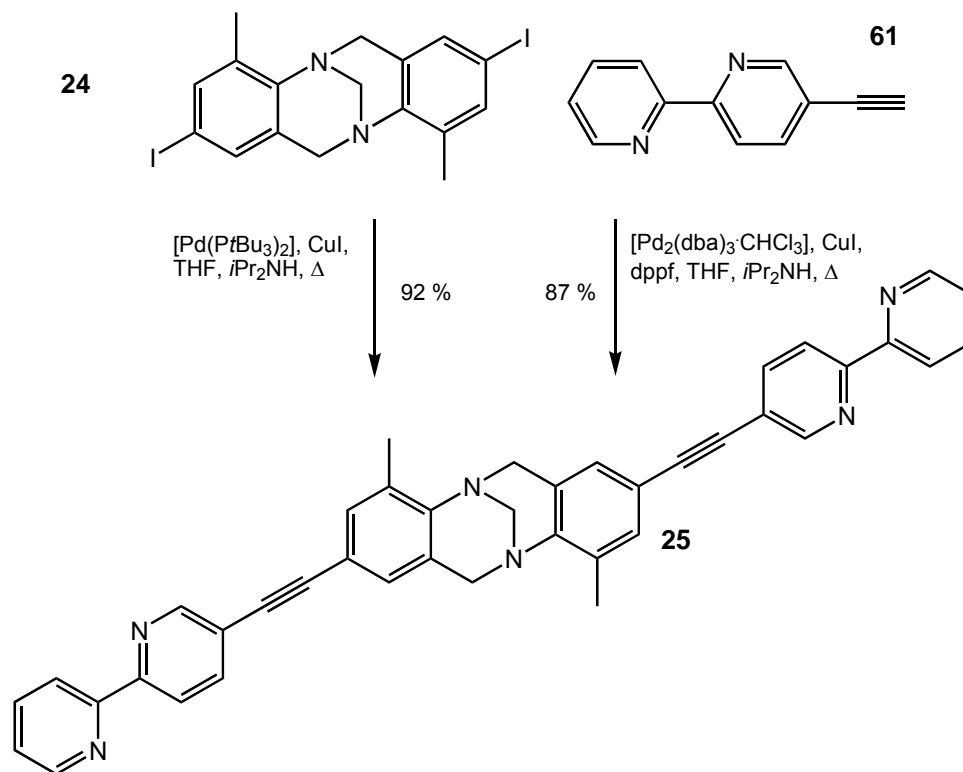


Abb. 71: Synthese des ethylenverbrückten Bis(bipyridin)-Liganden **25** mittels einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung

Mit **25** ist die Synthese eines ersten, in 2,8-Stellung mittels zweier Ethynylfunktionen verbrückten Bis(bipyridin)-Liganden gelungen. Wie schon in Abschnitt 4.3. angeführt, stellen neben der Disubstitution in 2- und 8-Stellung auch 3,9-difunktionalisierte Derivate der Trögerschen Base in Hinblick auf den Aufbau von Liganden interessante Verbindungen dar, da auch die 3,9-Disubstitution zu V-förmigen Strukturen führt, die ideal für die Entwicklung konkaver Strukturen ist. Aus diesem Grund wurde versucht, in analoger Weise aus dem 3,9-Dibromderivat der Trögerschen Base (**96**) mittels einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung einen ethylenverbrückten Liganden zu synthetisieren. Diese Verbindung ist außerdem interessant, um zu testen, ob die subtilen Änderungen der Ligandenstruktur im Vergleich zu **25** Einfluss auf das Komplexierungsverhalten haben. Als Katalysatorsystem wurde wiederum $[Pd(PtBu_3)_2]$ eingesetzt und in der Tat konnte der erhoffte Ligand **97** in einer Ausbeute von 81 % synthetisiert werden (Abb. 72).

4. Synthese der Liganden

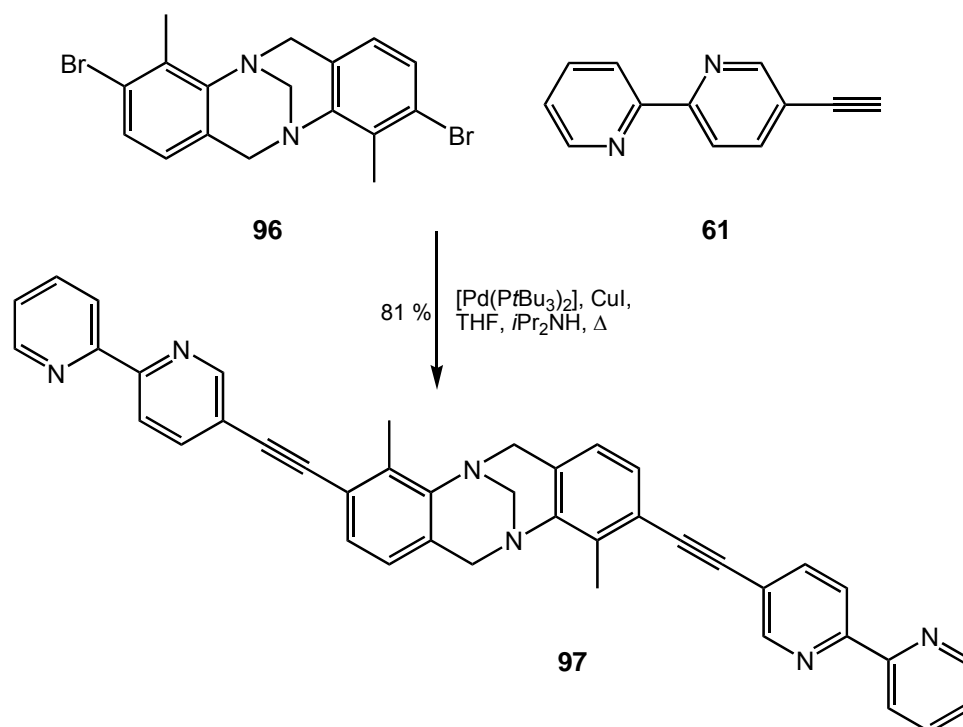


Abb. 72: Synthese des ethylenverbrückten Bis(bipyridin)-Liganden **97** mittels einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung

Neben Acetylenen stellen jedoch auch Butadiine sehr rigide Verbindungselemente dar, deren Inkorporation in Ligandengerüste zu „verlängerten“ Strukturen führen sollte.

b) butadiinylverbrückter Ligand

Es bestehen ausgehend von zuvor synthetisierten Vorstufen grundsätzlich zwei Möglichkeiten, einen butadiinylverbrückten Bis(bipyridin)-Liganden **98** zu synthetisieren: einerseits sollte sich **98** in analoger Weise zu **25** durch eine zweifache *Sonogashira*-Kupplung des diiodierten Derivates der Trögerschen Base (**24**) mit dem 2,2'-Bipyridinderivat **66** darstellen lassen, das eine freie, terminale Butadiinylfunktion trägt, andererseits ist prinzipiell auch eine doppelte *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung des Diethinylderivates der Trögerschen Base (**83**) und 5-Brom- bzw. 5-Iodethinyl-2,2'-bipyridin (**62** und **63**) möglich. Aufgrund der in Abschnitt 4.1.2. angeführten Probleme, die *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplungen mit sich bringen, erschien die erste Möglichkeit der Synthese jedoch zunächst als die vielversprechendere. Deswegen wurde erneut der effektive $[Pd(PtBu_3)_2]$ -Komplex als Katalysator ausgewählt und die Reaktion in gleicher Weise wie die bisherigen erfolgreichen *Sonogashira*-Kupplungen durchgeführt (Abb. 73).

4. Synthese der Liganden

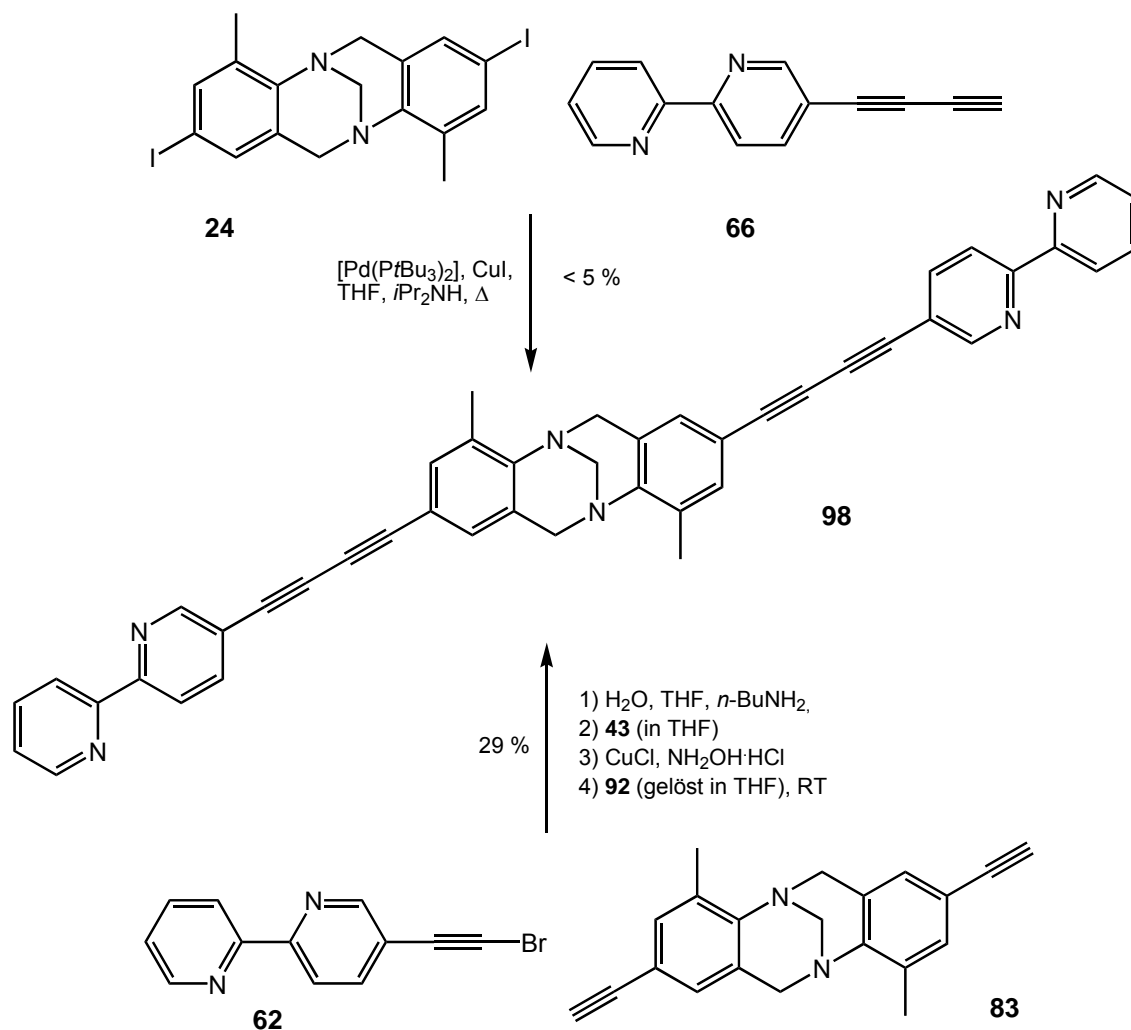


Abb. 73: Synthese des butadiinylenverbrückten Bis(bipyridin)-Liganden **98** mittels einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung und einer doppelten *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung

Leider konnte das Produkt **98** auf diesem Wege jedoch überraschenderweise lediglich in Spuren isoliert werden. Die Gründe dafür sind höchstwahrscheinlich bei dem eingesetzten terminalen Butadiin **66** zu finden: wie schon bei der Synthese der Verbindung beschrieben, hat sich **66** scheinbar zumindest teilweise bei der Entschützung der Vorstufe **65** oder der säulenchromatographischen Reinigung zersetzt und weiterhin scheint auch die durch diese Reinigung erhaltene Produktfraktion nicht längere Zeit an der Luft beständig zu sein. Möglicherweise hatte dieser Zersetzungsprozess schon eingesetzt, als **66** für die eben beschriebene Kupplung eingesetzt worden ist. Weiterhin ist es auch möglich, dass sich **66** erst unter den *Sonogashira*-Reaktionsbedingungen in Lösung zersetzt hat.

Nach diesem ernüchternden Ergebnis wurde im Anschluss doch der zunächst nicht favorisierte Weg einer zweifachen *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung eingeschlagen, mit

4. Synthese der Liganden

der schon bei der Synthese der 2,2'-Bipyridinvorstufen erste Erfahrungen gesammelt werden konnten. Diese wurde nach einer adaptierten Literaturvorschrift durchgeführt.^[19] Wie aus Abb. 73 ersichtlich ist, gelang die Kupplung letztendlich in einer Ausbeute von ca. 27 % an Produkt **98**, jedoch konnte die Verbindung erst nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung mit verschiedenen Laufmitteln erhalten werden, da sich die Isolierung des Produktes aufgrund des Auftretens von Monokupplungsprodukt und Homokupplungsprodukten wie erwartet als sehr kompliziert erwies, wie bereits die dünnenschichtchromatographische Kontrolle gezeigt hatte. Auch ein Protokoll, das den Einsatz von basischerem DMF als Lösungsmittel anstelle von THF vorsieht, womit *Hapke* einen auf bis(BINOL)-basierenden butadiinylenverbrückten Liganden in zufrieden stellender Ausbeute hatte synthetisieren können,^[67] brachte keine Verbesserung. Ebenso fruchtlos waren der Einsatz anderer Stöchiometrien an Kupfer(I)-chlorid und Hydroxylaminhydrochlorid, die Durchführung der Reaktion bei 0 °C anstelle von Raumtemperatur, der Wechsel von *n*-Butylamin zu Ethylamin als Base und ebenso wenig die sehr langsame Zugabe des Bromethinyls **62** über den Zeitraum von einer Stunde, von dem das Auftreten von weniger Homokupplungsprodukt erhofft worden war. Keine dieser Maßnahmen resultierte in einer Verbesserung der Ausbeute bzw. einer Erleichterung der säulenchromatographischen Reinigung von **98**. Deswegen wurden im Folgenden ausgehend vom Iodalkin **63** zwei weitere Synthesewege erprobt: mittels einer von *Alami* publizierten Vorschrift^[182, 183] wurde eine Kupplung mit einem Katalysatorsystem bestehend aus Kupfer(I)-iodid und Pyrrolidin durchgeführt, das sich in einigen Fällen als äußerst effektiv erwiesen hat. In diesem Fall entstand jedoch ebenfalls eine äußerst komplizierte Reaktionsmischung, die zum Großteil aus Homokupplungsprodukten bestand und aus derer **98** nicht isoliert werden konnte. Dies gelang auch nicht bei Durchführung einer palladiumkatalysierten *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$ in Verbindung mit dppf und Diisopropylamin als Base, bei der in einigen Fällen die Bildung der möglichen Homokupplungsprodukte im Vergleich zu den Reaktionen durch reine Kupfer(I)-Katalyse unterdrückt wird bzw. zumindest wesentlich geringer ausfällt.^[182, 184, 185]

c) *para*-phenylenverbrückter Ligand

Der butadiinylenverbrückte Ligand **98** stellt im direkten Vergleich zu **25** eine verlängerte Struktur dar, die mit geeigneten Metallionen entsprechend größere Aggregate ergeben sollte: um zu ähnlich ausgedehnten Architekturen zu gelangen, bietet sich die *para*-Phenylen-Einheit als rigides Verbindungselement für den Aufbau von Liganden an. Dieser Spacer konnte mittels *Negishi*- und *Suzuki*-Kupplungen bereits in einige 2,2'-Bipyridinderivate und Trögersche Basen zu interessanten Vorstufen integriert und diese dann im Anschluss weiter funktionalisiert werden, wie in den Abschnitten 4.1. und 4.3 gezeigt wurde.

Die dafür genutzten Kreuzkupplungsmethoden der *Negishi*- und *Suzuki*-Kupplung stellen auch für die Verknüpfung der synthetisierten Vorstufen zu einem solchen Liganden die Methoden der Wahl dar. Es gibt in der Literatur nur sehr wenige Beispiele für den Einsatz von 2,2'-Bipyridinen in *Suzuki*-Kupplungen,^[112, 115, 186, 187] hauptsächlich aufgrund der Tatsache, dass die aktive Palladiumspezies von der 2,2'-Bipyridineinheit komplexiert werden kann und der Ablauf der erwünschten Kupplung damit verhindert oder zumindest sehr erschwert wird, so dass die Kupplungen oft nur in schlechten Ausbeuten trotz Einsatzes hoher Katalysatormengen ablaufen. Aufgrund der Tatsache, dass die *Negishi*-Kupplung für die Synthese der 2,2'-Bipyridine das Mittel der Wahl darstellt, erschien es zunächst als sinnvoll, diese Kreuzkupplungsmethode für die Synthese eines bis(*p*-phenylen)-verbrückten Liganden **99** zu nutzen. Zunächst wurde deswegen versucht, aus dem dibromierten Derivat der Trögerschen Base (**23**) mittels zweifachen Brom-Lithium-Austausches nach dem schon für die in Abschnitt 4.3. erfolgreich beschriebenen Borylierungen eingesetzten Lithiierungsprotokoll^[175] mit *n*-Butyllithium eine Dizinkorganospezies zu generieren und diese dann nach einem adaptierten Syntheseprotokoll für den Einsatz von Triflaten in einer *Negishi*-Kupplung^[188] mit dem *p*-Phenyltriflatderivat des 2,2'-Bipyridins (**55**) umzusetzen (Abb. 74). Der Zusatz von Lithiumchlorid als Additiv dient dazu, die oxidative Addition des Aryltriflates zu beschleunigen.^[189]

Es konnte jedoch keinerlei Umsatz detektiert werden und nur defunktionalisierte Trögersche Base und das eingesetzte Edukt **55** wieder gewonnen werden, was darauf schließen lässt, dass der Katalysezyklus gar nicht erst durch eine oxidative Addition eingeleitet worden ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den von *Wärnmark* im Laufe dieser Untersuchungen publizierten Resultaten überein, der zeigen konnte,

4. Synthese der Liganden

dass *Negishi*-Kupplungen ausgehend von **23** mit dem oben verwendeten System auch mit Arylbromiden und Aryliodiden nur sehr schlecht bis gar nicht ablaufen.^[164]

Der sonst für die Darstellung von 2,2'-Bipyridinen verwendete sterisch abgeschirmte [Pd(PtBu₃)₂]-Komplex wurde in diesem Fall nicht eingesetzt, da er wie *Fu* zeigen konnte (zumindest im Fall von *Suzuki*-Kupplungen), mit Aryltriflaten wahrscheinlich aufgrund des sterischen Anspruches der Triflatgruppen völlig ineffektiv ist.^[98]

Wie Abb. 74 zeigt, konnte auch auf umgekehrtem Wege, d.h. der zunächst durchgeführten Lithiierung und Transmetallierung von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) und anschließenden Kupplungsversuchen mit dem Bis(*p*-phenyltriflat) (**77**) oder Bis(*p*-phenylchlorid) (**74**) der Trögerschen Base kein positives Ergebnis erzielt werden: im Fall von **77** wurde wieder das schon zuvor verwendete Katalysatorsystem bestehend aus [Pd(PPh₃)₄] und Lithiumchlorid genutzt,^[188] im Fall von **74** wurde jetzt auf den für Arylchloride in der Regel sehr effektiven [Pd(PtBu₃)₂]-Komplex zurückgegriffen. In beiden Fällen konnten nur defunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin und die jeweiligen eingesetzten Edukte gewonnen werden.

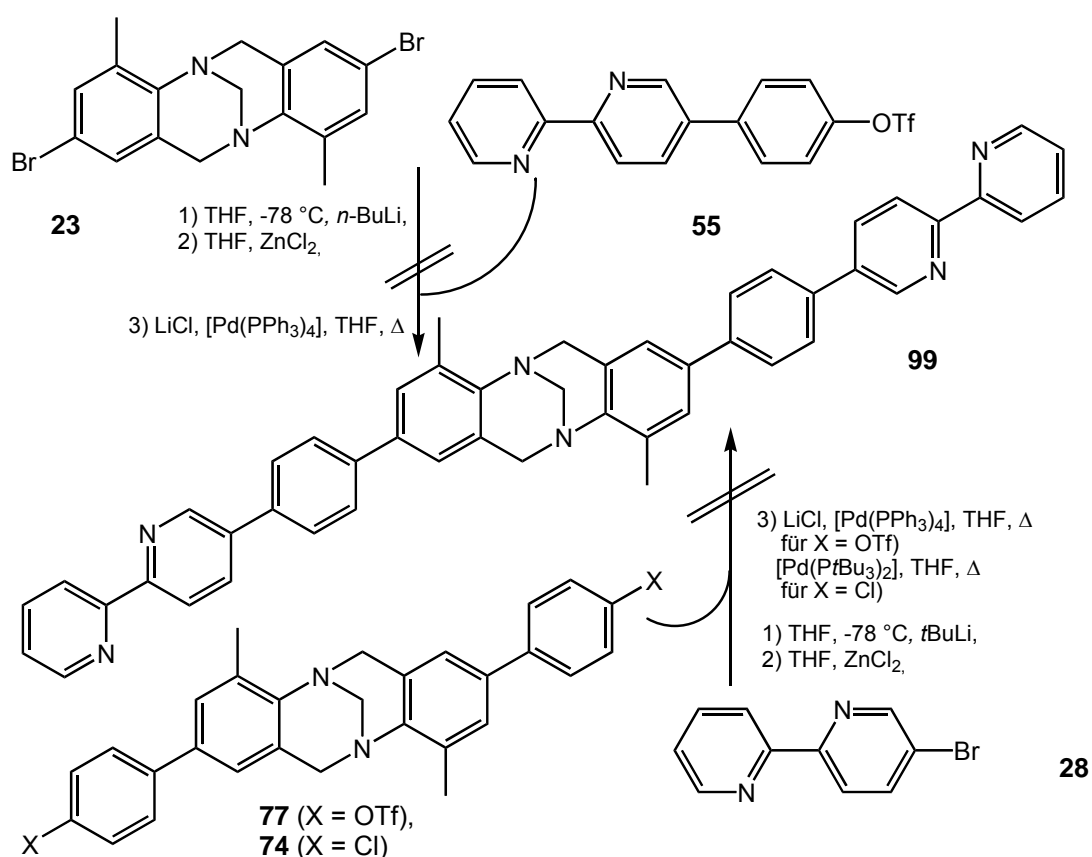


Abb. 74: Versuchte Synthesen des *p*-phenylenverbrückten Bis(bipyridin)-Liganden **99** mittels einer doppelten *Negishi*-Kupplung: durch Generierung einer Diorganozinkspezies der Trögerschen Base (**23**) (a) und durch Generierung einer Organozinkspezies ausgehend von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) (b)

4. Synthese der Liganden

Dies lässt darauf schließen, dass wiederum die Lithierungs- und Transmetallierungsschritte erfolgreich gelungen sind und nur die eigentliche Kupplung des Zinkorganyls mit **74** bzw. **77** nicht erfolgt ist. Bei dieser Variante wurde wie im Fall der einzusetzenden 2-Brompyridine bei der Synthese der 2,2'-Bipyridine *t*-Butyllithium als Lithierungsreagenz eingesetzt. Vor kurzem konnte in einer Veröffentlichung gezeigt werden, dass jedoch auch mit *n*-Butyllithium und anschließender Transmetallierung mit Zinkbromid eine Umsetzung von **28** zur entsprechenden Zinkorganylverbindung gelingt, da diese mit einem Arylbromid zur gewünschten Zielverbindung umgesetzt werden konnte.^[190]

Da mit den hier beschriebenen Ansätzen der *Negishi*-Kupplung der Ligand **99** nicht synthetisiert werden konnte, wurde im Folgenden auf die *Suzuki*-Kupplung zurückgegriffen. Wie in der dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit gezeigt werden konnte, erhält man die besten Resultate, wenn verschiedene Boronsäuren mit einem dihalogenierten Derivat der Trögerschen Base gekuppelt werden.^[80, 81] Deswegen wurde zunächst das diiodierte Derivat der Trögerschen Base (**24**) als Edukt eingesetzt und versucht, es mit dem Bis(*p*-phenyl)boronsäureester des 2,2'-Bipyridins (**57**) mit verschiedenen Katalysatorsystemen umzusetzen (Abb. 75).

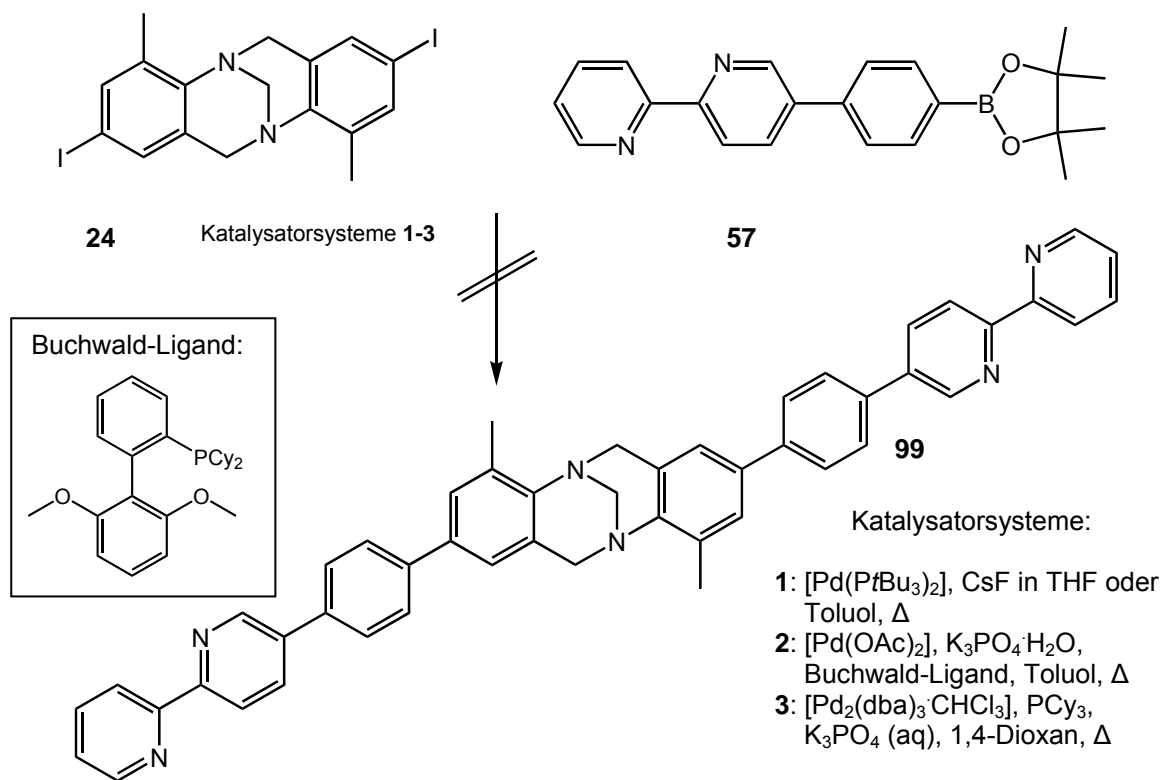


Abb. 75: Versuchte Synthesen des *p*-phenylenverbrückten Bis(bipyridin)-Liganden **99** mittels einer doppelten *Suzuki*-Kupplung unter Anwendung von drei verschiedenen Katalysatorsystemen

4. Synthese der Liganden

Als erstes wurde das schon im Abschnitt 4.3. zuvor beschriebene System bestehend aus $[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2]$ und Cäsiumfluorid eingesetzt (Katalysatorsystem 1), das sich als sehr effektiv für die Synthese der in Abschnitt 4.3. dargestellten disubstituierten Trögerschen Basen erwiesen hatte. In diesem Fall blieb es jedoch wirkungslos; dünnschichtchromatographisch konnte kein Umsatz festgestellt werden, auch wenn die Menge an Palladiumkatalysator von anfänglich 6 mol-% auf bis zu 30 mol-% erhöht wird. Ebenso blieb ein Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Toluol ohne Folgen: auch hier konnte nach vier Tagen unter Rückfluss kein Umsatz festgestellt werden – nur der eingesetzte Boronsäureester **57** hatte sich zersetzt und konnte nicht zurückgewonnen werden.

Im Laufe dieser Arbeit wurde von *Buchwald* ein neuer Phosphanligand vorgestellt, der sich in Verbindung mit Palladiumacetat ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$) als äußerst effektiv in *Suzuki*-Kupplungen erwies.^[191-194] Mit ihm konnten bei sehr geringer Katalysatormenge eine ganze Reihe an Substraten, darunter auch viele heterozyklische Verbindungen erfolgreich umgesetzt werden. Jedoch konnte auch dieses System (Katalysatorsystem 2) nach adaptierter Vorschrift^[191] leider nicht erfolgreich auf die Synthese von **99** übertragen werden. Genau wie im Fall des ersten Systems brachten auch hier eine Erhöhung der Katalysatormenge und Erhitzen unter Rückfluss für mehrere Tage keinen Erfolg.

Als drittes System wurde schließlich ein ebenfalls im Laufe dieser Arbeit publiziertes Syntheseprotokoll von *Fu*^[195] getestet, das sich speziell für Heteroarylkupplungen als sehr effizient erwiesen hat. Es sieht den Einsatz von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ in Verbindung mit Tris(cyclohexyl)phosphan (PCy_3) als elektronenreichen Liganden vor (Katalysatorsystem 3). Leider stellte sich auch dieses System in diesem Fall als ineffektiv heraus: auch eine Katalysatormenge von 50 mol-% und tagelanges Erhitzen unter Rückfluss bewirkten lediglich die Zersetzung der eingesetzten Edukte. Auch die Anwendung dieses Protokolls, das sich auch für Arylchloride eignen soll, auf die Kupplung des Bis(*p*-phenylchlorids) (**74**) und dem Bis(*p*-phenyltriflat) (**77**) der Trögerschen Base mit dem Boronsäureester **60** führte leider nur zu analogen Resultaten (Abb. 76).

Zwar konnte **99** massenspektrometrisch im Fall der Synthese ausgehend von **74** detektiert werden, jedoch gelang es nicht, das Produkt aus der mehrere Spezies umfassenden Mischfraktion zu isolieren.

4. Synthese der Liganden

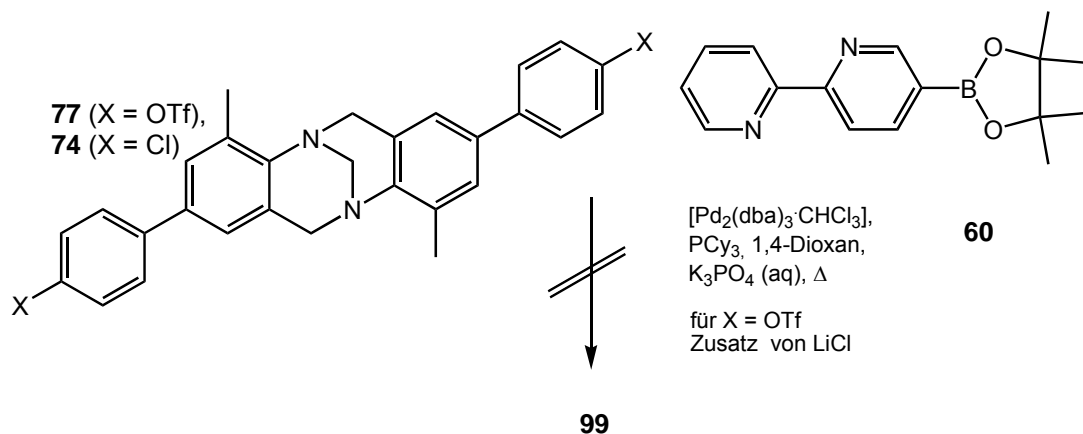


Abb. 76: Versuchte Synthesen des *p*-phenylenverbrückten Bis(bipyridin)-Liganden **99** mittels einer doppelten *Suzuki*-Kupplung ausgehend von **77** bzw. **74** mit dem Boronsäureester **60**

Genau wie im Fall der *Negishi*-Kupplungen wurde deswegen im Folgenden versucht, über den „umgekehrten“ Weg zum Erfolg zu kommen, d.h. ein Diboronsäurederivat der Trögerschen Base und eine halogenierte 2,2'-Bipyridinverbindung (oder das Triflat **55**) in der *Suzuki*-Kupplung einzusetzen (Abb. 77).

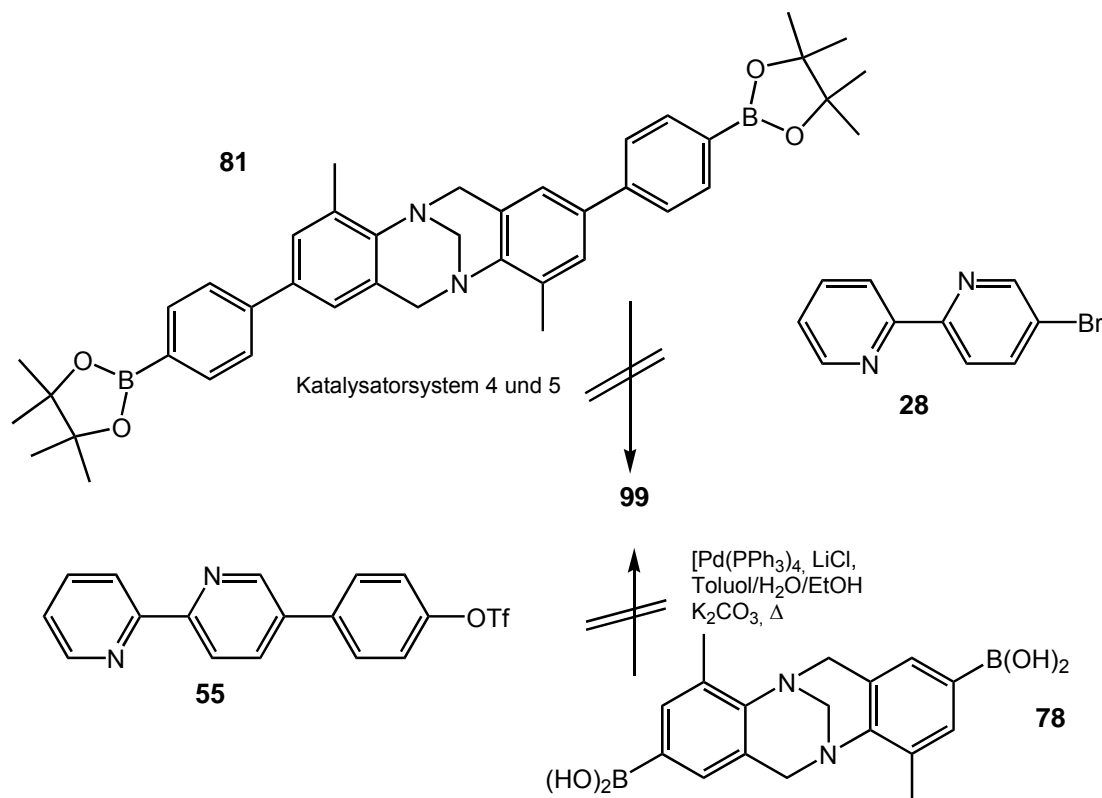


Abb. 77: Versuchte Synthesen des *p*-phenylenverbrückten Bis(bipyridin)-Liganden **99** mittels doppelter *Suzuki*-Kupplungen ausgehend von Diboronsäurederivaten der Trögerschen Base

Im Fall von **55** wurde ein Syntheseprotokoll von *Diederich*^[162] adaptiert, das den Standardkatalysator $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als aktive Spezies vorsieht. Zusätzlich wurde die

4. Synthese der Liganden

Synthese unter Zugabe von Lithiumchlorid durchgeführt, da in der Originalvorschrift nicht von Aryltriflaten, sondern von Arylbromiden und -iodiden ausgegangen wird. Jedoch konnte **99** auf diesem Weg ebenso wenig dargestellt werden wie mittels zweier weiterer Syntheseprotokolle, mit denen versucht wurde, den Liganden ausgehend von dem Bis(*p*-phenylboronsäureester) **81** und 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) zu synthetisieren: zum einen wurde das für die palladiumkatalysierte Borylierung verwendete Katalysatorsystem bestehend aus [Pd(dppf)Cl₂] in Verbindung mit einem weiteren Äquivalent dppf genutzt (Katalysatorsystem 4), mit dem u. a. auch ausgehend von **55** ein 2,2'-Bipyridinderivat als Edukt eingesetzt worden ist, zum anderen wurde [Pd(PPh₃)₄] in Verbindung mit Cäsiumfluorid als Base verwendet (Katalysatorsystem 5). Nachdem alle vorgestellten Versuche der Synthese von **99** zu keinem Erfolg geführt hatten, wurde die Synthese dieses Liganden verworfen und im Folgenden keine weiteren Darstellungsversuche unternommen.

4.4.2. Liganden mit flexiblen Verbindungselementen

In Abschnitt 4.4.1. wurden die Synthesen und versuchten Synthesen von Liganden mit Spacern beschrieben, die zur Verlängerung bzw. Ausdehnung der Strukturen geführt haben. Genauso ist natürlich eine Orientierung in die andere Richtung möglich und man kann Liganden entwerfen, die im Vergleich zu den bisher vorgestellten einen verkürzten Spacer besitzen. Das einfachste denkbare und sehr flexible Verbindungselement dieser Art ist die C-C-Einfachbindung.

d) mittels einer C-C-Einfachbindung verbrückter Ligand

Mit 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) und den verschiedenen Boronsäurederivaten der Trögerschen Base wie **78** sollte sich solch ein Ligand wiederum durch eine *Suzuki*-Kupplung in insgesamt nur drei Syntheseschritten aufbauen lassen. Ein erster Versuch mit dem in 4.3. beschriebenen Katalysatorsystem [Pd(P^{*t*}Bu₃)₂] und Cäsiumfluorid gelang in der Tat und der erwünschte Ligand **100** konnte in einer mäßigen Ausbeute von 32 % synthetisiert werden. Um diese Ausbeute zu verbessern, wurde das im Laufe dieser Arbeit publizierte Protokoll von *Fu*,^[195] das schon bei der versuchten Synthese von **99** zum Einsatz gekommen ist, verwendet und **100** konnte auf diesem Wege in einer guten Ausbeute von 62 % gewonnen werden (Abb. 78).

4. Synthese der Liganden

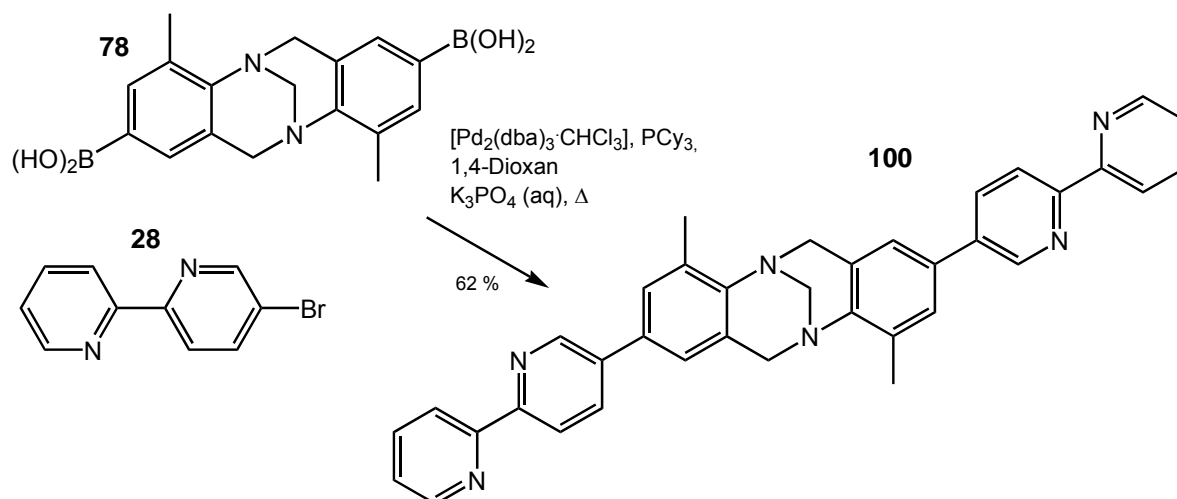


Abb. 78: Synthese des direktverbrückten Liganden **100** mittels einer doppelten *Suzuki*-Kupplung

e) esterverbrückter Ligand

Neben der C-C-Einfachbindung stellen jedoch auch über andere Verbindungselemente wie Ester- oder Amidbindungen verbrückte Strukturen flexible Liganden dar. Analog der für den auf Isomannit basierenden Liganden **71** erfolgreich durchgeführten Synthese (Abb. 52) konnte auch ein zweifach esterverbrückter Ligand der Trögerschen Base (**101**) ausgehend von 5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**) und dem Dihydroxyderivat **84** gewonnen werden (Abb. 79).

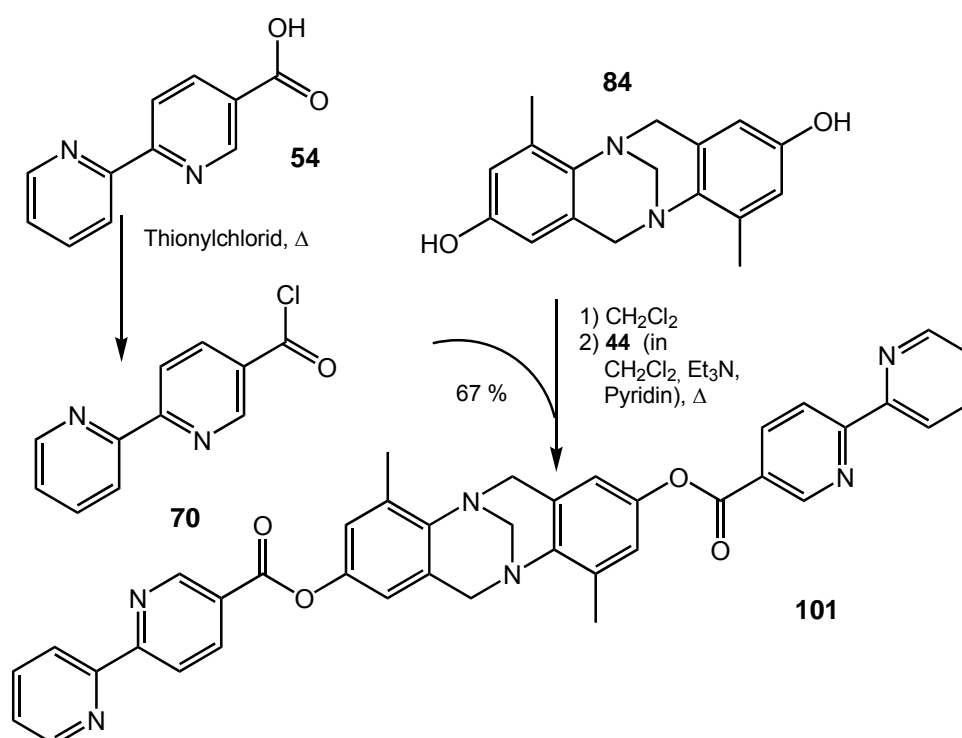


Abb. 79: Doppelte Veresterung zur Darstellung des Liganden **101**

4. Synthese der Liganden

f) amidverbrückte Liganden

Auf grundsätzlich gleiche Weise können auch Amidbindungen geknüpft werden, wenn anstelle der Dihydroxyverbindung eine Diaminoverbindung als Ausgangskomponente verwendet wird. Ausgehend von zuvor synthetisierten Bausteinen konnten auf diese Art zwei unterschiedliche amidverbrückte Liganden dargestellt werden, die sich in der Konnektivität der Amidbindung an das Gerüst der Trögerschen Base bzw. an das 2,2'-Bipyridin unterscheiden. Zum einen lässt sich Ligand **102** so durch eine Reaktion des Diaminoderivates der Trögerschen Base (**94**) mit **54** darstellen, zum anderen kann aus der Dicarbonsäure **87** *in situ* ein zweifaches Säurechlorid gebildet werden, welches im Anschluss mit 5-Amino-2,2'-bipyridin (**42**) zum Liganden **103** umgesetzt werden kann (Abb. 80).

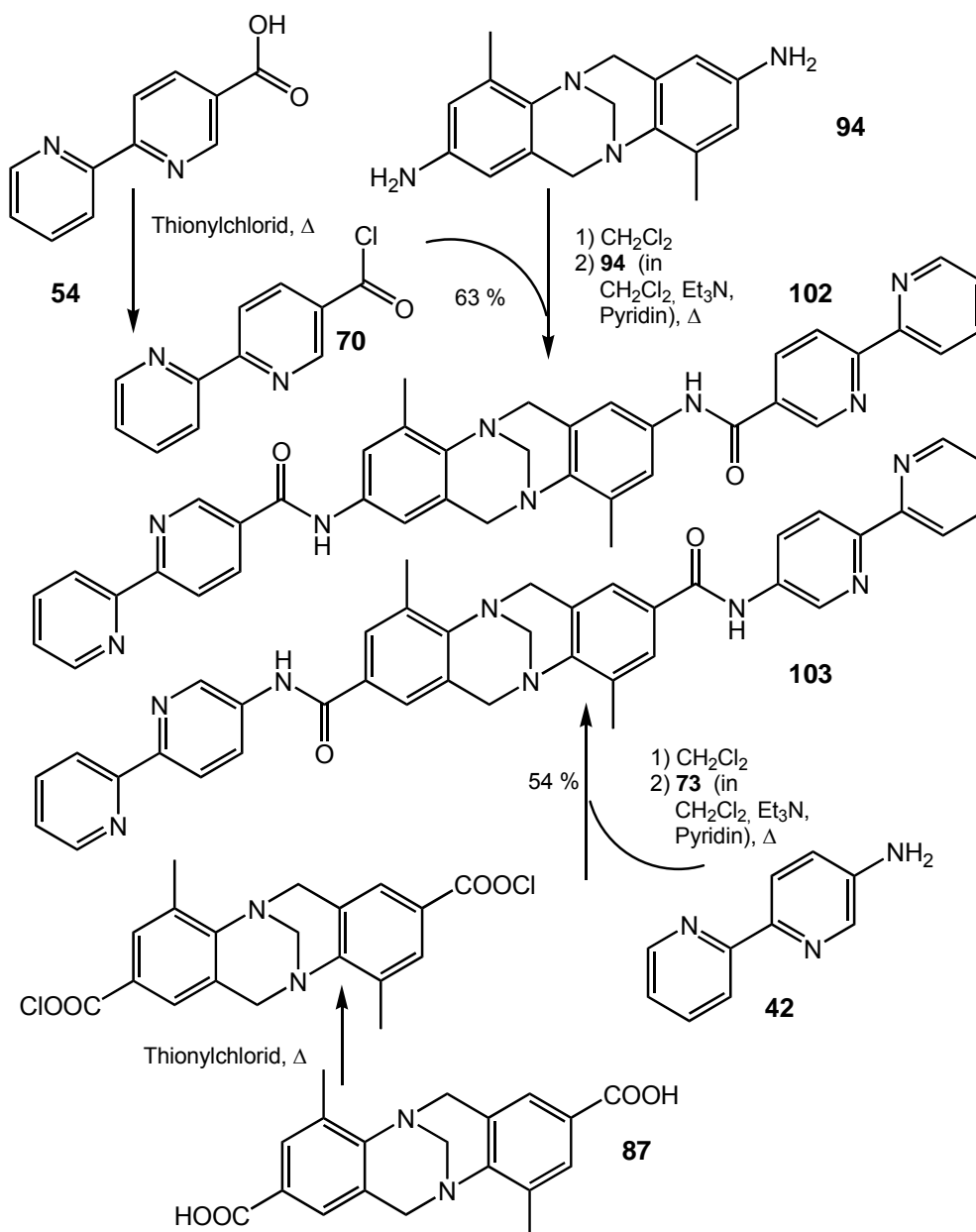


Abb. 80: Amidbildungen zur Darstellung der Liganden **102** und **103**

4.5. Synthese des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden der Trögerschen Base

Es konnten insgesamt sieben für den Aufbau helicaler metallocupramolekularer Aggregate vielversprechende Bis(bipyridin)-Liganden dargestellt werden, die auf der Trögerschen Base basieren. Die meisten für diese Synthesen erforderlichen difunktionalisierten Derivate der Trögerschen Base können in sehr wenigen Schritten synthetisiert werden; die Monofunktionalisierung der notwendigen 2,2'-Bipyridine erfordert in der Regel etwas größeren synthetischen Aufwand, auch wenn mittlerweile der Schlüsselschritt ihrer Synthese, die *Negishi*-Kupplung, sehr gut ausgearbeitet ist, wozu auch Teile dieser Arbeit beitragen konnten. Es wäre trotzdem wünschenswert, auch den Syntheseaufwand der einzusetzenden Metallkomplexierungseinheiten minimieren zu können. Eine dem 2,2'-Bipyridinbaustein ganz ähnliche Chelatisierungseinheit stellt die 2-Pyridylmethaniminfunktion da, die vor allem von *Hannon* für den Aufbau helicaler Strukturen verwendet worden ist.^[23, 62] Wie der Name schon aussagt, können sie relativ simpel durch die Bildung einer Iminbindung aus kostengünstigen Edukten (Aldehyden und Aminen) dargestellt werden.^[63] Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, solch einen einfachen Liganden ausgehend vom Diaminoderivat der Trögerschen Base (**94**) und kommerziell erhältlichem 2-Pyridincarboxaldehyd nach adaptierter Versuchsvorschrift zu synthetisieren.^[196] Dies gelang in einer Ausbeute von 75 % (Abb. 81). Bei der Durchführung der Reaktion ist darauf zu achten, dass gerade genug Methanol verwendet wird, um **94** vollständig zu lösen, da dann der gewünschte Bis(2-pyridylmethanimin)-Ligand **104** aus der Reaktionslösung ausfällt. **104** sollte zwar aufgrund der Arylsubstitutionen relativ stabil gegenüber Hydrolyse sein, kann jedoch nicht säulenchromatographisch gereinigt werden, da die Verbindung sich sonst zersetzt. Ferner konnte beobachtet werden, dass schon beim Lösen von **104** in Deuteriochloroform (CDCl₃) in den NMR-Spektren zu einem Anteil von 5-10 % die Zersetzungsprodukte (d.h. die Edukte) detektiert werden konnten, was in weniger saurem deuterierten Dichlormethan (CD₂Cl₂) nicht der Fall ist. Mit der erfolgreichen Synthese von **104** konnte das Spektrum an *N*-heterozyklischen Liganden mit der Trögerschen Base als Grundgerüst um einen Liganden mit einer 2-Pyridylmethaniminfunktion als Komplexierungseinheit erweitert werden.

4. Synthese der Liganden

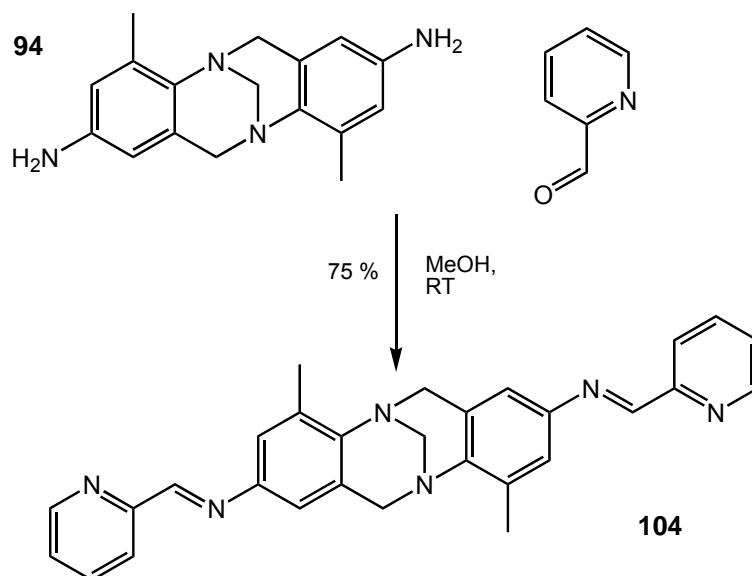


Abb. 81: Synthese des Bis(2-pyridylimin)-Liganden der Trögerschen Base (**104**)

Insgesamt konnten so acht verschiedene Bis(bipyridin)- und Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden ausgehend von difunktionalisierten Trögerschen Basen und monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridinen oder 2-Pyridincarboxaldehyd dargestellt werden, die in Abb. 82 zusammengefasst sind.

4. Synthese der Liganden

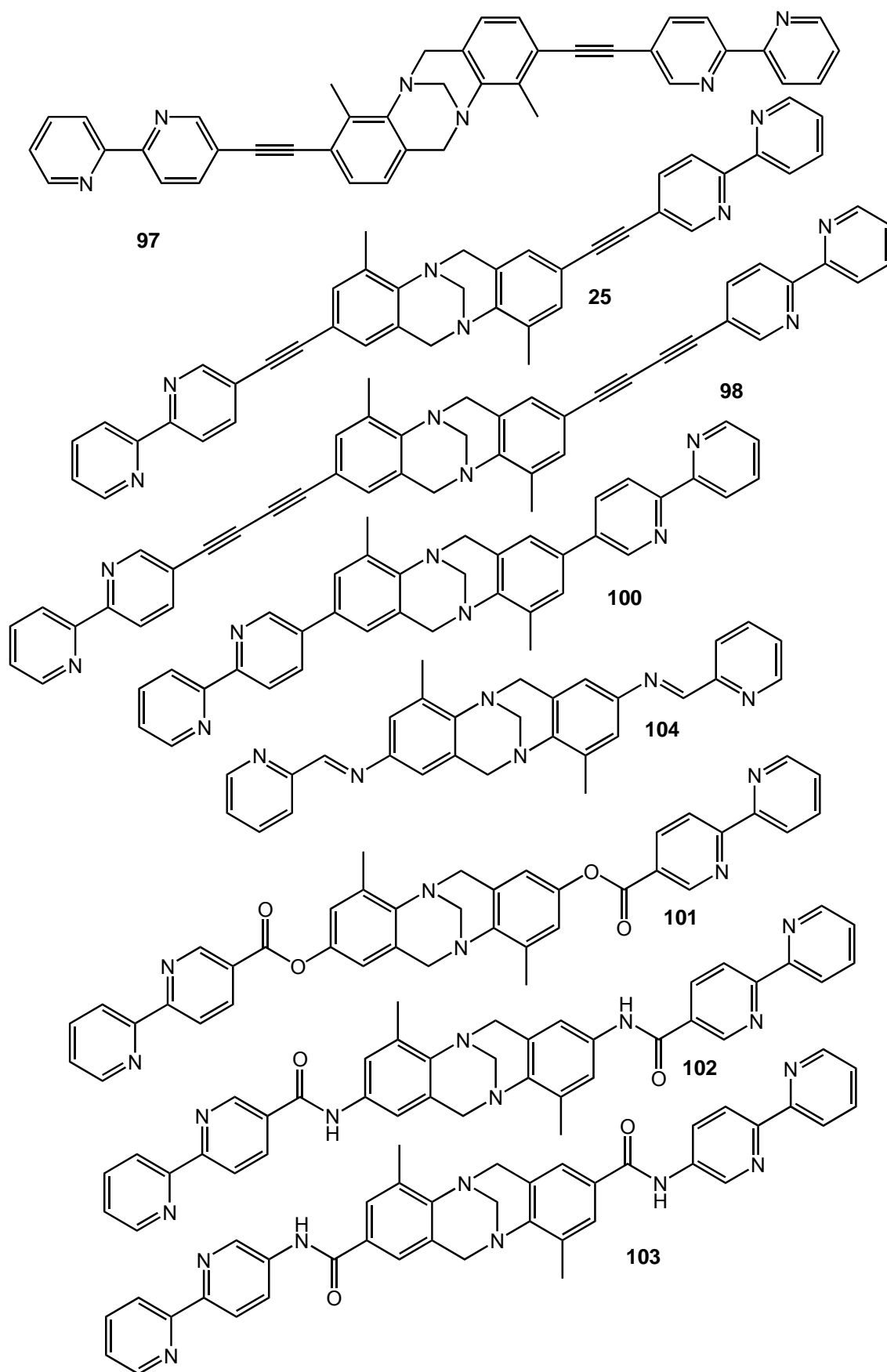


Abb. 82: Übersicht über die acht in dieser Arbeit synthetisierten *N*-heterozyklischen Liganden der Trögerschen Base

4.6. Brenzkatechine als Chelatisierungseinheiten

Die bisher vorgestellten Ligandensysteme mit 2,2'-Bipyridinen oder 2-Pyridylmethaniminen besitzen neutrale *N*-heterozyklische Komplexierungseinheiten, die mit weicheren Metallionen wie Silber(I)-, Kupfer(I)-, Zink(II)-, oder Eisen(II)-ionen Koordinationsverbindungen eingehen können und eine breite Anwendung in verschiedenen Teilbereichen der Chemie finden.

Für die Verwendung von Oligosauerstoffdonor-Liganden in der Supramolekularen Chemie finden sich weitaus weniger Beispiele. Basierend auf ersten Arbeiten von *Raymond*^[197, 198] wurden vor allem von *Stack*^[199, 200], *Albrecht*^[17, 64, 201-205] und kürzlich auch von *Hahn*^[206, 207] Brenzkatechinderivate als zweizählige negativ geladene Liganden zum Aufbau helicaler Strukturen eingesetzt, die durch Deprotonierung der sauren phenolischen OH-Gruppen dazu fähig sind, mit geeigneten harten Metallionen wie Titan(IV)-Ionen Metallkoordinationsbindungen einzugehen. Aus der Verwendung von frühen Übergangsmetallionen in Verbindung mit *O*-Donorliganden resultieren Helicate mit ganz anderen Eigenschaften als durch *N*-heterozyklische Liganden aufgebaute Systeme. Der grundlegendste Unterschied ist sicherlich die Tatsache, dass die durch einen vierfach deprotonierten und damit vierfach negativ geladenen Bis(brenzkatechin)-Liganden aufgebauten supramolekularen Systeme insgesamt ebenfalls negativ geladen sind, wohingegen alle bisher angeführten Liganden zu positiv geladenen Aggregaten führen sollten.

Brenzkatechin ((Pyro)catechol), 1,2-Dihydroxybenzol) (**105**, Abb. 83 a) verdankt seinen Namen seiner Gewinnung durch Pyrolyse (altertümliche Bezeichnung: „Brenzen“) aus den Catechinen, speziell aus der Pflanze „*mimosa catechu*“.

Genau wie im Fall der verwendeten 2,2'-Bipyridinderivate ist auch hier eine Monofunktionalisierung der zu verwendenden Derivate notwendig. In der Regel bietet sich als Ausgangssubstanz nicht das Brenzkatechin selbst, sondern Veratrol (1,2-Dimethoxybenzol, **106**) (Abb. 83 b) an, in dem die beiden Hydroxylfunktionen jeweils mit einer Methylfunktion als Schutzgruppe maskiert sind. Solche aromatischen Methylether lassen sich in der Regel sehr gut mittels Bortribromid nach der gewünschten Funktionalisierung unter Freisetzung der OH-Gruppen wieder spalten^[208] und weisen im Vergleich zu Brenzkatechinen in den meisten organischen Lösungsmitteln eine wesentlich höhere Löslichkeit auf. Zusätzlich sind freie

4. Synthese der Liganden

Hydroxylgruppen bei vielen Kreuzkupplungsreaktionen oder auch Lithierungen störend bzw. verhindern diese vollständig.

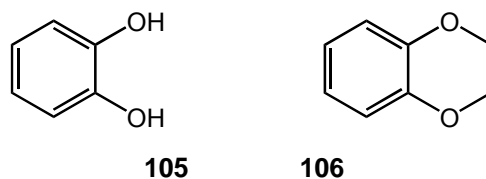


Abb. 83: Brenzkatechin (a), Veratrol (b)

4.6.1. Synthese monosubstituierter Veratrolerivate

Vor allem *ortho*-halogenierte Derivate des Veratrols stellen wertvolle Bausteine für weitere Funktionalisierungen dar. Ein entsprechend monosubstituiertes 3-Bromveratrol (**107**) stellt eine literaturbekannte Verbindung dar, welche durch eine *ortho*-Lithierung von Veratrol und einem nachfolgenden Brom-Lithium-Austausch in guter Ausbeute dargestellt werden kann^[209] und von *Albrecht* bereits für die Darstellung von 2,3-Dimethoxyphenylacetylen (**108**) verwendet werden konnte, das nach einer *Sonogashira*-Kupplung von **107** mit TMSA und anschließender Entschützung zu **108** mit Kaliumcarbonat erhalten werden konnte.^[210] Hierbei konnte das TMS-geschützte Derivat **109** nach säulenchromatographischer Reinigung nur in schlechter Ausbeute isoliert werden, weswegen **109** zur Darstellung von **108** direkt als Rohprodukt eingesetzt worden ist (Abb. 84).

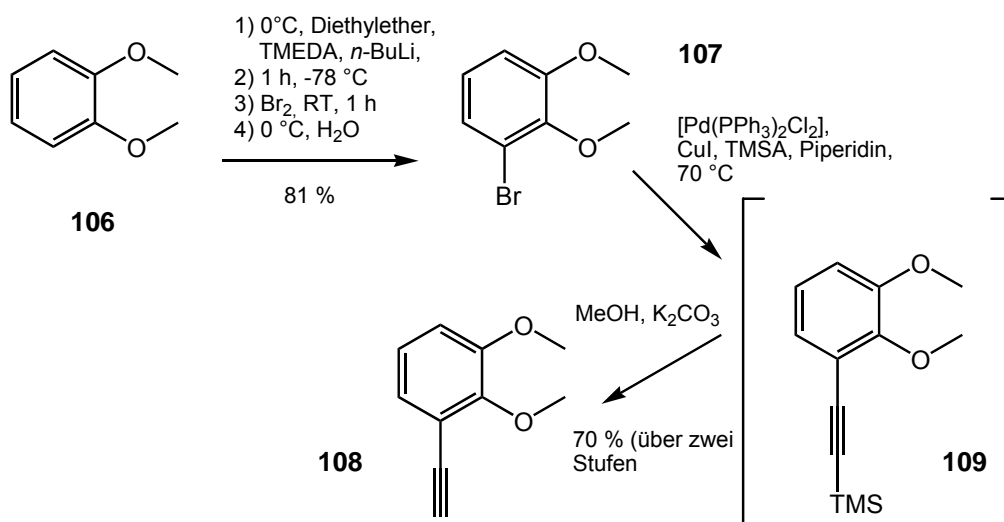


Abb. 84: *Albrechts* Synthese von **108** ausgehend von Veratrol (**106**)^[210]

4. Synthese der Liganden

Neben 3-Bromveratrol (**107**) ist aber auch 3-Iodveratrol (**110**) eine literaturbekannte Substanz, die auf analogem Wege ausgehend von Veratrol (**106**) gewonnen werden kann:^[211] wieder wird zunächst eine *ortho*-Lithiierung mit *n*-Butyllithium und im Anschluss ein Iod-Lithium-Austausch durchgeführt. *Ortho*-Iodveratrol ist aufgrund der höheren Reaktivität der Aryl-Iod-Bindung im Vergleich zur Aryl-Brom-Bindung sogar eine noch vielseitigere funktionalisierbare Verbindung als **107**. Aus diesem Grund wurde **110** nach der publizierten Methode^[211] in guter Ausbeute von 80 % synthetisiert und von dieser Substanz ausgehend versucht, das Veratrol-derivat **108** darzustellen (Abb. 85).

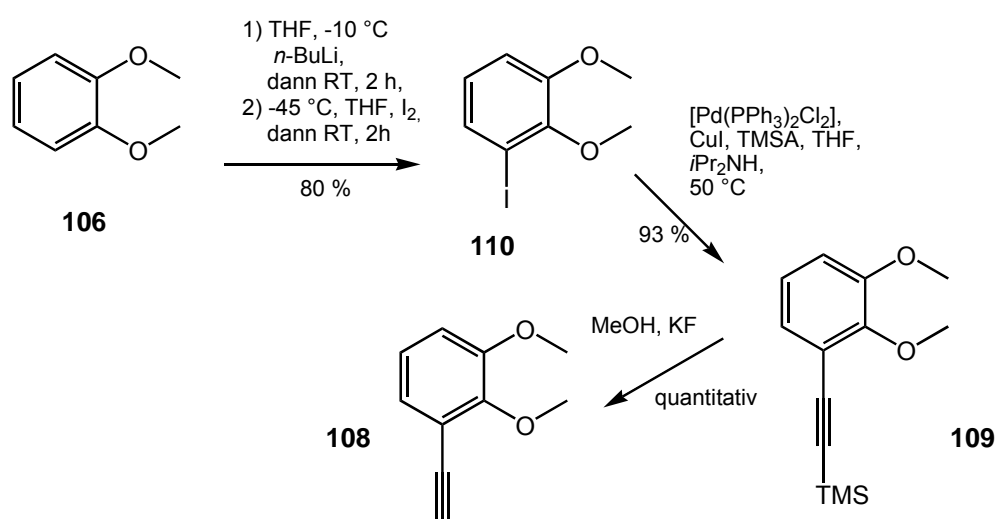


Abb. 85: Synthese von **108** ausgehend von Veratrol (**106**)

Wie Abb. 85 weiter zeigt, gelang es ausgehend von **110**, das zuvor nur in schlechter Ausbeute darstellbare TMS-geschützte Ethynyl-derivat **109** in fast quantitativer Ausbeute unter Standard-*Sonogashira*-Bedingungen zu synthetisieren und zu isolieren. Dieses konnte wiederum mit Kaliumfluorid als Fluoridquelle in ebenfalls verbesserter Ausbeute zu **108** umgesetzt werden, so dass mittels dieser Synthesesequenz die Einführung der Ethynylfunktion in deutlich besserer Ausbeute als über den von *Albrecht* beschrittenen Weg gelang.^[210]

Mit **108** lässt sich nun eine direkte Vorstufe zu einem ethylenverbrückten, auf zwei Veratroleinheiten basierenden Liganden in einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung mit einem dihalogenierten Derivat der Trögerschen Base darstellen, die im Anschluss nur noch demethyliert werden muss, um zu dem gewünschten Bis(brenzkatechin)-Liganden zu gelangen.

4.6.2. Erste Versuche zur Synthese von Bis(brenzkatechin)-Liganden

Als Kupplungspartner wurde wiederum das schon erfolgreich in zweifachen *Sonogashira*-Kupplungen zum Aufbau vom Bis(bipyridin)-Liganden **25** erprobte 2,8-diiodierte Derivat der Trögerschen Base (**24**) eingesetzt. Die Reaktion wurde wie auch im Fall von **25** mit zwei verschiedenen Katalysatorsystemen durchgeführt (Abb. 86).

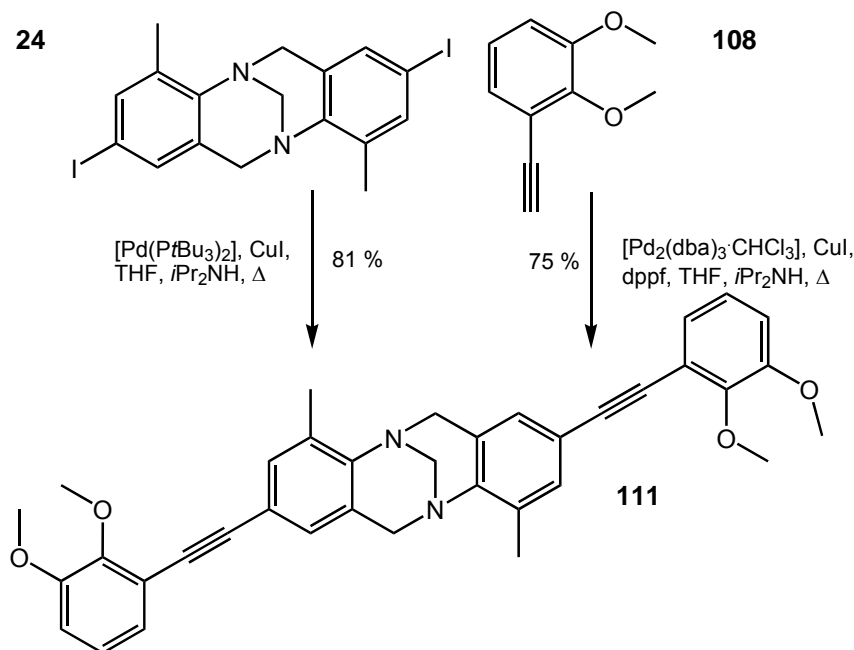


Abb. 86: Synthese von **111** ausgehend von 2,3-Dimethoxyphenylacetylen (**108**)

Wieder erwiesen sich beide Systeme – $[\text{Pd}(\text{P}t\text{Bu}_3)_2]$ und $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ (letzteres in Verbindung mit dppf als sterisch anspruchsvollen Liganden) – als annähernd gleichermaßen effektiv und **111** konnte in einer guten Ausbeute von ca. 80 % dargestellt werden.

Neben der ethylenverbrückten Ligandenvorstufe **111** ist aber auch das mittels einer C-C-Einfachbindung direkt verbrückte Analogon **112** eine interessante Verbindung, da es relativ einfach durch eine *Suzuki*-Kupplung von **24** und kommerziell erhältlicher 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure in sehr guter Ausbeute dargestellt werden kann. (Abb. 87).

Damit konnten zwei Vorstufen erhalten werden, die durch Methylgruppen geschützte Brenzkatechinfunktionen tragen. Im Folgenden wurde nun versucht, diese mittels Bortribromid zu entschützen.

4. Synthese der Liganden

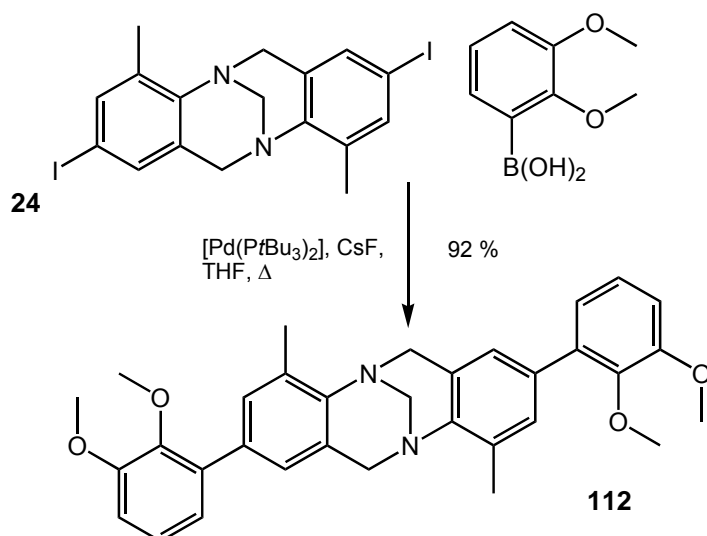


Abb. 87: Synthese von **112** durch Suzuki-Kupplung von **24** mit 2,3-Dimethoxyphenylboronsäure

Dazu wurde das gleiche Protokoll verwendet, das auch schon erfolgreich zur Darstellung des Bis(*p*-hydroxyphenyl)derivates (**76**, Abb. 59) und des Bis(hydroxy)-Derivates der Trögerschen Base (**84**, Abb. 63) angewandt werden konnte.^[177] In beiden Fällen führte die Entschützung jedoch nicht zu den gewünschten vollständig demethylierten Produkten (Abb. 88), sondern zu einem komplizierten Gemisch von Verbindungen, bei denen offensichtlich nicht alle Methoxyfunktionen gespalten worden sind. Da vier Methoxygruppen in den Edukten vorhanden sind, kann eine nicht vollständige Entschützung prinzipiell zu jeweils neun verschiedenen Verbindungen führen, was durch das aufgenommene sehr komplizierte $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Rohprodukte bestätigt wird.

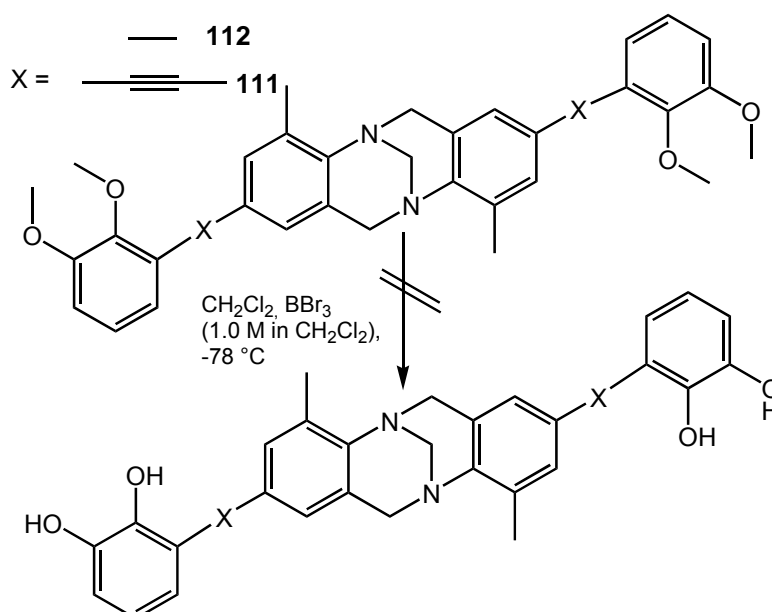


Abb. 88: Versuchte Demethylierungen von **111** und **112** mit Bortribromid

4. Synthese der Liganden

Der Versuch der Entschützung wurde zunächst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, um möglichst schonende Bedingungen für einen eventuellen späteren Einsatz von nichtracemischen Derivaten zu etablieren. Auch eine Durchführung der Reaktionen bei Raumtemperatur, der Einsatz von bis zu 40 Äquivalenten Bortribromid, längere Reaktionszeiten und eine variierte Aufarbeitung mit Methanol anstatt der ansonsten wässrigen Methode führten leider zu keinem Erfolg. Eine mögliche Ursache mag die sehr schlechte Löslichkeit der OH-freien Produkte sein, die mit zunehmender Anzahl an freien OH-Gruppen zunimmt, weswegen nicht vollständig demethylierte Zwischenprodukte bereits aus der Reaktionslösung ausfallen und dann nicht mehr am Reaktionsgeschehen teilnehmen und weiter entschützt werden können.

Ein weiterer Versuch wurde im Anschluss in Acetonitril mit Trimethylsilyliodid als Demethylierungsreagenz im Falle von **111** nach adaptierter Literaturvorschrift^[212] vorgenommen; in diesem Fall konnte jedoch gar kein Entschützungsprodukt beobachtet werden und das Edukt wurde komplett wieder gewonnen.

Aus diesen Gründen wurde versucht, den Demethylierungsschritt in der Synthesesequenz vorzuziehen und stattdessen 3-Iodveratrol (**110**) zu demethylieren und zu versuchen, das entschützte Derivat direkt in einer *Sonogashira*-Kupplung einzusetzen, was als positiven Nebeneffekt insgesamt eine Verkürzung der Reaktionsschritte zufolge hätte. Die Abspaltung der Methylgruppen von **110** gelang auch in sehr guter Ausbeute (Abb. 89); die Schwierigkeit ist lediglich darin zu sehen, dass nun eine Umsetzung von 3-Iodbrenzkatechin (**113**) mit zwei freien Hydroxylfunktionen bewerkstelligt werden muss. Funktionelle Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen wie Hydroxyl- oder Aminogruppen stören jedoch oftmals den Ablauf von Kreuzkupplungsreaktionen wie der *Suzuki*- oder *Sonogashira*-Kupplung. Auch in diesem Fall konnte **113** nicht in einer *Sonogashira*-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt werden, weswegen von dem Versuch einer möglichen doppelten Kupplung mit dem Diethinylderivat (**83**) der Trögerschen Base von vorn herein abgesehen wurde.

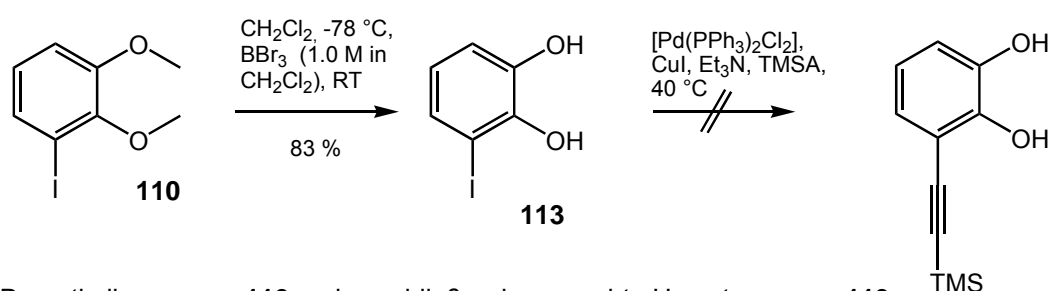


Abb. 89: Demethylierung von **110** und anschließende versuchte Umsetzung von **113**

4. Synthese der Liganden

Um die Probleme, die mit der Verwendung von Methylfunktionen als Schutzgruppen für die phenolischen OH-Gruppen der Brenzkatechinderivate auftraten, zu umgehen, erschien es sinnvoll, den Synthesepfad zu überdenken und eine andere Schutzgruppe zu verwenden, die leicht einföhrbar und vor allem auch leicht wieder abspaltbar ist. In unserer Arbeitsgruppe konnte von *Hapke* und *Thiemann* zur Schützung der OH-Gruppen von BINOLen zu diesem Zweck die Methoxymethyl-Funktion (MOM) erfolgreich eingesetzt werden.^[51, 61, 213] Sie dient neben ihrer Funktion als Schutzgruppe noch stärker als die zuvor verwendete Methylfunktion ebenso als metallierungsdirigierende Gruppe für die nachfolgende Funktionalisierung der 3-Position und kann zudem durch einfache saure Hydrolyse wieder abgespalten werden.

4.6.3. Synthese monosubstituierter MOM-geschützter Brenzkatechinderivate

Die Einführung der MOM-Schutzgruppen erfolgte nach einer adaptierten Literaturvorschrift durch Reaktion von Brenzkatechin (**105**) mit Natriumhydrid und Chlormethylmethylether (MOMCl) in einem THF/DMF-Gemisch in einer Ausbeute von 90 % (Abb. 90).^[214] Das zweifach MOM-geschützte Produkt **114** konnte bereits 1957 mittels einer anderen Synthesemethode von *Cassidy* dargestellt werden.^[215]

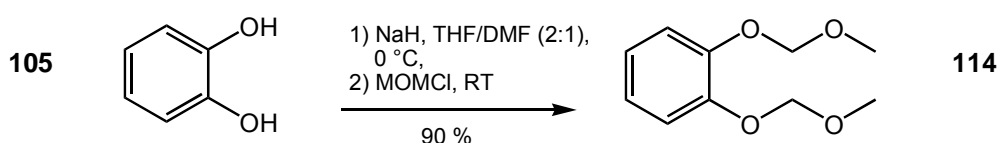


Abb. 90: Zweifache MOM-Schützung von Brenzkatechin (**105**)

Die weitere Funktionalisierung von **114** gleicht der des zuvor eingesetzten Veratrols (**106**): analog der zuvor verwendeten Syntheseprotokolle wurde zunächst eine *ortho*-Iodierung nach vorrausgehender Lithiierung zu **115** durchgeführt, gefolgt von einer *Sonogashira*-Kupplung von **115** und TMSA zu (2-(2,3-Bis(methoxymethoxy)-phenyl)ethinyl)trimethylsilan (**116**), welches im Anschluss mit Kaliumfluorid zu **117** entschützt werden konnte (Abb. 91).

4. Synthese der Liganden

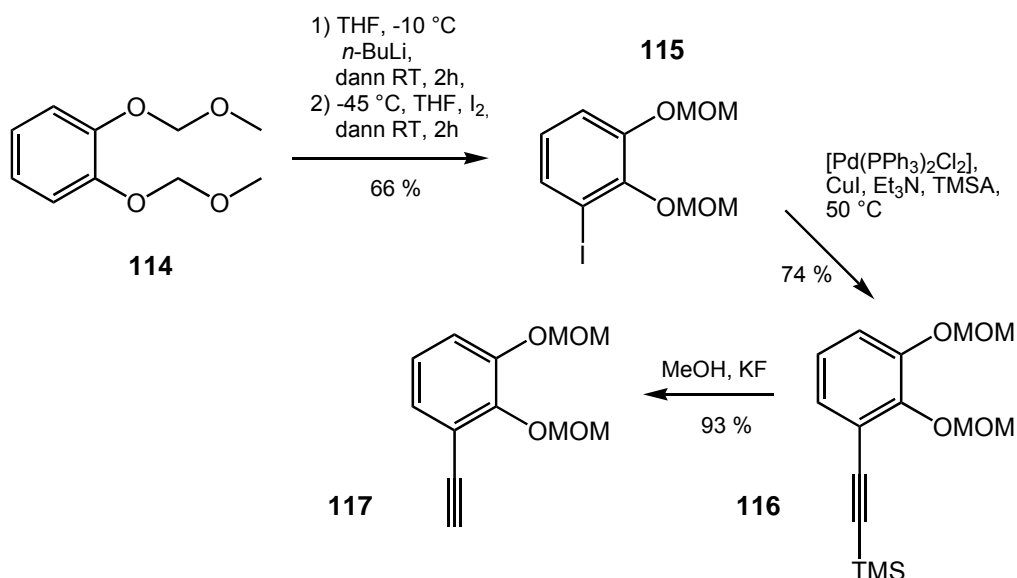


Abb. 91: Synthese von **117** ausgehend von 1,2-Bis(methoxymethoxy)benzol (**114**)

4.7. Synthese der Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base

Mit 1-Ethynyl-2,3-bis(methoxymethoxy)benzol (**117**) lässt sich nun wiederum eine direkte Vorstufe zu einem ethindiyilverbrückten, diesmal auf zwei bis(MOM)-geschützten Brenzkatechinderivaten **118** basierenden Liganden in einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung mit dem diiodierten Derivat der Trögerschen Base (**24**) darstellen, die mit dem schon zuvor erfolgreich verwendeten Katalysatorsystem bestehend aus [Pd₂(dba)₃·CHCl₃] in Verbindung mit dppf als sterisch anspruchsvollen Liganden in einer Ausbeute von 76 % gelang. Von dieser konnten dann problemlos wie auch im Fall der auf BINOL-basierenden Liganden von *Hapke* und *Thiemann* die MOM-Gruppen mit einer katalytischen Menge an Salzsäure in einem Methanol/THF-Gemisch in einer sehr guten Ausbeute von 90 % abgespalten werden, um so schließlich zu dem gewünschten Liganden **119** zu gelangen (Abb. 92).

Mit der Synthese von **119** ist damit die Darstellung eines ersten, acetylenverbrückten Bis(brenzkatechin)-Liganden gelungen, der mit der Ethynylfunktion eine rigide Spacereinheit aufweist und mit gänzlich anderen als den sonst für Bis(bipyridin)- und Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden geeigneten Metallionen zu einer – für unsere Gruppe – neuen Klasse von Metallkomplexen helicaler Struktur führen soll.

4. Synthese der Liganden

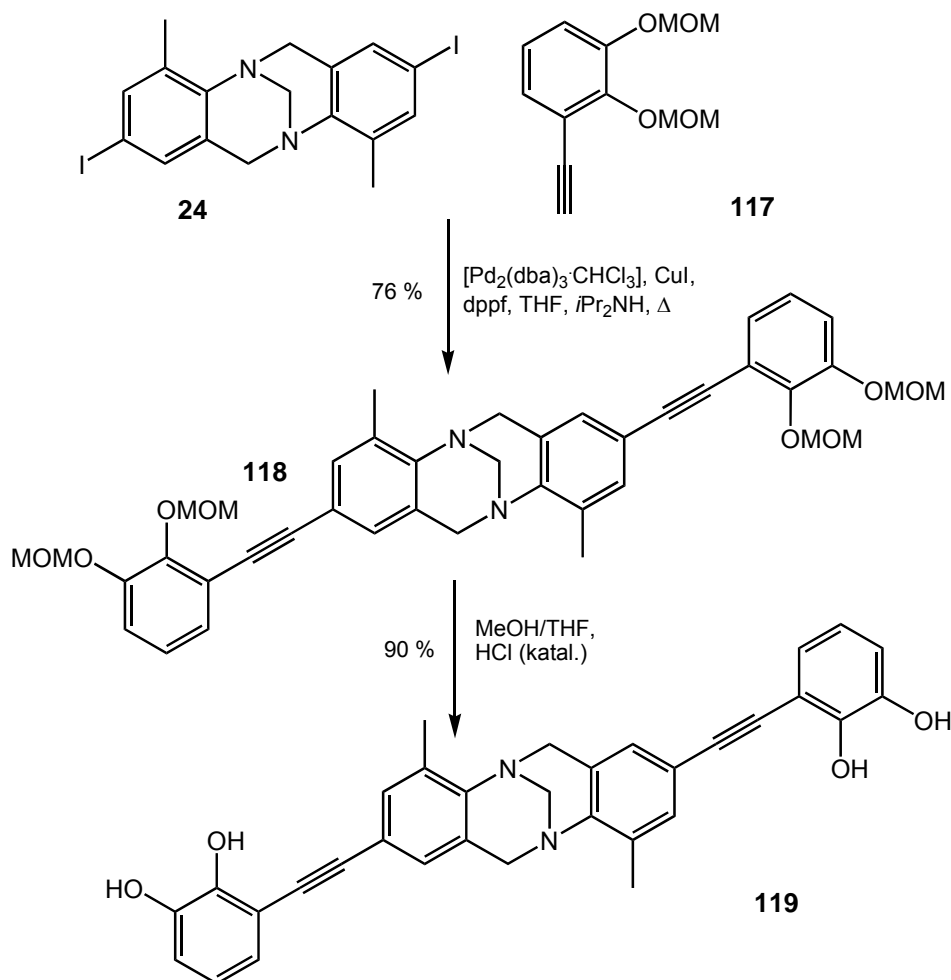


Abb. 92: Zweifache *Sonogashira*-Kupplung zur Darstellung von **118** und saure Hydrolyse der MOM-Gruppen zur Synthese vom Bis(brenzkatechin)-Liganden **119**

Neben dem Einsatz eines rigiden Verbindungselementes wie der Ethynylfunktion ist andererseits aber – wie auch im Falle der Bis(bipyridin)-Liganden – die Synthese von Liganden mit flexibleren Spacern von großem Interesse. Aufgrund der guten Erfahrungen mit der MOM-Schutzgruppe wäre ein erster möglicher Schritt zur Synthese eines solchen Liganden beispielsweise zunächst die Darstellung eines weiteren bis(MOM)-geschützten funktionalisierten Brenzkatechinderivates, das z. B. in 3-Stellung mit einer freien Hydroxylgruppe substituiert ist, das dann zu einem esterverbrückten Liganden umgesetzt werden könnte. Noch wünschenswerter ist allerdings die direkte Umsetzung eines geeigneten (ungeschützten) Brenzkatechinderivates, da auf diesem Wege die Schutzgruppenoperationen umgangen werden können. Ein solcher Ligand **120** lässt sich in der Tat analog der Synthese des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden der Trögerschen Base (**104**) ausgehend vom Diaminoderivat (**94**) darstellen: als Aldehyd setzt man nun 2,3-Dihydroxybenzaldehyd anstelle des zuvor verwendeten 2-Pyridin-carboxaldehyds

4. Synthese der Liganden

ein und kann auf diese Weise wieder ein Diimin erzeugen, in welchem die Iminfunktion jedoch diesmal nicht als Teil der Komplexierungseinheit, sondern als flexibles Verbindungselement zwischen dem Gerüst der Trögerschen Base und dem Brenzkatechinrest als Komplexierungseinheit fungiert. Diese Synthese gelingt unter ähnlichen Bedingungen unter Adaption eines von *Albrecht* veröffentlichten Syntheseprotokolls (Abb. 93).^[203]

Mit der erfolgreichen Darstellung der beiden Bis(brenzkatechin)-Liganden konnte das bisher beschriebene Ensemble an Liganden mit *N*-heterozyklischen Chelatisierungseinheiten und sowohl rigiden als auch flexiblen unterschiedlichen Spacern um Sauerstoffdonorliganden erweitert werden. Die Synthese der vielfältigen unterschiedlichen Metallkomplexe, die aus den in diesem Kapitel angeführten Liganden dargestellt werden können, wird im nächsten Abschnitt behandelt.

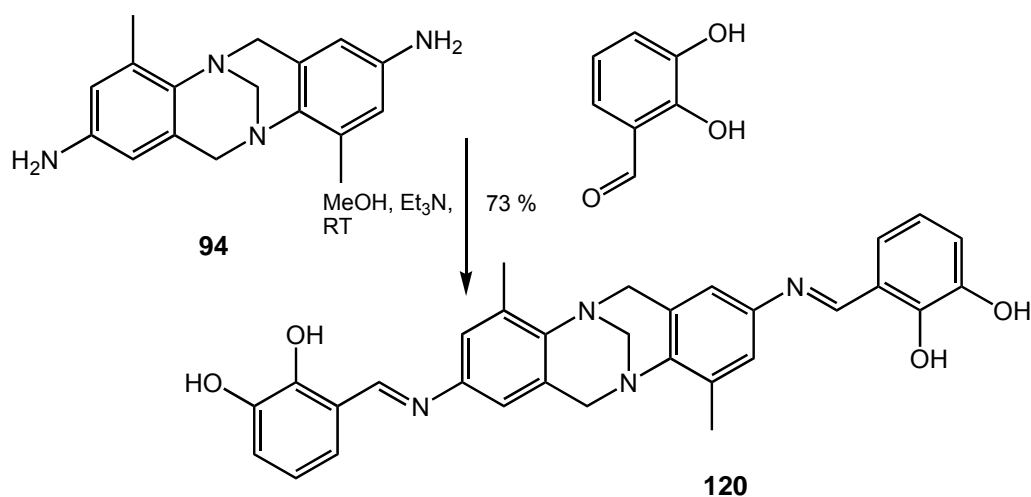


Abb. 93: Darstellung des Bis(brenzkatechin)-Liganden **120**

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Mit den zuvor synthetisierten Liganden kann mit Übergangsmetallionen eine ganze Reihe unterschiedlicher Metallkomplexe synthetisiert werden, deren Darstellung, strukturelle Charakterisierung und spektroskopischen Eigenschaften in diesem Abschnitt beschrieben werden. Einen wichtigen Teilaspekt stellen hierbei die Untersuchungen bezüglich der Stereoselektivität bei der Bildung der zweikernigen Metallkomplexe dar, d.h. die Frage, inwieweit die chiralen Zentralelemente in der Lage sind, die Stereochemie der neu gebildeten stereogenen Metallzentren zu beeinflussen. Am Beispiel des zweikernigen Kupfer(I)-Komplexes des Liganden **25** wurde bereits mit Hilfe von *molecular-modeling*-Studien gezeigt, welche theoretisch denkbaren stereochemisch unterschiedlichen Komplexe mit Kupfer(I)-Ionen gebildet werden können (Abschnitt 3.3.).

Das Komplexierungsverhalten der Liganden wurde mittels NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Methoden untersucht, wobei in der Regel schon die ¹H-NMR-Spektren relativ schnell darüber Aufschluss geben, ob eine erfolgreiche Komplexierung stattgefunden hat, da die chemische Verschiebung der Protonen beispielsweise am 2,2'-Bipyridingerüst im Fall der Komplexbildung hierfür in der Regel einerseits eindeutige Indizien liefert, andererseits die Anzahl der beobachteten Resonanzsignale häufig Rückschlüsse auf die Diastereoselektivität der Selbstorganisationsprozesse zulassen.

5.1. Metallkomplexe der Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base

Ein geeignetes Übergangsmetallion für die Bildung von oktaedrischen Komplexen der zuvor synthetisierten Bis(brenzkatechin)-Liganden ist das Titan(IV)-Ion. Als Ausgangskomplex für die Bildung der Ti(IV)-Helicate wurde Titan(IV)-oxidacetylacetonat ($[\text{TiO}(\text{acac})_2]$) verwendet. Zur Darstellung der Helicate wurden drei Äquivalente des Liganden (**119** oder **120**), zwei Äquivalente $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ und zwei Äquivalente Kaliumcarbonat (oder Natrium- oder Lithiumcarbonat) als Base eingesetzt. Die Zugabe der Base ist einerseits für die Deprotonierung der OH-Funktionen zwingend erforderlich und andererseits werden die Alkaliionen der Carbonate als Gegenionen für die zu bildenden vierfach negativ geladenen Komplexe benötigt.

Analog einer von *Albrecht* publizierten Vorschrift^[202] wurden die angeführten Reagenzien als Feststoffe in entsprechender Stöchiometrie abgewogen, zusammengegeben, in DMF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des DMFs wurden die Komplexe als Feststoffe erhalten und zur weiteren Charakterisierung NMR-spektroskopisch (in DMSO-*d*₆ oder DMF-*d*₇) und massenspektrometrisch (DMF-Methanol-Gemisch) untersucht.

Wie *Albrecht* zeigen konnte, ist die Bildung helicaler Bis(brenzkatechin)-Komplexe in einigen Fällen von der Art der Gegenionen abhängig.^[202] Deswegen wurde zunächst versucht, Titan(IV)-Komplexe des ethylenverbrückten Liganden **119** sowohl mit Lithium(I)- und Natrium(I)- als auch Kalium(I)-ionen durch Zugabe der entsprechenden unterschiedlichen Carbonate herzustellen. Erste Anzeichen für erfolgreiche Komplezierungen konnten direkt nach Zugabe des Lösungsmittels DMF beobachtet werden, da sich in allen drei Fällen die Lösungen tiefrot verfärbten, wie es für Brenzkatechin-Komplexe von Titan(IV) charakteristisch ist. Auch die erhaltenen Feststoffe wiesen intensive Rotfärbungen auf, die mit den verschiedenen Gegenionen etwas variierten: für den Komplex mit Lithiumionen als Gegenionen konnte ein deutlich dunklerer Rotton als in den anderen beiden Fällen beobachtet werden.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Komplexe belegen eindeutig die erfolgreiche Komplexierung des Liganden und die Bildung dinuklearer dreisträngiger Komplexe. Abb. 94 zeigt das aufgenommene *ESI-MS*-Spektrum von Na₄[Ti₂**119**₃]: wie deutlich zu erkennen ist, lassen sich als Hauptsignale dreifach negativ geladene Spezies (mit einem Gegenion) und zweifach negativ geladene Komplexe nachweisen, die analog noch zwei Alkaliionen als Gegenionen tragen. Das Auftreten von Kaliumionen als Gegenionen der beobachteten Komplexe ist auf die *ESI-MS*-Quelle zurückzuführen. Die meisten anderen Signale sind Wasser-Addukte der helicalen Aggregate. Die *ESI-MS*-Spektren von Li₄[Ti₂**119**₃] und K₄[Ti₂**119**₃] lieferten prinzipiell die gleichen Ergebnisse, mit dem Unterschied, dass die Hauptsignale der aufgenommenen Spektren die jeweiligen eingesetzten Alkaliionen (Lithium(I) oder Kalium(I)) enthalten.

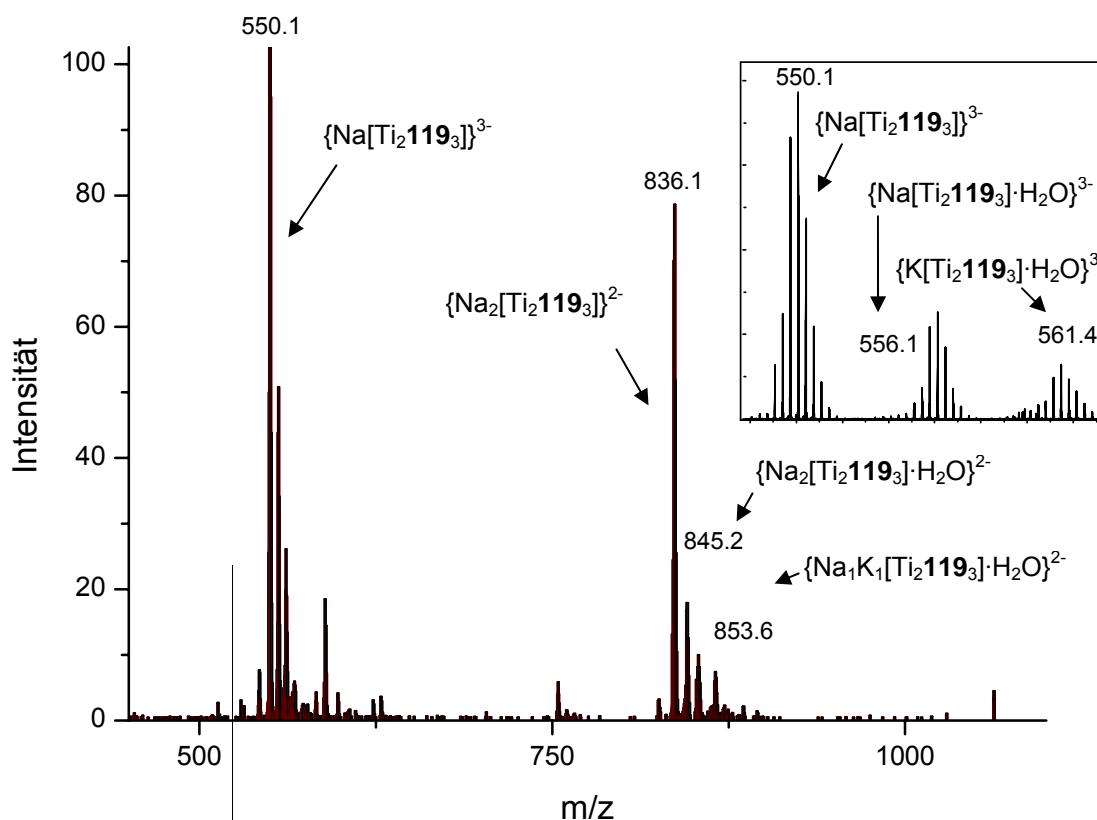


Abb. 94: Negatives ESI-MS einer Lösung von $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]$ in DMF/Methanol

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der dreisträngigen Titan(IV)-Komplexe lässt jedoch nur bedingt Interpretationen zu (Abb. 95): zwar ist grundsätzlich eine deutliche Verschiebung der Protonen des Brenzkatechinsringes im Vergleich zum freien Liganden zu beobachten, jedoch sind die Signale äußerst breit und es kann sicher von der Bildung mehrerer Spezies ausgegangen werden.

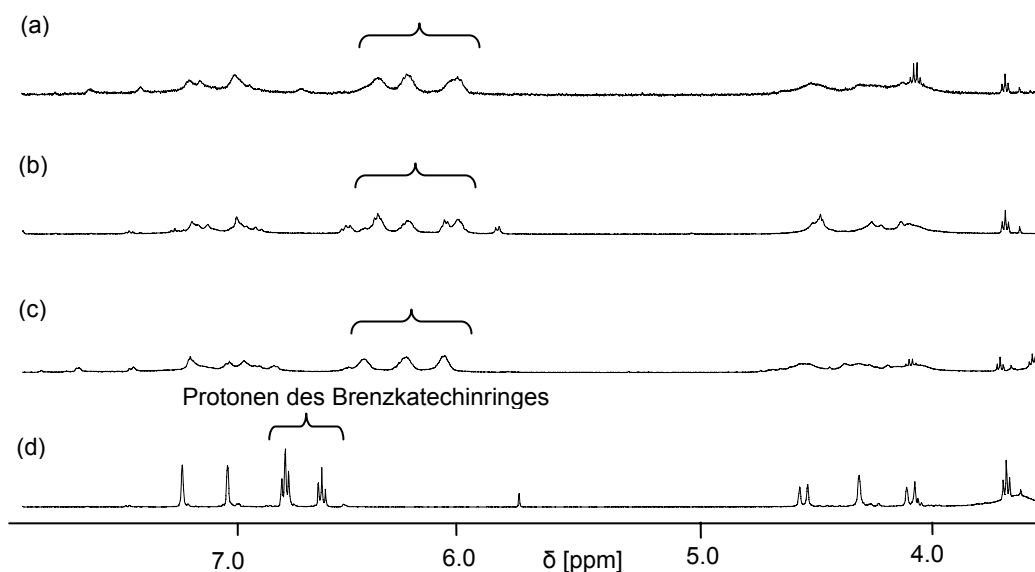


Abb. 95: ^1H -NMR-Spektren ($\text{DMSO-}d_6$) von $\text{Li}_4[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]$ (a), $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]$ (b), $\text{K}_4[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]$ (c), **119** (d)

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Aufgrund der charakteristischen Färbungen der Komplexe sowie der eindeutigen *ESI-MS*-Daten kann in allen drei Fällen von einer erfolgreichen Darstellung dinuklearer dreisträngiger Helicate oder zumindest dinuklearer dreisträngiger Metallkomplexe mit dem Liganden **119** ausgegangen werden, jedoch können aufgrund der breiten Signale, die in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet werden können, leider keine Aussagen bezüglich ihrer Stereochemie gemacht werden, so dass prinzipiell sowohl die Bildung homoleptischer als auch heteroleptischer Komplexe möglich ist. Weiterführende $^1\text{NMR-ROESY-NMR}$ -Experimente, die zur Aufklärung der Stereochemie der gebildeten Komplexe einen Beitrag leisten können, sind wegen der aufgrund der Dynamik der Komplexe sehr breiten Signale nicht möglich. Eine Kristallstruktur konnte bisher noch nicht erhalten werden. Mögliche homoleptische sind prinzipiell – neben der Bildung potentieller *meso*-Helicate – Helicate mit Λ,Λ - oder Δ,Δ -konfigurierten Metallzentren des $(5S,11S)$ - bzw. des $(5R,11R)$ -Enantiomers der Trögerschen Base, wie Abb. 96 anhand der Komplexe des $(5S,11S)$ -Enantiomers von **119** verdeutlicht.

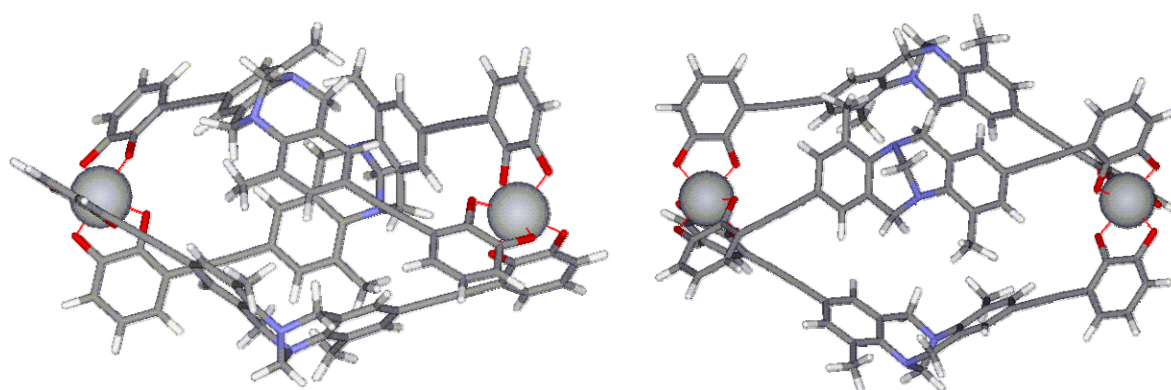


Abb. 96: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von $(\Delta,\Delta)\text{-}[\text{Ti}_2\{(5S,11S)\text{-119}\}_3]^{4+}$ (links) und $(\Lambda,\Lambda)\text{-}[\text{Ti}_2\{(5S,11S)\text{-119}\}_3]^{4+}$ (rechts)

Setzt man mit dem Liganden **120** eine Verbindung ein, die mit einer Iminbindung einen flexibleren Spacer als die Ethynylenfunktion beinhaltet, lassen sich mit allen drei Alkaliionen als Gegenionen genauso dinukleare Titan(IV)-Komplexe darstellen und man erhält analoge Ergebnisse, wie das *ESI-MS*-Spektrum von $\text{K}_4[\text{Ti}_2\text{120}_3]$ exemplarisch zeigt (Abb. 97). Der einzige Unterschied ist die Tatsache, dass ausschließlich Signale der zweifach negativ geladenen Spezies zu erkennen sind und keine Peaks der dreifach geladenen Komplexe beobachtet werden können.

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

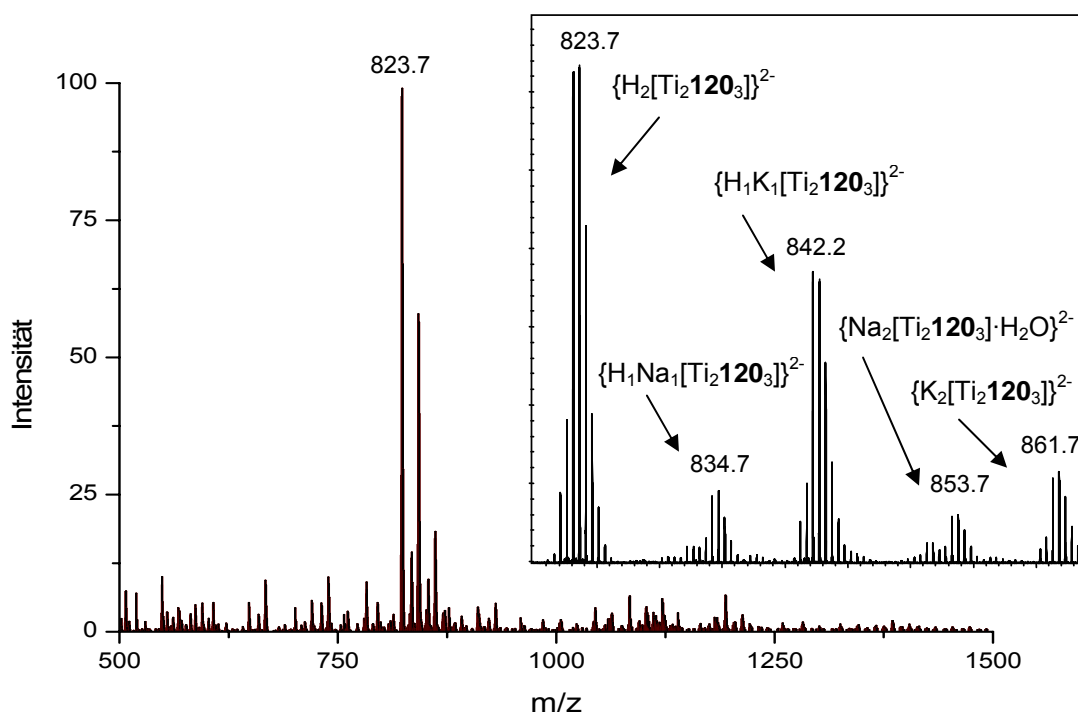


Abb. 97: Negatives *ESI-MS* einer Lösung von $\text{Li}_4[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]$ in DMF/Methanol

Weiterhin scheinen die Komplexe relativ unspezifisch zu sein, was die Wahl ihrer Gegenionen angeht: das Hauptfragment bei m/z von 823.7 trägt zwei Protonen als Gegenionen, die wahrscheinlich aus dem zugesetzten Methanol stammen.

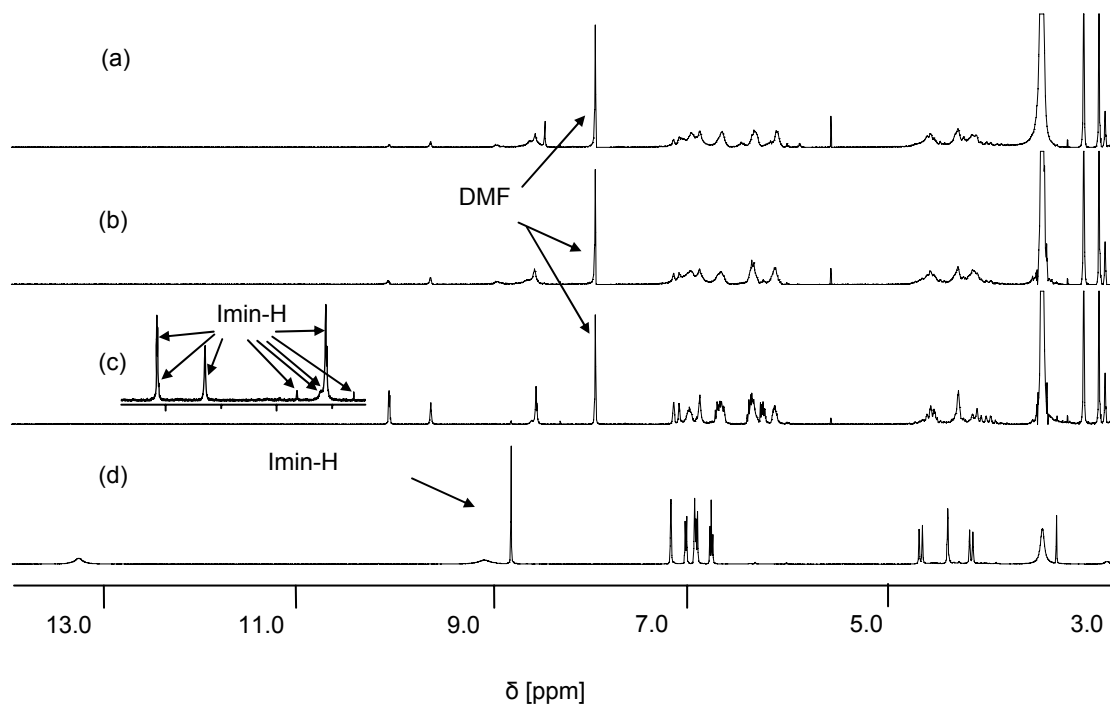


Abb. 98: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{DMSO-}d_6$) von $\text{Li}_4[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]$ (a), $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]$ (b), $\text{K}_4[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]$ (c), **120** (d)

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der drei mit dem Liganden **120** gebildeten Komplexe liefert ähnliche Ergebnisse wie sie auch mit **119** erhalten werden konnten (Abb. 98), jedoch sind diese in diesem Fall etwas klarer: es ist deutlich zu sehen, dass auch hier die Protonensignale der gebildeten zweikernigen Titan(IV)-Komplexe im Vergleich zum freien Liganden deutlich verschoben sind und die Signale der freien OH-Gruppen verschwunden sind. Die Signale sind zwar ebenso relativ breit, jedoch ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt wie es im Fall der Komplexe von **119** zu beobachten war. Ferner werden sie von $\text{K}_4[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]$ über $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]$ hin zu $\text{Li}_4[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]$ deutlich schärfer. Durch das Singulett des Iminprotons des Liganden kann eine ungefähre Anzahl der auftretenden Stereoisomere abgeschätzt werden: im Fall von $\text{Li}_4[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]$ sind mindestens zehn Signale dieses Protons in unterschiedlichen Intensitäten zu sehen (s. Abb. 98 (c)), die auf die Bildung aller sechs möglichen diastereomeren Spezies hinweist, was aufgrund der hohen Zahl auch die Bildung heteroleptischer Komplexe einschließen muss: neben homoleptischen (Δ,Δ)-, (Λ,Λ)-, und (Δ,Λ)-konfigurierten Komplexen der ($5S,11S$)-konfigurierten Liganden **120** (in relativer Anzahl 1:1:2) sind dies ebenso (Δ,Δ)-, (Λ,Λ)-und (Δ,Λ)-konfigurierte heteroleptische Komplexe bestehend aus zwei ($5S,11S$)- und einem ($5R,11R$)-konfigurierten Liganden in relativer Anzahl 2:2:4 (dazu kommen noch die korrespondierenden enantiomeren Komplexe, die mittels NMR-Spektroskopie nicht unterschieden werden können). Insgesamt sind aus diesem Grund maximal zwölf Signale der Imin-Protonen möglich. Abb. 99 zeigt die sechs möglichen diastereomeren dinuklearen Titan(IV)-Komplexe.

Es kann also konstatiert werden, dass die Selbstorganisation zu dinuklearen Titan(IV)-Komplexen mit beiden eingesetzten Liganden **119** und **120** nicht diastereoselektiv verläuft, sondern zu einer komplexen Mischung aller sechs möglichen diastereomeren metallosupramolekularer Aggregate führt.

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

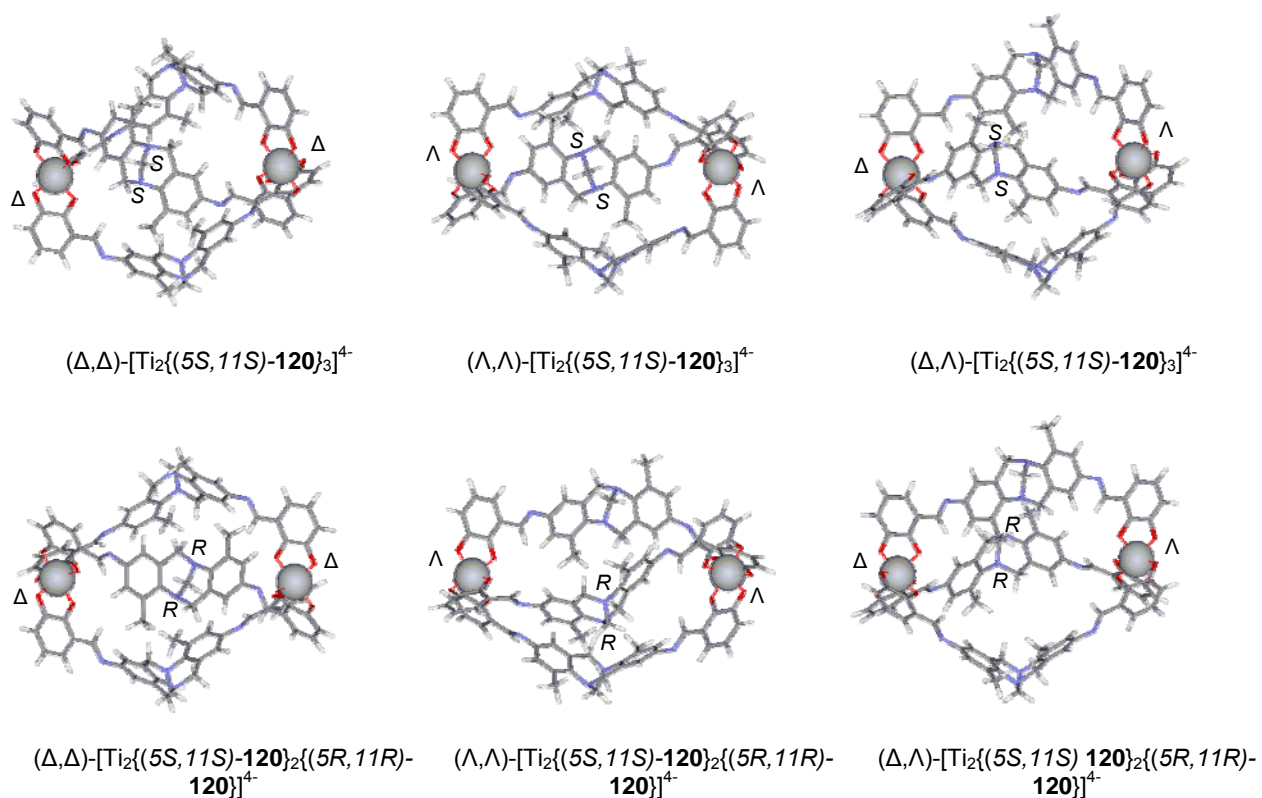


Abb. 99: *PM3-TM*-minimierte Strukturen der möglichen diastereomeren homo- und heteroleptischen dinuklearen Komplexe $[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]^{4+}$, die durch Selbstorganisation des racemischen Liganden **120** und Ti(IV)-Ionen gebildet werden (die nicht markierten Liganden in den Strukturen sind (5*S*,11*S*)-konfiguriert).

5.2. Metallkomplexe der Bis(bipyridin)- und 2-Pyridylmethanimin-Liganden

Geeignete Templatierungen für die Chelatisierung von 2,2'-Bipyridinen und 2-Pyridylmethaniminen sind einerseits Metallionen wie Silber(I) und Kupfer(I), die tetraedrische Koordinationen ergeben, was im Fall der einzusetzenden Liganden zu zweisträngigen dinuklearen Aggregaten führen sollte und andererseits Metallionen wie Eisen(II), das eine oktaedrische Koordination bevorzugt und dessen Einsatz zu dreisträngigen dinuklearen supramolekularen Architekturen führen sollte. Einen speziellen Fall stellt Zink(II) dar, da mit diesem Ion je nach Stöchiometrie sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Komplexe ausgebildet werden können und dieses Metallion somit einen „Chamäleon-Charakter“ aufweist.^[216]

Zur Herstellung der Komplexe wurden die entsprechenden Metallsalze als Ausgangskomplexe in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und zu Lösungen der jeweiligen Liganden (in der Regel in CD_2Cl_2 , $\text{DMSO-}d_6$, oder $\text{DMF-}d_7$) gegeben und direkt im Anschluss NMR-spektroskopisch untersucht. Als Ausgangskomplexe wurden $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$, $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (alle in CD_3CN) oder $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{FeCl}_2]$ (jeweils in $\text{DMSO-}d_6$) verwendet. Diese Lösungen der so *in situ* hergestellten Metallkomplexe oder aber in nichtdeuterierten Lösungsmitteln präparierte Lösungen der Komplexe wurden im Anschluss für die massenspektrometrischen Untersuchungen mittels Elektrospray-Ionisations-Technik (ESI) verwendet.

5.2.1. Metallkomplexe des Bis(bipyridin)-Liganden des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols

Als erster Ligand wurde die auf 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol basierende Verbindung **71** für Metallkomplexierungsversuche eingesetzt. Der grundlegende Unterschied von **71** im Vergleich zu den Liganden der Trögerschen Basen ist der, dass es sich hier um einen chiralen enantiomerenreinen Liganden handelt, wohingegen die Liganden der Trögerschen Base als racemische Verbindungen eingesetzt werden. Dies hat die Konsequenz, dass die Anzahl der stereochemisch theoretisch denkbaren unterschiedlichen Stereoisomere wesentlich geringer ist, da nur drei homo- und keine heteroleptischen Komplexe auftreten können.

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Zunächst wurde versucht, zweisträngige helicale dinukleare Komplexe durch Mischen von **71** und Lösungen von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ und $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ in einem äquimolaren Verhältnis darzustellen. Nach Vereinigen der beiden Lösungen konnten in den ersten beiden Fällen die für Bipyridinkomplexe charakteristischen Färbungen beobachtet werden: die vorher farblose Lösung verfärbte sich im Falle des Silber(I)-Komplexes deutlich gelb und im Falle des Kupfer(I)-Komplexes blauschwarz. Im Fall des Zusatzes des eingesetzten Zinksalzes trat keine Verfärbung auf, sondern die resultierende Lösung blieb farblos. Die aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren liefern Hinweise für eine erfolgreiche Komplexierung und lassen ebenso weitere Interpretationen zu (Abb. 100).

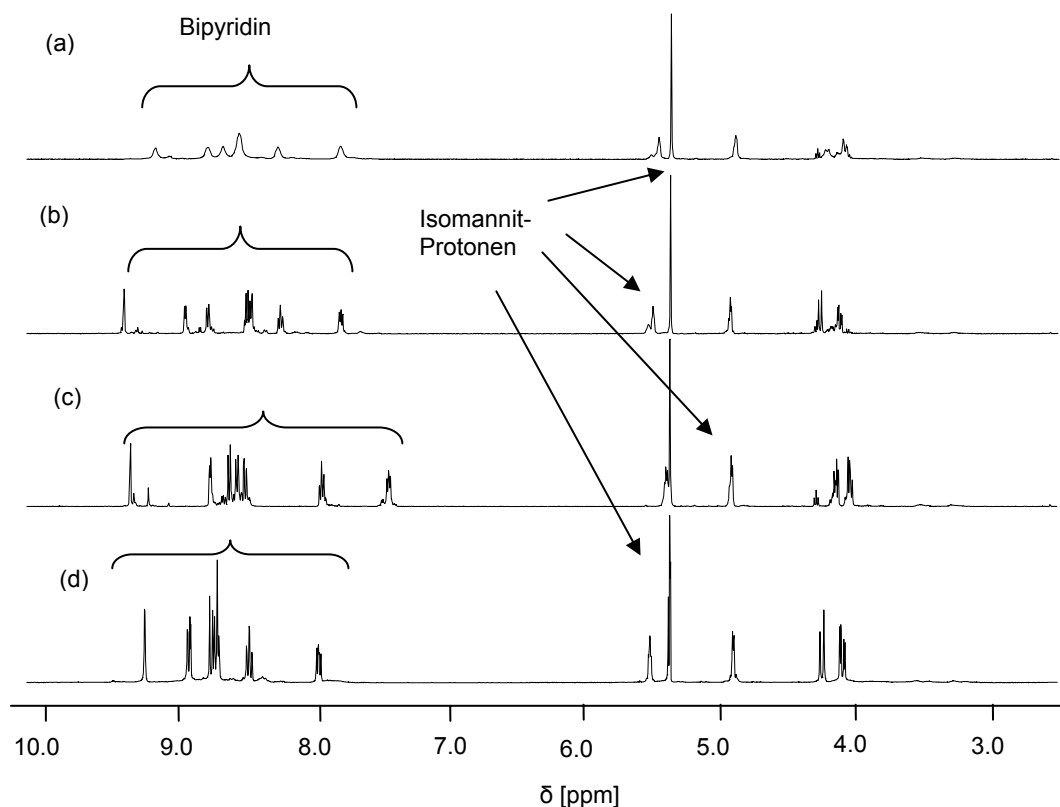


Abb. 100: ^1H -NMR-Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **71** + 1 Äquiv. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (a), **71** + 1 Äquiv. $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (b), **71** (c) und **71** + 1 Äquiv. $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ (d)

Zum einen belegen deutliche Verschiebungen sowohl der Protonen des Isomannitgrundgerüsts als auch der Bipyridinsignale ins Tieffeld die Komplexbildung, zum anderen sind die Signale zumindest im Falle der Silber(I)- und Zink(II)-Spezies sehr scharf, was ein Anzeichen für die Bildung diskreter dinuklearer Aggregate ist und die Bildung von Oligomeren oder Polymeren ausschließt. Da nur ein halber Signalsatz zu beobachten ist, kann weiterhin die Bildung möglicher Λ , Δ -

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

oder Δ,Λ -konfigurierter „*meso*“-Helicate ebenso ausgeschlossen werden, was bedeuten würde, dass der C_2 -symmetrische Ligand **71** seine Symmetrie im Aggregat verlieren und man das Auftreten von einem kompletten Signalsatz beobachten würde. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die neu gebildeten Metallzentren die gleiche Konfiguration besitzen müssen, also entweder Λ,Λ - oder Δ,Δ -konfiguriert sind und die Selbstorganisation in der Tat wie erhofft diastereoselektiv verläuft, da die beiden denkbaren Λ,Λ - oder Δ,Δ -konfigurierten Helicate sich zueinander diastereomer verhalten und es sehr unwahrscheinlich ist, dass die Verschiebungen aller Protonensignale beider Diastereomere zufällig isochron sind. Die im Vergleich zu den anderen Metallkomplexen etwas verbreiterten Signale des Kupfer(I)-Komplexes weisen auf ein sehr dynamisches Ligandenaustauschverhalten hin, dass auch von *Hapke* im Fall der auf BINOL basierenden Bis(bipyridin)-Komplexe beobachtet werden konnte.^[51] Die Bildung diskreter dinuklearer Spezies konnte auch mittels einer massenspektrometrischen Untersuchung durch *ESI-MS*-Experimente bestätigt werden, wobei die Hauptsignale in allen Fällen einfach geladene Komplexe darstellen. Als Beispiel ist nachstehend das Spektrum des Silber(I)-Komplexes von **71** angeführt (Abb. 101).

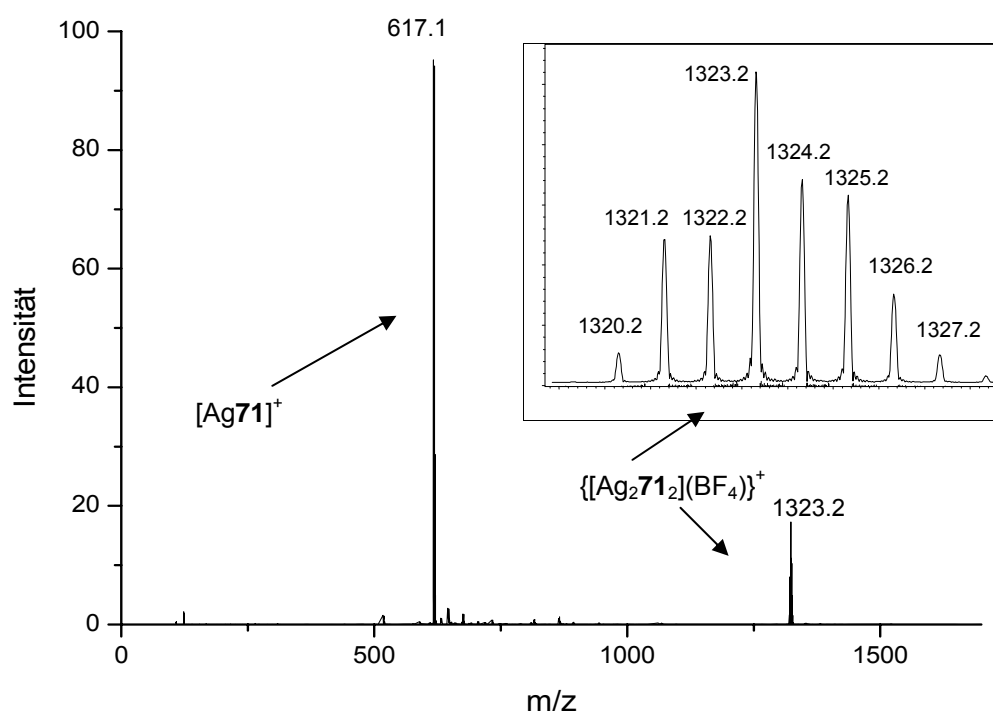


Abb. 101: Positives *ESI-MS* einer Lösung von $[Ag_271_2](BF_4)_2$ in CH_2Cl_2/CH_3CN

Zwar stellt das Hauptsignal des aufgenommenen Spektrums ausschließlich den einfach positiv geladenen Komplex $[\text{Ag}\mathbf{71}]^+$ dar, der als Fragmentierungsprodukt aus dem dinuklearen tetraedrischen Helicat resultiert, jedoch kann eindeutig ein zweites Signal detektiert werden, dass dem einfach geladenen Helicat $\{[\text{Ag}_2(\mathbf{71})_2]\text{BF}_4\}^+$ zuzuordnen ist, an dem ein Tetrafluoroboratanion als Gegenion angelagert ist. Analoge Beobachtungen können bei der massenspektrometrischen Analyse der Kupfer(I)- und Zink(II)-Komplexe gemacht werden. Im Fall des zweisträngigen Zink(II)-Komplexes stellt neben dem intakten Helicat $\{[\text{Zn}_2(\mathbf{71})_2](\text{ClO}_4)_3\}^+$ das Fragment $\{[\text{Zn}\mathbf{71}]\text{ClO}_4\}^+$ das Hauptsignal dar.

Da somit gezeigt werden konnte, dass die Bildung zweisträngiger Helicate erfolgreich mit **71** durchgeführt werden kann, lag es nahe zu untersuchen, ob auch die Bildung dreisträngiger helicaler Metallkomplexe mit den Metallionen Eisen(II) und wiederum Zink(II) möglich ist. Daher wurde analog der vorhergegangenen Komplexierungen verfahren und dieses Mal $[\text{FeSO}_4] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ jeweils in 3:2-Stöchiometrie (Ligand-Eisen(II) bzw. Ligand-Zink(II)) als Ausgangskomplexe eingesetzt. Im Fall der Eisen(II)-Komplexe entstand zwar sofort eine für Bipyridinkomplexe des Fe(II) charakteristische tiefe Purpurfärbung der Lösung, jedoch waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der von Fe(II)-komplexierten Liganden nur breite Signale zu detektieren, die leider keine genauen Interpretationen zulassen. Im *ESI*-Massenspektrum des Tetrafluoroboratkomplexes konnte das erhoffte Helicat $\{[\text{Fe}_2(\mathbf{71})_3](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$ jedoch detektiert werden. Als Hauptsignale waren allerdings wieder die Fragmente $[\text{Fe}(\mathbf{71})(\text{BF}_4)]^+$ und $\{[\text{Fe}(\mathbf{71})](\text{F})\}^+$ (Verlust von BF_3) zu finden. Aufgrund dessen und der deutlichen Färbung der Lösung ist eine erfolgreiche Komplexierung unter Ausbildung des dreisträngigen Helicates sehr wahrscheinlich. Nachdem es schon gelungen war, mit Zink(II)-Ionen zweisträngige tetraedrische 2:2-Komplexe darzustellen, erschien es besonders interessant herauszufinden, ob durch ein anderes stöchiometrisches Verhältnis selektiv auch die Bildung oktaedrischer 3:2-Komplexe möglich ist. Wie auch im Falle des 2:2-Komplexes konnte keine Farbänderung der resultierenden Lösung nach Vereinigen der Lösung des Zink(II)-Salzes und der des Liganden festgestellt werden; die aufgenommenen NMR-Spektren zeigen zwar eine deutliche Verschiebung der Signale im Vergleich zum 2:2-Komplex und zum freien Liganden (Abb. 102), so dass offensichtlich eine neue Spezies gebildet worden ist, jedoch sind die meisten Signale relativ breit und bei weitem nicht so klar aufgelöst wie beim 2:2-Komplex.

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

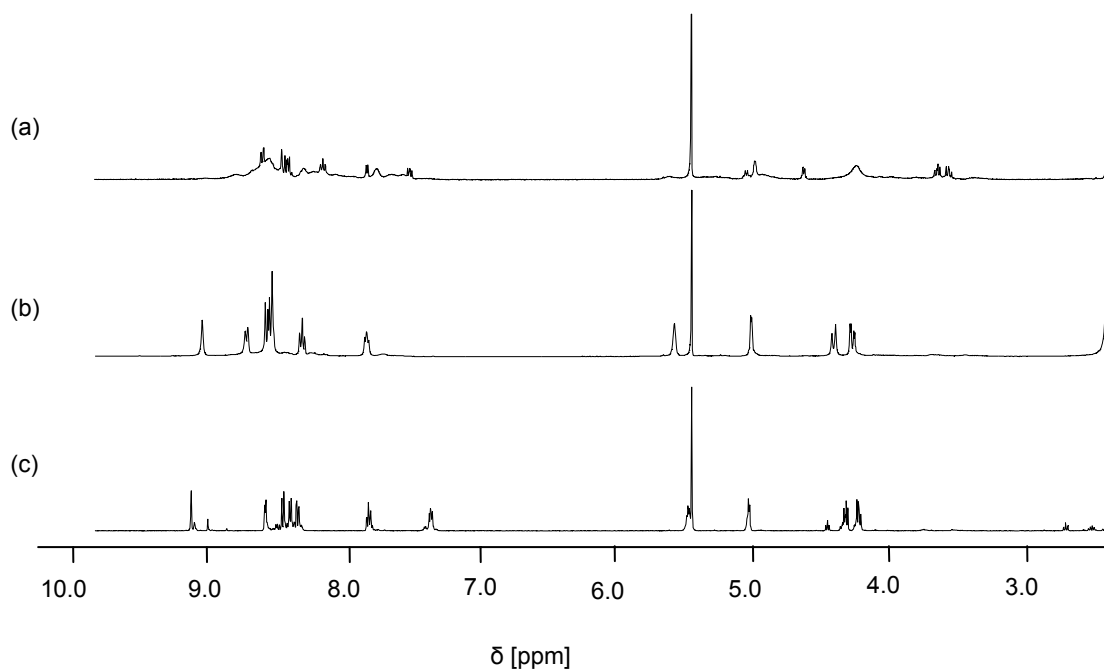


Abb. 102: ^1H -NMR-Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **71** (3 Äquiv.) + 2 Äquiv. $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (a), **71** (1 Äquiv.) + 1 Äquiv. $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (b), **71** (c)

Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigten ähnlich wie im Fall des zweisträngigen Helicates als Hauptsignal das einfach positiv geladene Fragment $\{[\text{Zn}\mathbf{71}]\text{ClO}_4\}^+$, jedoch konnten als weitere Fragmente die intakten unterschiedlich geladenen dreisträngigen Helicate $\{[\text{Zn}_2(\mathbf{71})_3](\text{ClO}_4)_3\}^+$, $\{[\text{Zn}_2(\mathbf{71})_3](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$ und $\{[\text{Zn}_2(\mathbf{71})_3]\text{ClO}_4\}^{3+}$ detektiert werden, wohingegen kein Signal des 2:2-Komplexes gefunden werden konnte. Deswegen kann wohl auch hier wie im Fall des Eisen(II)-Komplexes von der Bildung dreisträngiger helicaler Strukturen analog Abb. 103 ausgegangen werden.

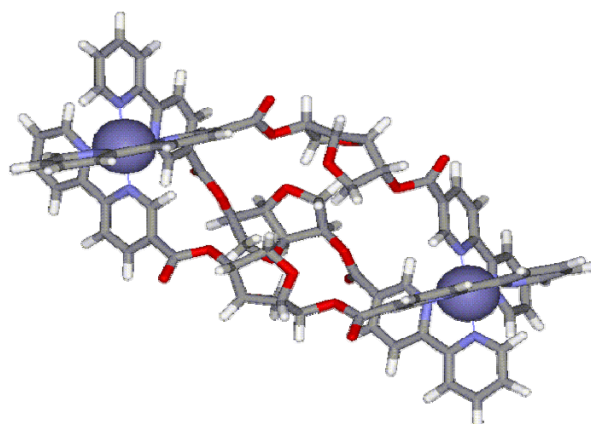


Abb. 103: *PM3-TM*-minimierte Struktur von $(\Lambda, \Lambda)\text{-}[\text{Fe}_2\mathbf{71}_3]^{4+}$

Zu klären bleibt die Frage, ob die gebildeten helicalen Komplexe eine Δ,Δ - oder eine Λ,Λ -Konfiguration aufweisen. Leider konnten bisher noch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle der gebildeten Metallkomplexe gezüchtet werden. Zur Aufklärung der Stereochemie kann allerdings auch die NMR-Spektroskopie herangezogen werden, da die Bestimmung der räumlichen Nachbarschaft bestimmter Kerne über den Nachweis von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch den Raum ebenfalls zur Strukturaufklärung geeignet ist. Dabei ändern sich die Signalintensitäten der ausgewählten Kerne (*nuclear Overhauser effect*, NOE).

Aus diesem Grund wurden gs-2D-ROESY-Experimente (*gradient selected 2 dimensional rotational nuclear Overhauser enhancement spectroscopy*) mit dem zweisträngigen dinuklearen Zink(II)-Komplex $[\text{Zn}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_2$ durchgeführt. Die im Fall der Bis(bipyridin)-Komplexe des BINOLs durchgeführten NOESY-Experimente waren bei der Strukturaufklärung nicht hilfreich, da vermutlich die Molekülmassen der Metallkomplexe in einem Bereich liegen, für den methodenbedingt bei einer Messfrequenz von 500 MHz keine NOE-Kontakte beobachtet werden können.^[52] Im Vergleich zur NOESY-NMR-Spektroskopie ist die ROESY-NMR-Spektroskopie in hohen Massenbereichen empfindlicher. Wie aus Abb. 104 ersichtlich ist, lassen sich deutliche ROE-Kontakte des Bipyridinprotons H-9 mit H-2 und H-1*endo* am Isomannitgerüst detektieren. Diese Kontakte sind in den hier abgebildeten Strukturen im Δ,Δ -konfigurierten Helicat nicht möglich, da H-9 in diesem Fall räumlich zu weit von den Protonen des Isomannites entfernt wäre, sondern nur in der Λ,Λ -konfigurierten Struktur, weswegen von dieser Konfiguration der Metallzentren bei der Helicatbildung ausgegangen werden kann. Analoge Ergebnisse konnten auch für den Silber(I)-Komplex $[\text{Ag}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_2$ erhalten werden.

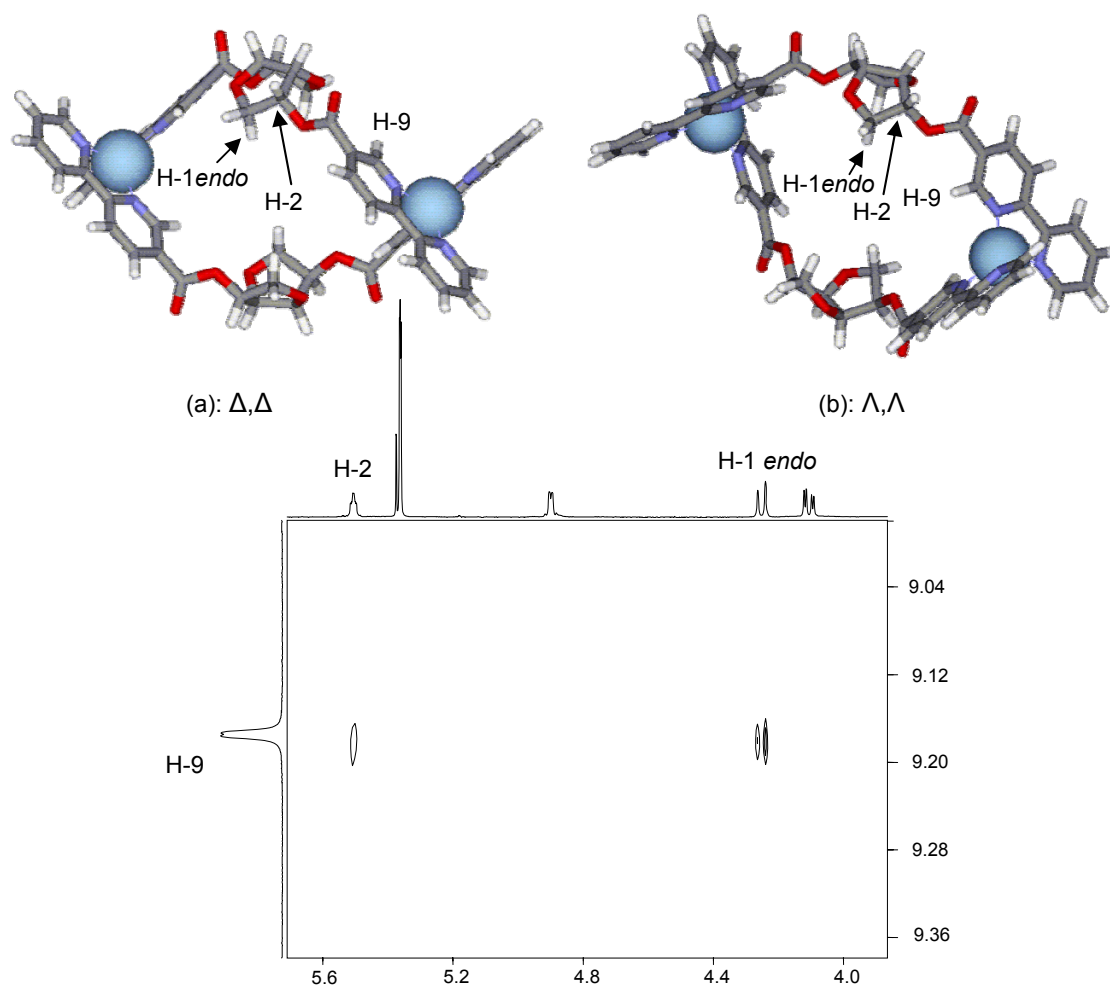


Abb. 104: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von (Δ,Δ) - $[\text{Zn}_2\mathbf{71}_2]^{4+}$ (a) und (Λ,Λ) - $[\text{Zn}_2\mathbf{71}_2]^{4+}$ (b) und die Dehnungen der *gs*-2D-ROESY-NMR-Spektren des relevanten Bereiches (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), 298 K)

Allerdings müssen die hier mittels *molecular-modeling*-Studien erhaltenen und in Abb. 104 gezeigten energieminierten Strukturen durchaus kritisch betrachtet werden, da die Darstellung einer möglichst akkuraten Struktur der zweisträngigen Helicate von **71** problematisch ist: neben der sehr flexiblen Esterbindung sind auch die Fünfringe des Isomannitrückgrates selbst relativ flexibel und lassen sehr viele mögliche Konformationen zu. Es kann wohl lediglich davon ausgegangen werden, dass die Carbonylfunktionen nicht in das Innere des Hohlraums zeigen sondern nach außen, da sonst die durch die ROESY-Experimente erhaltenen ROE-Kontakte nicht erklärt werden können, weil H-9 dann zu weit vom Isomannitgrundkörper entfernt sein würde. Trotzdem sind die hier angeführten Strukturen sicherlich ausreichend genug, um die Fragestellung der Aufklärung der Konfiguration der neu gebildeten chiralen Metallzentren zu veranschaulichen. Eine weitere, häufig eingesetzte Methode zur Aufklärung der absoluten Stereochemie an Metallzentren ist die CD-

Spektroskopie (*circular dichroism spectroscopy*).^[217] Die eingesetzte Methodik ist an die UV-Spektroskopie angelehnt und beruht darauf, dass eine Probe einer chiralen Verbindung – sofern sie über geeignete Chromophore verfügt – links- und rechtspolarisierte Strahlung mit unterschiedlicher Intensität absorbiert. Auf diesem Weg erhält man aus linear polarisiertem Licht elliptisch polarisierte Strahlung. Der Zirkulärdichroismus (CD) ist dann als Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\Delta\epsilon \equiv \epsilon_L - \epsilon_R$ definiert. Die Größe $\Delta\epsilon$ und ihr Vorzeichen reagieren sehr empfindlich auf die molekulare Umgebung des Chromophors, weshalb die CD-Spektroskopie einen Beitrag zur Aufklärung der absoluten Konfiguration leisten kann. Die Festlegung der absoluten Konfiguration des chiralen Zentrums kann dabei entweder mit theoretisch berechneten Modellen oder über den Vergleich mit bekannten Verbindungen erfolgen. Vor allem von chiralen Bis(bipyridin)-Komplexen sind in der Literatur durch Arbeiten von *von Zelewsky*,^[217-223] *Constable*^[224-227] und *Fletcher*^[135, 228] sehr viele Beispiele bekannt und so kann eine eindeutige Konfigurationszuordnung getroffen werden.

Bevor auf die Interpretation der aufgenommenen CD-Spektren eingegangen wird, sollen zunächst kurz mögliche Missverständnisse angesprochen werden, die bei Verwendung unterschiedlicher Referenzsysteme zur Aufklärung der Stereochemie der Metallzentren bzw. der Helix auftreten können. Die lokale Konfiguration an den beiden Metallzentren der dinuklearen zwei- und dreisträngigen Helicate sollte – wie in Abschnitt 3.3. bereits angeführt – durch die Zuordnung von Δ - bzw. Λ -Diskriptoren für jedes Metallion erfolgen. Um die Helizität der Stränge an sich und damit die Anordnung der Brückenliganden im Komplex zu beschreiben, kann dagegen ebenso die Einteilung der Helices in eine *P*- (*plus*, rechtsgängig) oder *M*- (*minus*, linksgängig) Konformation erfolgen. Die Chiralität wird in diesem Fall durch Blick auf die Hauptachse der Helix bestimmt: eine Bewegung im Uhrzeigersinn entspricht einer *P*-Helix und diejenige entgegen dem Uhrzeigersinn einer *M*-Helix. Abb. 105 veranschaulicht dieses Prinzip schematisch und zeigt gleichzeitig auf, welche Probleme bei Verwendung des *skew line* bzw. eines zweiten Referenzsystems, nämlich des *oriented line* Systems^[85, 87] und deren Vermischung auftreten können.

Der Nachteil des *skew-line* Systems im Fall chiraler tetraedrisch koordinierter Metallionen zweisträngiger Komplexe, in denen in diesem Fall die 2,2'-Bipyridinliganden annähernd senkrecht zueinander stehen, ist in der Größe des Winkels α bzw. dessen geringer Abweichung von 90° zu sehen: für das Beispiel einer

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

M-Helix (Abb. 105, rechts) ergibt sich für $\alpha < 90^\circ$ nach IUPAC eine Λ -Konfiguration; ist $\alpha > 90^\circ$, so erhält man eine Δ -Konfiguration der Metallzentren.^[217] Dadurch kann eine *M*-Konformation sowohl einer Λ, Λ - als auch einer Δ, Δ -Zuordnung entsprechen (und natürlich gilt entsprechendes für eine *P*-Konformation). Für dreisträngige Helicate stellt sich dieses Problem nicht, da α immer kleiner als 90° ist, und somit eine *M*-Anordnung immer einer lokalen Λ -Konfiguration entspricht.

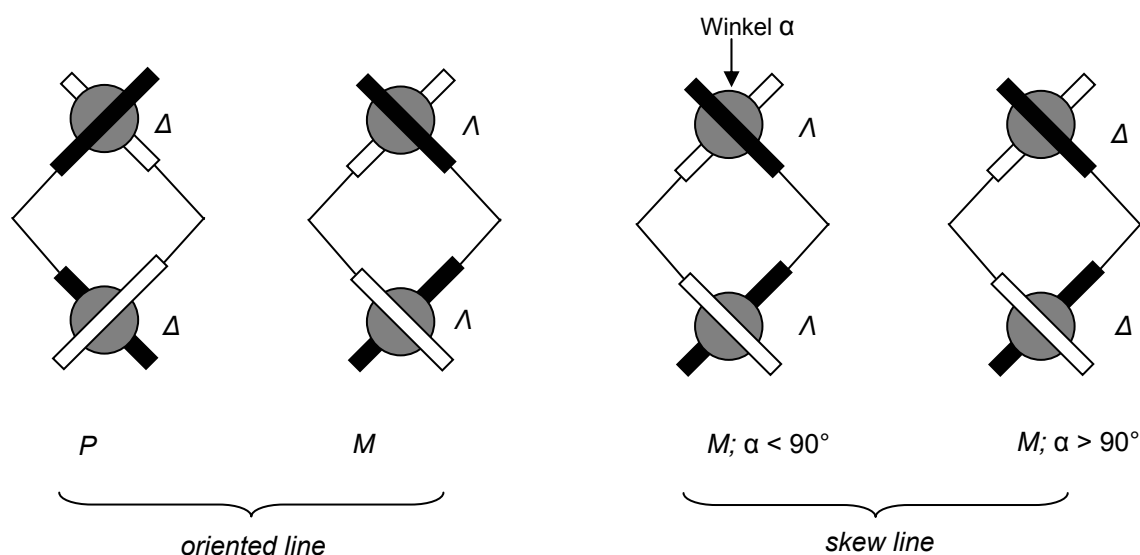


Abb. 105: *P*- und *M*-konfigurierte Helices (*oriented line* System, links); *M*-konfigurierte Helix (*skew line* System (rechts))

Um Missverständnisse zu vermeiden, bietet sich für Problemstellungen dieser Art grundsätzlich das schon angesprochene *oriented line* Referenzsystem an, dass für derartige Fälle *M*-Helices eine lokale Λ -Konfiguration zuordnet, wenn der verbrückende Teil eine höhere Priorität als der nichtverbrückende Teil besitzt; dadurch besitzt das Metallzentrum am Ende der Helix *immer* eine Λ -Konfiguration (Abb. 105, links).

Das Problem, dass diese eigentliche Klärung der Konfigurationen mit sich bringt, ist in der Tatsache zu finden, dass man sich für den Fall der Konfigurationsaufklärung durch CD-Spektroskopie des Exziton-Modells bedient, welches wiederum Zuordnungen von Λ - oder Δ -Konfigurationen (bzw. eine Zuordnung der *P*- oder *M*-Konformation) auf Basis des *skew line* Systems liefert. Aus diesen Gründen sollte die Konfigurationsaufklärung durch CD-Spektroskopie am besten unter Angabe der lokalen Λ - oder Δ -Konfiguration erfolgen und stets das Referenzsystem, mit dem man diese Zuordnung getroffen hat, mit angegeben werden.

Abb. 106 zeigt die aufgenommenen CD-Spektren des Liganden **71** und seiner Metallkomplexe.

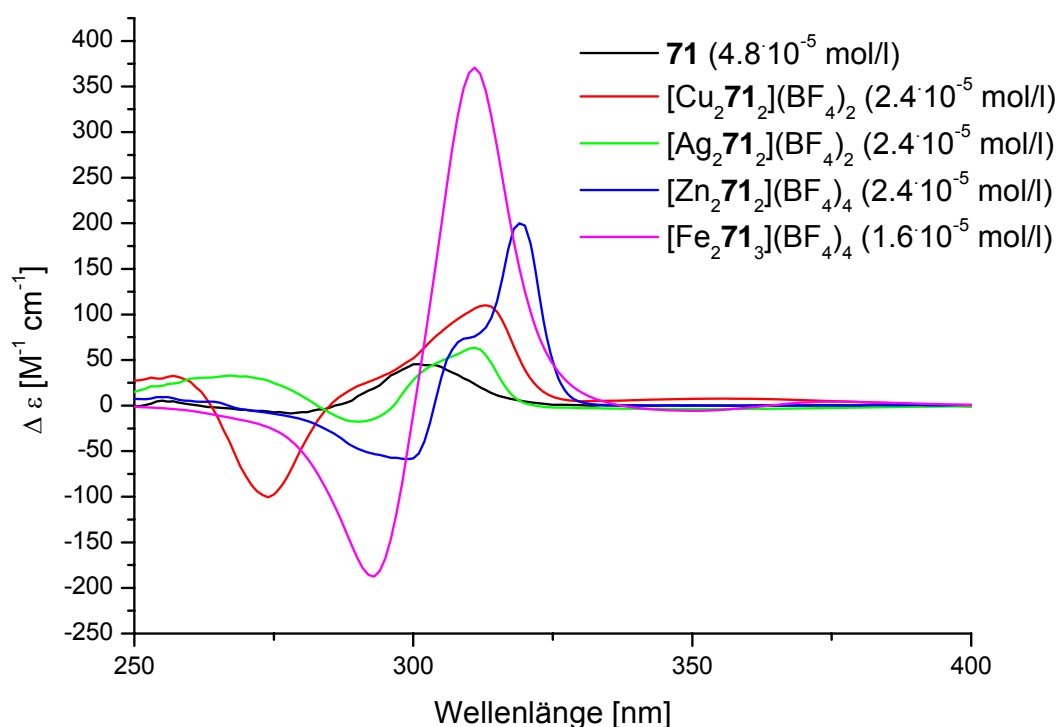


Abb. 106: CD-spektroskopische Untersuchung des Liganden **71** und seiner Metallkomplexe in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1)

Auf Basis theoretischer Modelle und Modellverbindungen und durch die Vielzahl an experimentellen Befunden der oben angeführten Literaturquellen kann aus dem Vorzeichen der Absorptionen im für chirale Oligobipyridinmetallkomplexe dieser Art relevanten Bereich von ca. 300-340 nm auf den Drehsinn der Helix bzw. die Konfigurationen der Metallzentren geschlossen werden.

Wie Abb. 106 zeigt, sind die CD-Banden der Komplexe generell wesentlich intensiver als die des freien Liganden, der nur eine vergleichsweise geringe Absorption bei 300 nm ($\Delta\epsilon_{300} = +44 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aufweist. Alle Komplexe zeigen im relevanten LC-Bereich (*ligand-centered*) von 300-340 nm eine CD-Aktivität. Die beobachteten Absorptionen in diesem Bereich entsprechen zwei gekoppelten $\pi\text{-}\pi^*$ -Exziton-Übergängen zweier am selben Metallion koordinierten chromophoren Bipyridingerüste. Diese Absorptionen sind am größten für den dreisträngigen Fe(II)-Komplex von **71** ($\Delta\epsilon_{310} = +370 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und am geringsten für das zweisträngige tetraedrische Helicat $[\text{Ag}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_2$ ($\Delta\epsilon_{310} = +64 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); die CD-Banden aller Komplexe weisen positive Vorzeichen im relevanten LC-Bereich auf. Die positive Absorption, die für $[\text{Fe}_2\mathbf{71}_3](\text{BF}_4)_4$ beobachtet wird, entspricht eindeutig einer Λ -Konfiguration der Eisenzentren, wie viele Beispiele aus der Literatur eindeutig

belegen.^[135, 217, 219, 228, 229] Allerdings existiert hier durchaus Spielraum für konkurrierende Exzitonkopplungseffekte, da in demselben Bereich der CD Banden auch mononukleare Fe(II)-Komplexe absorbieren, deren $\Delta\varepsilon$ -Werte nur unwesentlich geringer als die dinkulearer Helicate sind. Diesen würde aber in jedem Fall ebenso eindeutig eine Λ -Konfiguration zugeordnet werden.

Die positiven Absorptionen im relevanten LC-Bereich der zweisträngigen Komplexe $[\text{Ag}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Cu}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Zn}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_4$ sind charakteristisch für eine *P*-Helizität der durch Selbstorganisation gebildeten Helicate (basierend auf dem *skew line* Referenzsystem). Wie vorher erläutert, kann solch eine *P*-Helizität nach demselben Referenzsystem sowohl einer Λ - als auch einer Δ -Konfiguration der jeweiligen Metallionen entsprechen. Werden diese Absorptionen π - π^* -Übergängen zugeordnet und Exzitonkopplungen angenommen, entspricht diese *P*-Helizität in diesen Fällen in allen Komplexen Λ, Λ -konfigurierten Metallzentren, wie viele vergleichende Literaturbeispiele eindeutig belegen.^[217, 218, 222, 224]

Eine (Λ, Λ)-Konfiguration der Metallzentren steht vollkommen in Einklang mit den durch die durchgeführten $^1\text{H-NMR}$ ROESY-Experimente erhaltenen Ergebnissen und den daraus abgeleiteten Konfigurationen der Helicate. Solch eine *P*-Helizität kombiniert mit einer lokalen Λ, Λ -Konfiguration an den Metallzentren konnte auch im Fall der dreisträngigen Helix beobachtet werden, die aus 4-pyridylsubstituierten Isomannitderivaten mit HgCl_2 von *Hosseini* aufgebaut worden ist.^[77] Im Fall der zweisträngigen Kupfer(I)- und dreisträngigen Eisen(II)-Komplexe kommt zusätzlich zu dem Bereich zwischen 300 und 340 nm eine weitere charakteristische Region zwischen 400 und 550 nm hinzu, in dem durch MLCT-Übergänge (*metal-to-ligand-charge-transfer*) sehr breite Cotton-Effekte der Bipyridineinheiten mit geringer Intensität beobachtet werden können. In der Regel ist das Vorzeichen dieser Absorption gleich dem der im Bereich zwischen 300 und 340 nm beobachteten Übergänge, d.h. in diesem Fall der *P*-Helizität sollte sich eine positive Absorptionsbande in diesem Bereich zeigen.

Wie Abb. 107 zu entnehmen ist, weist das CD-Spektrum von $[\text{Cu}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_2$ hier zwar ein leichtes Maximum bei ca. 450 nm ($\Delta\varepsilon_{450} = +1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), kurz zuvor bei ca. 415 nm jedoch ebenso eine negative Bande auf ($\Delta\varepsilon_{415} = -2.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), was die Interpretation in diesem Bereich schwierig macht. Eine ähnliche kontroverse Beobachtung ist auch von *Fabbrizzi* gemacht worden, der seine Zuordnung unabhängig davon auch noch durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigen

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

konnte.^[230] Hingegen konnte im Fall von $[\text{Fe}_2\mathbf{71}_3](\text{BF}_4)_4$ eine für (Λ,Λ) -Komplexe von Eisen(II) charakteristische Bande detektiert werden ($\Delta\varepsilon_{514} = +3.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Aufgrund der Eindeutigkeit der Zuordnung der *P*-Konformation mittels der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge im relevanten Bereich des Kupfer(I)-Komplexes sowie der weiteren drei untersuchten Metallkomplexe, die im Einklang mit den $^1\text{H-NMR-ROESY}$ -Untersuchungen stehen, kann hier in allen Fällen von einer (Λ,Λ) -Konfiguration der Metallzentren ausgegangen werden.

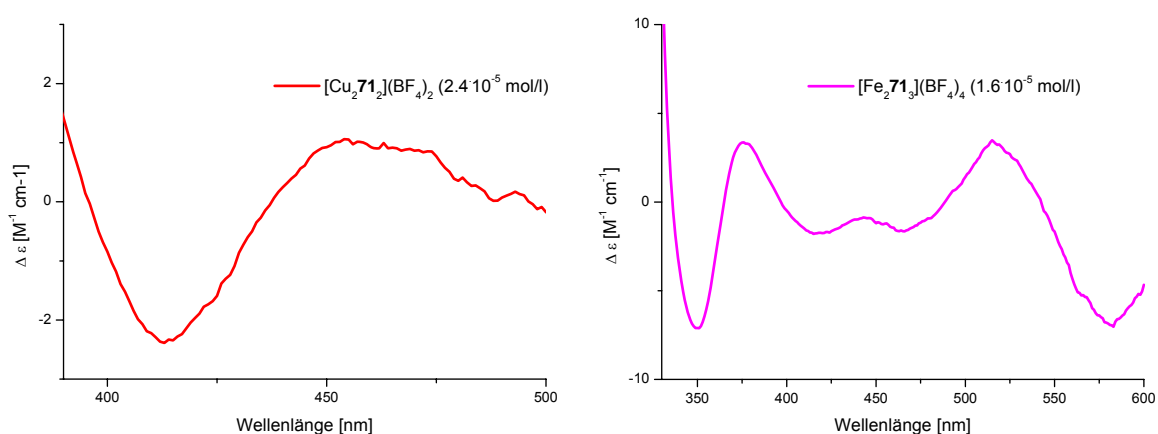


Abb. 107: CD-spektroskopische Untersuchungen von $[\text{Cu}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Fe}_2\mathbf{71}_3](\text{BF}_4)_4$ im Bereich der MLCT-Übergänge ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1))

Auch die optische Rotation des Liganden **71** und seiner Komplexe wurde bestimmt: die Komplexe besitzen dieselbe Richtung der Rotation aber wesentlich größere Drehwerte, wie es auch von *Hapke* im Fall der Bis(BINOL)-Komplexe beobachtet werden konnte.^[51]

Mit dem enantiomerenreinen Liganden **71** konnten so mit verschiedenen Metallionen zwei- und dreisträngige Helicate aufgebaut und die Stereochemie der neu gebildeten chiralen Metallzentren mittels ROESY-NMR- und CD-Spektroskopie unabhängig voneinander aufgeklärt werden.

5.2.2. Metallkomplexe der Bis(bipyridin) und des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden der Trögerschen Base

5.2.2.1. Zweisträngige Helicate mit Kupfer(I)- und Silber(I)-ionen

Zunächst wurde mit den zuvor synthetisierten Liganden versucht, zweisträngige helicale Metallkomplexe mit den späten Übergangsmetallionen Kupfer(I) und Silber(I) (Cu^+ und Ag^+) zu bilden.

a) Bis(2-pyridylmethanimin)-Ligand **104**

Als erster Ligand, der auf der Trögerschen Base als Grundgerüst basiert, wurde der Bis(2-pyridylmethanimin)-Ligand **104** ausgewählt und Lösungen des Liganden und $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in einem äquimolaren Verhältnis hergestellt. Erste Anzeichen für eine erfolgreiche Komplexbildung konnten auch hier wie im Fall von **71** direkt nach Vereinigen der beiden Lösungen beobachtet werden, da aus den vorher farblosen Lösungen im Falle des Silber(I)-Komplexes eine intensiv gelbe und im Falle des Kupfer(I)-Komplexes eine dunkelrotbraune Färbung entstanden war. Die Analyse der aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren liefert wieder weitere Hinweise auf das Komplexbildungsverhalten (Abb. 108).

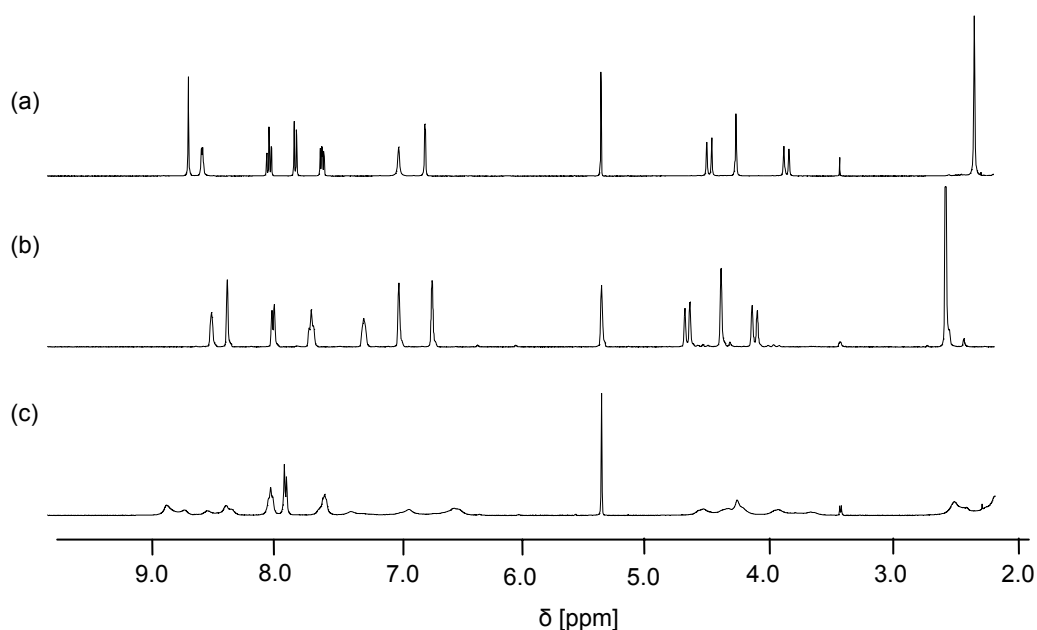


Abb. 108: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **104** + 1 Äquiv. $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (a), **104** (b), **104** + 1 Äquiv. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (c)

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Prinzipiell lassen die Spektren dieselben Schlussfolgerungen wie auch im Fall von **71** zu: die erfolgreiche Komplexierung kann durch deutliche Verschiebungen sowohl der Pyridinsignale als auch der Signale der Methylenbrückengruppen und der Methylgruppen der Trögerschen Base im Vergleich des freien zum komplexierten Liganden belegt werden, die z. T. sehr deutlich ins Tieffeld verschoben sind. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Signale zumindest im Falle des Silber(I)-Komplexes sehr scharf sind, was darauf hindeutet, dass sich unter diesen Bedingungen tatsächlich ausschließlich diskrete dinukleare Aggregate ausbilden und keine ebenfalls denkbaren oligomeren oder polymeren Spezies gebildet werden. Beim direkten Vergleich der Spektren des Silber(I)- und des Kupfer(I)-Komplexes fällt jedoch auf, dass im zweiten Fall die Signale wesentlich breiter sind als beim Silber(I)-Komplex. Gründe hierfür müssen aber nicht das Auftreten von Oligomeren, sondern können auch schnell ablaufende dynamische Ligandenaustauschprozesse durch eine vergleichsweise labile Koordination sein, die von *Hapke* im Fall der Bis(bipyridin)-Liganden des BINOLs^[52] ebenso wie für den auf D-Isomannit basierenden Liganden **71** beobachtet worden sind. Zur Aufklärung der Zusammensetzung des kationischen Kupfer(I)-Komplexes sind deswegen Untersuchungen mittels *ESI*-Massenspektrometrie im positiven Modus besonders interessant. Das *ESI*-MS-Spektrum des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2\mathbf{104}_2](\text{BF}_4)_2$ ist in Abb. 109 repräsentativ abgebildet.

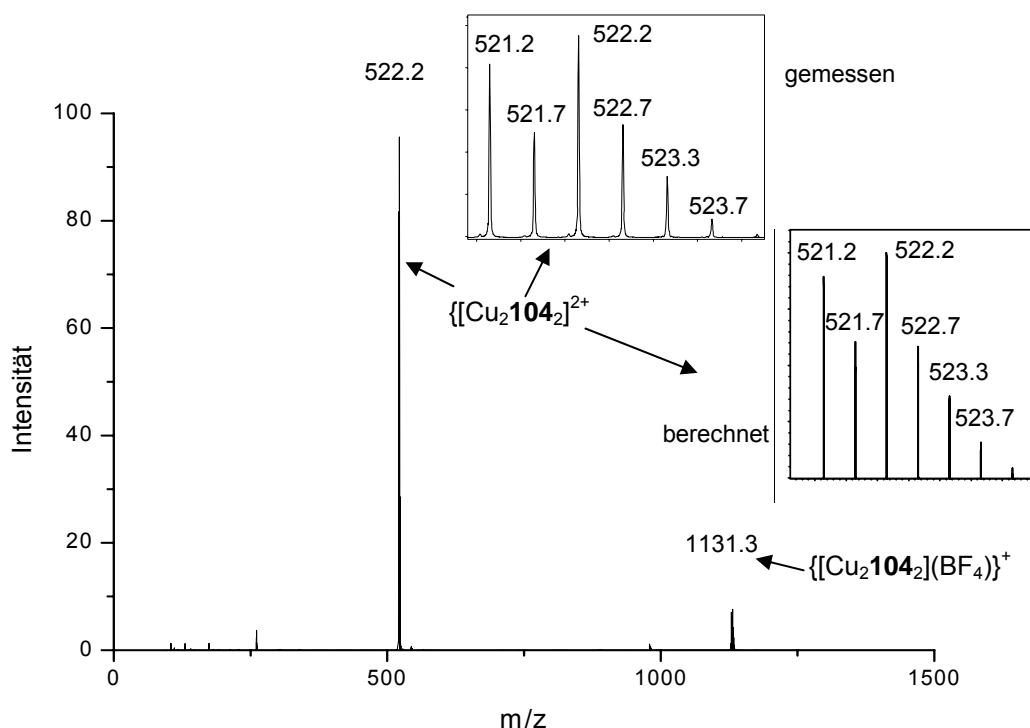


Abb. 109: Positives *ESI*-MS einer Lösung von $[\text{Cu}_2\mathbf{104}_2](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Diese Experimente zeigen, dass in der Tat auch im Fall der Liganden, die das rigide Grundgerüst der Trögerschen Base beinhalten, nur diskrete dinukleare Komplexe ausgebildet werden, da nur Signale dieser mit dem erwarteten Isotopenmuster detektiert werden konnten: in beiden Fällen sind das zum einen die intakten zweifach geladenen zweikernigen Helicate (ohne Gegenion) und zum anderen die intakten einfach positiven Helicate mit einem Tetrafluoroboratanion (BF_4^-) als Gegenion. Die weiteren Signale sind Fragmentierungsprodukte, die aus ihnen resultieren. Beim direkten Vergleich des Kupfer(I)- und des Silber(I)-Komplexes fällt auf, dass im zweiten Fall neben dem doppelt geladenen zweisträngigen Helicat $[\text{Ag}_2\mathbf{104}_2]^{2+}$ im Basissignal auch das einfach geladene $[\text{Ag}\mathbf{104}]^+$ -Fragment ca. im Verhältnis von 2:1 enthalten ist (Abb. 110), wohingegen im ersten Fall lediglich der intakte $[\text{Cu}_2\mathbf{104}_2]^{2+}$ -Komplex detektierbar ist (s. auch Abb. 109). Diese generellen Beobachtungen konnten für die meisten im Folgenden untersuchten Ag^+ bzw. Cu^+ -Komplexe gemacht werden: in einigen Fällen sind aber auch für die Silber(I)-Komplexe nur die dinuklearen Spezies detektierbar.

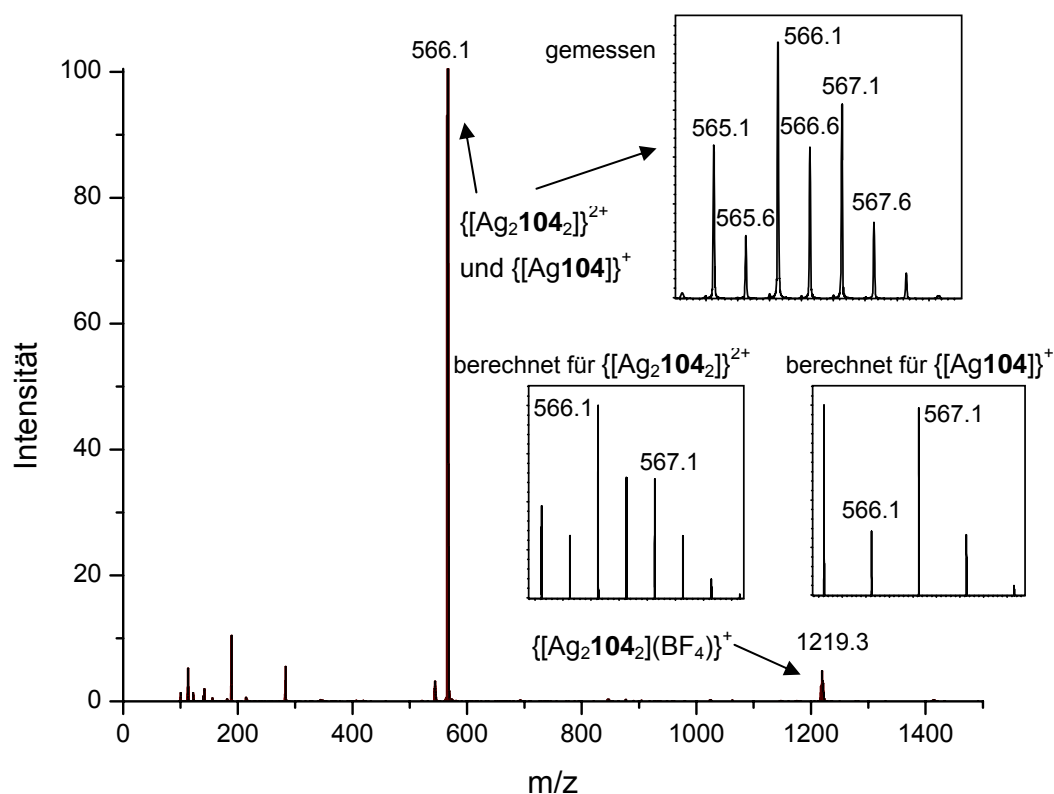


Abb. 110: Positives ESI-MS einer Lösung von $[\text{Ag}_2\mathbf{104}_2](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

Eine weitere Schlussfolgerung, die die Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 108) zulässt, ist die Tatsache, dass die Anzahl der Signalgruppen der Komplexlösungen jeweils genauso groß wie die des freien Liganden ist, was darauf

hinweist, dass der Ligand seine C_2 -Symmetrie im Aggregat behalten hat, d.h. bei der Komplexierung eine symmetrische Spezies entstanden und keine Symmetrierniedrigung erfolgt ist. Auch in diesem Fall ist die einzige Erklärung des Auftretens nur eines halben Protonensignalsatzes bei Verwendung des Liganden **104**, dass beide neu gebildeten Metallzentren die gleiche Konfiguration besitzen müssen, d.h. entweder Δ, Δ - oder Λ, Λ - konfiguriert sind, da sonst die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren komplizierter sein müssten, weil der Ligand seine Symmetrie bei einer unterschiedlichen Konfiguration der Metallzentren verlieren würde. Da es zudem wie erwähnt unwahrscheinlich ist, dass die Protonensignale der beiden diastereomeren Δ, Δ - oder Λ, Λ -konfigurierten Komplexe zufällig alle isochron sind, kann man bereits – nur anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren – konstatieren, dass auch in diesem Fall die Selbstorganisation diastereoselektiv zu D_{2d} -symmetrischen Helicaten führt, wie es auch im Fall der BINOL-zentrierten Bis(bipyridin)-Komplexe beobachtet worden ist^[52] und auch die am Anfang des Abschnittes beschriebenen Experimente mit dem auf Isomannit basierenden Liganden **71** nahelegen.

Da mit **104** ein racemischer Ligand eingesetzt worden ist, sind die Konsequenzen jedoch noch weitreichender als im Falle von **71**: das Auftreten nur eines halben Satzes von Signalgruppen bedeutet nämlich auch, dass nur homoleptische Komplexe – also Komplexe mit stereochemisch einheitlichen Liganden – gebildet werden, da man im Falle eines Aggregates mit unterschiedlich konfigurierten Liganden, also heteroleptischen Komplexen, mehr Signalgruppen erwarten würde.

Die Selbstorganisation verläuft also im Falle der Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe somit diastereoselektiv unter Ausbildung homoleptischer D_{2d} -symmetrischer Helicate, deren Konfiguration der neu gebildeten Metallzentren vollständig durch die Konfiguration der Trögerschen Base kontrolliert wird.

Der verbleibende Punkt, den es zu klären gilt, ist die Aufklärung der Stereochemie an den jeweils einheitlich konfigurierten Metallzentren der gebildeten racemischen Paare der homoleptischen Komplexe, d.h. die Beantwortung der Frage, welches Enantiomer der Trögerschen Base welche Konfiguration an den Metallionen hervorruft. Führt das (*5S,11S*)-Enantiomer zu einem Δ, Δ - oder zu einem Λ, Λ -konfigurierten Helicat (und das (*5R,11R*)-Enantiomer dann zur korrespondierenden entgegengesetzten Konfiguration)?

Leider konnten bisher noch keine für eine Röntgenstrukturanalyse passenden Kristalle gewonnen werden, da alle bisherigen Kristallisationsversuche nur zu einem

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

feinkristallinen Pulver geführt haben. Deswegen wurden wie auch im Falle von **71** gs-2D-ROESY-Experimente mit dem zweisträngigen dinuklearen Silber(I)-Komplex $[\text{Ag}_2\mathbf{104}_2]^{2+}$ durchgeführt. Wie aus Abb. 111 ersichtlich ist, kann diese Methode auch in diesem Fall einen Beitrag zur Strukturaufklärung der helicalen Komplexe liefern: es lassen sich nur ROE-Kontakte des Imin-Protons H-21 mit H-7 am aromatischen Ring der Trögerschen Base beobachten; Kontakte mit H-9 werden nicht detektiert. Dies hat zur Folge, dass für einen homoleptischen Komplex, der wie hier abgebildet aus zwei (5*S*,11*S*)-Enantiomeren der Trögerschen Base aufgebaut ist, nur eine Λ,Λ -Konfiguration des gebildeten Helicates in Frage kommt (und für das korrespondierende enantiomere Helicat, das aus zwei (5*R*,11*R*)-Enantiomeren gebildet wird, entsprechend eine Δ,Δ -Konfiguration).

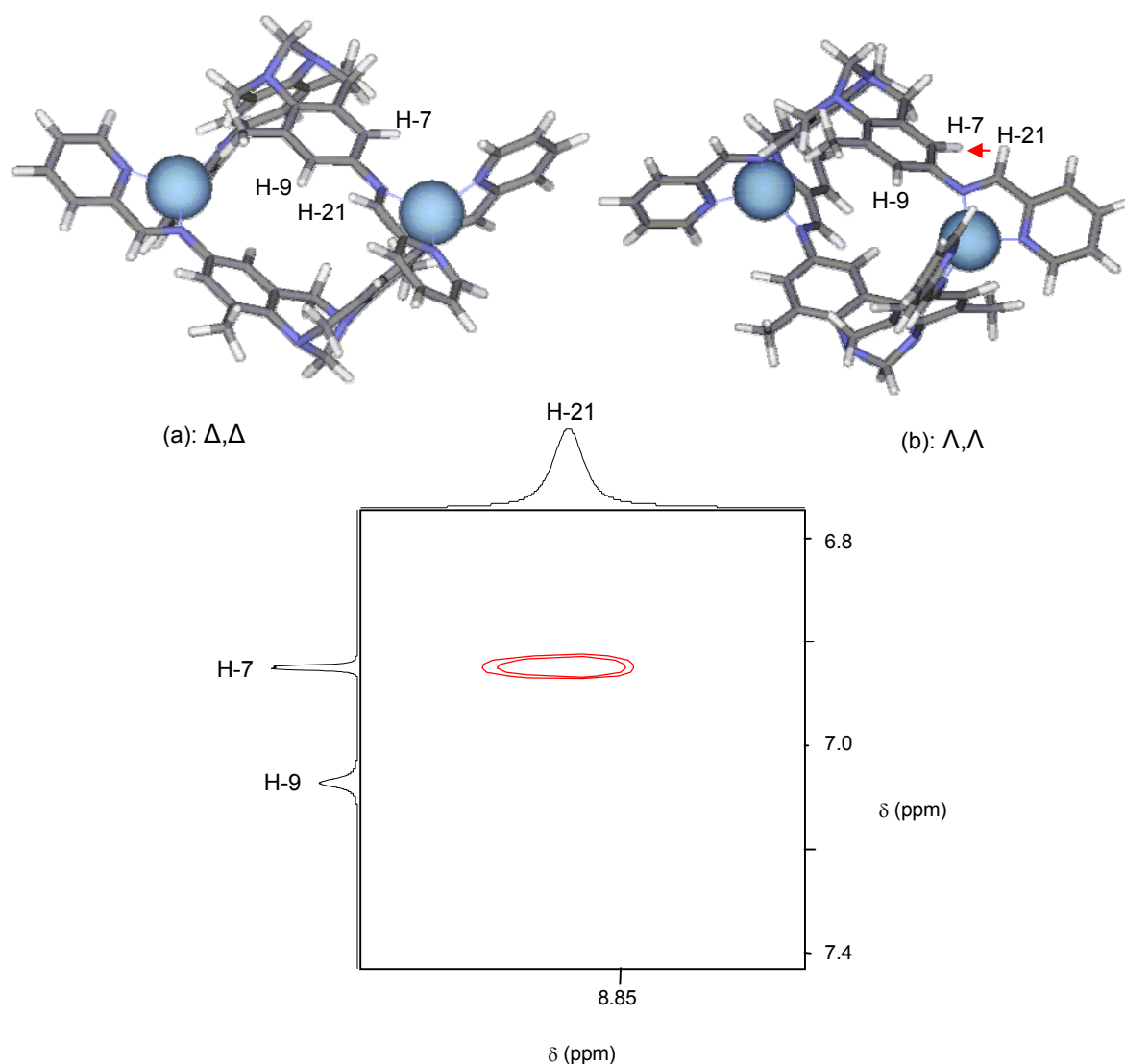


Abb. 111: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von $(\Delta,\Delta)\text{-}[\text{Ag}_2\{(5*S*,11*S*)\text{-}\mathbf{104}\}_2]^{2+}$ (a) und $(\Lambda,\Lambda)\text{-}[\text{Ag}_2\{(5*S*,11*S*)\text{-}\mathbf{104}\}_2]^{2+}$ (b) und die Dehnungen der gs-2D-ROESY-NMR-Spektren des relevanten Bereiches (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), 298 K)

b) mittels einer C-C-Einfachbindung verbrückter Bis(bipyridin)-Liganden **100**

Als erster Bis(bipyridin)-Ligand der Trögerschen Base wurde die mittels einer flexiblen C-C-Einfachbindung verbrückte Spezies **100** Komplexierungsversuchen unterworfen. Mit $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in einem äquimolaren Verhältnis gemischt ließen sich wiederum analoge Ergebnisse erzielen: neben den charakteristischen Färbungen der generierten Komplexe belegen wiederum deutliche Verschiebungen der Signale eine erfolgreiche Komplexierung (Abb. 112).

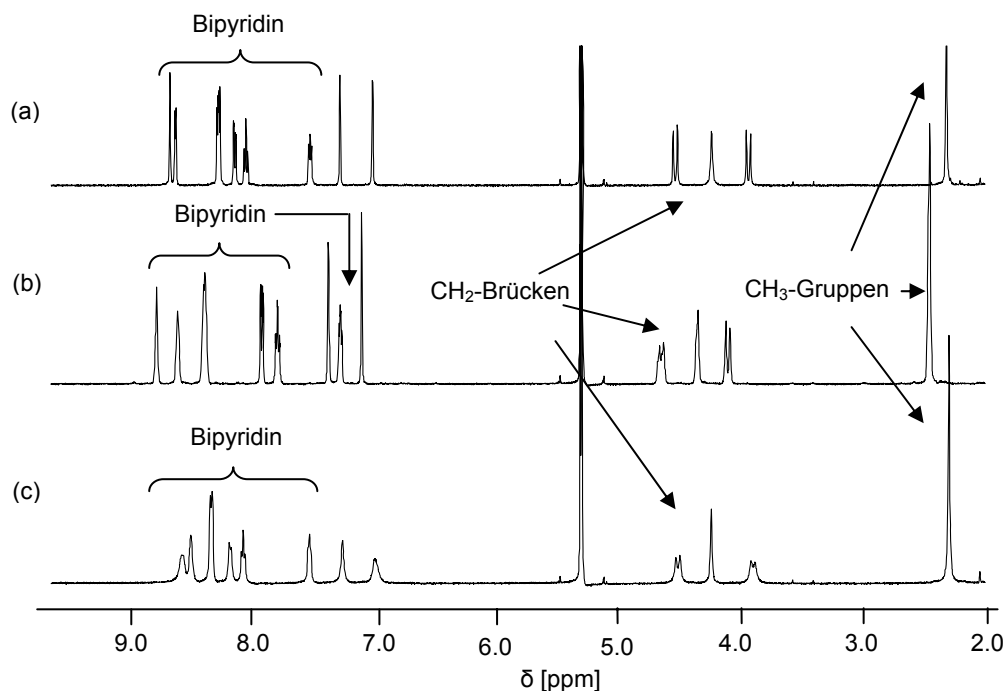


Abb. 112: ^1H -NMR-Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **100** + 1 Äquiv. $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (a), **100** (b), **100** + 1 Äquiv. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (c)

Es fällt zudem auf, dass die Signale der dinuklearen Kupfer(I)-Komplexe zwar immer noch relativ breit, jedoch wesentlich schärfer als die der Komplexe sind, die ausgehend vom Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden **104** dargestellt werden konnten. Zur Aufklärung der Zusammensetzung der kationischen Komplexe wurden wiederum Untersuchungen mittels *ESI*-Massenspektrometrie im positiven Modus durchgeführt. Das *ESI*-MS-Spektrum des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2](\text{BF}_4)_2$ ist in Abb. 113 repräsentativ abgebildet.

Die aufgenommenen Spektren der Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe belegen auch in diesem Fall die ausschließliche Bildung diskreter dinuklearer Spezies: in beiden Fällen sind das zum einen die intakten zweifach geladenen zweikernigen Helicate (ohne Gegenion) und zum anderen die intakten einfach positiven Helicate mit einem Tetrafluoroboratanion (BF_4^-) als Gegenion.

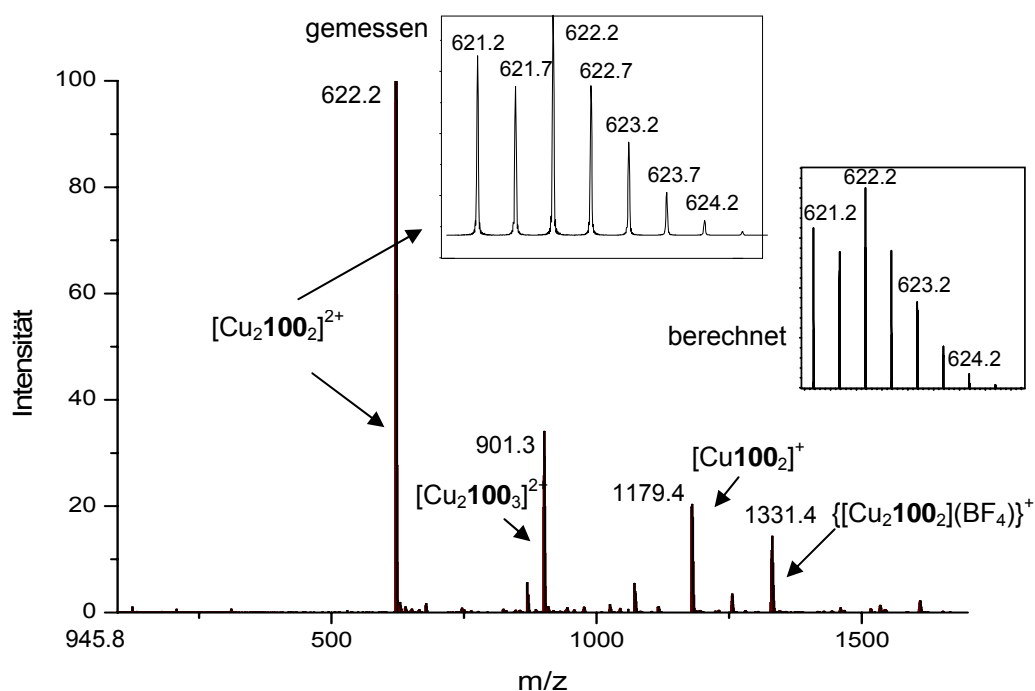


Abb. 113: Positives *ESI-MS* einer Lösung von $[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2](\text{BF}_4)_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

Die weiteren Signale gehören zu Fragmentierungsprodukten, die aus ihnen resultieren oder zu Aggregaten, die sich unter *ESI-MS* Bedingungen bilden. Ein Beispiel für solch ein Aggregat stellt der Peak $[\text{Cu}_2\mathbf{100}_3]^{2+}$ dar, der aus dem intakten Helicat $[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2]^{2+}$ und einem weiteren Molekül des Liganden ohne Koordination an die Cu^+ -Ionen resultiert. Beim direkten Vergleich des Kupfer(I)- und des Silber(I)-Komplexes fällt auf, dass wiederum im zweiten Fall neben dem doppelt geladenen zweisträngigen Helicat $[\text{Ag}_2\mathbf{100}_2]^{2+}$ im Basissignal auch das einfach geladene $[\text{Ag}\mathbf{100}]^+$ -Fragment im Verhältnis von ca. 2:1 enthalten ist, wohingegen im ersten Fall lediglich der intakte $[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2]^{2+}$ -Komplex detektierbar ist (analog der Beobachtungen, die für die entsprechenden Aggregate von **104** gemacht worden sind).

Wie auch im Fall der Komplexe von **104** weisen die aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 112) lediglich einen halben Satz von Protonensignalen auf, was wiederum bedeutet, dass der Ligand seine C_2 -Symmetrie im Aggregat behalten hat und beide neu gebildeten Metallzentren die gleiche Konfiguration besitzen müssen. Da eine zufällige Isochronie der beiden diastereomeren Δ, Δ - oder Λ, Λ -konfigurierten Komplexe wie erwähnt sehr unwahrscheinlich ist und mit **100** wiederum ein racemischer Ligand eingesetzt worden ist, kann auch hier von einer diastereoselektiven Selbstorganisation zu homoleptischen D_{2d} -symmetrischen

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Helicaten ausgegangen werden. Wie auch schon für den Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden **104** wurden zur Aufklärung der Stereochemie gs-2D-ROESY-Experimente mit dem zweisträngigen dinuklearen Silber(I)-Komplex $[\text{Ag}_2\mathbf{100}_2]^{2+}$ durchgeführt. Wie aus Abb. 114 ersichtlich ist, kann diese Methode leider in diesem Fall keinen eindeutigen Beitrag zur Strukturaufklärung der helicaten Komplexe liefern: es lassen sich ROE-Kontakte von H-21 am Bipyridingerüst sowohl mit H-7 als auch mit H-9 am aromatischen Ring der Trögerschen Base beobachten, wodurch keine eindeutige Orientierung dieser beiden Molekülteile des Liganden zueinander bestimmt werden kann.

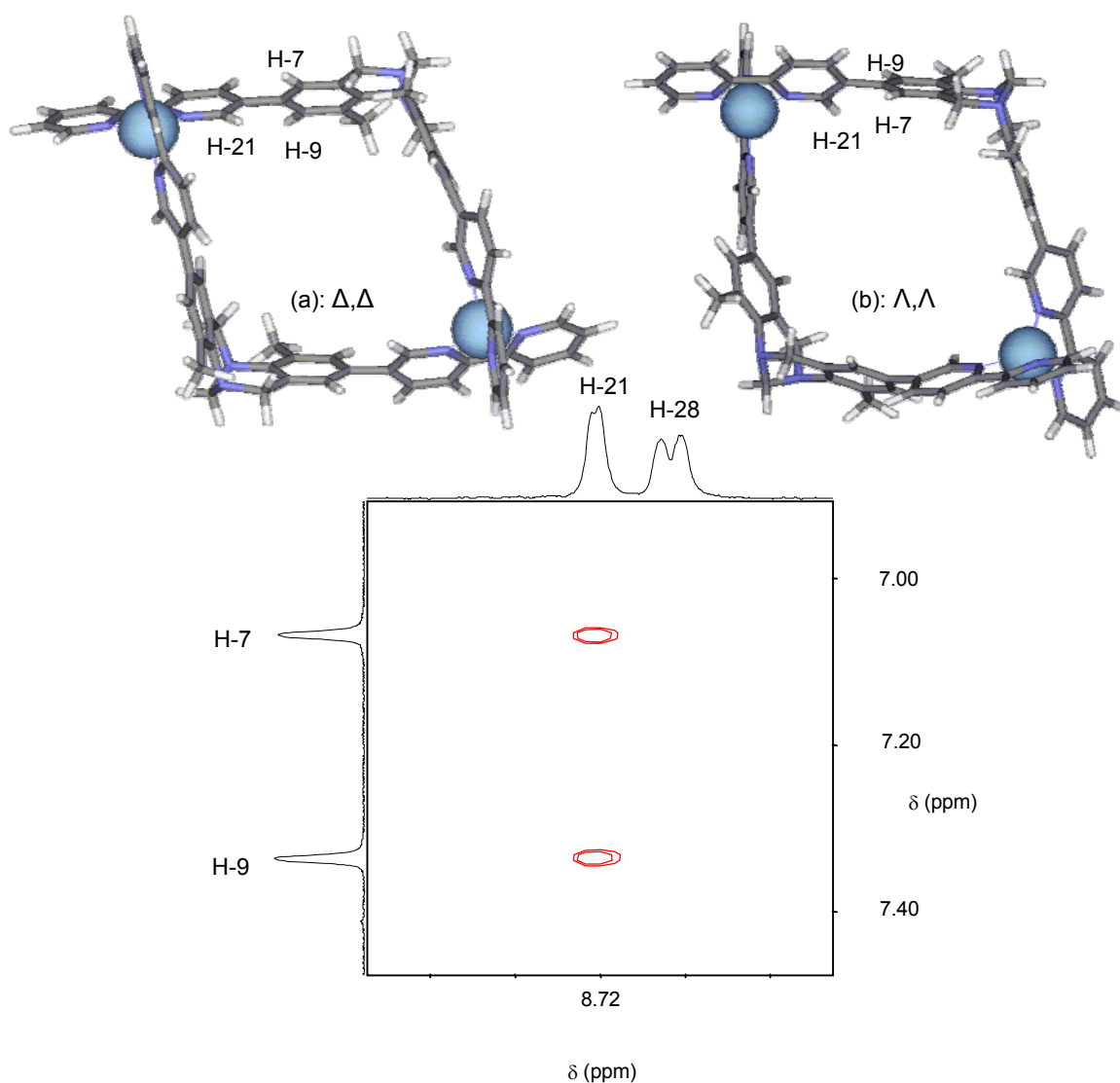


Abb. 114: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von (Δ, Δ) - $[\text{Ag}_2\{(5S, 11S)\text{-100}\}_2]^{2+}$ (a) und (Λ, Λ) - $[\text{Ag}_2\{(5S, 11S)\text{-100}\}_2]^{2+}$ (b) und die Dehnungen der gs-2D-ROESY-NMR-Spektren des relevanten Bereiches (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), 298 K)

Grund dafür ist höchstwahrscheinlich eine Verdrehung der aromatischen Ringe des 2,2'-Bipyridins und der Trögerschen Base, die aufgrund der C-C-Einfachbindung als sehr flexibles Verbindungselement äußerst leicht vonstatten gehen kann, so dass ROE-Kontakte des Bipyridinprotons H-21 zu beiden Seiten hin möglich sind, da die aromatischen Ringe zueinander nicht planar sondern verdrillt vorliegen.

c) ethinylen- und butadiinylenverbrückte Liganden **25** und **98**

Mit **100** konnte somit ein erster Bis(bipyridin)-Ligand der Trögerschen Base erfolgreich in einem diastereoselektiven Selbstorganisationsprozess mit geeigneten Metallionen zum Aufbau metallosupramolekularer helicaler Strukturen eingesetzt werden. Die 2,2'-Bipyridineinheit ist in diesem Fall mittels einer (sehr flexiblen) C-C-Einfachbindung von den stereogenen Zentren der Trögerschen Basen, die die chirale Information tragen, getrennt. Um einerseits zu größeren Strukturen zu gelangen und andererseits den Einfluss rigiderer Verbindungselemente auf die Stereochemie der gebildeten Metallkomplexe als im Fall von **100** zu untersuchen, bietet sich die Darstellung verlängerter helicaler Strukturen an, die durch die zuvor synthetisierten ethinylen- oder butadiinylenverbrückten Liganden **25** und **98** erreicht werden kann. Gleichzeitig lässt sich so herausfinden, ob die diastereoselektive Selbstorganisation zu zweikernigen Helicaten auch im Fall größerer Entfernungen der 2,2'-Bipyridineinheiten vom Gerüst der Trögerschen Base und damit dem Ort der chiralen Information immer noch möglich ist.

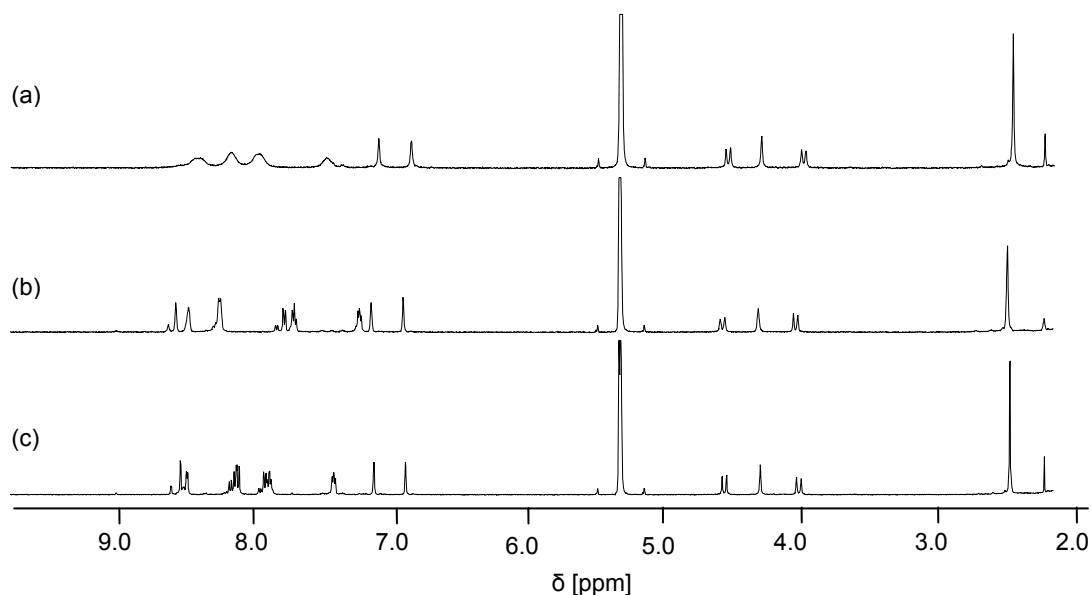


Abb. 115: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **98** + 1 Äquiv. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (a), **98** (b), **98** + 1 Äquiv. $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (c)

Die Liganden ergeben mit äquimolaren Mischungen von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ – einhergehend mit den schon im Fall der zuvor beschriebenen Komplexe charakteristischen Farbänderungen – in der Tat in gleicher Weise zweikernige helicale Metallkomplexe wie die aufgenommenen ^1H -NMR- und *ESI*-MS-Spektren zeigen (Abb. 115 zeigt die ^1H -NMR-Spektren von **98**).

Beide Liganden und ihre Komplexe zeigen dabei ähnliche chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren, was durch ihre ähnliche chemische Konstitution und Umgebung (Ethinylenbrücke vs. Butadiinylenbrücke) auch nicht weiter verwunderlich ist. Die aufgenommenen *ESI*-MS-Spektren der Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe belegen die Ausbildung diskreter dinuklearer Aggregate, da die Spektren wie auch schon in den Fällen von **100** und **104** nur Signale der intakten zweisträngigen Helicate und aus ihnen resultierende Fragmente zeigen.

Das Auftreten der gleichen Anzahl an Signalsätzen von freien und komplexierten Liganden in den ^1H -NMR-Spektren weist in analoger Weise wiederum auf die Bildung entweder Δ,Δ - oder Λ,Λ -konfigurierter Aggregate hin, in denen die C_2 -Symmetrie der Liganden erhalten bleibt. Die Aufklärung der Stereochemie der erhaltenen zweisträngigen Helicate mittels *gs*-2D-ROESY-NMR-Spektroskopie wurde analog der zuvor behandelten Beispiele wiederum am Silber(I)-Komplex von **25** durchgeführt. Wie auch schon beim Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden **104** konnten diese Untersuchungen erfreulicherweise Beiträge zur Strukturaufklärung der erhaltenen Aggregate leisten (Abb. 116): im Fall des (*5S,11S*)-Enantiomers des Derivates der Trögerschen Base besitzen die resultierenden Silber(I)-Komplexe eine Δ,Δ -Konfiguration, da ROE-Kontakte des Bipyridinprotons H-23 nur mit H-7 der Trögerschen Base und nicht mit H-9 nachgewiesen werden konnten. Das (*5R,11R*)-Enantiomer bildet analog Λ,Λ -konfigurierte Helicate. Durch die Konjugation mit dem Spacer sind die aromatischen Ringe hier nicht verdrillt, wie es für die Silber(I)-Komplexe von **100** beobachtet worden ist.

Leider ist die Butadiinyleneinheit als Verbindungselement zu lang, um ROE-Kontakte mittels ROESY-NMR-Spektroskopie detektieren zu können. Die ähnlichen chemischen Verschiebungen der Protonen sowohl des Liganden als auch der Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe lassen aber auf eine gleiche Orientierung der relevanten Molekülteile zueinander und damit auf eine gleiche Konfiguration schließen (Δ,Δ für den Silber(I)-Komplex des (*5S,11S*)-Enantiomers des Liganden **98**).

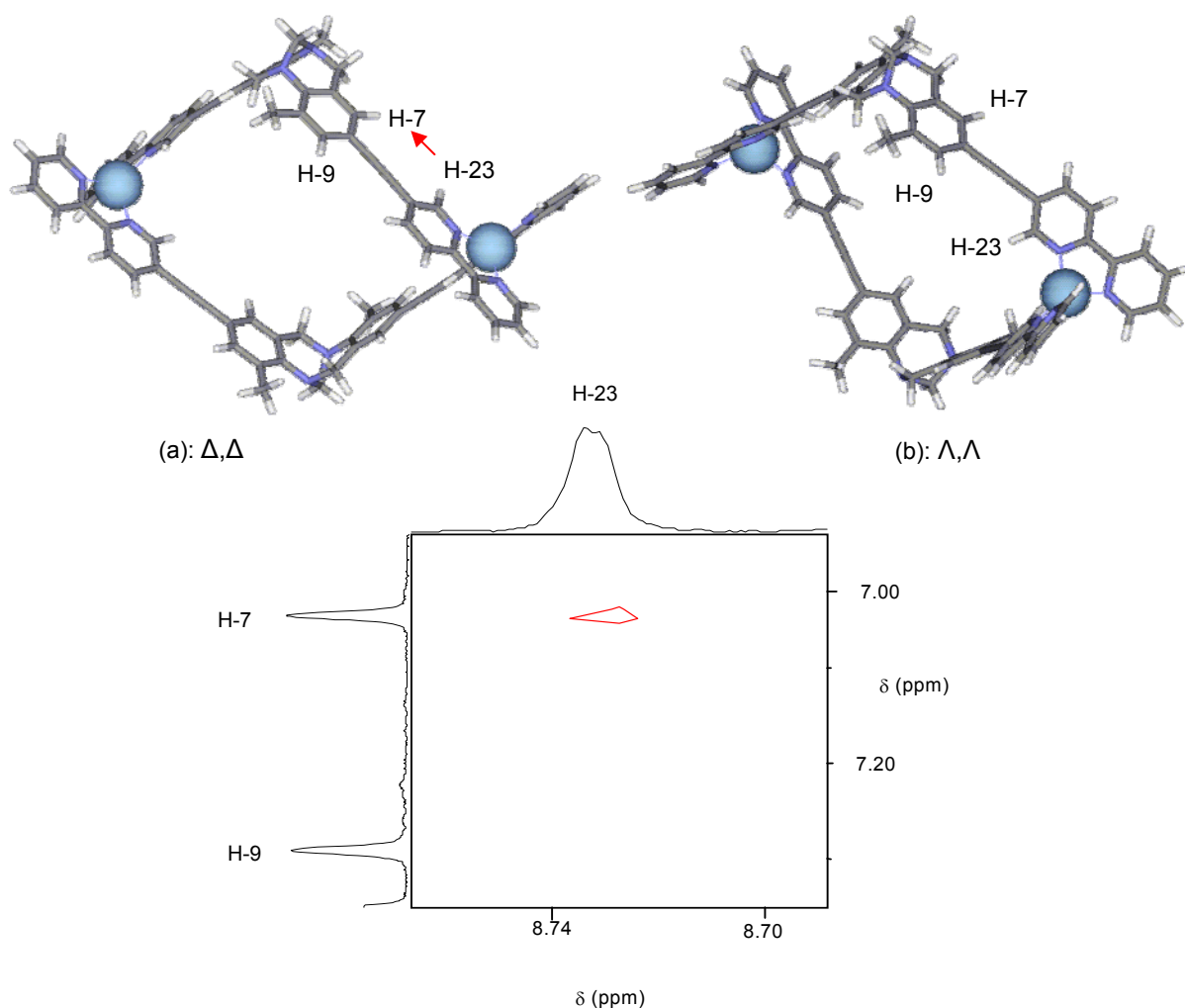


Abb. 116: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von (Δ,Δ) - $[\text{Ag}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$ (a) und (Λ,Λ) - $[\text{Ag}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$ (b) und die Dehnungen der gs-2D-ROESY-NMR-Spektren des relevanten Bereiches (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), 298 K)

d) ester- und amidverbrückte Bis(bipyridin)-Liganden **101**, **102** und **103**

Mit dem esterverbrückten Liganden **101** konnten wie erwartet in analoger Weise diastereoselektiv zweisträngige Helicate mit Silber(I)- und Kupfer(I)-ionen (Abb. 117) aufgebaut werden, wie die Farbigkeiten der erhaltenen Lösungen und die aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren verdeutlichen sowie die Auswertung ihrer *ESI-MS*-Spektren eindeutig suggerieren.

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

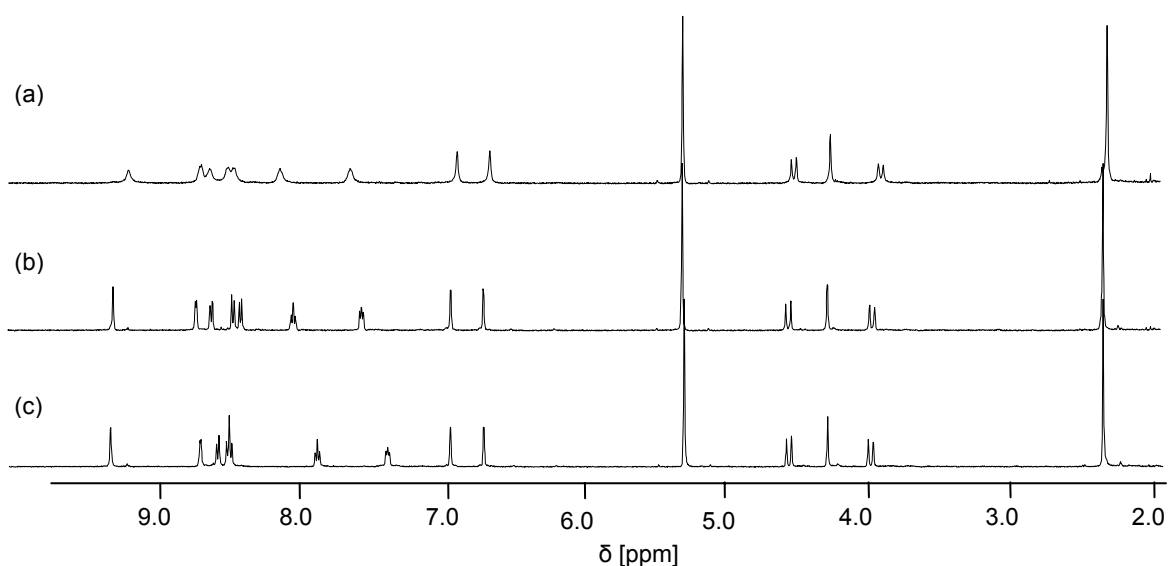


Abb. 117: ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂/CD₃CN (3:1)) von **101** + 1 Äquiv. [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (a), **101** + 1 Äquiv. [Ag(CH₃CN)₂]BF₄ (b), **101** (c)

Analoge Beobachtungen können bei dem amidverbrückten Liganden **102** gemacht werden: Abb. 118 zeigt die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Metallkomplexe von **102**.

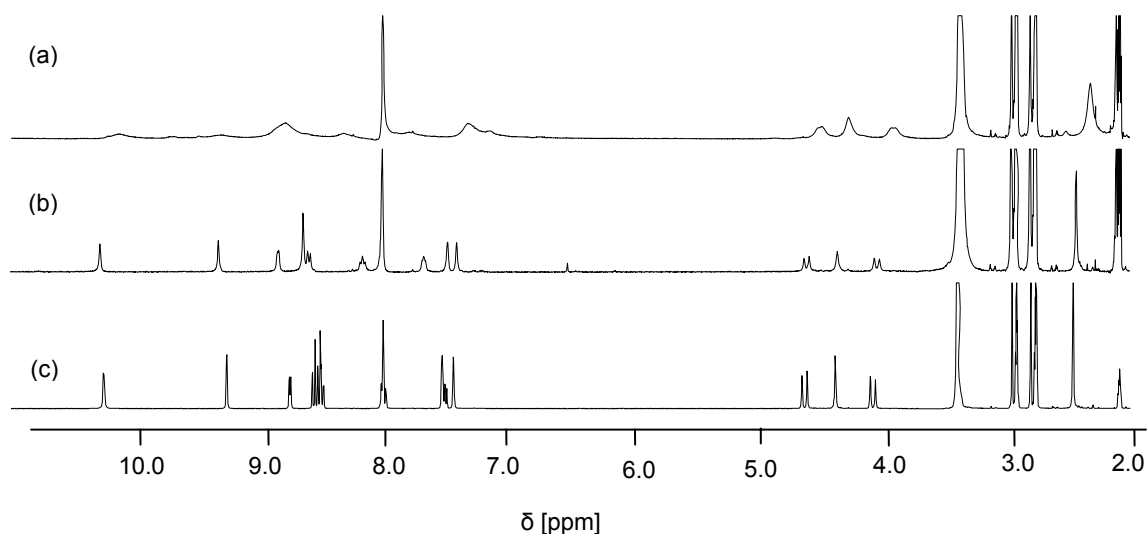


Abb. 118: ¹H-NMR-Spektren (DMF-*d*₇/CD₃CN (3:1)) von **102** + 1 Äquiv. [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (a), **102** + 1 Äquiv. [Ag(CH₃CN)₂]BF₄ (b), **102** (c)

Mit Kupfer(I)-ionen in äquimolarem Verhältnis sind allerdings nur sehr breite Signale wie auch im Fall des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden **104** zu beobachten, wohingegen bei Komplexierung mit Silber(I)-ionen in gleicher Stöchiometrie ein Signalsatz relativ scharfer, signifikant verschobener Signale zu beobachten ist; in beiden Fällen können die dinuklearen Komplexe mittels *ESI-MS*-Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden.

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Auch im Fall der ester- bzw. amidverbrückten Liganden **101** und **102** wurden zur Aufklärung der Stereochemie der Helicate gs-2D-ROESY-NMR-Experimente mit den zweisträngigen Silber(I)-Komplexen durchgeführt. Wie schon befürchtet lassen die aufgenommenen ROESY-Spektren wie auch im Fall des flexiblen direkt verbrückten Liganden **100** keine eindeutigen Aussagen über die Konfiguration der Metallzentren zu, da ROE-Kontakte der Amid- bzw. der der Amid- oder Esterfunktion benachbarten Bipyridinprotonen mit beiden Wasserstoffatomen der aromatischen Ringe der Trögerschen Base zu beobachten sind. Zwar ist es wahrscheinlicher, dass die Carbonylfunktionen sowohl der Ester- als auch der Amidbindungen möglichst weit vom nächsten Stickstoffatom des Bipyridins entfernt sind, wie es auch der Umstand nahe legt, dass die Signale in beiden Fällen zu H-9 der Trögerschen Base etwas stärker zu sein scheinen als zu H-7, was eine Λ,Λ -Konfiguration der aus den (5*S*,11*S*)-Enantiomeren bestehenden homoleptischen Komplexen zufolge hätte (s. auch Abb. 119), jedoch sind die hier am Beispiel des ester- bzw. amidverbrückten Liganden **101** aufgrund der hohen Flexibilität der Esterbindung (bzw. Amidbindung) gezeigten Strukturen wie auch schon im Fall des auf Isomannit basierenden Liganden nur zwei mögliche Konformationen aus einer Vielzahl von Möglichkeiten, weswegen hier letztlich nur mit Hilfe einer Kristallstruktur bzw. CD-Spektren enantiomerenreiner Helicate eine endgültige Aussage sowohl bezüglich der Konformation als auch Konfiguration getroffen werden kann.

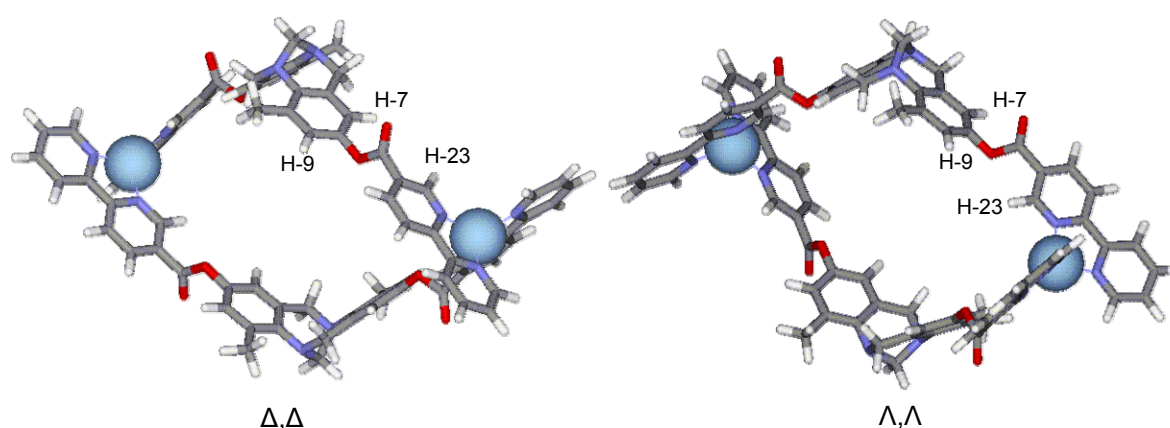


Abb. 119: *PM3-TM*-minimierte mögliche Strukturen von $(\Lambda,\Lambda)\text{-[Ag}_2\{(5S,11S)\text{-101}\}_2]^{2+}$ (rechts) und $(\Delta,\Delta)\text{-[Ag}_2\{(5S,11S)\text{-101}\}_2]^{2+}$ (links)

e) ethinylenverbrückter Bis(bipyridin)-Ligand **97**

Alle bisher angeführten Liganden basieren auf 2,8-disubstituierten Derivaten der Trögerschen Base. Doch nicht nur die 2,8-Disubstitution führt zu V-förmigen Strukturen, sondern auch Liganden, die auf dem 3,9-Disubstitutionsmuster der Trögerschen Base basieren, sollten sich gut für den Aufbau helicaler Strukturen eignen. Im Vergleich zu den bisherigen Helicaten, die mittels 2,8-disubstituierter Liganden aufgebaut wurden, sollten sie zu etwas gestauchteren Strukturen führen, wie Abb. 120 anhand der möglichen Δ,Δ -konfigurierten zweisträngigen Kupfer(I)-Helicate der beiden ethinylenverbrückten Liganden **25** und **97** zeigt.

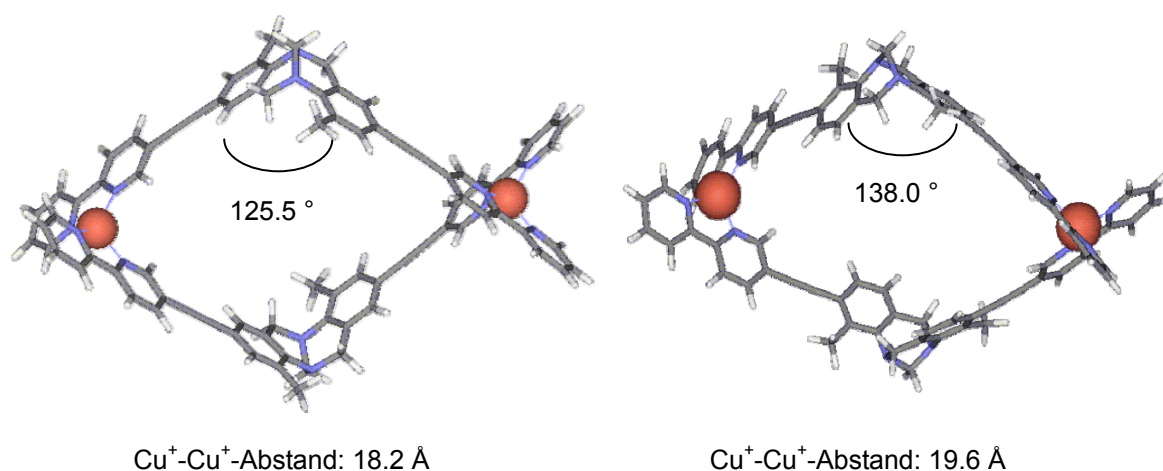


Abb. 120: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von (Δ,Δ) - $[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-97}\}_2]^{2+}$ (rechts) und (Δ,Δ) - $[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-25}\}_2]^{2+}$ (links); die Torsionswinkel beziehen sich jeweils auf die Ebenen, die durch die beiden an den aromatischen Ringen der Trögerschen Base ethinylsubstituierten C-Atome sowie den beiden zu den Stickstoffatomen *ortho*-ständigen Brücken-C-Atomen aufgespannt werden

Vergleicht man die beiden möglichen Konfigurationen der mittels *molecular-modeling* erhaltenen homoleptischen Komplexe mit gleich konfigurierten Metallzentren, die mit dem $(5S,11S)$ -Enantiomer von **97** aufgebaut werden können, so fällt auf, dass die aromatischen Bipyridinringe im Falle einer Δ,Δ -Konfiguration planar zu den substituierten Phenylringen der Trögerschen Base stehen, wohingegen beim Λ,Λ -Diastereomer eine deutliche Verdrillung der Ringe zueinander zu beobachten ist (Abb. 121). Analoge Beobachtungen konnten auch im Fall der dinuklearen Helicate gemacht werden, die mit **25** gebildet werden, in denen die aromatischen Phenylringe der Trögerschen Base und der Pyridine in der Δ,Δ - eine coplanare und in der Λ,Λ -Konfiguration eine verdrillte Anordnung zueinander einnehmen (s. Abb. 121 bzw. Abb. 25 in Abschnitt 3.3.).

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

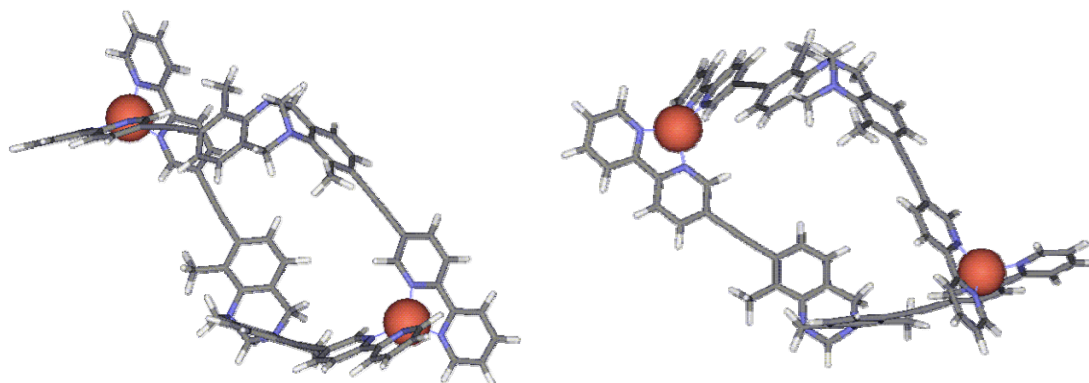


Abb. 121: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von (Λ,Λ) - $[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-97}\}_2]^{2+}$ (links) und (Δ,Δ) - $[\text{Cu}_2\{(5S,11S)\text{-97}\}_2]^{2+}$ (rechts)

Ausgehend von den *molecular-modeling*-Strukturen ist daher für die zweisträngigen Komplexe von **97** grundsätzlich eine ähnliche Diastereoselektivität wie im Fall von **25** zu erwarten. Trotzdem kann man natürlich generell durch das andere Substitutionsmuster am Gerüst der Trögerschen Base, der daraus resultierenden veränderten Geometrie des Liganden und der unterschiedlichen elektronischen Effekte, die sich daraus ergeben, keine Rückschlüsse darauf ziehen, dass die Selbstorganisationsprozesse vollkommen analog zu den 2,8-disubstituierten Derivaten ablaufen.

Mit dem ethylenverbrückten Liganden **97** wurden daher wiederum die schon für die vorherigen Liganden mehrfach beschriebenen Komplexierungsversuche durchgeführt. Abb. 122 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der gebildeten zweisträngigen Helicate mit Silber(I)- und Kupfer(I)- in einem äquimolaren Verhältnis von Ligand und eingesetzten Metallsalz.

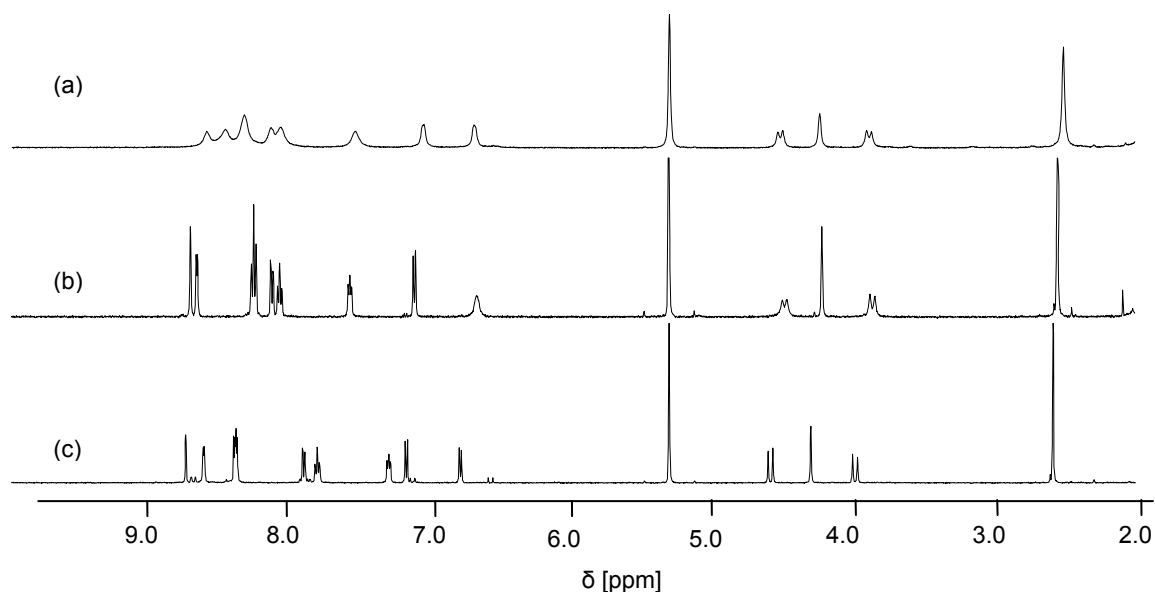


Abb. 122: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **97** + 1 Äquiv. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (a), **97** + 1 Äquiv. $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (b), **97** (c), **97**

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Wiederum sind deutliche Verschiebungen der Signale der beiden Komplexe im Vergleich zum freien Liganden und das Auftreten jeweils nur eines halben Signalsatzes an Protonen zu beobachten. Auch mittels massenspektrometrischer Untersuchungen konnten eindeutig die Bildungen zweisträngiger dinukleare Helicate von **97** und Cu^+ sowie Ag^+ nachgewiesen werden.

Um die Konfiguration der Metallzentren der gebildeten Komplexe zu bestimmen, wurden gs-2D-ROESY-NMR-Experimente anhand der zweisträngigen Silber(I)-Komplexe durchgeführt. Überraschenderweise führt hier eine (5*S*,11*S*)-Konfiguration des Liganden zu einer Λ,Λ -Konfiguration der Silber(I)-ionen (und eine (5*R*,11*R*)-Konfiguration von **97** zu einer Δ,Δ -Konfiguration) (Abb. 123). Dies stellt im Vergleich zum 2,8-disubstituierten ethynylenverbrückten Liganden **25** eine Inversion der Konfiguration dar.

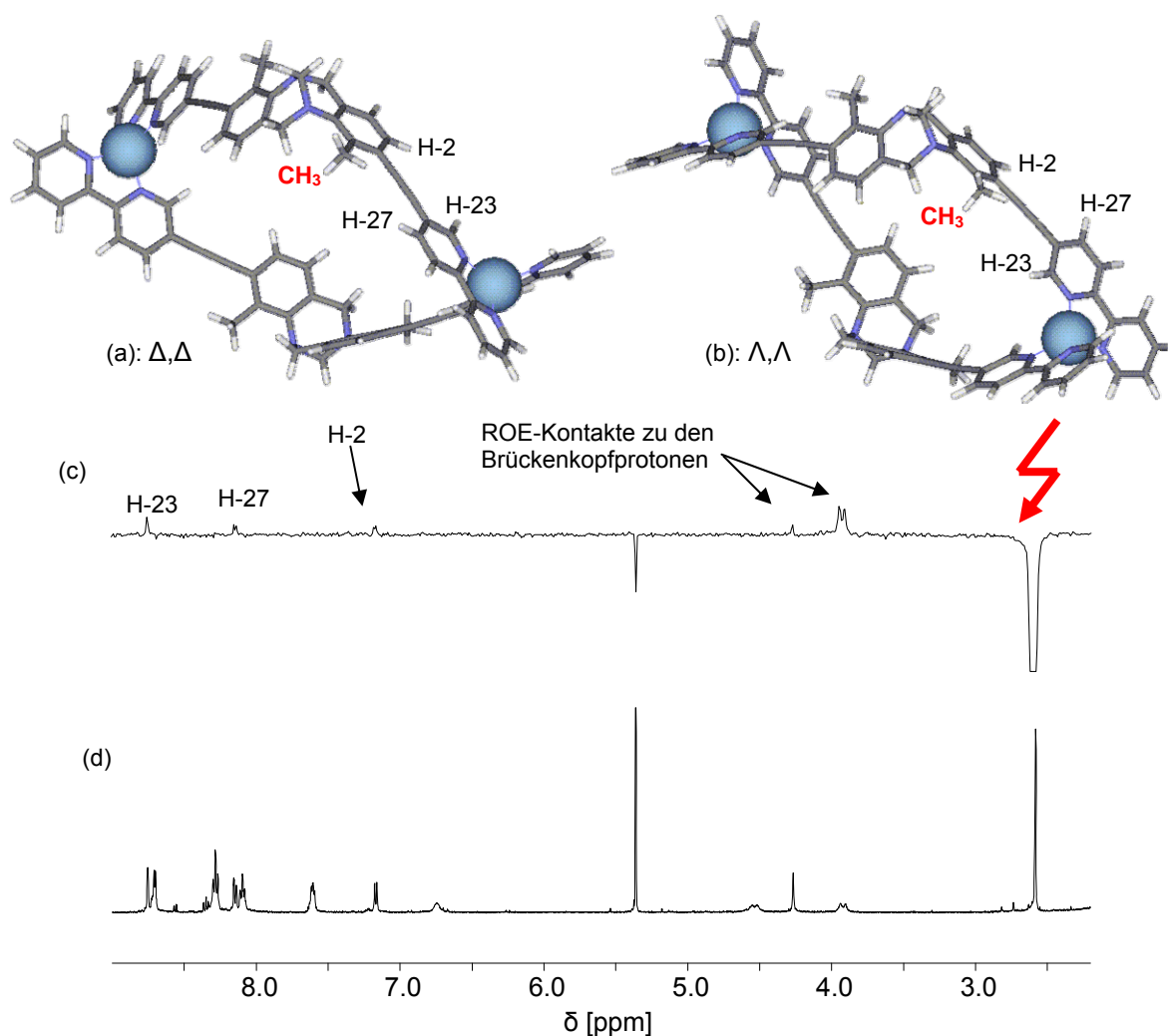


Abb. 123: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von (Δ,Δ) - $[\text{Ag}_2\{((5S,11S)\text{-97})_3\}]^{2+}$ (a) und (Λ,Λ) - $[\text{Ag}_2\{((5S,11S)\text{-97})_3\}]^{2+}$ (b), Ausschnitt aus dem CH_3 -angeregten gs-2D-ROESY-NMR-Spektrum (c) und ^1H -NMR-Spektrum (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), 298 K) (d)

Wie aus Abb. 123 ersichtlich ist, treten ROE-Kontakte der Methylgruppe sowohl mit H-27 als auch – und das deutlicher – mit H-23 des Bipyridingerüsts auf. Im Fall einer Δ,Δ -Konfiguration, in der die aromatischen Ringe der Trögerschen Base und des Bipyridins planar zueinander stehen, ist dies jedoch nicht möglich: hier sollte, wie auch analog im Fall des Liganden **25** beobachtet, ein ausschließlicher Kontakt zu H-27 erfolgen. Der räumliche Kontakt der Methylgruppe zu beiden Protonen (H-23 und H-27) ist nur durch eine Vedrillung der beiden aromatischen Ringe zueinander möglich, wie dies die berechnete Struktur mit einer Λ,Λ -Konfiguration offenbart.

Die bisher vorgestellten Liganden der Trögerschen Basen bilden somit alle eindeutig zweisträngige dinukleare Helicate mit Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen. Dabei nehmen sowohl die Abstände der eingesetzten Metallkomplexierungseinheiten und damit die der komplexierten Metallionen vom Gerüst der Trögerschen Base und somit vom Zentrum der chiralen Information als auch die Abstände der beiden Metallionen der gebildeten Helicate zueinander vom Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden **104** über den direkt verknüpften Bis(bipyridin)-Liganden **100** hin zu den ester-, amid- und ethylenverbrückten Liganden **101**, **102** und **25** deutlich zu. Im Fall von **98** sind die Abstände schließlich am größten. Das bedeutet, dass die Konfiguration der neu gebildeten stereogenen Metallzentren auch dann noch vollständig von der Konfiguration der Trögerschen Base kontrolliert wird, wenn ihre stereogenen Zentren bis zu 14.3 Å von den Metallionen entfernt sind.^[231] Dies ist schematisch in Abb. 124 für die zweisträngigen Kupfer(I)-Komplexe der eben angeführten Liganden mit 2,8-Disubstitutionsmuster der Trögerschen Base dargestellt.

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

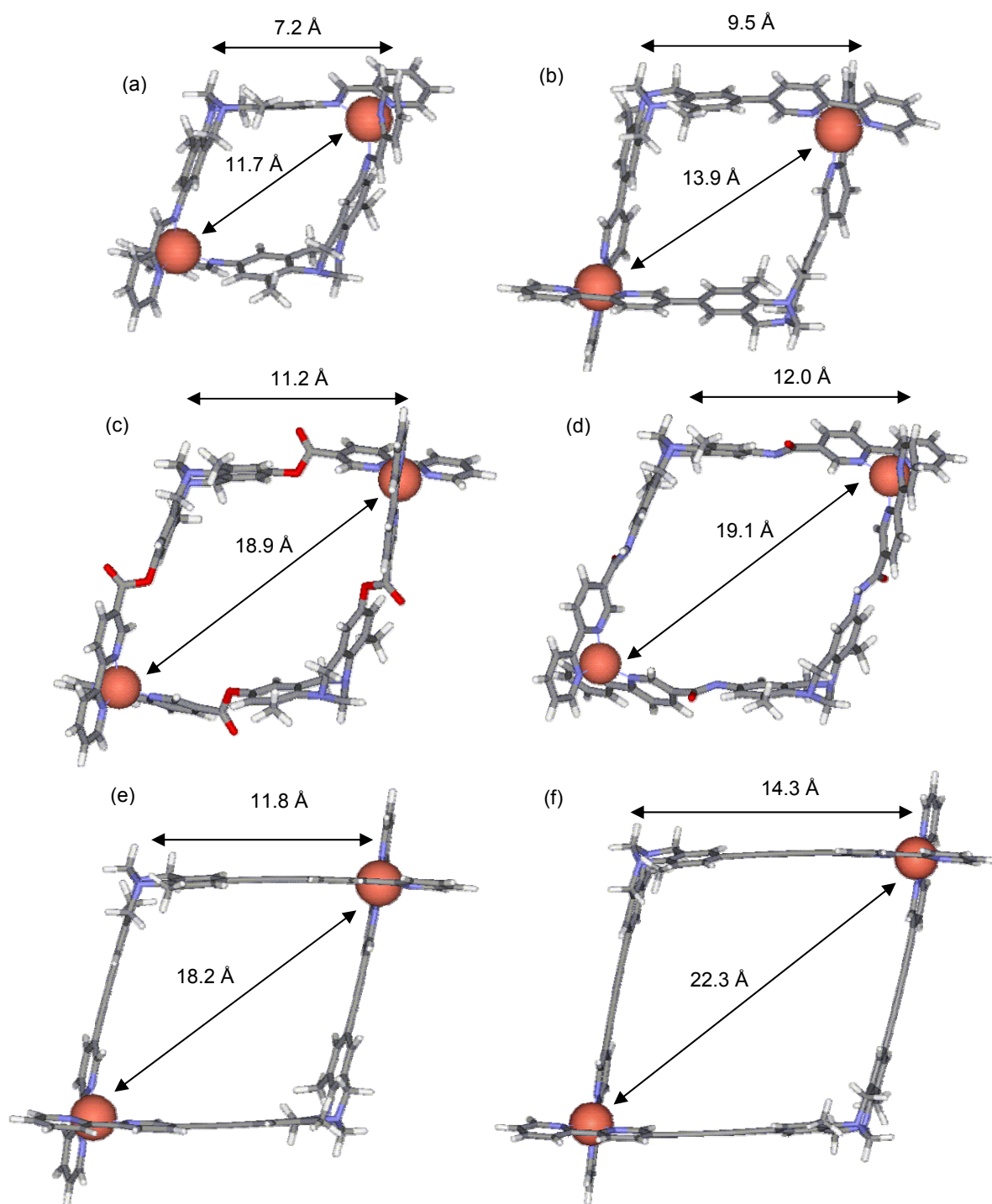


Abb. 124: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von (Λ, Λ) -[Cu₂{(5S,11S)-**104**}₂]²⁺ (a), (Δ, Δ) -[Cu₂{(5S,11S)-**100**}₂]²⁺ (b), (Λ, Λ) -[Cu₂{(5S,11S)-**101**}₂]²⁺ (c), (Λ, Λ) -[Cu₂{(5S,11S)-**102**}₂]²⁺ (d), (Δ, Δ) -[Cu₂{(5S,11S)-**25**}₂]²⁺ (e) und (Δ, Δ) -[Cu₂{(5S,11S)-**98**}₂]²⁺ (f) (aufgeklärt durch ROESY-NMR-Experimente für **104** und **25** und angenommen für **100**, **98** sowie **102** und **101**)

5.2.2.2. Dreisträngige Helicate mit Eisen(II)-ionen

Komplexe mit Eisen(II)-ionen (Fe^{2+}) stellen aufgrund der d^6 -Elektronenkonfiguration des Eisen(II)-ions klassische Beispiele für oktaedrische Koordinationen dar. Aufgrund des d^6 -Systems sind sowohl *high-spin*-Komplexe mit einer Elektronenkonfiguration von $(t_{2g})^4(e_g)^2$ als auch *low-spin*-Komplexe mit einer Elektronenkonfiguration von $(t_{2g})^6$ möglich. Mit chelatisierenden Bipyridinliganden werden jedoch ausschließlich *low-spin*-Komplexe gebildet, die in der Regel eine tiefrote Färbung aufweisen. Aufgrund der $(t_{2g})^6$ -*low-spin*-Konfiguration, die eine maximale Ligandenfeldstabilisierung (und damit eine minimale Ligandenfeldstabilisierungsenergie) für oktaedrische Komplexe hervorruft (d.h. ein Minimum der Differenz der Abstoßungsenergie der Bindungselektronen der Liganden und der nichtbindenden d-Elektronen und einer fiktiven Abstoßungsenergie für den Fall einer kugelsymmetrischen Verteilung aller d-Elektronen), werden die eingesetzten Bis(bipyridin)-Liganden somit zur Bildung eines Dreistranges mit zwei oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -Ionen gezwungen.

Erste Versuche mit dem Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden **104** führten jedoch nicht wie erhofft zu dreisträngigen D_3 -symmetrischen Helicaten: mit Eisen(II) in einem 3:2-Verhältnis (Ligand-Eisen(II)) konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur sehr breite Signale ohne erkennbare Verschiebung und eine teilweise Hydrolyse des Liganden durch die im Eisen(II)-Salz enthaltenen Wassermoleküle beobachtet werden. Zudem färbte sich die resultierende Lösung schwarz statt wie erwartet rot. Auch *ESI-MS*-Experimente lieferten keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexbildung, stattdessen wurde nur ein kompliziertes Spektrum erhalten, dessen Signale keinerlei möglichen Helicatfragmenten zugeordnet werden konnten. Möglicherweise ist der Ligand um die Metallbindungsstelle sterisch zu anspruchsvoll, um dreisträngige helicale Strukturen auszubilden (Abstand des Brückenkopfes bis zur 2-Pyridylmethanimineinheit ist ca. 7 Å).

Mit Eisen(II)-Ionen und dem Bis(bipyridin)-Liganden **100** in einem Verhältnis von 2:3 gelang es jedoch, die erwünschten oktaedrischen Komplexe auf analogem Wege darzustellen (Abb. 125 zeigt das Δ, Δ -konfigurierte Helicat $[\text{Fe}_2\{(5S, 11S)\text{-100}\}_3]^{4+}$).

Als Ausgangskomplex wurde dazu zunächst $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Fe(II)-Quelle ausgewählt. Direkt nach Zusammengeben der beiden Lösungen stellte sich die für Bipyridinkomplexe des Eisen(II) charakteristische intensive himbeerrote Färbung ein, die auf eine erfolgreiche Komplexierung hinweist.

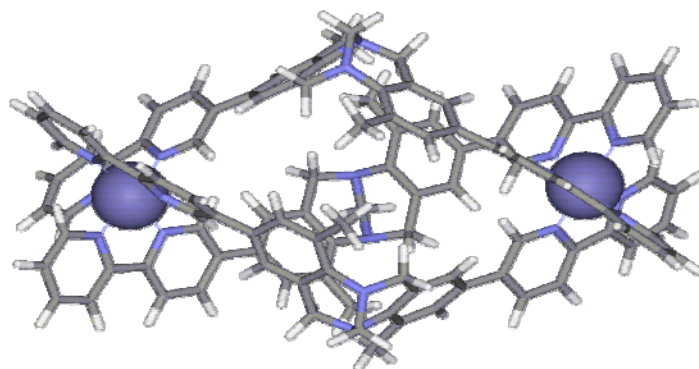


Abb. 125: *PM3-TM*-minimierte Struktur von Δ,Δ -[Fe₂((5*S*,11*S*)-**100**)₃]⁴⁺

Betrachtet man das zugehörige ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 126), so lassen sich jedoch nur sehr breite Signale detektieren, die wiederum auf ein sehr dynamisches Ligandenaustauschverhalten schließen lassen.

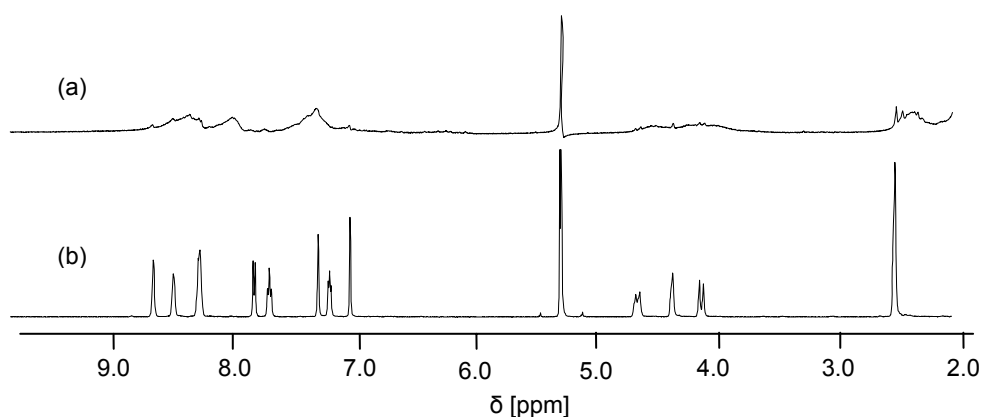


Abb. 126: ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂/CD₃CN (3:1)) von **100** (3 Äquiv.) + 2 Äquiv. [Fe(BF₄)₂]⁺·6 H₂O (a), **100** (b)

Aus diesem Grunde wurde versucht, ein anderes Eisen(II)-Salz, nämlich [FeSO₄]⁺·6.5 H₂O, als Eisen(II)-Quelle einzusetzen.

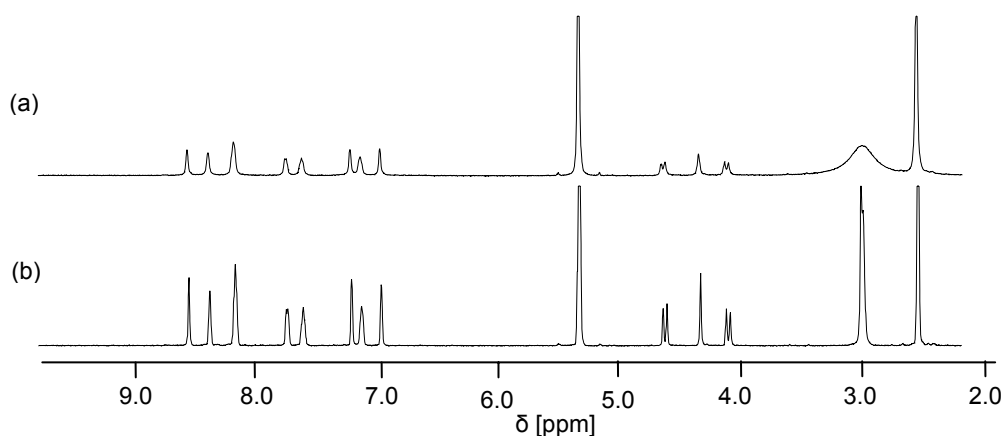


Abb. 127: ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂/DMSO-*d*₆ (3:1)) von **100** (3 Äquiv.) + 2 Äquiv. [FeSO₄]⁺·6.5 H₂O (a), **100** (b)

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Nach Zusammengabe der entsprechenden Lösungen stellte sich auch hier sofort die charakteristische intensive rote Färbung ein. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist in diesem Fall (Abb. 127) einen Signalsatz wesentlich schärferer Signale auf, die jedoch überraschenderweise keine auffallend große Verschiebung im Vergleich zum freien Liganden erfahren.

Besonders in diesen Fällen ist daher eine genauere massenspektrometrische Untersuchung von großem Wert.

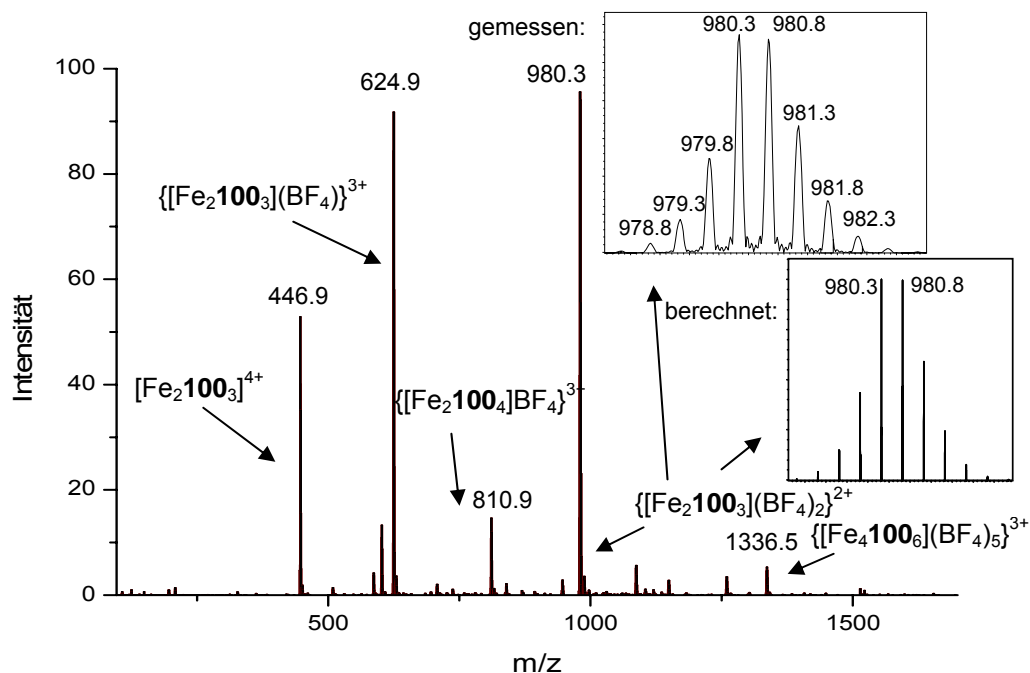


Abb. 128: Positives *ESI-MS* einer Lösung von $[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3](\text{BF}_4)_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

In der Tat konnten in beiden Lösungen eindeutig die erhofften zweikernigen dreisträngigen Komplexe sowie Fragmente oder Aggregate nachgewiesen werden, die aus ihnen resultieren. Als Beispiel ist das *ESI-MS*-Spektrum des Eisen(II)-Komplexes mit BF_4^- als Gegenion dargestellt: die drei Hauptsignale stellen jeweils das dreisträngige Helicat mit keinem (vierfach positiv geladen), einem (dreifach geladen) oder zwei (zweifach geladen) Tetrafluoroboration(en) dar (Abb. 128).

Von den besonders farbintensiven Kupfer(I)- und Eisen(II)-Komplexen wurden exemplarisch UV/Vis-Spektren aufgenommen. Wie Abb. 129 zeigt, lassen sich deutliche Verschiebungen der Absorptionsmaxima im Vergleich zum freien Liganden ausmachen (Hauptmaximum des Kupfer(I)-Komplexes bei 340 nm und des Eisen(II)-Komplexes bei 350 nm im Vergleich zu 320 nm des freien Liganden). Zusätzlich lassen sich weitere zusätzliche Übergänge der Helicate bei höheren Wellenlängen

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

detektieren, die für die Farbigkeit der Metallkomplexe verantwortlich sind, da ihre Maxima den Komplementärfarben der Komplexe entsprechen.

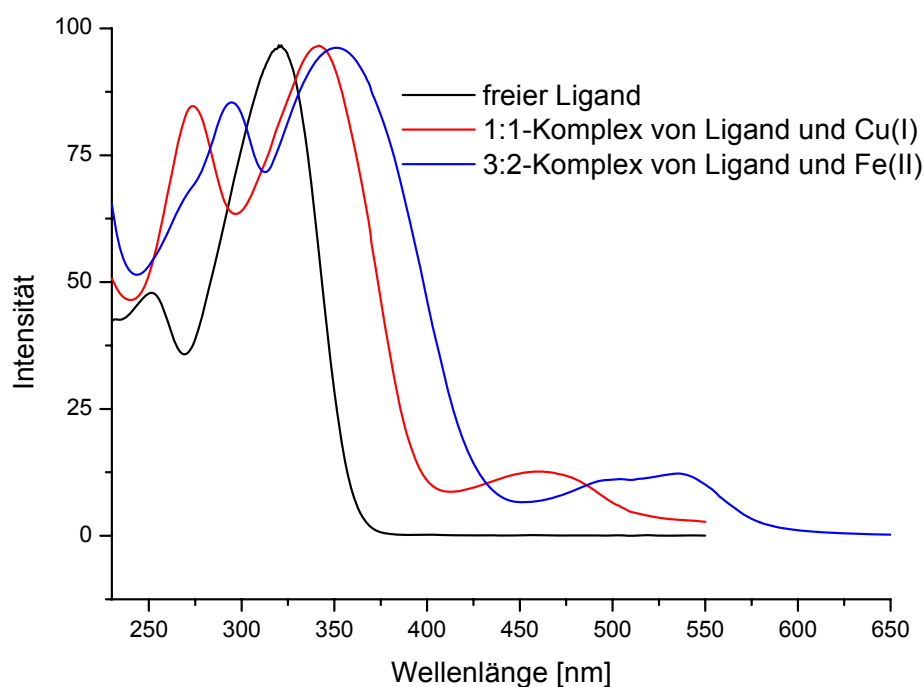


Abb. 129: UV/Vis-Spektren von **100**, $[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3](\text{BF}_4)_4$ (hochverdünnte Lösungen von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (49:1); $3.6 \cdot 10^{-5}$ mol für **100**, $1.8 \cdot 10^{-5}$ mol für $[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2](\text{BF}_4)_2$ und $1.2 \cdot 10^{-5}$ mol für $[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3](\text{BF}_4)_4$)

Genau wie mit dem zweisträngigen Silber(I)-Komplex $[\text{Ag}_2\mathbf{100}_2](\text{BF}_4)_2$ des Liganden **100** wurden auch mit dem dreisträngigen Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3](\text{SO}_4)_2$ gs-2D-ROESY-Experimente durchgeführt. Aus der Analyse der ROESY-Spektren konnten analoge Ergebnisse abgeleitet werden: auch hier kann aufgrund einer Verdrillung der aromatischen Ringe der Trögerschen Base und der Bipyridineinheiten zueinander (s. auch Abb. 125) nicht die Konfiguration der Metallzentren bestimmt werden, da ebenfalls ROE-Kontakte des angeregten Protons der Trögerschen Base zu beiden Protonen auf beiden Seiten des benachbarten Pyridinringes auftreten. Aufgrund der scharfen Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist aber von einer diastereoselektiven Selbstorganisation im Fall des Liganden **100** mit Fe^{2+} -Ionen auszugehen.

Die Bildung dreisträngiger Helicate mit $[\text{FeSO}_4] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ führte mit allen weiteren Liganden zu ähnlichen Ergebnissen wie sie auch für den mit einer C-C-Einfachbindung verknüpften Liganden **100** erhalten worden sind: jedoch waren die Protonensignale der erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in der Regel auch unter Verwendung von $[\text{FeSO}_4] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ als Ausgangskomplex sehr breit und wiesen

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

keine besonders große Verschiebung im Vergleich zu den freien Liganden auf, was Abbildung 130 am Beispiel des Liganden **97** verdeutlicht.

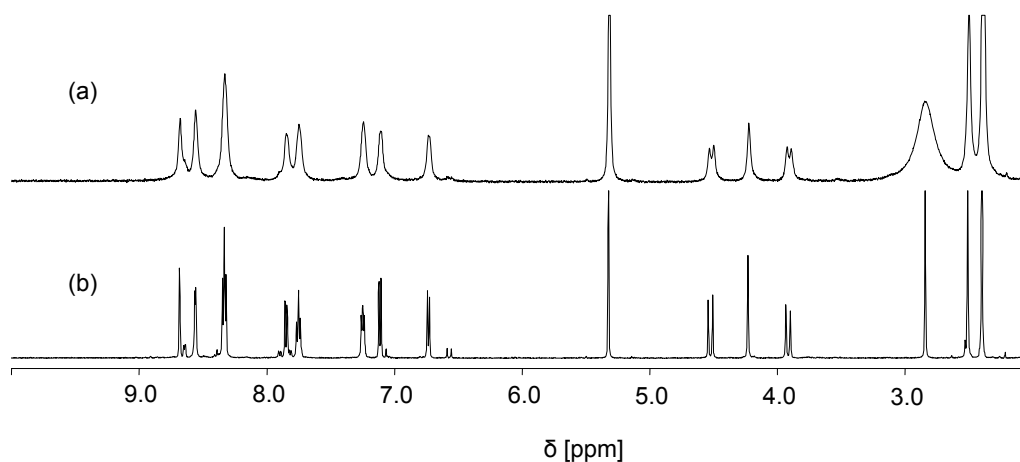


Abb. 130: ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂/DMSO-*d*₆ (3:1)) von **97** (3 Äquiv.) + 2 Äquiv. [FeSO₄].6.5 H₂O (a), **97** (b)

Die charakteristischen tiefroten Verfärbungen der Lösungen aller Komplexe sowie die ausschließliche Detektion von Signalen der dreisträngigen Komplexe mittels *ESI*/massenspektrometrischen Untersuchungen mit unterschiedlicher Anzahl an Gegenionen weisen aber auch in diesen Fällen eindeutig auf eine erfolgreiche Komplexbildung zu dinuklearen dreisträngigen Helicate hin. Aufgrund der Breite der Signale der ¹H-NMR-Spektren konnten jedoch in allen Fällen keine aussagekräftigen ROESY-NMR-Experimente durchgeführt werden und so können hinsichtlich der Diastereoselektivität der Selbstorganisationsprozesse in diesen Fällen keine Aussagen getroffen werden, auch wenn die Spektren in den Abbildungen 127 und 130 eine diastereoselektive Bildung nahe legen.

5.2.2.3. Zwei- und dreisträngige Helicate mit Zink(II)-ionen

Im Gegensatz zu Fe^{2+} besitzt Zink(II) (Zn^{2+}) eine d^{10} -Konfiguration, d.h. die 3d-Orbitale sind mit nichtbindenden Elektronen des Zink(II)-ions voll besetzt. Deswegen existieren keine durch die Ligandenfeldtheorie zwingend bevorzugten Koordinationszahlen oder -geometrien von Zn^{2+} . Prinzipiell besitzt Zn^{2+} in der Reihe der 3d-Übergangsmetallionen einen vergleichsweise kleinen Ionenradius: aufgrund zunehmender Abstoßungskräfte zwischen den bindenden Elektronenpaaren und den sich dichter um das Zentralion drängenden Liganden ist daher eine oktaedrische Koordination in der Regel jedoch weniger stabil als eine tetraedrische Koordination. Deswegen besitzt Zn^{2+} im Großteil bekannter Festkörperstrukturen niedermolekularer Komplexe die Koordinationszahl 4, wohingegen Komplexe mit der Koordinationszahl 6 nur halb so oft auftreten.^[216, 232] In wässrigen oder organischen Lösungen kommt hingegen oktaedrischen Komplexen mit der Koordinationszahl 6 eine weitaus größere Bedeutung als im Festkörper zu und oftmals kann ein Gleichgewicht zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Spezies beobachtet werden.^[216]

Im Hinblick auf den mittelfristigen Einsatz der helicalen Metallkomplexe in der molekularen Erkennung erschien insbesondere die Selbstorganisation zu dreisträngigen Helicaten als sehr geeignet, da diese hierfür noch vielversprechendere, nahezu vollständig geschlossene Cavitäten besitzen als die zweisträngigen Analoga. Jedoch musste zunächst untersucht werden, ob sich dreisträngige Komplexe zum einen gegenüber zweisträngigen Aggregaten mit tetraedrisch koordinierten Zn^{2+} -Ionen überhaupt bevorzugt bilden und zum anderen, ob diese Selbstorganisationen generell diastereoselektiv verlaufen.

a) dreisträngige Helicate

Zunächst wurde daher versucht mit Liganden, die ausgehend von 2,8-difunktionalisierten Derivaten der Trögerschen Base synthetisiert worden sind, in einer 3:2-Stöchiometrie (Ligand: Zn^{2+}) die angeführten dreisträngigen Helicate darzustellen. Mit dem Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden **104** gelang dies ähnlich wie im Fall der Fe^{2+} -Komplexe nicht: zwar konnte nach Vereinigen der Ligandenlösung und der Lösung des Zink(II)-salzes eine intensive Gelbfärbung beobachtet werden, jedoch wiesen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur sehr breite Signale auf, die keinerlei Interpretationen zulassen. Auch die *ESI-MS*-Spektren wiesen keine der

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

erhofften Komplexbildungen zuordbaren Peaks auf. Möglicherweise ist der Ligand wie auch im Fall der versuchten Darstellung der Fe^{2+} -Komplexe um die Metallbindungsstelle sterisch zu anspruchsvoll, um dreisträngige helicale Strukturen auszubilden und neigt eher zur Bildung von Oligomeren oder Polymeren.

Mit dem direktverbrückten Liganden **100** entstand nach Mischen der Ligandenlösung mit den Lösungen der eingesetzten Zinksalze ($[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$ oder $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) sofort eine gelbe Lösung, jedoch stellt sich das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum der 3:2-Mischung als sehr kompliziert dar, da mehrere Spezies zu erkennen sind (Abb. 131). Ein Blick auf die Anzahl der Methylgruppen der Trögerschen Base bei ca. 2.5 ppm dieses Spektrums zeigt das Auftreten von mindestens sieben unterschiedlichen Spezies.

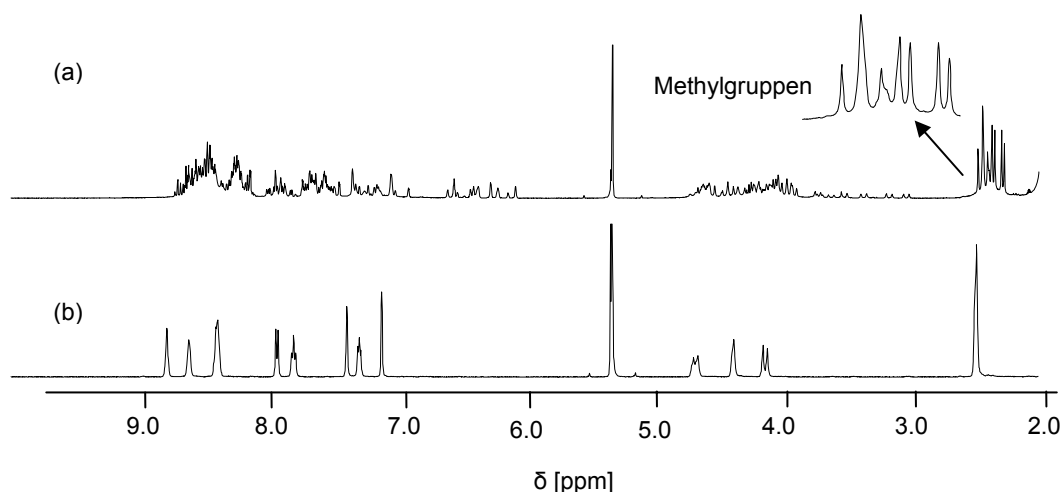


Abb. 131: ^1H -NMR-Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **100** (3 Äquiv.) + 2 Äquiv. $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$ (a), **100** (b)

Geht man von der Bildung ausschließlich dreisträngiger Helicate aus, ist eine solch große Anzahl aber nur möglich, wenn sich neben homoleptischen Komplexen in diesem Fall auch heteroleptische Komplexe – also Komplexe mit stereochemisch nicht einheitlichen Liganden – gebildet haben, die Selbstorganisation also nicht diastereoselektiv abläuft, wie es auch im Fall der dinuklearen dreisträngigen Titan(IV)-Komplexe der Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base beobachtet werden konnte.

Im Gegensatz zum sehr komplexen ^1H -NMR-Spektrum erwies sich das aufgenommene *ESI*-MS-Spektrum wie auch bei den Titan(IV)-Komplexen der Bis(brenzkatechin)-Liganden als relativ einfach, da ausschließlich die intakten dreisträngigen Helicate mit unterschiedlicher Anzahl an Gegenionen detektiert

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

werden konnten und kein Auftreten von zweisträngigen Komplexen beobachtet wurde (Abb. 132 zeigt das *ESI-MS*-Spektrum bei Verwendung von $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

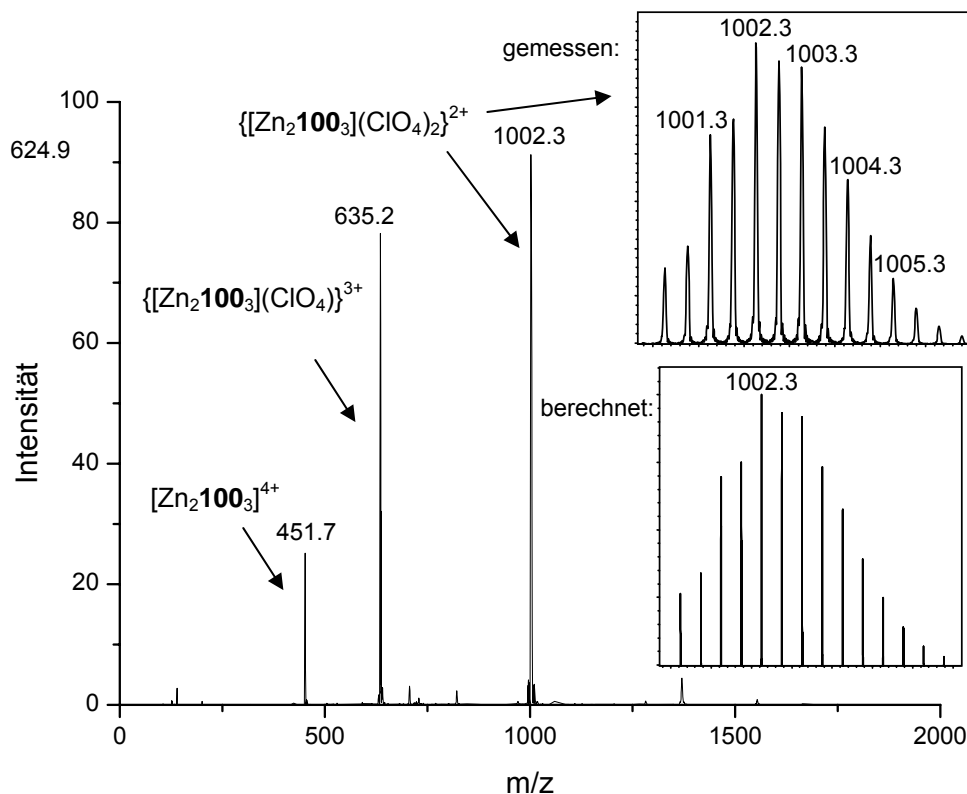


Abb. 132: Positives *ESI-MS* einer Lösung von $[\text{Zn}_2\mathbf{100}_3](\text{ClO}_4)_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

Im Fall der gebildeten Zinkkomplexe vom ethylenverbrückten Liganden **25** zeigt sich ein ähnliches Bild: wie Abb. 133 zeigt, sind die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen der resultierenden Zink(II)-Komplexe im Vergleich zum freien Liganden zwar deutlich verschoben, jedoch lassen sich wiederum mehrere Spezies detektieren. Analog zum direkt verknüpften Liganden **100** können massenspektrometrisch aber ausschließlich dreisträngige Komplexe nachgewiesen werden.

Da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jedoch bei weitem nicht so kompliziert sind wie im Fall der Zink(II)-Komplexe von **100**, scheint durch den größeren Abstand und rigideren Spacer zumindest die Bildung stereoselektiver zu verlaufen, da wesentlich weniger Spezies gebildet werden.

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

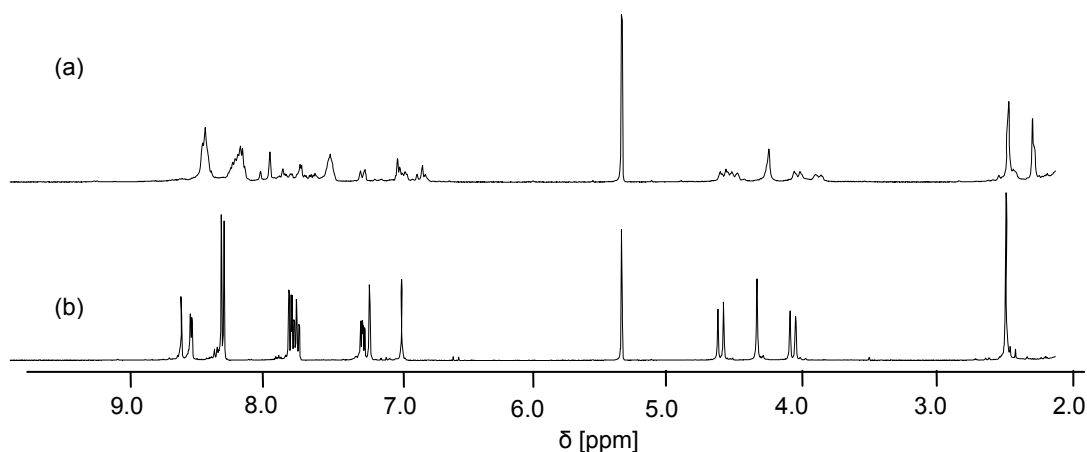


Abb. 133: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **25** (3 Äquiv.) + 2 Äquiv. $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ (a), **25** (b)

Da die Selbstorganisation dieser Liganden mit Zink(II)-ionen zu dreisträngigen Helicaten keine – zumindest im Hinblick auf die Diastereoselektivität ihrer Bildung – eindeutigen Ergebnisse liefern konnte, ist im Folgenden der Einsatz der ester- und amidverbrückten Liganden zur Helicatbildung von besonderem Interesse, da diese Verbindungselemente länger als die C-C-Einfachbindung von **100**, aber ähnlich flexibel sind, und somit auch die ausgebildeten Architekturen wesentlich flexibler sein sollten.

Wie aus Abb. 134 am Beispiel des esterverbrückten Liganden **101** ersichtlich ist, bewirkt der Einbau der Esterfunktion als Verbindungselement in das Ligandenrückgrat leider nicht wie erhofft die diastereoselektive Bildung dreisträngiger Strukturen im Falle der Koordination mit Zink(II)-ionen: genau wie bei den Liganden zuvor ist zwar eine deutliche Verschiebung der Protonensignale der Komplexe zum freien Liganden zu beobachten, jedoch sind die Signale äußerst breit und lassen wenig weitergehende Interpretationen zu.

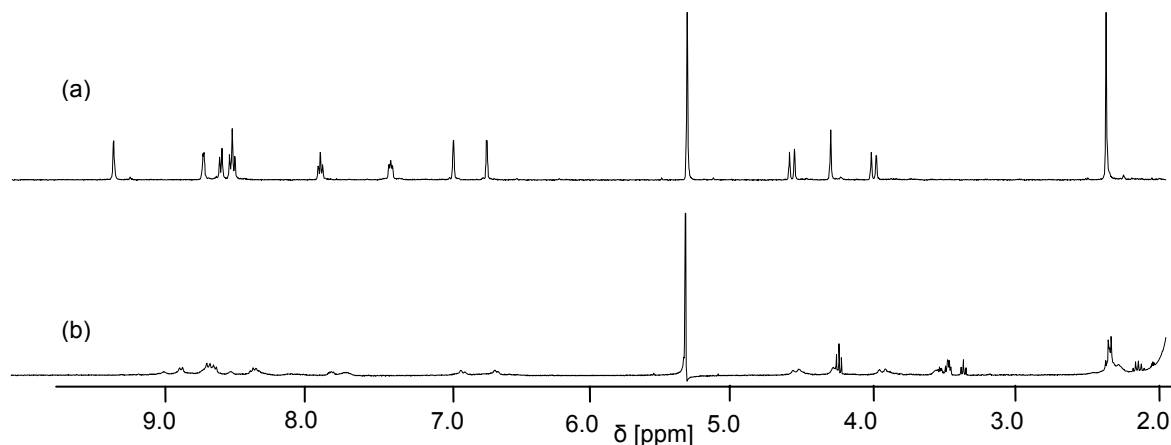


Abb. 134: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1)) von **101** (a), **101** (3 Äquiv.) + 2 Äquiv. $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (b)

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen jedoch, dass wiederum fast ausschließlich nur dreisträngige Helicate gebildet werden (Abb. 135). Allerdings ist zu einem gewissen Anteil auch ein Signal für eine dinukleare zweisträngige Spezies detektierbar ($\{[Zn_2\mathbf{101}_2](ClO_4)_2\}^{2+}$); es kann sich hierbei aber durchaus auch um ein Fragment aus einem dreisträngigen Komplex handeln, der ein Molekül des Liganden verloren hat. Dagegen spricht, dass vergleichbare Signale im Falle der zuvor untersuchten Komplexlösungen der anderen Liganden nicht detektiert werden konnten.

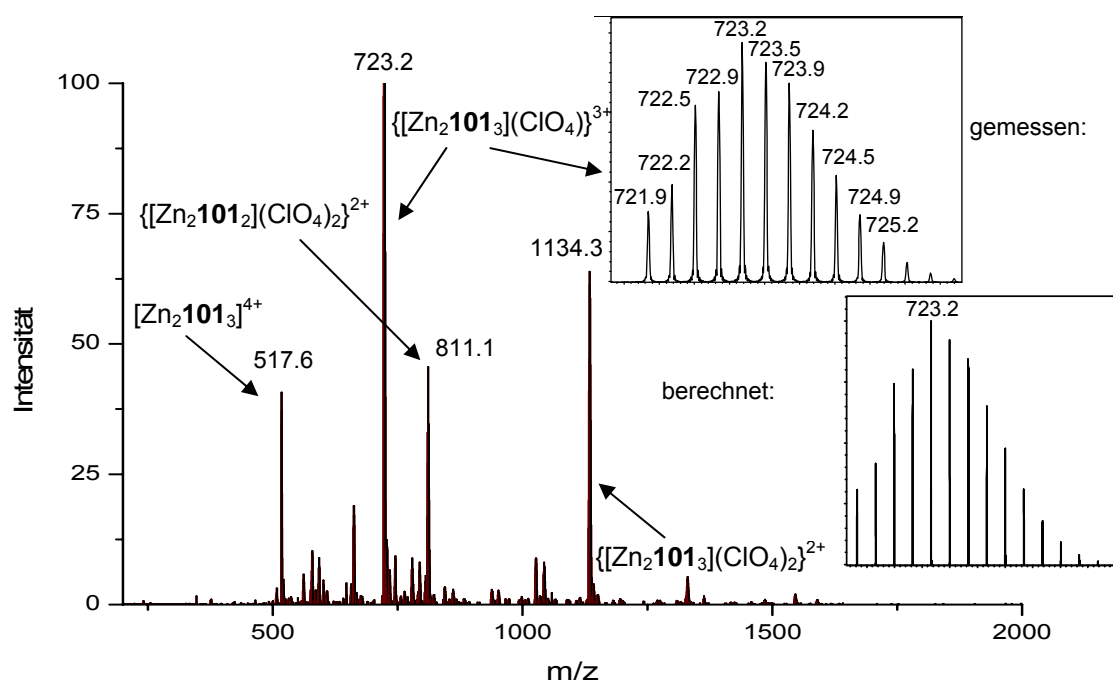


Abb. 135: Positives *ESI*-MS einer Lösung von $[Zn_2\mathbf{101}_3](ClO_4)_4$ in CH_2Cl_2/CH_3CN

Analoge NMR-spektroskopische und *ESI* massenspektrometrische Ergebnisse konnten im Fall des amidverbrückten Liganden **102** erhalten werden.

Eine 3:2-Stöchiometrie (Ligand: Zn^{2+}) führt somit für alle untersuchten Bis(bipyridin)-Liganden zwar fast ausschließlich zu dinuklearen dreisträngigen Komplexen, deren Selbstorganisation jedoch höchstwahrscheinlich in allen Fällen nicht wie erhofft diastereoselektiv verläuft. Hierbei scheint die Ursache weniger in den unterschiedlichen Koordinationsvorlieben der Zink(II)-ionen (keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie) zu liegen als vielmehr in der Struktur der 2,8-difunktionalisierten Trägerschen Base, deren Konformation scheinbar für die Ausbildung von dreisträngigen Helicaten nicht sehr gut vororganisiert ist, so dass deren Aufbau nur unter „Spannung“ erfolgen kann, was letztlich in der Nivellierung der Energieunterschiede der unterschiedlichen Stereoisomere und somit unter

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Verlust der Stereoselektivität in der Bildung unterschiedlicher diastereomerer Komplexe resultiert.

b) zweisträngige Helicate

Aus diesen Gründen wurde anhand der ester- und amidverbrückten Liganden **101** und **102** exemplarisch untersucht, ob durch den Einsatz einer 2:2-Stöchiometrie (Ligand:Zn²⁺) diastereoselektiv zweisträngige dinukleare Helicate mit Zn(II) gebildet werden können, deren Bildung wesentlich „spannungsfreier“ als die Formation der dreisträngigen Analoga sein sollte.

Abb. 136 zeigt die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Komplexierungsverhaltens beider Liganden gegenüber Zn²⁺ in äquimolaren Mischungen.

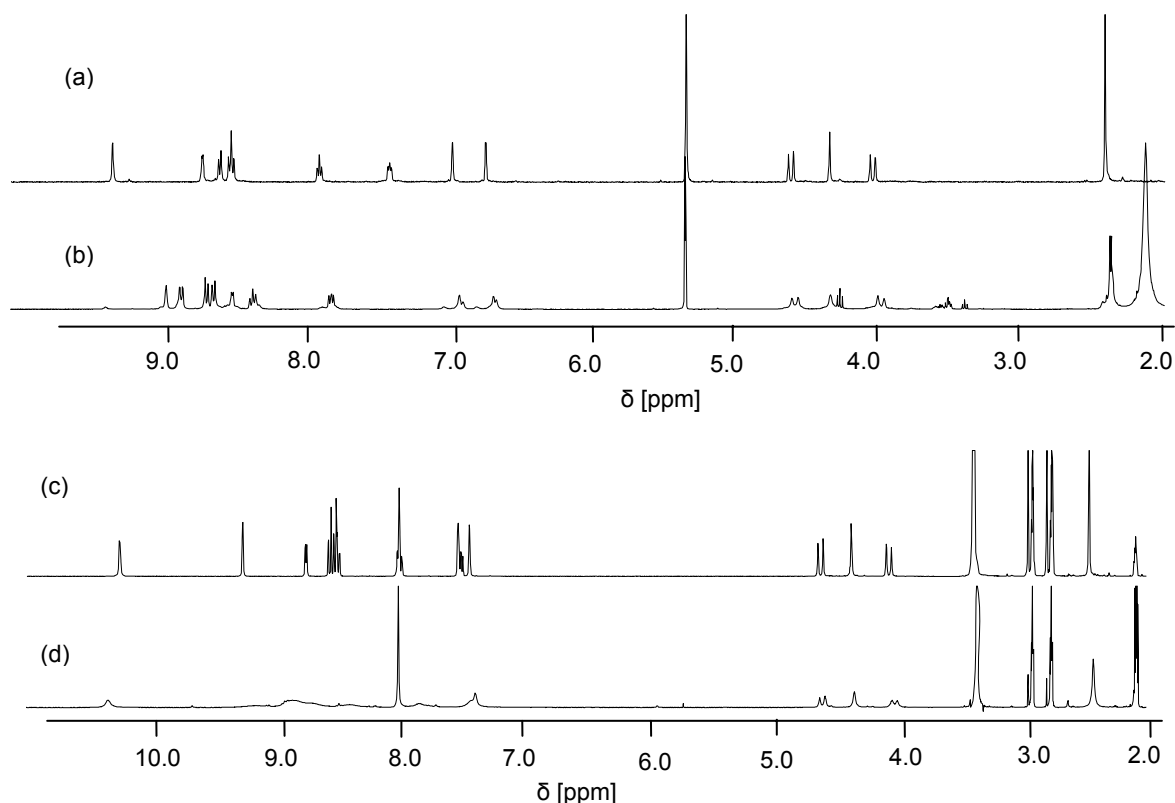


Abb. 136: ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂/CD₃CN (3:1)) von **101** (a), **101** (1 Äquiv.) + 1 Äquiv. [Zn(ClO₄)₂]·6 H₂O (b), ¹H-NMR-Spektren (DMF-*d*₇/CD₃CN (3:1)) von **102** (c), **102** (1 Äquiv.) + [Zn(ClO₄)₂]·6 H₂O (1 Äquiv.) (d)

Während im Fall des amidverbrückten Liganden **102** wie für eine 3:2-Stöchiometrie lediglich sehr breite Signale erhalten werden (vgl. Abb. 136 (c) und (d)), die keine weiteren Interpretationen zulassen, ist im Fall des esterverbrückten Liganden **101** deutlich die Ausbildung scharfer Protonensignale zu beobachten (Abb. 136 (a) und (b)), die im Vergleich zum freien Liganden verschoben sind. Allerdings ist neben

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

dieser Hauptspezies noch das Auftreten von zwei bis drei weiteren Aggregaten zu erkennen, bei denen es sich nicht um den freien Liganden handelt. Bei der Hauptspezies könnte es sich um ein weitestgehend diastereoselektiv gebildetes zweisträngiges Aggregat mit tetraedrisch koordinierten Zink(II)-Ionen handeln, dessen Bildung jedoch wahrscheinlich mit der Formation diastereomerer Zweistränge konkurriert. Die *ESI*-massenspektrometrische Analyse der Komplexlösungen legt ähnliche Schlüsse nahe: für beide Liganden konnten weitestgehend lediglich dinukleare zweisträngige Aggregate detektiert werden (für die Komplexlösung von **101** sogar ausschließlich), jedoch konnten im Fall von **102** ebenso in geringem Maße Signale detektiert werden, die dreisträngigen Komplexen zugeordnet werden können. Ob sich tatsächlich zu einem geringen Anteil Dreistränge gebildet haben oder diese Spezies lediglich unter *ESI*-MS-Bedingungen bilden, ist jedoch unklar. Abb. 137 zeigt exemplarisch das *ESI*-MS Spektrum der Komplexlösung von **101**.

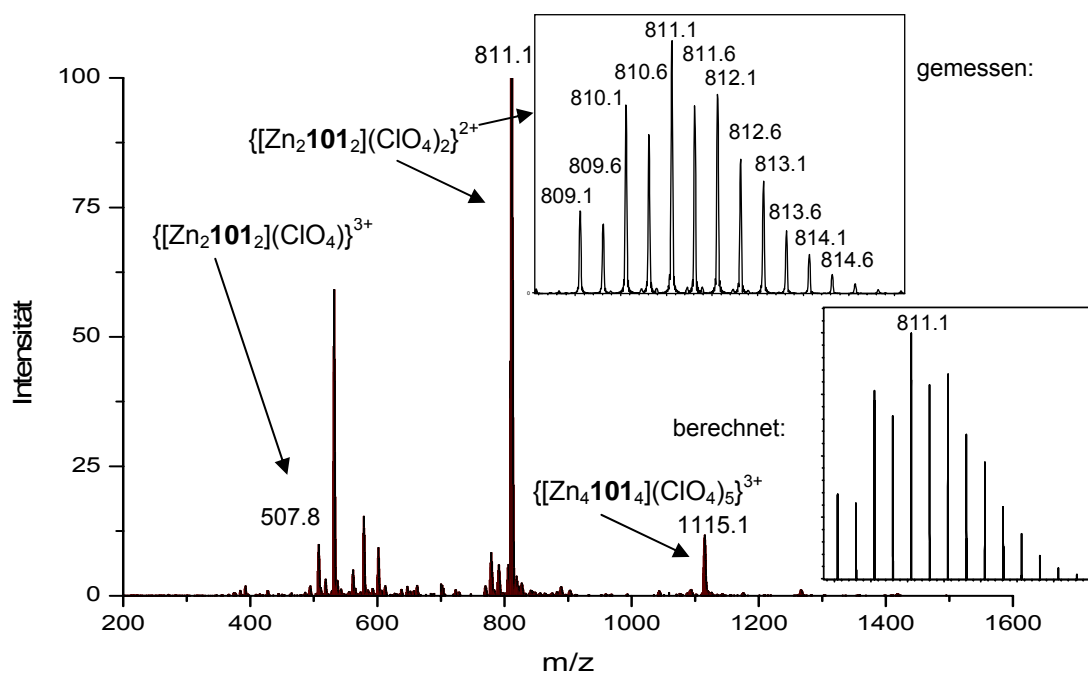


Abb. 137: Positives *ESI*-MS einer Lösung von $[Zn_2\mathbf{101}_2](ClO_4)_4$ in CH_2Cl_2/CH_3CN

c) Helicate des ethylenverbrückten Liganden **97**

Da mit allen Liganden, die sich von 2,8-disubstituierten Trägerschen Base ableiten, diastereoselektiv mit $Zn(II)$ keine dreisträngigen Helicate gebildet werden, erschien der 3,9-ethylen-substituierte Ligand **97** insofern sehr vielversprechender, als seine vergleichsweise gestauchte Struktur sich prinzipiell besser für die Bildung von

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

Dreisträngen eignen sollte. Aus diesem Grund wurden Komplexlösungen des Liganden und Zink(II) sowohl in einem 3:2- als auch in einem äquimolaren Verhältnis (Ligand:Zn²⁺) untersucht. Wie Abb. 138 zeigt, ergibt das ¹H-NMR-Spektrum der 3:2-Mischung (Abb. 138 (a)) nur einen halben Satz äußerst scharfer Protonensignale, die im Vergleich zu den Signalen des freien Liganden aber auch zu den relativ breiten Signalen der äquimolaren Mischung deutlich verschoben sind.

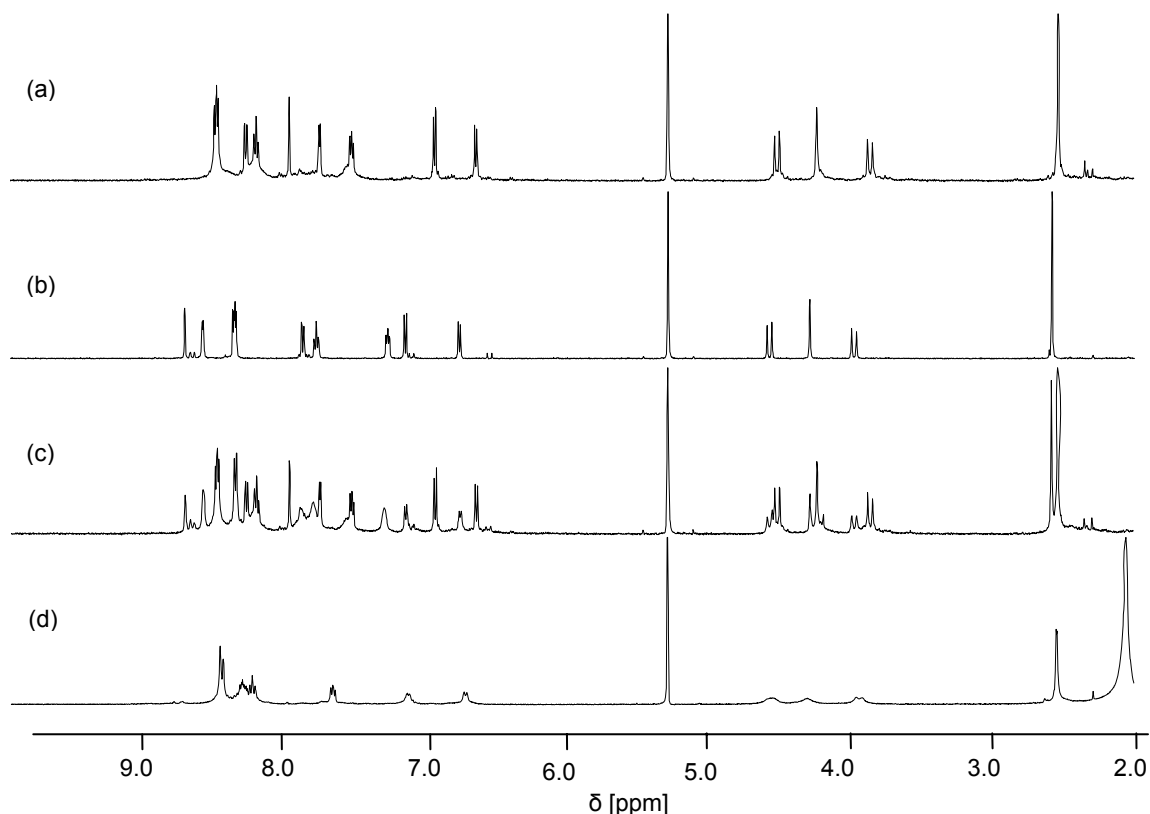


Abb. 138: ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂/CD₃CN (3:1)) von **97** (3 Äquiv.) + [Zn(ClO₄)₂][·]6 H₂O (2 Äquiv.) (a), **97** (b), **97** (2.2 Äquiv.) + [Zn(ClO₄)₂][·]6 H₂O (1 Äquiv.) (c), **97** (1 Äquiv.) + [Zn(ClO₄)₂][·]6 H₂O (1 Äquiv.) (d)

Aufgrund der relativ breiten Signale im Fall der Mischung der zweisträngigen Komplexe, die auf ein dynamisches Ligandenaustauschverhalten schließen lassen und der Schärfe der Signale der oktaedrischen Komplexe des Liganden mit Zink(II) kann man konstatieren, dass die ausgebildeten Dreistränge kinetisch stabiler sind als die Zweistränge. Nur in einem exakten Verhältnis von 2:2 von Ligand zu Zink(II) kommt es somit wohl größtenteils zur Ausbildung der zweisträngigen Strukturen. Dies konnte mit einem Experiment bestätigt werden, in dem eine Mischung des Liganden und Zink(II) in einem Verhältnis von 2.2:1 angesetzt und vermessen wurde (Abb. 138 (c)): es bildete sich ausschließlich das dreisträngige Helicat, das neben

5. Synthese und Untersuchung der Metallkomplexe

dem unkomplexierten Liganden **97** in einem erwarteten Verhältnis von 1:0.7 vorlag, wie die Integration der Signale zeigt.

Die Ausbildung dreisträngiger Komplexe konnte auch massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Abb. 139): die drei Hauptsignale stellen die oktaedrischen dinuklearen Komplexe mit unterschiedlicher Anzahl an Gegenionen dar.

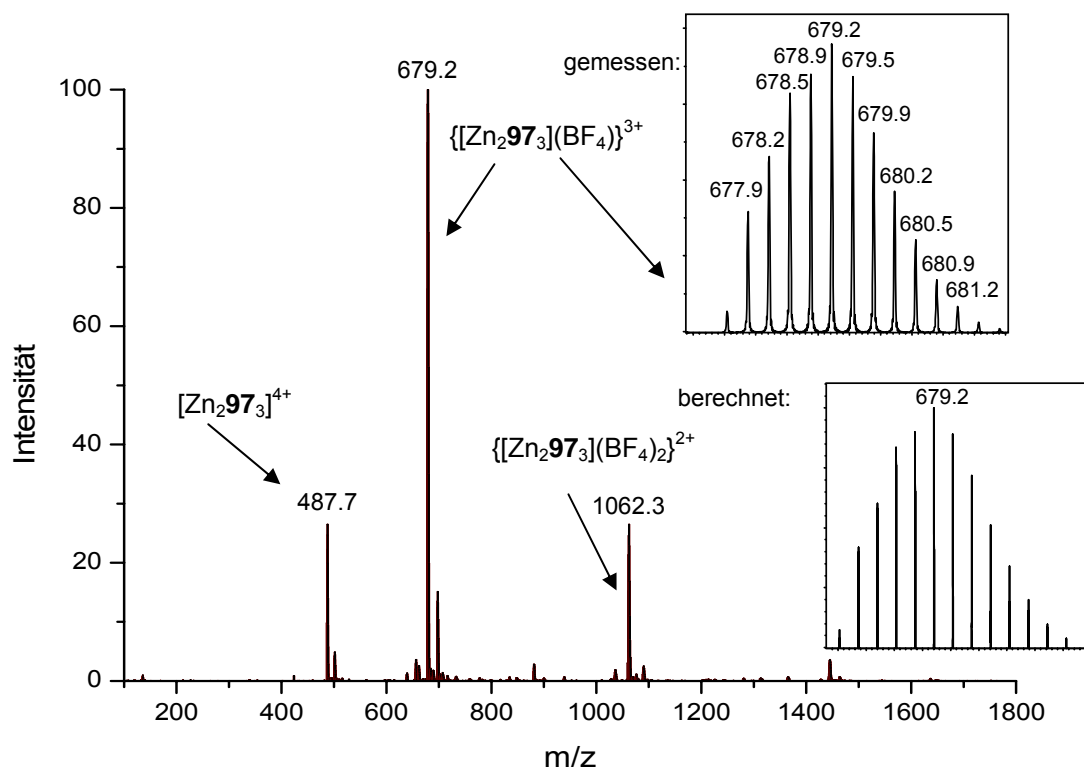


Abb. 139: Positives ESI-MS einer Lösung von $[\text{Zn}_2\mathbf{97}_3](\text{BF}_4)_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

Auch die äquimolare Mischung des Liganden und Zn^{2+} wurde massenspektrometrisch untersucht (Abb. 140): zwar sind die intensivsten Signale zweisträngigen Komplexen zuzuordnen, jedoch sind eindeutig auch Signale dreisträngiger Spezies detektierbar, so dass das dynamische Austauschverhalten, das NMR-spektroskopisch beobachtet worden ist, durchaus auch die Bildung dreisträngiger Strukturen beinhalten kann. Leider führten auch ^1H -NMR-Tieftemperaturmessungen bei bis zu $-60\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zu einer Verschärfung der Protonensignale.

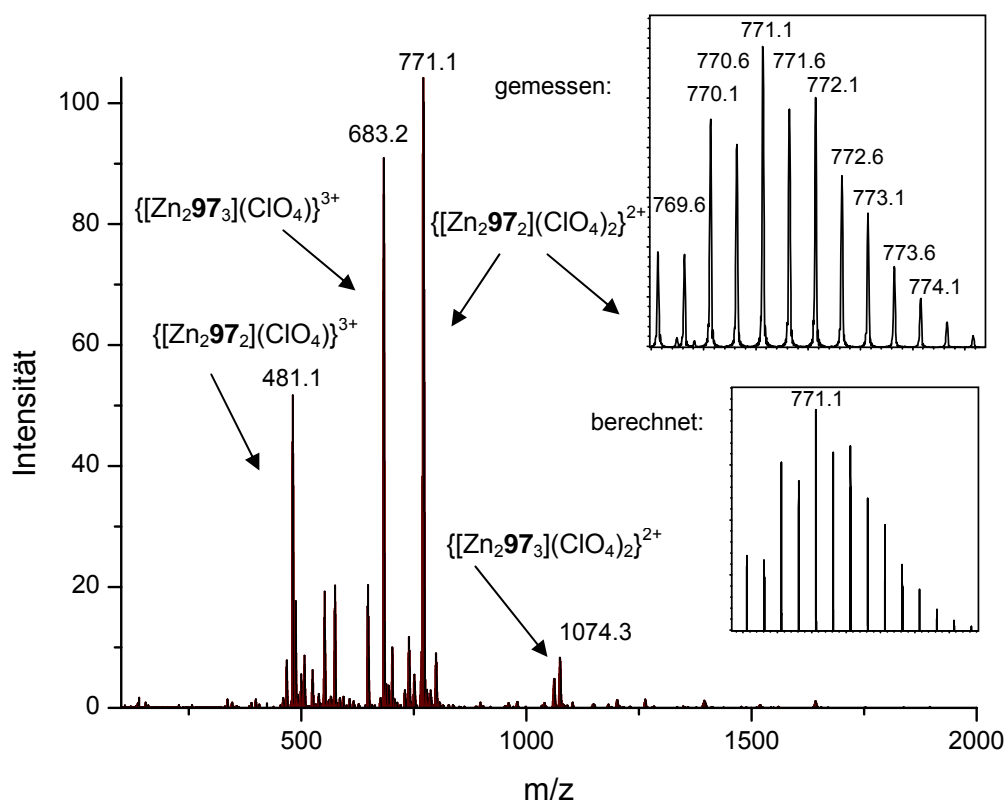


Abb. 140: Positives ESI-MS einer Lösung von $[\text{Zn}_2\mathbf{97}_2](\text{ClO}_4)_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

Nachdem somit die erste diastereoselektive Selbstorganisation eines Derivates der Trögerschen Base mit Zn^{2+} zu dreisträngigen Zink(II)-Aggregaten gelungen war, wurde mit Hilfe von gs-2D-ROESY-Experimenten im Folgenden versucht, die Stereochemie der Metallzentren der gebildeten Helicate $[\text{Zn}_2\mathbf{97}_3]^{4+}$ aufzuklären. Im Gegensatz zu den zweisträngigen dinuklearen Silber(I)-Komplexen desselben Liganden, in denen eine (5*S*,11*S*)-Konfiguration eine Λ,Λ -Konfiguration der Silberionen zur Folge hat, wird hingegen eine Δ,Δ -Konfiguration im Fall der dreisträngigen Zink(II)-Komplexe durch eine (5*S*,11*S*)-Konfiguration des Liganden hervorgerufen (Abb. 141). Es treten ROE-Kontakte der Methylgruppe der Trögerschen Base mit H-27 der Bipyridineinheit, nicht aber mit H-23 auf, was nur im Fall einer Δ,Δ -Konfiguration möglich ist.

Eine Änderung des Substitutionsmusters an der Trögerschen Base von der 2,8- hin zur 3,9-Disubstitution führte somit zu einer Veränderung der Geometrie des Liganden **97** im Vergleich zu den 2,8-disubstituierten Liganden. Diese Veränderung der geometrischen Beschaffenheit erwies sich vor allem als äußerst vorteilhaft und effektiv für den diastereoselektiven Aufbau dreisträngiger helicaler Metallkomplexe mit Zink(II)-ionen.

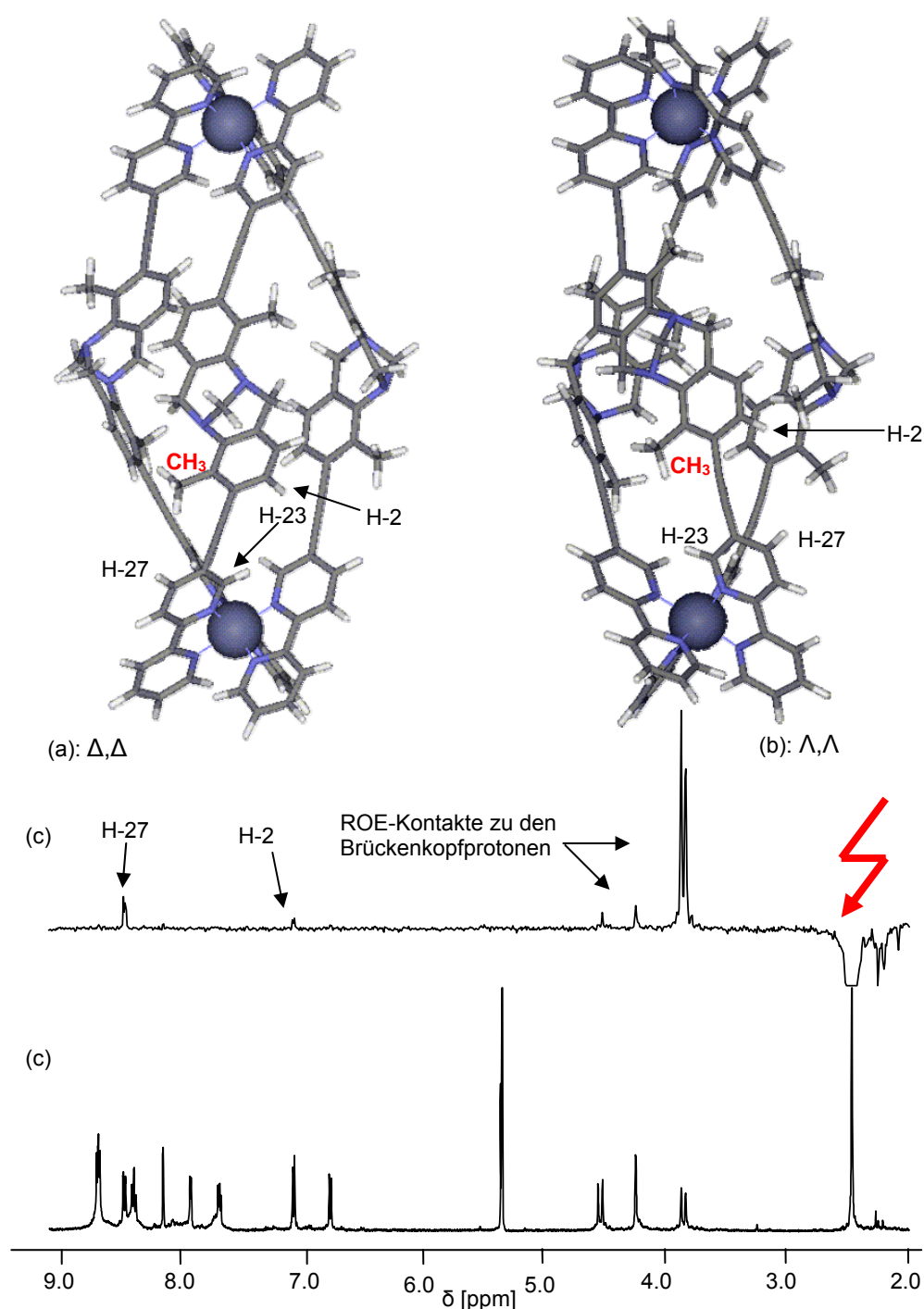


Abb. 141: *PM3-TM*-minimierte Strukturen von (Δ,Δ) - $[\text{Zn}_2\{((5S,11S)\text{-97})_3\}]^{2+}$ (a) und (Λ,Λ) - $[\text{Zn}_2\{((5S,11S)\text{-97})_3\}]^{2+}$ (b), Ausschnitt aus dem CH_3 -angeregten *gs*-2D-ROESY-NMR-Spektrum (c) und ^1H -NMR-Spektrum (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), 298 K) (d)

Die Gründe hierfür scheinen in der im Vergleich zu 2,8-disubstituierten Derivaten der Trögerschen Base gestauchteren Form des Liganden zu liegen, wodurch dreisträngige Zink(II)-Komplexe wesentlich spannungsfreier und damit diastereoselektiv gebildet werden können, wohingegen bei der „klassischen“

2,8-Disubstitution die Liganden mehr in die Dreistränge unter Spannung gezwungen werden, was in der Ausbildung mehrerer diastereomerer Strukturen resultiert.

Da Zink(II)-Komplexe wesentlich weniger oxidationsempfindlich als Eisen(II)-Komplexe sind und dreisträngige Helicate im Vergleich zu zweisträngigen eine wohldefinierte Cavität besitzen, erscheint im Hinblick auf spätere molekulare Erkennungsexperimente vor allem der dreisträngige Zink(II)-Komplex von **97** als sehr vielversprechendes Aggregat.

Besonders interessant und unerwartet ist die Tatsache, dass der gleiche Ligand aufgrund seiner geometrischen Eigenschaften mit verschiedenen Metallionen homoleptische Komplexe mit unterschiedlich konfigurierten Metallzentren beim Wechsel der Metallionen bildet. Von allen auf der Basis der Trögerschen Base synthetisierten Liganden erwies sich deswegen der auf dem 3,9-Disubstitutionsmuster der Trögerschen Base basierende Ligand **97** als die effektivste und vorteilhafteste Verbindung zum Aufbau helicaler Strukturen.

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

Alle bisher vorgestellten Derivate der Trögerschen Base – die zum Aufbau von helicalen Metallkomplexen befähigten Liganden eingeschlossen – wurden racemisch hergestellt. Auch wenn der Einsatz racemischer Liganden zum Aufbau von Helicaten mehr Aussagen über die Art der gebildeten Komplexe zulässt, da gezeigt werden konnte, dass in der Mehrheit der angeführten Beispiele nur homo- und keine heteroleptischen Komplexe gebildet werden, ist natürlich vor allem in Hinblick auf die Konstruktion chiraler molekularer Kapseln zum Einsatz in der stereoselektiven molekularen Erkennung die Darstellung enantiomerenreiner Derivate der Trögerschen Base unabdingbar.

Leider gibt es bis heute nur wenige Berichte über effektive und präparativ nutzbare Verfahren zur Racematspaltung von funktionalisierten Derivaten der Trögerschen Base. Prinzipiell lassen sich diese Methoden in zwei Ansätze unterteilen: die Bildung diastereomerer Salze und chromatographische Verfahren unter Anwendung chiraler stationärer Phasen.

6.1. Versuche zur Diastereomerenbildung

Eine sehr spezielle wenngleich ebenso elegante Variante der Racematspaltung der Trögerschen Base gelang *Wilen* mittels enantiomerenreiner Binaphthylphosphorsäuren (BNP).^[150] In der Regel hat eine Säurezugabe zu Trögerschen Basen in Lösung einen Racemisierungsprozeß (s. auch Abschnitt 4.3.) zur Folge. Auch in diesem Fall konnte solch eine Racemisierung in Lösung beobachtet werden, in der beide Enantiomere in einem äquimolaren Verhältnis vorlagen. Gleichzeitig fand jedoch mit der eingesetzten chiralen enantiomerenreinen Phosphorsäure eine diastereomere Salzbildung des (+)-Enantiomers der Säure und dem (-)-Enantiomer der Trögerschen Base statt. Durch die langsame Abscheidung dieses Salzes wurde das Gleichgewicht der beiden Enantiomere in Lösung hin zu dem (-)-Enantiomer verschoben. Solch ein Vorgang wird als kristallisationsinduzierte asymmetrische Transformation (*CIAT*, „*crystallization-induced asymmetric transformation*“) bezeichnet. Mittels dieser Methode konnte erstmals auch die absolute Konfiguration der Trögerschen Base mittels Röntgenstrukturanalyse

aufgeklärt werden und gleichzeitig waren beide Enantiomere erstmals im Multigrammmaßstab zugänglich. Ein ähnlicher Fall der CIAT, die allerdings zu zwei Diastereomeren der Trögersche Base führte, wurde vor kurzem von *Král* für disubstituierte diastereomere *N*-Methylpyrrolderivate der Trögerschen Base berichtet, die entweder (*R*)-1-Phenylethyl- oder (*S*)-Phenylethylgruppen tragen.^[233] Die Zugabe von wässriger Salzsäure führt in diesen Fällen zu einer Diastereoisomerisierung.

Klassische Diastereomerenbildungen einiger Trögerschen Basen sind mit Weinsäurederivaten wie Di-*O,O'*-*p*-toluoylweinsäure (DTTA) und Di-*O,O'*-benzoylweinsäure (DBTA) bekannt. So lassen sich mit (+)- bzw. (-)-DTTA ethanverbrückte und Naphthylderivate der Trögerschen Base in ihre Enantiomere auftrennen.^[234, 235] Eine Racematspaltung acridinsubstituierter Derivate und seit kurzem auch der Trögerschen Base selbst im Multigrammmaßstab können unter Verwendung von enantiomerenreiner DBTA durchgeführt werden.^[147, 236]

Alle diese literaturbekannten Verfahren zur Bildung diastereomerer Salze wurden in der dieser Doktorarbeit vorausgegangenen Diplomarbeit auf die dibromierten und diiodierten Derivate **23** und **24** übertragen, führten jedoch leider nicht zum gewünschten Erfolg.

6.2. Chromatographische Verfahren

Nach der erfolgreichen Enantiomerentrennung der Trögerschen Base mittels verschiedener HPLC-Techniken in den 70er und 80er Jahren,^[143-146] gehört sie mittlerweile selbst zu den Standardsubstanzen, an denen neu entwickelte chirale stationäre Phasen ihre Fähigkeit zur Trennung racemischer Gemische beweisen müssen.

Obwohl sogar die Thermodynamik und Kinetik der Adsorption und des Massentransfers der Trögerschen Base sehr detailliert untersucht worden sind,^[237, 238] waren jedoch bis vor kurzem bis auf eine Ausnahme keine Studien zur Trennung funktionalisierter Derivate mittels HPLC bekannt.^[239]

Auch wir untersuchten, ob einige racemische difunktionalisierte Derivate der Trögerschen Base, die im Zuge dieser Arbeit synthetisiert worden sind, ebenfalls mit Methoden der HPLC in ihre Enantiomere aufgetrennt werden können, wobei unterschiedliche stationäre Phasen zum Einsatz kamen.

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

Hierbei ist es von Vorteil, die jeweiligen disubstituierten Derivate möglichst auf einer frühen Stufe zu trennen, um dann ausgehend von den enantiomerenreinen Verbindungen ein möglichst breites Spektrum an Folgeverbindungen synthetisieren zu können.

Um die Enantiomere eines Racemates an einer chiralen stationären Phase voneinander zu trennen, werden unterschiedliche Interaktionen der Komponenten mit dem chiralen Säulenmaterial wie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, π -Stapelwechselwirkungen, Dipol-Dipol-, CH- π oder *van-derWaals*-Wechselwirkungen ausgenutzt. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Derivate der Trögerschen Base sind zu allen drei der eben genannten Interaktionen grundsätzlich fähig.

Erste Versuche zur Enantiomerentrennung verschiedener difunktionalisierter Trögerscher Basen wurden an zwei stationären Phasen der Firma *Kromasil* (*Kromasil 100-5CHI-DMB* und *Kromasil 100-5CHI-TBB*) sowie einer stationären Phase der Firma *Daicel* (*Chiralpak AS*) unternommen. Letztere besitzt allerdings den Nachteil, dass sie gängige HPLC-Lösungsmittel wie Aceton, Dichlormethan oder Essigsäureethylester nicht toleriert, die die stationäre Phase zerstören können. Eine weitere vielversprechende HPLC-Säule ist (*S,S*)-*Whelk-01*[®], eine chirale Phase der Firma *Merck*, bei der als stationäre Phase ein mit einem chiralen Tetrahydrophenanthren beschichtetes Kieselgel eingesetzt wird (Abb. 142). Anwendungen dieser Säule umfassen beispielsweise generell Substanzen mit π -elektronenziehenden oder elektronenschiebenden funktionellen Gruppen sowie *N*-Heterozyklen.

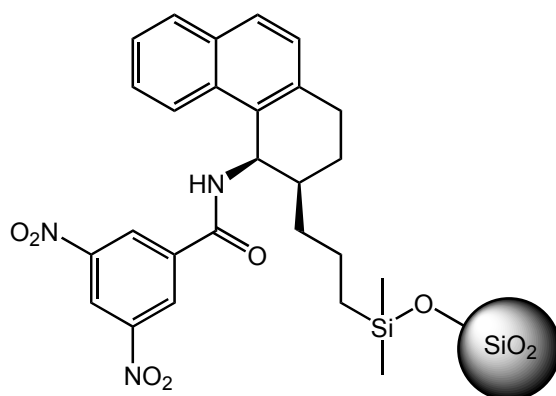


Abb. 142: Chirale Phase der (*S,S*)-*Whelk-01*[®]: (3*R*,4*R*)-4-(3,5-Dinitrobenzamido)-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

Parallel zu unseren Arbeiten veröffentlichte dann *Diederich* 2006 die erste Publikation überhaupt über semipräparative Enantiomerentrennungen von Derivaten der Trögerschen Base via HPLC, mittels derer insgesamt sechs difunktionalisierte Derivate in ihre Enantiomere überführt werden konnten (Abb. 143 zeigt eine Auswahl).^[240] Die dazu verwendeten chiralen Säulen waren zum einen die auch von uns verwendete auf Kieselgel basierende stationäre Phase *(S,S)*-*Whelk-01*[®] sowie die auf Cellulose basierende *Chiralcel OJ*.

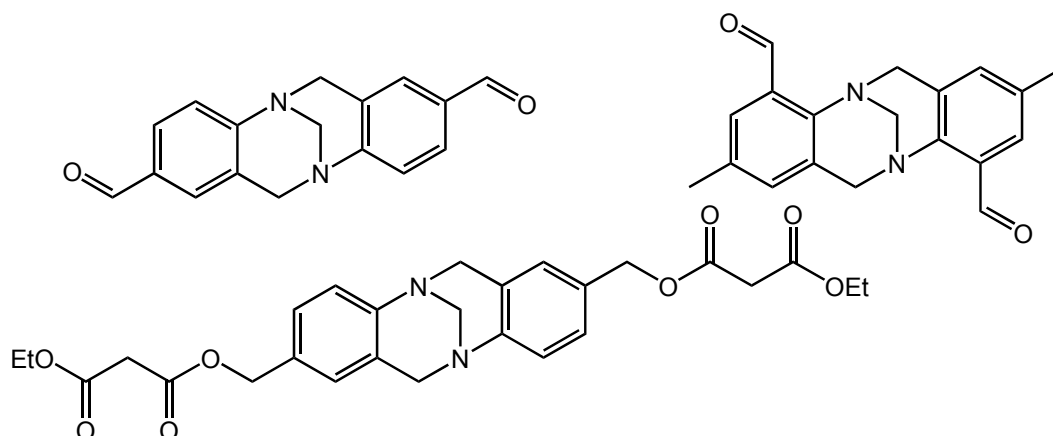


Abb. 143: Mittels semipräparativer Enantioseparierung in ihre Enantiomere überführte Trögersche Basen

Noch besser als Racemate sollten sich allerdings Diastereomerengemische auf einer chiralen Säule wie der *(S,S)*-*Whelk-01*[®] trennen lassen. Um erste Erfahrungen mit der HPLC und Trennungen von Substanzgemischen zu sammeln, wurde deswegen ein solches Diastereomerengemisch hergestellt. Hierbei wurde das diodierte Derivat **24** der Trögerschen Base einer zweifachen kupfer(I)-katalysierten C-O-Knüpfung mit dem chiralen aliphatischen Benzylalkohol (*R*)-Phenylethanol nach einer adaptierten Vorschrift von *Buchwald*^[241] unterworfen und so beide Diastereomere des Diethers **121** der Trögerschen Base synthetisiert, die sich nicht mittels „normaler“ Säulenchromatographie an Kieselgel trennen lassen (Abb. 144).

Die Benzyletherfunktionen sollten sich hydrogenolytisch^[242] oder durch Reaktion mit Natrium in flüssigen Ammoniak^[243] wieder abspalten lassen, wodurch man im Fall einer vorherigen Trennung der Diastereomere zu den enantiomerenreinen 2,8-Dihydroxyderivaten der Trögerschen Base gelangen sollte, die sich wiederum zu den korrespondierenden wertvollen Ditriflaten umsetzen lassen sollten, welche den Zugang zu einer Vielzahl enantiomerenreiner Trögerscher Basen durch Kreuzkupplungsreaktionen ermöglichen würden. Problematisch könnte hier

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

allerdings die Tatsache sein, das das Grundgerüst der Trögerschen Base selbst Benzylpositionen in Form der Benzylaminfunktionen besitzt und nicht sicher ist, ob diese unter den eben beschriebenen Bedingungen nicht ebenfalls abgespalten werden.

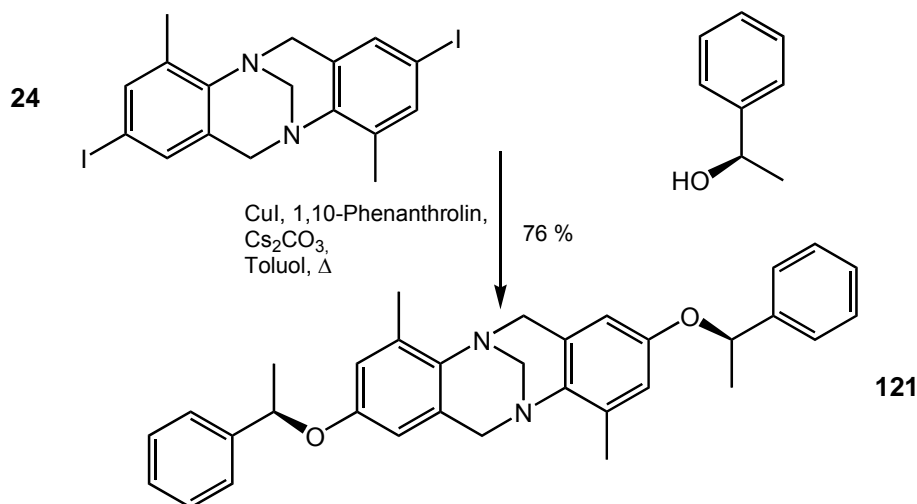


Abb. 144: Synthese beider Diastereomere des Diethers **121**

Tatsächlich gelang die Trennung der beiden Diastereomere von **121** an der (*S,S*)-*Whelk-01*[®] nach einigem Experimentieren mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen und Variieren der Flussraten: die beste (Grundlinien)-Trennung konnte hierbei auf der analytischen Säule (300 x 4 mm) mit einem Gemisch aus *n*-Heptan/Dichlormethan (2:1) bei einer Flussrate von $f = 0.3$ ml/min erzielt werden (Abb. 145).

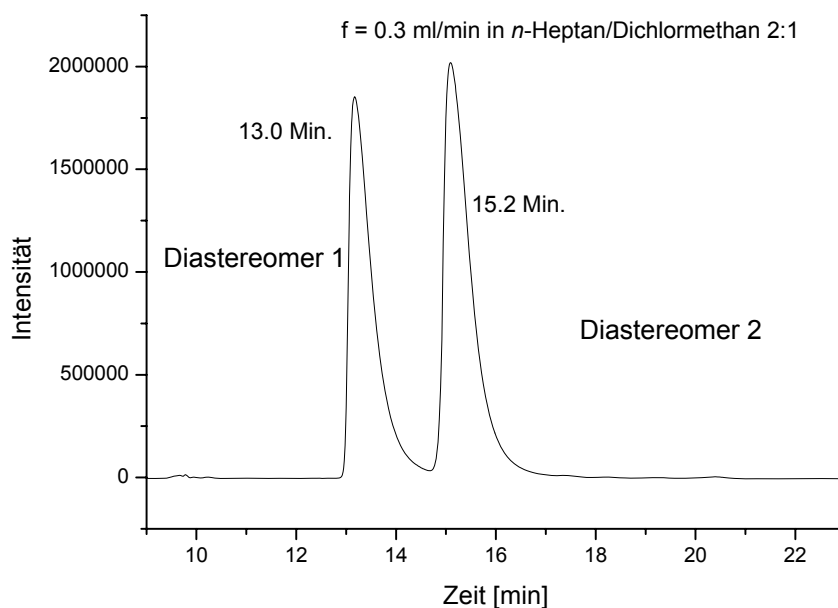


Abb. 145: Chromatographische Diastereomerentrennung von **121** an der chiralen analytischen Säule (*S,S*)-*Whelk-01*[®] mittels HPLC

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

Diese Trennung konnte ohne große Komplikationen unter leichter Variation der Bedingungen auf den semipräparativen Maßstab übertragen werden (semipräparative Säule: 250 x 10 mm): hier wird die beste Trennung bei einer Flussrate von $f = 1.5 \text{ ml/min}$ in einem Gemisch von *n*-Heptan/Dichlormethan (3:1) erreicht – allerdings ist im semipräparativen Maßstab keine vollständige Grundlinientrennung mehr möglich, so dass bei jedem Durchlauf eine geringe Menge an Mischfraktion anfällt; trotzdem können in einem einzigen Durchlauf ca. 15 mg des Diastereomergemisches getrennt werden. Abb. 146 zeigt sehr schön den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleich der Mischfraktionen mit den beiden isolierten Diastereomeren von **121**.

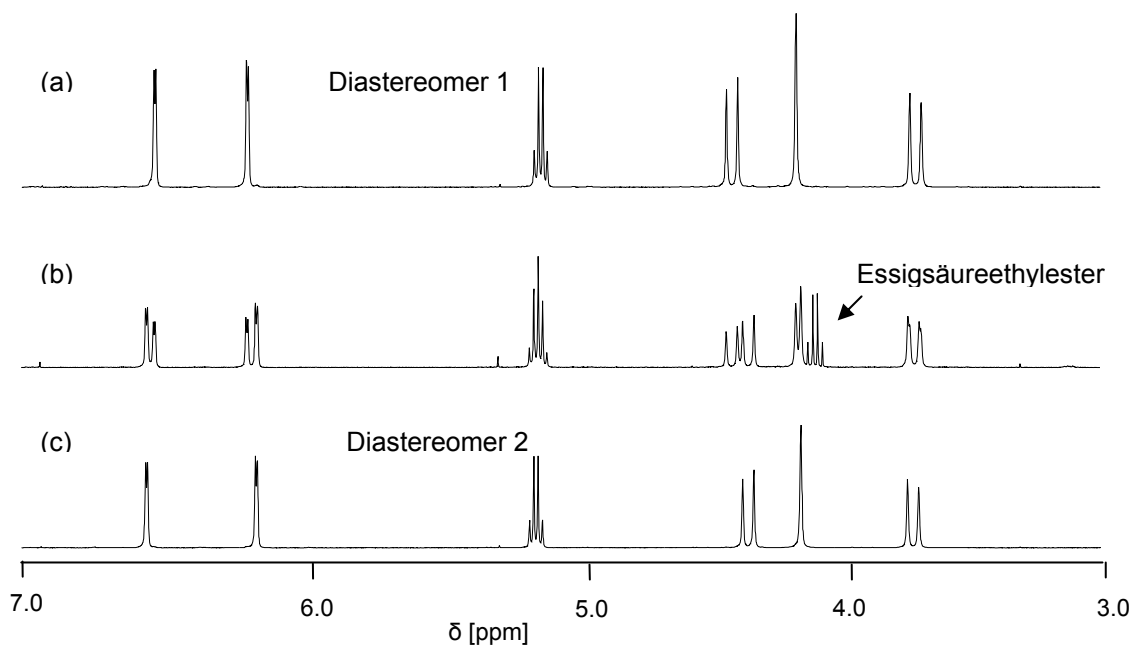


Abb. 146: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden isolierten Diastereomere (a) und (c) von **121** mit dem der 1:1 Mischung (b) vor der Trennung über die HPLC

Nachdem die Diastereomerentrennung erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde im Folgenden versucht, auch die Enantiomerentrennung eines 2,8-difunktionalisierten Derivates zu erreichen.

Unter Verwendung der eingangs angeführten stationären Phasen der Firma *Kromasil* (*Kromasil 100-5CHI-DMB* und *Kromasil 100-5CHI-TBB*) sowie der stationären Phase der Firma *Daicel* (*Chiralpak AS*) gelang es jedoch nicht, die dihalogenierten Verbindungen **23** und **24**, die Diboronsäure **78** oder die Diboronsäureester **79** und **80** sowie die Dimethoxy- (**85**), Dihydroxy- (**84**) und Diaminoverbindung (**94**) auch unter Verwendung unterschiedlichster Lösungsmittelgemische und Flussraten in ihre

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

Enantiomere zu trennen. In einigen Fällen gelang bestenfalls eine leichte Antrennung.

Mit den dibromierten und diiodierten Derivaten **23** und **24** sowie der Diaminoverbindung **94** konnten auch mit verschiedensten Lösungsmittelgemischen an der *(S,S)*-*Whelk-01*[®] bestenfalls nur beginnende Trennungen erreicht werden, die jedoch von einer Basislinientrennung weit entfernt waren. Allerdings gelang es, für den Diboronsäureester **80** der Trögerschen Base im analytischen Maßstab bei einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Heptan/Dichlormethan 85:15 und einer Flussrate von $f = 0.3$ ml/min eine fast vollständige Grundlinientrennung der beiden Enantiomere zu erreichen (Abb. 147).

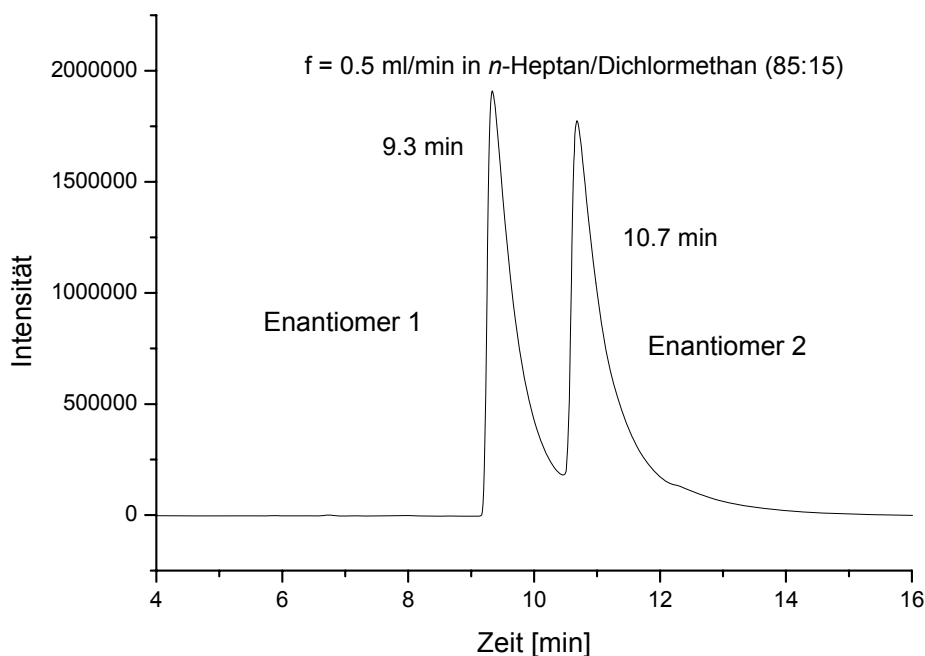


Abb. 147: Chromatographische Enantiomerentrennung von **80** an der chiralen analytischen Säule *(S,S)*-*Whelk-01*[®] mittels HPLC

Wie aus dieser Abbildung bereits ersichtlich ist, ist leider ein gewisses „*tailing*“ (Schwanzbildung) bei der Elution der beiden Enantiomere zu beobachten, so dass die Isolierung des zweiten reinen Enantiomers recht schwierig zu erreichen ist, bzw. eine relativ große Mischfraktion bei jedem Durchlauf anfällt, die allerdings stark mit dem zweiten Enantiomer angereichert ist. Man kann durch Erhöhung des Dichlormethan-Anteils das *tailing* zwar abschwächen, jedoch erhält man die beiden Enantiomere dann bei näher beieinanderliegenden Retentionszeiten, was eine schlechtere Trennung zur Folge hat. Der beste „Kompromiss“ zwischen möglichst

guter Trennung und relativ wenig *tailing* konnte bei den beschriebenen Konditionen erhalten werden. Dies ist auch analog bei der Übertragung auf den semipräparativen Maßstab (Lösungsmittelgemisch *n*-Heptan/Dichlormethan 85:15, Flussrate von $f = 1.5$ ml/min) zu beobachten, wobei der *tailing*-Prozess aufgrund der wesentlich größeren Substanzmenge noch etwas ausgeprägter ist. Ferner ist auch hier wie im Fall der beiden Diastereomere von **121** keine Grundlinientrennung mehr möglich. Auf Grund dessen und wegen des grundsätzlichen nahen Beieinanderliegens der beiden Peaks ist die maximal trennbare Substanzmenge auf ca. 7-8 mg beschränkt, wobei man eine entsprechend geringere Menge des zweiten Enantiomers im Vergleich zum ersten Enantiomer isolieren kann und ferner eine recht große Mischfraktion in Kauf nehmen muss, die allerdings gesammelt und im Anschluss erneut getrennt werden kann. Von beiden Enantiomeren wurden daraufhin die spezifischen Drehwerte bestimmt: der des zweiten Enantiomers lag mit einem Wert von $[\alpha]_D^{25} = +160.8^\circ$ ($c = 0.125$, CH_2Cl_2) etwas unter dem in Bezug auf Enantiomer 1 erwarteten Wertes ($[\alpha]_D^{25} = -169.1^\circ$ ($c = 0.125$, CH_2Cl_2)), was daraufhin deutet, dass in der gesammelten Fraktion aufgrund des *tailings* noch ein kleiner Anteil des ersten Enantiomers vorhanden war (95 % ee). Diese Vermutung wird durch die beiden aufgenommenen CD-Spektren der Enantiomere bestätigt (Abb. 148), da die $\Delta\varepsilon$ -Werte der Maxima des zweiten Enantiomers positiven Vorzeichens bei sonst derselben Wellenlänge etwas geringer sind, als es die $\Delta\varepsilon$ -Wert des ersten Enantiomers mit negativen Vorzeichen erwarten lassen würden (z. B. $\Delta\varepsilon_{278} = -33.5$ für Enantiomer 1 und lediglich $+30.1$ für Enantiomer 2).

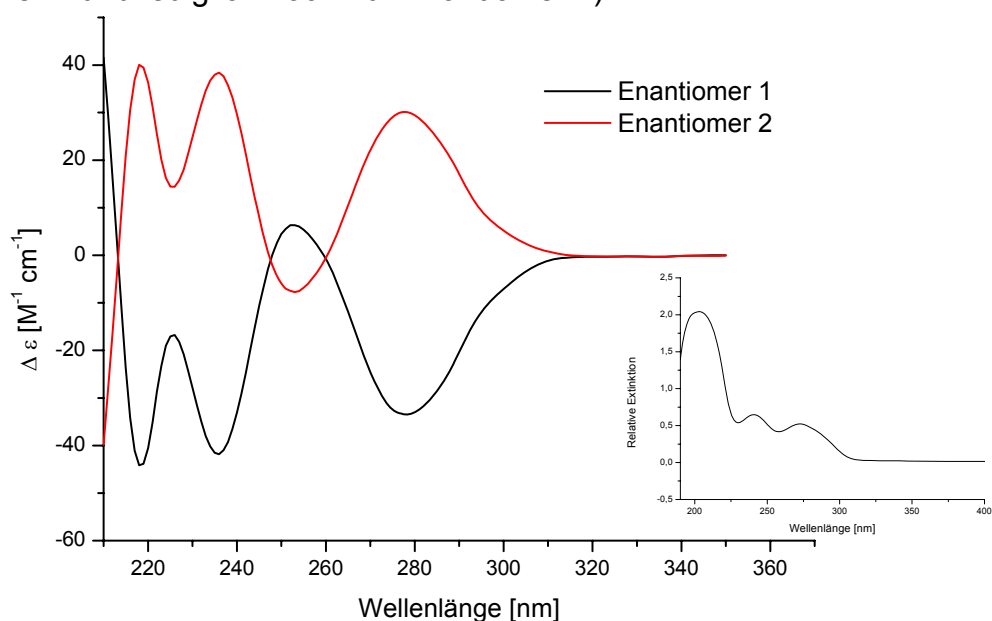


Abb. 148: CD-Spektren der beiden Enantiomere von **80** (jeweils in CH_3CN) und UV/Vis-Spektrum (inset) von **80** (ebenfalls in CH_3CN)

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

Mit **80** ist die Trennung eines Derivates gelungen, das als wertvolle Ausgangssubstanz für weitere Derivatisierungen wie z.B. der *Suzuki*-Kupplung dienen kann. Die *Suzuki*-Kupplung läuft immer unter basischen Bedingungen ab, so dass keine Racemisierung befürchtet werden muss, die aber auch im Säuren durch den Einfluss der benachbarten Methylgruppe im Vergleich zum nichtfunktionalisierten Grundkörper ohnehin kaum eine Gefahr bedeutet.

Zu klären bleibt die Fragestellung, welches Enantiomer von **80** (d.h. (5*S*,11*S*)- oder (5*R*,11*R*)) welcher der beiden gesammelten Fraktionen entspricht (Enantiomer 1 oder Enantiomer 2). Nach einigen Versuchen konnte von Enantiomer 1 eine Kristallstruktur durch langsames Eindampfen einer *n*-Heptan/Dichlormethan-Mischung erhalten werden (Abb. 149). Leider gelang es bislang nicht, die absolute Stereochemie der Enantiomere mittels anormaler Röntgendiffraktion aufzuklären, da das Fehlen von Schweratomen (Sauerstoff ist das schwerste Element dieser Verbindung) trotz der Verwendung von Kupfer-K α -Strahlung keine eindeutigen Ergebnisse lieferte.

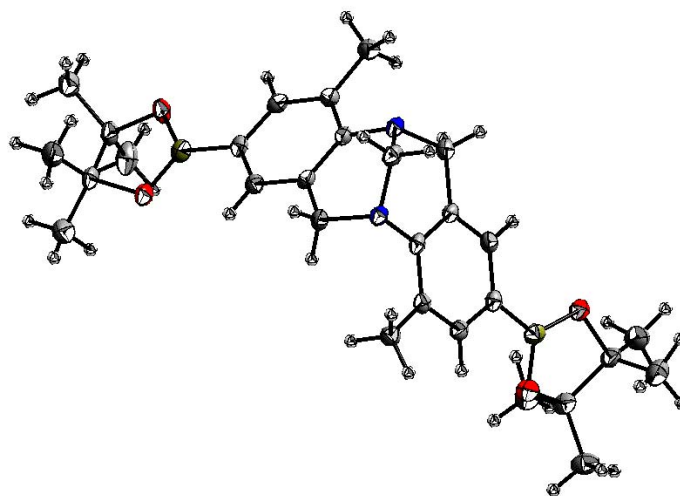


Abb. 149: Kristallstruktur von Enantiomer 1 des Diboronsäureesters **80**

Weiterhin wurde im Folgenden versucht, mit dem Dibromid **95** ein 3,9-disubstituiertes Derivat der Trögersche Base in seine Enantiomere zu trennen, das ebenfalls einen sehr wertvollen Synthesebaustein für eine Vielzahl unterschiedlicher Transformationen darstellt und unter anderem auch zum Aufbau des oben beschriebenen Liganden **97** verwendet wird. In der Tat konnte durch einfache Adaption der für den Diboronsäureester **80** verwendeten Bedingungen eine vollständige Grundlinientrennung der Enantiomere mittels HPLC erreicht werden, die mit dem 2,8-dibromierten Derivat zuvor nicht gelungen war. Abb. 150 zeigt das

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

aufgenommene Chromatogramm der Enantiomerentrennung an der analytischen Säule (Lösungsmittelgemisch *n*-Heptan/Dichlormethan (85:15), Flussrate $f = 0.5$ ml/min).

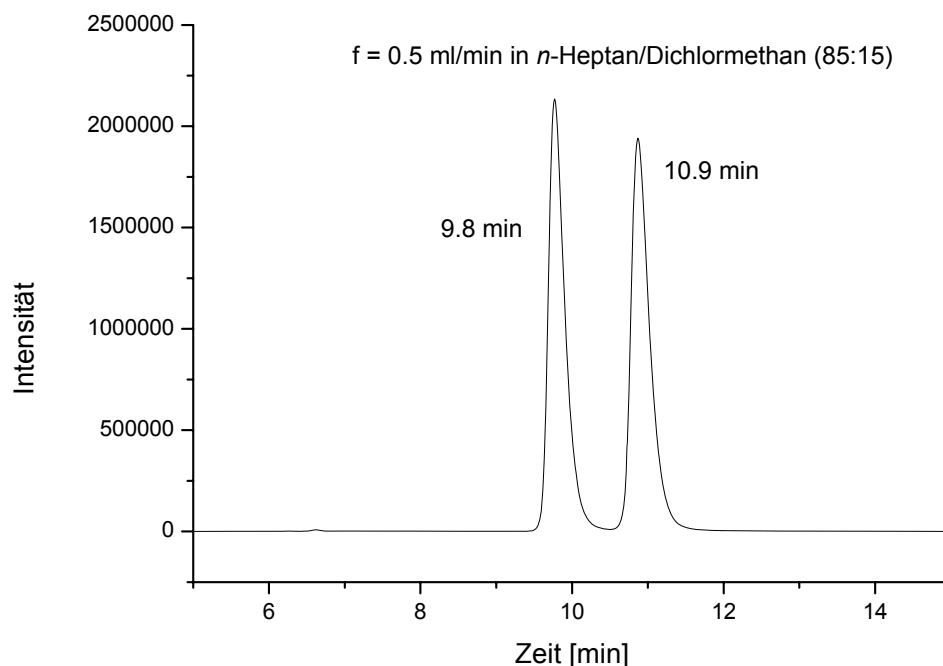


Abb. 150: Chromatographische Enantiomerentrennung von **95** an der chiralen analytischen Säule (*S,S*)-*Whelk-01*[®] mittels HPLC

Erneut konnte auch diese Trennung auf den semipräparativen Maßstab übertragen werden (Flussrate $f = 1.5$ ml/min, gleiches Lösungsmittelgemisch). Allerdings erreicht man hier ebenso wie beim Diboronsäureester **80** keine vollständige Grundlinientrennung mehr, so dass auch hier bei jedem Durchlauf eine geringe Menge an Mischfraktion anfällt. Pro Durchlauf können ca. 10 mg des Racemates getrennt werden.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass vom Dibromid **95** im Jahr 2006 bereits eine Racematspaltung publiziert worden ist, die allerdings nicht auf chromatographischem Weg, sondern durch Kristallisation von **95** aus Toluol erreicht worden ist. Racemisches **95** kristallisiert als Konglomerat, dessen Kristalle mechanisch sortiert werden können. Nach erneutem Umkristallisieren konnten dann die beiden Enantiomere erhalten werden.^[151]

Von beiden Enantiomeren wurden CD-Spektren aufgenommen, die eindeutig belegen, dass eine vollständige Enantiomerentrennung erreicht worden ist (Abb. 151). Zusätzlich gelang es, beide Enantiomere von **95** mit der gleichen

6. Racematspaltung Trögerscher Basen

Methode wie auch schon im Fall von **80** zu kristallisieren. Aufgrund der Existenz der beiden Bromatome, die zu einem relativ großen anomalen Streubetrag führt, konnte von jedem der beiden Enantiomere die absolute Konfiguration auch unter Verwendung von Molybdänstrahlung bestimmt werden.

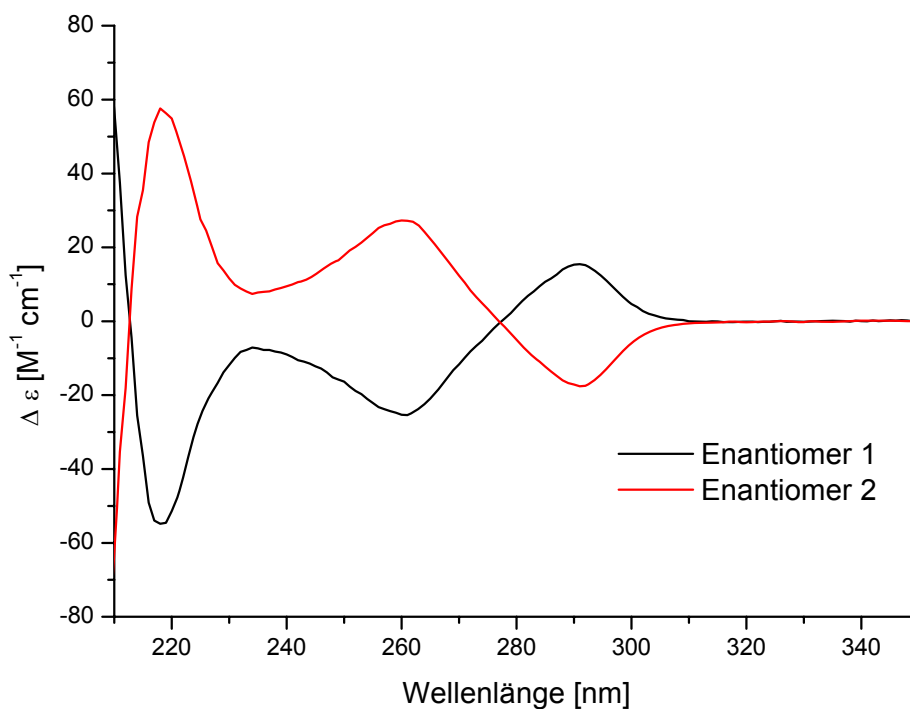


Abb. 151: CD-Spektren der beiden Enantiomere von **95** (jeweils in CH₃CN)

Wie sich herausstellte, besitzt das Enantiomer 1, das im CD-Spektrum weitestgehend negative Cotton-Effekte hervorruft eine (5*R*,11*R*)-Konfiguration, während das 2. Enantiomer dementsprechend eine (5*S*,11*S*)-Konfiguration besitzt (Abb. 152).

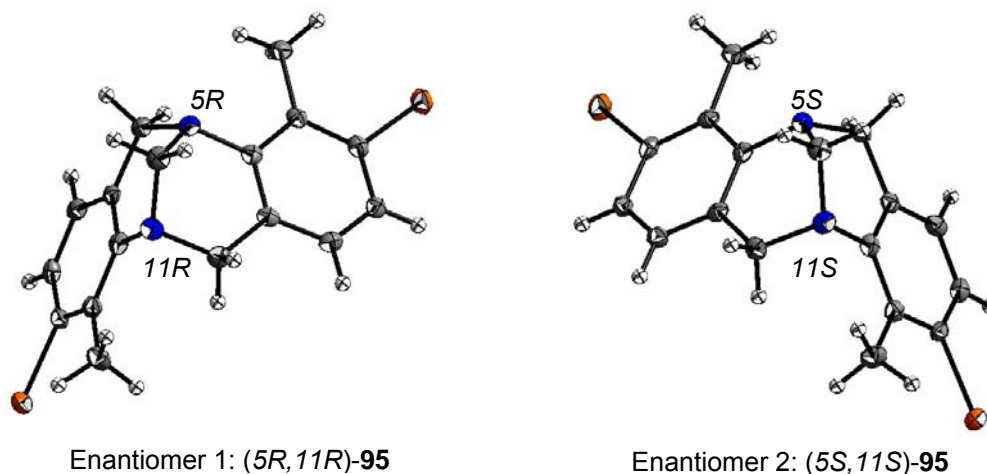


Abb. 152: Kristallstrukturen der beiden Enantiomere von **95**

In der Regel zeigen Verbindungen ähnlicher Strukturen auch ähnliche Cotton-Effekte in den CD-Spektren, weswegen es als wahrscheinlich angenommen werden kann, dass das Enantiomer 1 des Diboronsäureesters **80**, das wie das Enantiomer 1 des Dibromids **95** der Trögerschen Base hauptsächlich negative Cotton-Effekte im CD-Spektrum zeigt, ebenso eine (*5R,11R*)-Konfiguration besitzt, die im Fall des Dibromides **95** sicher anhand der erhaltenen Kristallstruktur zugeordnet werden konnte. Darauf weisen auch theoretische Berechnungen der CD-Spektren zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der jeweiligen Enantiomere mit TD DFT- (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie) und MRCI-Methoden hin. Letztere Methode nutzt eine Hartree-Fock-Wellenfunktion als Referenz und ist wesentlich zeitaufwendiger als die DFT-Rechnungen. Trotzdem ist sie im Fall des Diboronsäureesters **80** notwendig, um eine gute Übereinstimmung von Experimenten und Berechnungen in allen Wellenlängenbereichen des Spektrums zu erlangen.

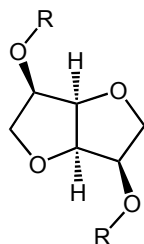
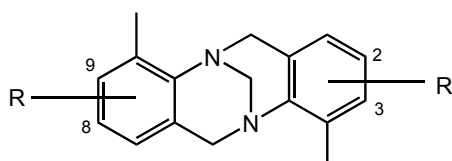
7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Dissertation waren das Design und die Synthese von supramolekularen mehrkernigen helicalen Metallkomplexen durch Selbstorganisation geeigneter dissymmetrischer Liganden und verschiedener Metallionen. Die hierfür verwendeten Liganden sollten chiral sein, um so Helicate mit chiralen Hohlräumen aufbauen zu können. Dabei wurden als C_2 -symmetrische Bausteine zum einen kommerziell erhältliches D-Isomannit (1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitol, **21**) und zum anderen das rigide Gerüst der Trögerschen Base verwendet, welche in racemischer Form in nur einem Syntheseschritt darstellbar ist, und damit beide einen relativ einfachen und schnellen Zugriff zum Aufbau geeigneter Liganden bieten. Die entsprechenden dissymmetrischen Bausteine wurden über verschiedene Verbindungselemente, welche entweder rigide oder flexible Eigenschaften aufweisen, mit unterschiedlichen Metallkomplexierungseinheiten wie 2,2'-Bipyridinen, 2-Pyridylmethaniminen oder Brenzkatechinen zu einer ganzen Reihe unterschiedlicher Liganden verknüpft.

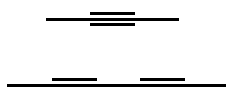
C_2 -symmetrische Zentralelemente

2,8- und 3,9-disubstituierte
Trögersche Basen

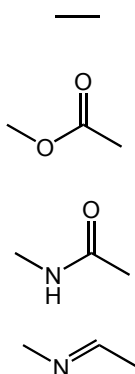
D-Isomannit (**21**)



rigide **Spacer**

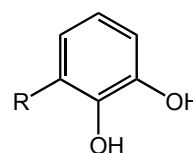


flexible **Spacer**



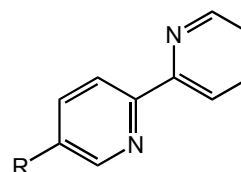
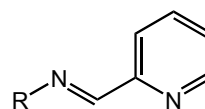
Metallchelatisierungseinheiten

O-Donoren: Brenzkatechin



Metallchelatisierungseinheiten

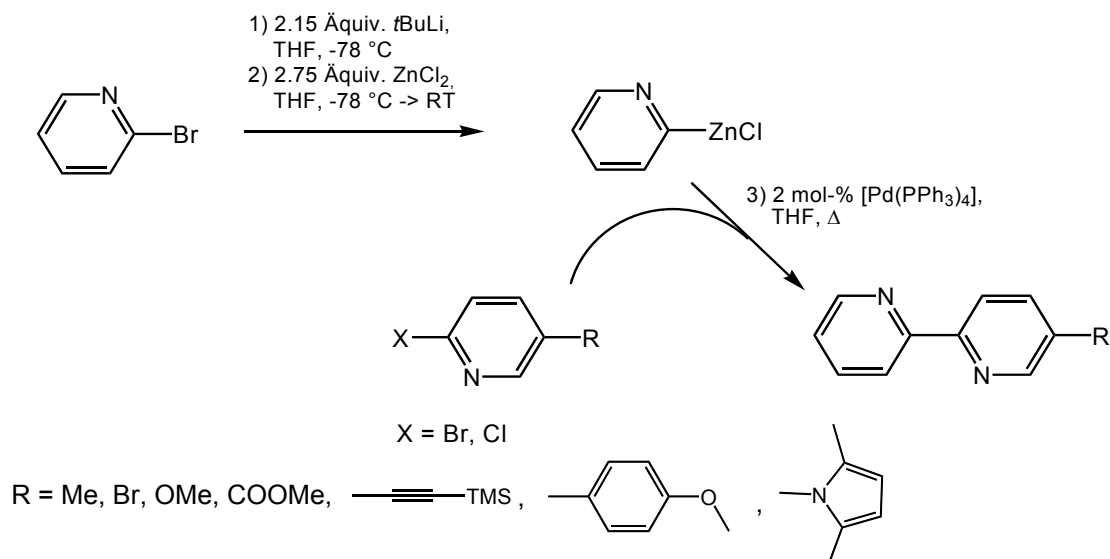
N-Heterozyklen:
2,2'-Bipyridin und 2-Pyridylmethanimin



7. Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Synthese sämtlicher Zielverbindungen wurde eine konvergente Synthesestrategie verfolgt, bei der monofunktionalisierte Chelatliganden mit disubstituierten Derivaten der verwendeten dissymmetrischen Bausteine zu den gewünschten Liganden aufgebaut wurden. In den meisten Fällen stellten die Schlüsselschritte dieser Synthesesequenzen Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen dar.

Neben der Darstellung einer Vielzahl an neuen Derivaten der Trögerschen Base wie insbesondere der Diaminoverbindung **94**, die sich als sehr wertvoll für den Aufbau der Liganden **102**, **104** und **120** erwiesen hat, wurden zahlreiche monosubstituierte 2,2'-Bipyridine hergestellt. Im Zuge dieser Synthesen konnte die von *Hapke* entwickelte Methode zur Herstellung monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridinderivate mittels einer modifizierten *Negishi*-Kreuzkupplung ausgehend sowohl von substituierten 2-Brom- als auch 2-Chlorpyridinen dahingehend erweitert werden, dass auch Tetrakis(triphenyl-phosphan)palladium(0) ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$) anstelle des zuvor verwendeten deutlich teureren Bis(tri-*t*-butylphosphan)palladiums(0) ($[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2]$) einsetzbar ist.



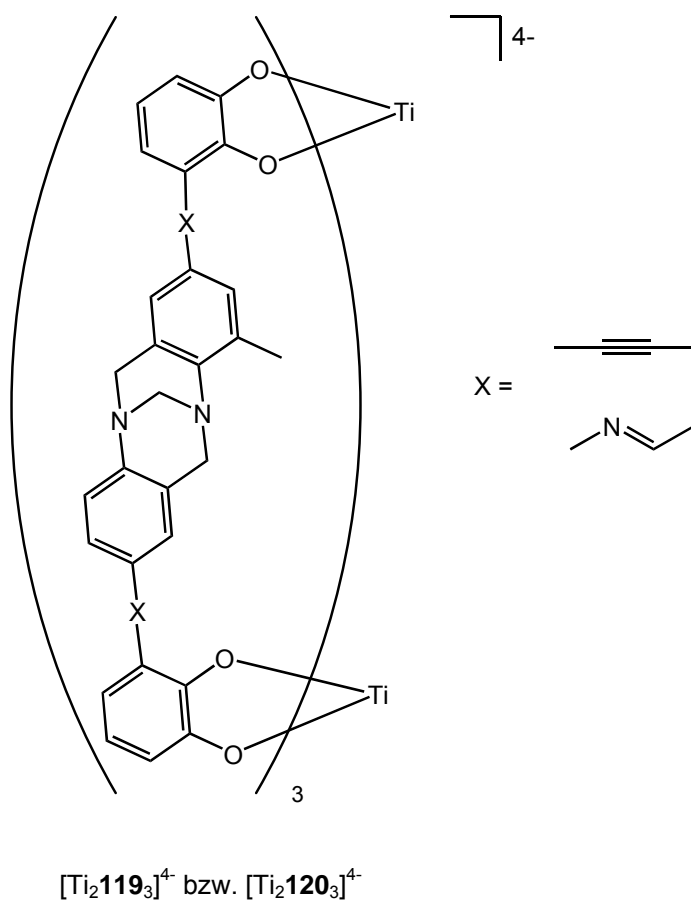
In weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass dieses Protokoll allgemein für die Darstellung unterschiedlich difunktionalisierter 2,2'-Bipyridine anwendbar ist, was angesichts der vielfältigen Verwendung dieser Ligandenklasse einen attraktiven Zugang zu unterschiedlichst substituierten Derivaten ermöglicht.

Im Zuge der Synthese der beiden Bis(brenzkatechin)-Liganden ausgehend von 2,8-disubstituierten Trögerschen Basen konnte gezeigt werden, dass die Methoxymethyl-

7. Zusammenfassung und Ausblick

Gruppe (MOM) eine sehr effektive Schutzgruppe zum temporären Schutz der freien OH-Funktionen des Brenzkatechins ist, die sowohl leicht einföhrbar als auch sehr leicht wieder abspaltbar ist und in diesem Fall der sonst für Brenzkatechine gängigsten Schutzgruppe, nämlich der Methylfunktion, vorzuziehen ist.

Mit den beiden racemischen Bis(brenzkatechin)-Liganden (**119** oder **120**), in denen die Brenzkatechinfunktionen als O-Donor-Metallchelatisierungseinheiten sowohl über rigide Ethinylenspacer (**119**) als auch flexible Iminfunktionen (**120**) mit dem strukturgebenden Gerüst der Trögerschen Base verbunden sind, wurden erste Untersuchungen bezüglich ihres Komplexierungsverhaltens mit geeigneten Metallionen wie Titan(IV) gemacht. Dabei konnten nach Deprotonieren der OH-Funktionen in beiden Fällen oktaedrische Komplexe $X_4[Ti_2\mathbf{119}_3]$ bzw. $X_4[Ti_2\mathbf{120}_3]$ (mit $X = Li, Na$ oder K als Gegenionen) nachgewiesen werden, die insbesondere mittels NMR-Spektroskopie und *ESI*-Massenspektrometrie studiert wurden.

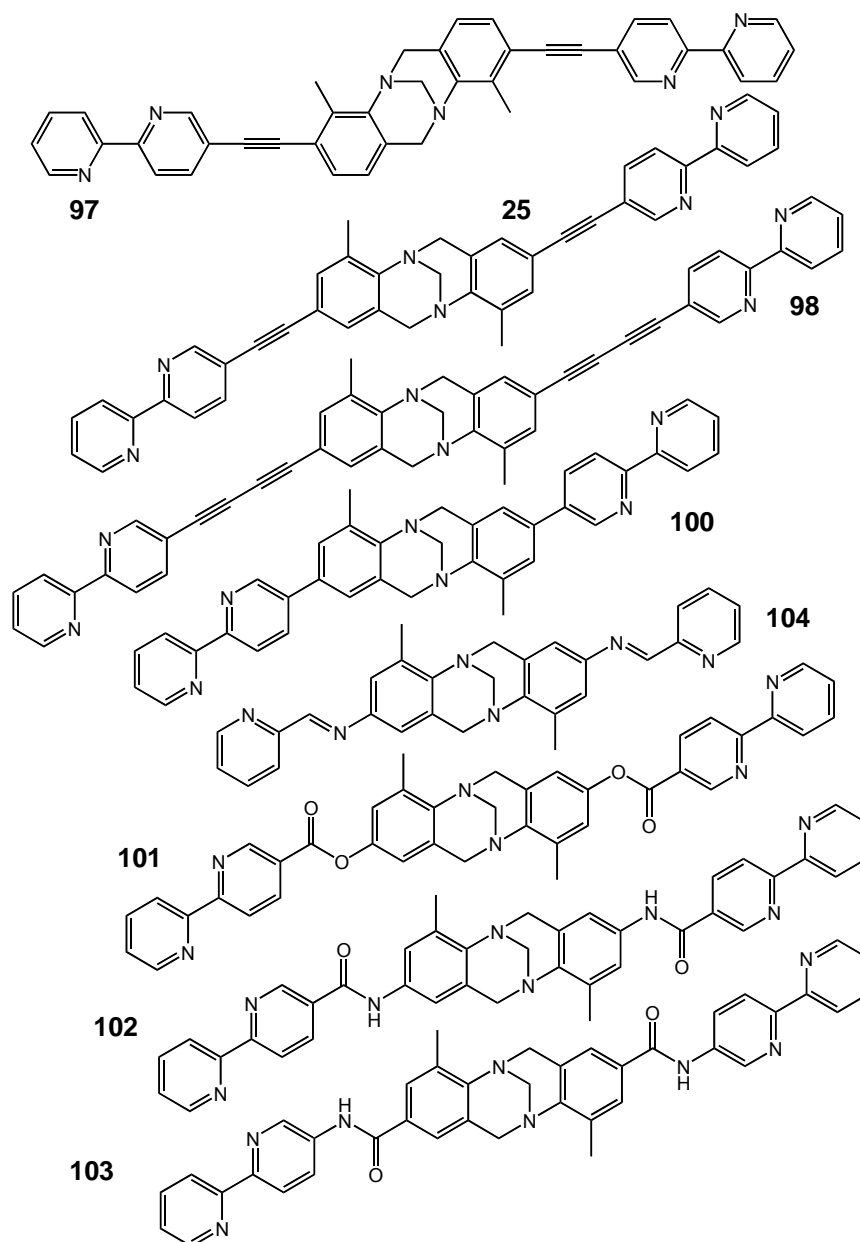


Zwar konnte eindeutig belegt werden, dass sich ausschließlich dinukleare dreisträngige Komplexe gebildet haben, jedoch verlief die Selbstorganisation leider

7. Zusammenfassung und Ausblick

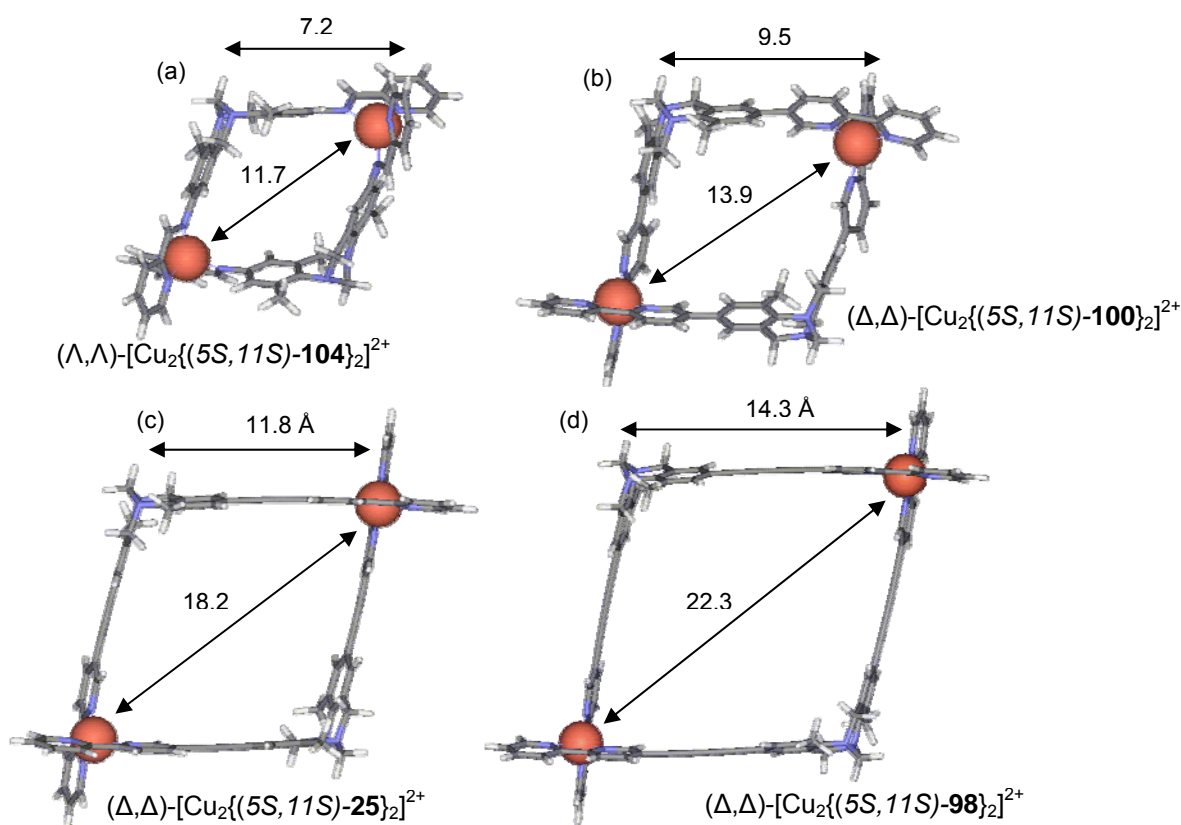
nicht wie erhofft diastereoselektiv, sondern unter Ausbildung aller möglichen diastereomeren homo- wie heteroleptischen Komplexe in unterschiedlichen Verhältnissen.

Solch eine erwünschte Diastereoselektivität konnte hingegen von *Hapke* im Fall von auf substituierten 1,1'-Binaphthylen (BINOLen) basierenden Bis(bipyridin)-Liganden erreicht werden. Deswegen wurde versucht, dieses Konzept auch auf die hier zu verwendenden dissymmetrischen Bausteine zu übertragen und aus diesem Grund *N*-heterozyklische Metallkomplexierungseinheiten wie 2,2'-Bipyridine und 2-Pyridylmethanimine in ihre Strukturen zu integrieren. So konnten ausgehend von 2,8- und 3,9-disubstituierten Trögerschen Basen insgesamt acht derartige Liganden synthetisiert werden (**25**, **97**, **98**, **100**, **101**, **102**, **103** und **104**).



7. Zusammenfassung und Ausblick

Mittels NMR-spektroskopischer und *ESI* massenspektrometrischer Methoden konnte gezeigt werden, dass in der Tat in allen Fällen mit Ag^+ und Cu^+ in diastereoselektiven Selbstorganisationsprozessen homoleptische dinukleare zweisträngige Helicate mit tetraedrisch koordinierten Metallzentren gebildet werden, was anhand der nächsten Abbildung an vier Beispielen gezeigt ist, innerhalb deren Reihe von **104** über **25** und **100** bis **98** die Abstände der Metallchelatisierungseinheiten zum Gerüst der Trögerschen Base und damit zu den Chiralitätszentren auf bis zu 14.3 Å zunehmen.



Hierbei wird die Konfiguration der neu gebildeten chiralen Metallzentren vollständig von der Konfiguration der Trögerschen Base kontrolliert: wie ROESY-NMR-Experimente und daraus abgeleitete Schlussfolgerungen zeigen konnten, ruft eine (5*S*,11*S*)-Konfiguration der Liganden im Fall der rigiden Verbindungselemente (Ethylenen und Butadiinylen für **25** bzw. **98**) eine Δ, Δ -Konfiguration der Metallzentren hervor, wohingegen im Fall des Liganden mit der flexiblen 2-Pyridylmethanimineinheit **104** eindeutig eine Λ, Λ -Konfiguration der Metallzentren hervorgerufen wird.

Hingegen kann die Konfiguration für die zweisträngigen Helicate, die mit Cu^+ und Ag^+ sowie den sehr flexiblen direkt-, ester- oder amidverbrückten (5*S*,11*S*)-konfigurierten

Bis(bipyridin)-Liganden **100**, **101** und **102** in *self-assembly* Prozessen auf analoge Weise gebildet werden, aufgrund der hohen Flexibilität der Verbindungselemente nicht eindeutig mittels ROESY-Techniken bestimmt werden.

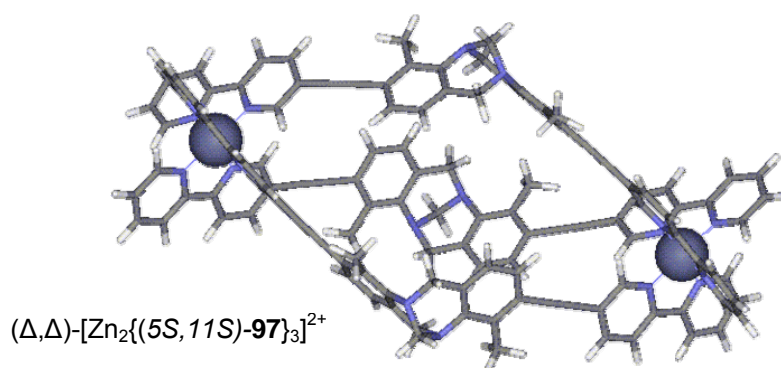
In gleicher Weise wie bisher wurde im Folgenden versucht, das Konzept auch auf die Bildung dreisträngiger dinuklearer oktaedrischer Komplexe mit den Metallionen Fe^{2+} und Zn^{2+} mit allen bisher synthetisierten Liganden zu übertragen: in allen Fällen konnten zwar die erhofften dreisträngigen Helicate mit Fe^{2+} gebildet werden, jedoch konnten in dem meisten Fällen aufgrund relativ breiter Protonensignale keine ROESY-Experimente mit diesen Komplexen durchgeführt werden und dementsprechend können bezüglich der Diastereoselektivität der Selbstorganisation keine Aussagen getroffen werden.

Mit Zn^{2+} gelang es dagegen in den Fällen, in denen Liganden mit 2,8-Disubstitutionsmuster der Trögerschen Basen eingesetzt worden sind, eindeutig nicht, diastereoselektiv zur Ausbildung dreisträngiger Helicate zu gelangen. Die Gründe hierfür scheinen weniger in den unterschiedlichen Koordinationsvorlieben von Zn^{2+} -Ionen zu finden zu sein, die sowohl Komplexe mit der Koordinationszahl 4 als auch 6 eingehen, sondern eher in der Geometrie der Liganden, die zu starr und zu wenig vororganisiert für die Ausbildung dreisträngiger Komplexe zu sein scheint.

Im Vergleich zu Eisen(II)-ionen (d^6 - bzw. $(t_2g)^6$ -Elektronenkonfiguration in *low-spin*-Komplexen mit oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -ionen) besitzen Zink(II)-ionen ein d^{10} -System. Dadurch besitzt Zn^{2+} keine durch die Ligandenfeldstabilisierungsenergie bevorzugte Koordinationszahl. Die schlechte Präorganisation der auf 2,8-disubstituierten Trögerschen Basen basierenden Liganden führt wahrscheinlich zu unter Spannung gebildeten dinuklearen Strukturen und damit zu einer Nivellierung der Energieunterschiede der möglichen Stereoisomere, wodurch man ein Gemisch diastereomerer Komplexe erhält.

Um dennoch diastereoselektiv zu dreisträngigen dinuklearen Helicaten mit Zn^{2+} zu gelangen, die aufgrund ihrer höheren kinetischen Stabilität im Vergleich zu Fe^{2+} besonders im Hinblick auf spätere molekulare Erkennung als sehr wertvoll erscheinen, wurde die Geometrie des Liganden durch ein unterschiedliches Substitutionsmuster der Trögerschen Base entscheidend verändert: anstelle der 2,8-Disubstitution, erwies sich der 3,9-ethinylenverbrückte disubstituierte Ligand **97** durch seine gestauchtere Struktur als wesentlich effizienter für den diastereoselektiven Aufbau dreisträngiger Aggregate mit Zn^{2+} . Dieser Ligand war

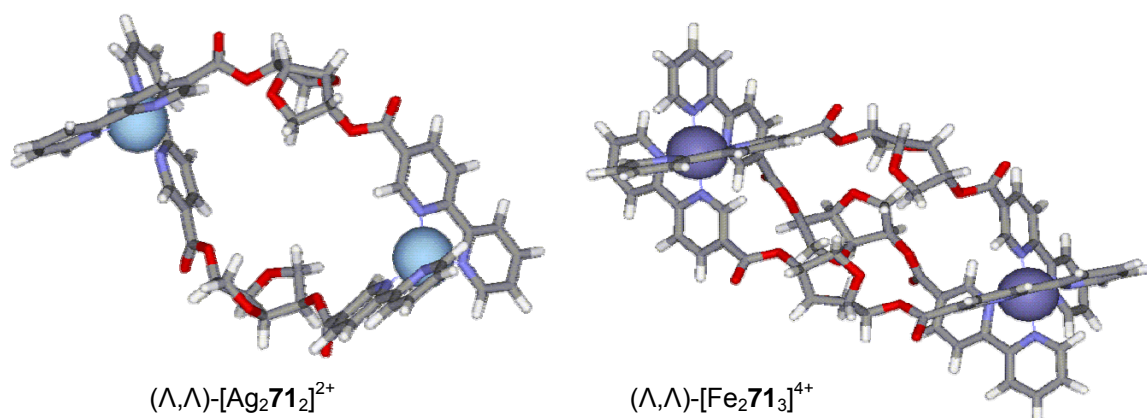
aufgrund des veränderten Substitutionsmusters als einziger aller dargestellten Liganden auf Basis der Trögerschen Base dazu fähig, dreisträngige helicale Aggregate mit Zn^{2+} in einem diastereoselektiven Selbstorganisationsprozess zu bilden, wie NMR-spektroskopische und *ESI*-massenspektrometrische Untersuchungen zeigen konnten. Analog der zweisträngigen Helicate, die im Fall des ethylenverbrückten Liganden **25** mit 2,8-Disubstitutionsmuster im Fall einer (5*S*,11*S*)-Konfiguration zu einer Δ,Δ -Konfiguration der Metallzentren geführt hatten, konnte auch hier mittels ROESY Experimenten den dreisträngigen Helicaten, die mit **97** gebildet worden sind, eindeutig die gleiche Konfiguration zugeordnet werden.



Interessanterweise führt hingegen eine (5*S*,11*S*)-Konfiguration von **97** im Fall zweisträngiger helicaler Aggregate zu einer Umkehrung der Konfiguration: mit Ag^+ und Cu^+ werden Strukturen gebildet, die eine Λ,Λ -Konfiguration der Metallzentren hervorrufen. Dies bedeutet, dass mit demselben Liganden und verschiedenen Metallionen unterschiedlich konfigurierte Helicate gebildet werden, was höchst ungewöhnlich ist und in der Geometrie des Liganden bzw. der aus ihm aufgebauten Aggregate begründet sein muss.

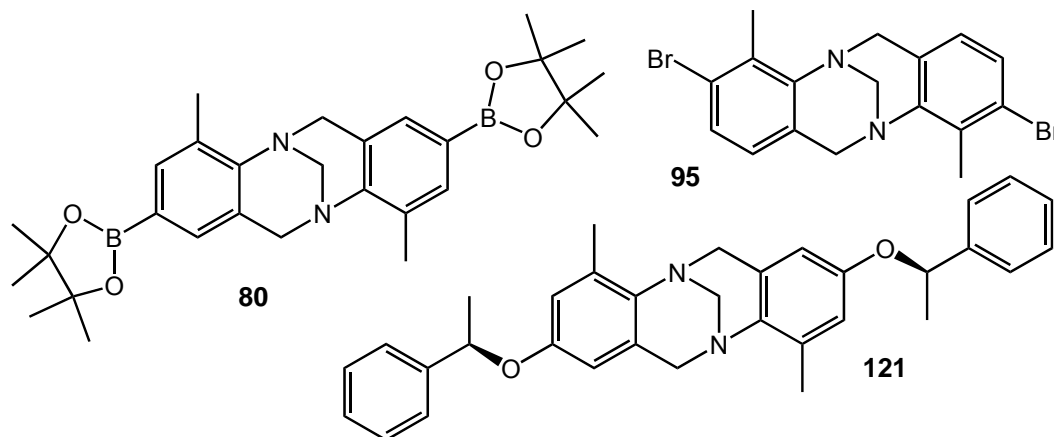
Alle Liganden, die auf der Trögerschen Base als strukturbestimmendem Element basieren, wurden in racemischer Form zum Aufbau der Helicate eingesetzt, wodurch zum einen prinzipiell die Bildung einer recht großen Anzahl an Stereoisomeren denkbar ist und zum anderen auch im Fall eines diastereoselektiven Selbstorganisationsprozesses immer nur racemische Paare von Helicaten mit gleich konfigurierten Metallzentren auftreten. Um Helicate in enantiomerenreiner Form zu synthetisieren, wurde deswegen auf eine weitere dissymmetrische Verbindung, nämlich D-Isomannit (**21**) zurückgegriffen und ausgehend von ihr ein Bis(bipyridin)-Ligand **71** in enantiomerenreiner Form durch doppelte Veresterung der

Hydroxyfunktionen dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass **71** in analoger Weise mit den Metallionen Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} und Fe^{2+} diastereoselektiv zwei- und dreisträngige Helicate bildet, wobei durch Zn^{2+} in diesem Fall ausschließlich tetraedrische konfigurierte zweisträngige Komplexe mit der Koordinationszahl 4 für die Zn^{2+} -Ionen erhalten werden. Die Stereochemie der gebildeten Aggregate konnte mittels ROESY-NMR- und CD-Spektroskopie aufgeklärt werden: unabhängig voneinander konnte mittels beider Methoden eindeutig allen Komplexen eine Λ, Λ -Konfiguration (oder *P* Konformation) zugeordnet werden.



Um mittelfristig einen Zugang zu enantiomerenreinen Helicaten zu erlangen, die aus Liganden aufgebaut sind, die auf der Trögerschen Base basieren, wurden große Anstrengungen unternommen, Racematspaltungen bzw. Trennungen von Stereoisomeren verschiedener Derivate zu realisieren. Letztlich gelang dies mittels HPLC an einer chiralen (*S,S*)-*Whelk-01*[®]-Phase. Sowohl das Diastereomergemisch von **121** sowie die Racemate des Diboronsäureesters **80** und des Dibromides **95** konnten sowohl im analytischen wie auch im semipräparativen Maßstab getrennt werden. Mit **80** konnte so eine Ausgangssubstanz für *Suzuki*-Kupplungen in ihre Enantiomere getrennt werden, die aufgrund der basischen Bedingungen, bei denen *Suzuki*-Kupplungen ablaufen, unter Erhalt der Stereochemie weiter funktionalisiert werden kann. **121** trägt zwei Benzyletherfunktionen, die nach Abspaltung zum Dihydroxyderivat der Trögerschen Base führen sollten, das wiederum zu einem Ditriflat umgesetzt werden könnte, welches als Ausgangsmaterial für jegliche Arten von Kreuzkupplungen dienen kann. Das enantiomerenreine Dibromid **95** kann ebenfalls als Substrat für jegliche Arten von Kreuzkupplungsreaktionen dienen und bietet so z.B. einen Zugang zum Liganden **97** in enantiomerenreiner Form, von dem ausgehend wiederum

enantiomerenreiner Helicate dargestellt werden können. Die absolute Konfiguration beider Enantiomere von **95** konnte mittels anormaler Röntgendiffraktion aufgeklärt werden.



Nachdem das generelle Designkonzept zum Aufbau supramolekularer Rezeptorstrukturen durch Metallkoordinationsverbindungen, die mittels Selbstorganisation entsprechender Metallionen und chiralen oder racemischen dissymmetrischen Liganden gebildet werden, auch auf weitere C_2 -symmetrische Bausteine wie die Trögersche Base und D-Isomannit übertragen werden konnte, liefern diese positiven Ergebnisse nun eine Fülle von Anregungen zu weiteren synthetischen und strukturellen Untersuchungen:

- Da vor allem der Ligand **97**, der im Gegensatz zu allen anderen Liganden der Trögerschen Base der einzige ist, der ausgehend von einem 3,9-substituierten Derivat dargestellt werden konnte, sich als die interessanteste und effektivste Verbindung zum Aufbau dinuklearer Helicate erwiesen hat, liegt es nahe, einige weitere Liganden mit 3,9-Disubstitutionsmuster und verlängerten oder flexiblen Verbindungselementen zu synthetisieren, um herauszufinden, ob die Ergebnisse, die mit den Metallkomplexen von **97** erzielt werden konnten, auch auf andere Strukturen übertragbar sind. Weiterhin ist **97** nun durch die erfolgreiche Racematspaltung des Dibromides **95** in enantiomerenreiner Form darstellbar und damit eröffnet sich gleichsam ein Zugang zu den korrespondierenden enantiomerenreinen Helicaten.

- Da **97** der einzige Ligand ist, mit dem diastereoselektiv dreisträngige (Zn^{2+})-Komplexe dargestellt werden konnten, erscheint es besonders vielversprechend, Bis(brenzkatechin)-Liganden mit 3,9-Disubstitution darzustellen, um festzustellen, ob auch dreisträngige dinukleare Ti^{+4} -Helicate in einem diastereoselektiven Selbstorganisationsprozess darstellbar sind, was mit den Liganden **119** und **120**, die auf 2,8-difunktionalisierten Derivaten der Trögerschen Base basieren, nicht diastereoselektiv möglich war.
- Weiterhin hochgradig interessant ist die Darstellung von Bis(brenzkatechin)-Liganden des Isomannits bspw. durch eine doppelte Veresterung mit Bis(MOM)-geschützter Brenzkatechinbenzoesäure: aufgrund des Einsatzes der enantiomerenreinen Ausgangsverbindung sind hier nur homoleptische Komplexe möglich, wodurch die Anzahl möglicher Stereoisomere von vornerein wesentlich eingegrenzt wird.
- Im Allgemeinen erscheinen insbesondere die hochgeladenen Komplexe, die mittels Sauerstoffdonoren wie den Bis(brenzkatechin)-Liganden dargestellt werden können, im Hinblick auf eine langfristige Darstellung supramolekularer Aggregate in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser als sehr vielversprechend. Hier bietet sich die Darstellung noch höher geladener Komplexe wie bspw. Gallium(III)-Komplexe an, deren analoge dreisträngige Aggregate dann insgesamt sechsfach negativ geladen sind.
- Die Darstellung der Liganden **104** und **120** erfolgte jeweils durch die Bildung von Iminbindungen, wobei die Iminfunktionen im Fall von **104** als Teil der Metallkomplexierungseinheit des 2-Pyridylmethanimins und im Fall von **120** als Verbindungselemente zur Brenzkatechinfunktion dienten. Generell ist die Darstellung von Iminen durch einfache Kondensation eines Aldehydes und eines primärenamins eine äußerst simple und praktisch leicht durchführbare Reaktion, was vor allem in der Tatsache begründet liegt, dass die Iminverbindung aufgrund wesentlich anderer Löslichkeitseigenschaften im Vergleich zum Amin bzw. zum Aldehyd meist aus der Reaktionslösung ausfällt und einfach abfiltriert werden kann. Zusätzlich sind die benötigten Edukte in der Regel sehr kostengünstig zu erwerben oder zumindest leicht in wenigen Vorstufen zu synthetisieren. Zwar ist die 2,2'-Bipyridinfunktion eine äußerst effektive Metallkomplexierungseinheit, wie auch diese Arbeit zeigen konnte, jedoch ist der synthetische Aufwand mit der *Negishi*-Kupplung als

Schlüsselschritt trotz der großen Erfahrung der Arbeitsgruppe in Bezug auf Bipyridinsynthesen immer noch als recht hoch anzusehen. Deswegen bietet es sich mittelfristig an, verstärkt auf die wesentlich einfacher zu synthetisierenden 2-Pyridylmethanimineinheiten zurückzugreifen.

- Neben den Verbindungen **104** und **120** erfolgte auch die Synthese des Bis(bipyridin)-Liganden **102** ausgehend von der Diaminoverbindung **94** der Trögerschen Base. Aus diesem Grund sollte versucht werden, eine Enantiomerentrennung dieses Derivates zu erreichen. Dazu könnten wieder HPLC-Verfahren eingesetzt werden. Denkbar wäre hier bspw. eine Boc-Schützung der Aminofunktionen.
- Die erfolgreiche Enantiomerentrennung des Diboronsäureesters **80** im semipräparativen Maßstab zieht natürlich die Möglichkeit nach sich, genau wie mit dem Bis(bipyridin)-Liganden **71** des Isomannits, enantiomerenreine Liganden und damit auch enantiomerenreine helicale Metallkomplexe darzustellen.
- Alle durch Selbstorganisation erhaltenen chiralen Metallkomplexe können dann in molekularen Erkennungsexperimenten als Wirte eingesetzt werden, um mittels ihrer chiralen Cavität chirale Gastmoleküle zu erkennen. Potentielle Gäste sind zum einen neutrale organische Moleküle verschiedener Größe sowie anionische Gäste für die kationischen Komplexe (*N*-Donorliganden) oder kationische Gäste für die anionischen Komplexe (*O*-Donorliganden).
- Neben der Darstellung helicaler Metallkomplexe können durch die Einführung entsprechender Metallkoordinationseinheiten natürlich auch eine Vielzahl an weiteren supramolekularen Aggregaten dargestellt werden: so könnte man bspw. 4-Pyridylsubstituenten über unterschiedliche Verbindungselemente an die Gerüste der Trögerschen Base oder des Isomannits verknüpfen, um quadratische Komplexe mit Metallionen wie Palladium(II) oder Platin(IV) zu generieren.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Angaben

NMR-Spektroskopie

Alle aufgenommenen ^1H - und ^{13}C - wurden entweder mit einem *Avance 500* Spektrometer (^1H : 500.1 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz) der Firma *Bruker* (Universität Oldenburg) oder mit einem *Avance 300* (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz), einem *AM 400* (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz) oder einem *AM 500* (^1H : 500.1 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz) der Firma *Bruker* (Universität Bonn) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ in der ppm-Skala wurden relativ zu den ^1H -Signalen des restlichen nicht deuterierten Lösungsmittels bzw. relativ zu den ^{13}C -Signalen des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard angegeben. Die aufgenommenen ^{19}F -Spektren wurden mit einem *Avance 300* Spektrometer (^{19}F : 282.4 MHz) vermessen. Bei ihnen wurde CCl_3F als externer Standard verwendet.

In den meisten Fällen erfolgte die Zuordnung der Signale mit Hilfe von ^1H - ^1H -COSY (*correlated spectroscopy*) und ^{13}C - ^1H -korrelierten HMQC-Spektren (*heteronuclear multiple quantum correlation*) sowie HMBC-Spektren (*heteronuclear multiple bond connectivities*).

Zur Aufklärung der relativen räumlichen Lage von H-Atomen wurden in bestimmten Fällen gs-1D-NOESY- (*gradient selected 1 dimensional nuclear Overhauser enhancement spectroscopy*) und gs-2D-ROESY-Experimente (*gradient selected 1 dimensional rotational nuclear Overhauser enhancement spectroscopy*) durchgeführt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *1D WinNMR* und *2D WinNMR* von *Bruker* sowie mit dem Freeware-Programm *SpinWorks 2.5*.

Massenspektrometrie

An der Universität Oldenburg wurden die Massenspektren entweder mit einem *Finnigan MAT 212* mit Datensystem *MMS* und Verarbeitungssystem *ICIS* oder einem *Finnigan MAT 95* mit Datenstation *DEC-Station 5000* aufgenommen. Für die Aufnahme der ESI-MS-Spektren wurde ein Massenspektrometer *LCQ* der Firma *Thermo Finnigan* mit dem Softwarepaket *Xcalibur* derselben Firma eingesetzt.

An der Universität Bonn wurden die EI-Massenspektren mit dem Gerät *MS-50* der Firma *A. E. I.* aufgenommen. Die Aufnahme der ESI-MS-Spektren erfolgte mit einem *APEX IV FTICR*-Massenspektrometer der Firma *Bruker*.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen der UV/Vis-Spektren wurden an einem *Specord 200* der Firma *Analytik Jena* durchgeführt. Bei den Messungen wurden Quarzglas-Küvetten der Firma *Hellma* mit Schichtdicken von 1 cm verwendet. Für die Auswertung der Spektren stand das Programm *WinASPECT (Version 1.7.2.0)* von *analytik jena* zur Verfügung.

CD-Spektroskopie

Die Messungen der CD-Spektren wurden an einem *Jasco J-810* Spektrophotometer durchgeführt. Bei den Messungen wurden Quarzglas-Küvetten der Firma *Hellma* mit Schichtdicken von 1 cm verwendet.

Drehwertbestimmung

Die Bestimmung der Drehwerte erfolgte mit einem *Jasco P-1020* Polarimeter unter Verwendung einer 10 cm Küvette.

Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit dem Mikroskopheiztisch *SM-Lux* der Firma *Leitz* oder mit dem *SMP-20* der Firma *Büchi*. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen

Die CHN-Elementaranalysen wurden entweder mit dem Analysegerät *EA 1108* der Firma *Fisons Instruments* (Universität Oldenburg) oder mit dem Gerät *Vario EL* der Firma *Heraeus* (Universität Bonn) durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie

Reaktionsverläufe und der Verlauf säulenchromatographischer Trennungen wurden mit DC-Folien der Firma *Merck* verfolgt. Die Detektion der Substanzen erfolgte in

einer UV-Kammer bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $\lambda = 366 \text{ nm}$).

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte an Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm oder 0.063-0.200 mm) der Firmen *Merck* oder *Geduan*. Die jeweiligen Laufmittelgemische sind angegeben.

HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)

Die HPLC-Messungen wurden an einer *Prominence* Anlage der Firma *Shimadzu* durchgeführt. Die Anlage bestand aus zwei Pumpen *LC20-AT*, einem Lösungsmittelentgaser *DGU-20A₃*, einem Diodenarray-Detektor *SPD-M20A* und einem Fraktionssammler *FRC-10A*. Dabei wurden chirale analytische und semipräparative Säulen *(S,S)-Whelk-01* der Firma *GAT* verwendet, die als stationäre Phase ein mit einem chiralen Tetrahydrophenanthren beschichtetes Kieselgel enthielten. Als mobile Phase wurden Gemische aus Dichlormethan, *n*-Heptan, *n*-Hexan, Essigsäureethylester, Methanol oder 2-Propanol in HPLC-Qualität eingesetzt. Weiterhin wurden als stationäre Phasen die analytischen Säulen *Kromasil 100-5CHI-DMB* und *Kromasil 100-5CHI-TBB* der Firma *Kromasil* sowie *Chiralpak AS* der Firma *Daicel* verwendet.

8.2. Lösungsmittel und Reagenzien

8.2.1. Aufbereitung von Lösungsmitteln

Die für den Großteil der Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel wurden vorher nach folgenden Standardmethoden getrocknet, destilliert und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter einer Schutzgasatmosphäre aus trockenem Argon gelagert.^[244]

THF, **1,4-Dioxan**, **Toluol** und ***n*-Hexan** wurden mit Natriumdraht und einem Zusatz von Benzophenon unter Rückfluss bis zur Blaufärbung erhitzt und anschließend destilliert. **Methanol** wurde mit 10 g Magnesiumspänen pro Liter versetzt, 12 h unter

Rückfluss erhitzt und destilliert. **Dichlormethan** wurde mit Phosphorpentoxid versetzt, 5 h unter Rückfluss erhitzt und dann destilliert. **Diisopropylamin** und **Triethylamin** wurden mit Calciumhydrid mehrere Stunden erhitzt und destilliert. **DMF** wurde zunächst mit Wasser und Benzol versetzt, um etwaige Verunreinigungen durch azeotrope Destillation zu entfernen. Das feuchte DMF wurde anschließend mit Calciumhydrid versetzt, mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und danach destilliert. **Pyridin** wurde mit 20 g Kaliumhydroxid pro Liter versetzt, mehrere Stunden erhitzt und dann destilliert.

Mit Ausnahme von Toluol wurden alle in der Säulenchromatographie eingesetzten Lösungsmittel vorher destilliert oder in der Qualität „p. a.“ eingesetzt.

8.2.2. Durchführung von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen und Arbeiten mit luftempfindlichen Metallorganyle oder Verbindungen

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen und alle Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter trockenem Argon in zuvor sorgfältig ausgeheizten oder 24 h bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrten Glasgeräten unter Anwendung von Schlenktechniken durchgeführt.

8.2.3. Käuflich erworbene Reagenzien

Folgende Verbindungen wurden kommerziell von *ABCR*, *Acros*, *Alfa Aesar*, *Chempur*, *Fluka*, *Lancaster*, *Merck* oder *Sigma-Aldrich* bezogen bzw. als Spende von der *Wacker-Chemie GmbH* überlassen und wurden, sofern nicht anders angegeben, wie erhalten eingesetzt:

2-Aminopyridin (**36**), 3-Amino-6-brompyridin (**41**), 1,1'-Bis[(diphenylphosphanyl)ferrocen]-palladiumdichlorid ([Pd(dppf)Cl₂], Bis(pinakolato)diboron, Bis(tributyl)phosphan, Bortribromid (1.0 M in Dichlormethan), 2-Brom-5-methylpyridin (**30**), 3-Brom-2-methylanilin (**96**), 4-Brom-2-methylanilin, 4-Bromphenylboronsäure, 2-Brompyridin (**31**), *n*-Butylamin, *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexan),

t-Butyllithium (*t*-BuLi, 1.7 M in *n*-Pentan), Chlormethylmethylether, 4-Chlorphenylboronsäure, Diethylenglycol, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dibrompyridin (**29**), 2,5-Diodpyridin (**46**), 2,3-Dimethoxybenzolboronsäure, Eisen(II)chlorid, Eisen(II)sulfat·6.5 H₂O, ([Fe(SO₄)]·6.5 H₂O), Eisen(II)-tetrafluoroborathexahydrat ([Fe(BF₄)₂·6 H₂O]), Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF), Ethylamin, Ethylenglycol, 4-Hydroxy-2-methylanilin (**90**), 2-Hydroxy-2-methyl-3-butin, 4-Iod-2-methylanilin, D-Isomannit (**21**), Kaliumacetat, Kaliumphosphat, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)iodid, 4-Methoxy-2-methylanilin (**91**), 4-Methoxyphenylboronsäure, Methyl-4-amino-3-methylbenzoat (**88**), Methyl 6-chlornicotinat (**49**), 4-Nitro-2-methylanilin (**92**), Palladiumacetat, Paraformaldehyd, (*R*)-(+)-1-Phenylethanol, Phenanthrolin (wasserfrei), 1,4-Phenyldiboronsäure (**59**), Pinakol, 2-Pyridincarboxaldehyd, 2-Pyridylzinkbromid (0.5 M in THF), Pyrocatechol (**105**), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ([Pd(PPh₃)₄]), Thionylchlorid, Titan(IV)oxid-acetonylacetat, Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O), Trimethylborat, Trimethylsilylacetylen (TMSA), Triisopropylsilylacetylen (TIPSA), Tris(cyclohexyl)phosphan (PCy₃), Trimethylsilyliodid, Veratrol (**106**), Zink(II)-chlorid, Zink(II)-perchlorat-hexahydrat ([Zn(ClO₄)₂·6 H₂O]), Zink(II)-tetrafluoroborat·6.5 H₂O ([Zn(BF₄)₂·6.5 H₂O])

Die Lithiumorganyle wurden bei +4 °C aufbewahrt und vor der Verwendung gegen *N*-Pivaloyl-*o*-toluidin (Acros) in THF titriert.^[245]

8.2.4. Im Arbeitskreis vorhandene Reagenzien

Folgende Verbindungen waren bereits im Arbeitskreis vorhanden und sind nach publizierten Vorschriften synthetisiert worden:

1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf),^[246] Kupfer(I)-tetra(acetonitril)-tetrafluoroborat ([Cu(CH₃CN)₄]BF₄),^[52] Silber(I)-bis(acetonitril)tetrafluoroborat ([Ag(CH₃CN)₂]BF₄)^[52]

8.2.5. Nach Literaturangaben synthetisierte Reagenzien

2-Amino-5-iodpyridin (**37**),^[100] 5-Amino-2,2'-bipyridin (**42**),^[93] 2-Amino-5-methoxypyridin (**40**),^[94] 2,8-Bis-[1,3]dioxo[2]-borolan-2-yl-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (**79**),^[81] 2,8-Bis(4-chlorphenyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (**74**),^[81] 2,8-Bis(4-methoxyphenyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (**75**),^[81] 2,8-Bis(4-hydroxyphenyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo-diazocin (**76**),^[81] 2,8-Bis(4-trifluormethansulfoxyphenyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (**77**),^[81] Bis(tri-*t*-butylphosphino)palladium(0) ([Pd(PtBu₃)₂]),^[96] Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid ([Pd(PPh₃)₂Cl₂]),^[52] 2-Brom-5-(2,5-dimethyl-1*H*-pyrrol)pyridin (**35**),^[94] 2-Brom-5-iodpyridin (**44**),^[100] 2-Brom-5-methoxypyridin (**34**),^[102] 2-Chlor-5-iodpyridin (**50**),^[52, 100] 2-Chlor-5-(4-methoxyphenyl)-pyridin (**48**),^[94] 2-Chlor-5-trimethylsilylethynylpyridin (**47**),^[105] 2,8-Diethynyl-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methano-dibenzodiazocin (**83**),^[79, 81] 2,8-Dihydroxy-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (**84**),^[81] 2,8-Dimethoxy-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (**85**),^[81] 4,10-Dimethyl-2,8-bis(trimethylsilylethynyl)-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (**82**),^[81] 2-(2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol)-5-iodpyridin (**38**),^[94] 2-(2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol)-5-methoxypyridin (**39**),^[94] 5-Ethynyl-2,2'-bipyridin (**61**),^[247] 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-di-oxaborolan (**58**),^[114] Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)-Chloroform-Addukt ([Pd₂(dba)₃·CHCl₃])^[248]

8.3. Synthese neuer Derivate des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols

2,5-Bis(trifluormethansulfoxy)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol (**69**)

1 g (6.84 mmol) Isomannit (**21**), welches zuvor über Nacht im Hochvakuum getrocknet worden war, wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet wurde, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Danach wurden 50 ml trockenes Dichlormethan und 5 ml trockenes Pyridin zugesetzt (bis das Edukt komplett gelöst ist; evtl. mehr Pyridin zugeben) und die resultierende Lösung anschließend auf -10 °C gekühlt.

8. Experimenteller Teil

Anschließend wurde langsam eine Lösung aus 4.62 ml trockenem Trifluormethansulfonsäureanhydrid (7.72 g, 27.36 mmol, 4 Äquiv.) in 30 ml Dichlormethan zugetropft und noch 1 h bei -10°C gerührt. Die vorher klare Lösung verfärbte sich dabei gelb. Anschließend wurde noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde daraufhin in eiskaltes Wasser gegossen und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen der vereinten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung bis zum Ausbleiben der Gasentwicklung wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel *n*-Hexan/ Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et_3N).

Ausbeute: 920 mg (2.24 mmol, 34 %)

Schmelzpunkt: 58-60 $^{\circ}\text{C}$

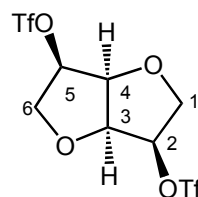
R_f -Wert (*n*-Hexan/ Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et_3N): 0.51

$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2$, 410.26 g/mol

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl_3):

| | |
|-----------|-------------------|
| 4.10-4.18 | (m, 4H, H-1, H-6) |
| 4.75 | (m, 2H, H-3, H-4) |
| 5.20 | (m, 2H, H-2, H-5) |



^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

70.8 (2C, C-1, C-6), 80.3 (2C, C-2, C-5), 83.4 (2C, C-3, C-4), 118.5 ($\underline{\text{C}}\text{F}_3$, $J_{\text{C,F}} = 320$ Hz)

MS (*EI*) m/z (%) 410.0 ($[\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2]^+$, 100)

HR-MS (*EI*) berechnet: 409.9565

gefunden: 409.9574

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 1/8 \text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 23.42 %, H 1.97 %

gefunden: C 23.29 %, H 2.02 %

$[\alpha]_D^{25}$: +76.6 ° (c = 0.50, CH₂Cl₂)

2,5-Bis([2,2']bipyridinyl-5-carbonyloxy)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol (71)

300 mg (1.50 mmol, 2.4 Äquiv.) 5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**) wurden in einem 50 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 15 ml Thionylchlorid hinzugegeben und die resultierende Suspension unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das Ausgangsmaterial nach ca. 2 h vollständig gelöst hatte. Nach 16 h wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgetrennt und der Rückstand noch einige Stunden im Hochvakuum getrocknet und dann anschließend in 15 ml trockenem Dichlormethan gelöst (Annahme: vollständiger Umsatz zum Säurechlorid). 91 mg (0.62 mmol) D-Isomannit (**21**), das zuvor über Nacht im Hochvakuum getrocknet worden war, wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Dann wurden 10 ml trockenes Dichlormethan, 3 ml trockenes Triethylamin und 5 ml trockenes Pyridin (Edukt muss vollständig gelöst sein, evtl. mehr Pyridin hinzusetzen) hinzugegeben und die resultierende Lösung langsam über eine Dauer von 15 Minuten zu der Reaktionslösung bei Raumtemperatur getropft, woraufhin sich diese himbeerrot färbte. Die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt (Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit Essigsäureethylester (+ 5 % Et₃N) als Laufmittel verfolgt werden). Nach Reaktionsende wurde abgekühlt und die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit viel Dichlormethan und Essigsäureethylester nachgespült. Das Filtrat wurde dann mehrfach mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden nach Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.).

Ausbeute: 200 mg (0.39 mmol, 63 %)

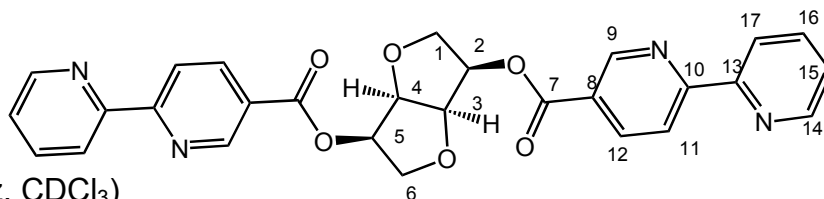
Schmelzpunkt: 170-172 °C

R_F-Wert (Essigsäureethylester + 5 % Et₃N): 0.51

C₂₈H₂₂N₄O₆, 510.5 g/mol

8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:



^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl_3)

| | |
|-----------|---|
| 4.06-4.11 | (m, 2H, H-1, H-6) |
| 4.17-4.21 | (m, 2H, H-1, H-6) |
| 4.94 | (m, 2H, H-3, H-4) |
| 5.41 | (m, 2H, H-2, H-5) |
| 7.39 | (ddd, 2H, H-15, H-15', $^3J_{14,15} = 3.8$ Hz, $^3J_{15,16} = 6.6$ Hz, 4J nicht aufgelöst) |
| 7.88 | (ddd, 2H, H-16, H-16', $^3J_{15,16} = 6.6$ Hz, $^3J_{16,17} = 7.7$ Hz, 4J nicht aufgelöst) |
| 8.48 | (dd, 2H, H-12, H-12', $^3J_{11,12} = 8.2$ Hz, $^4J_{8,12} = 1.6$ Hz) |
| 8.52 | (d, 2H, H-17, H-17', $^3J_{16,17} = 7.7$ Hz) |
| 8.57 | (d, 2H, H-11, H-11', $^3J_{11,12} = 8.2$ Hz) |
| 8.73 | (d, 2H, H-14, H-14', $^3J_{14,15} = 3.8$ Hz) |
| 9.34 | (s, 2H, H-9, H-9') |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

70.7 (2C, C-1, C-6), 74.5 (2C, C-2, C-5), 80.7 (2C, C-3, C-4), 120.7 (2C, C-11, C-11'), 122.2 (2C, C-17, C-17'), 124.7 (2C, C-15, C-15'), 125.1 (2C, C-8, C-8'), 137.5 (2C, C-16, C-16'), 138.3 (2C, C-12, C-12'), 149.1 (2C, C-14, C-14'), 150.7 (2C, C-9, C-9'), 154.2 (2C, C-13, C-13'), 159.1 (2C, C-10, C-10'), 164.7 (2C, C-7, C-7')

MS (*EI*) *m/z* (%) 510.2 ($[\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6]^+$, 100)

HR-MS (*EI*) berechnet: 510.1539

gefunden: 510.1541

CD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1) [λ ($\Delta\epsilon$): 301 nm (+45)

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 1/5 \text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 65.42 %, H 4.39 %, N 10.90 %

gefunden: C 65.48 %, H 4.51 %, N 10.88 %

8. Experimenteller Teil

$[\alpha]_D^{20}$: +311.8 ° (c = 0.50, CH₂Cl₂)

Als Nebenprodukt (10 %) konnte das monosubstituierte Produkt isoliert werden, das im Nachlauf von der Säule gespült werden konnte ($R_f = 0$).

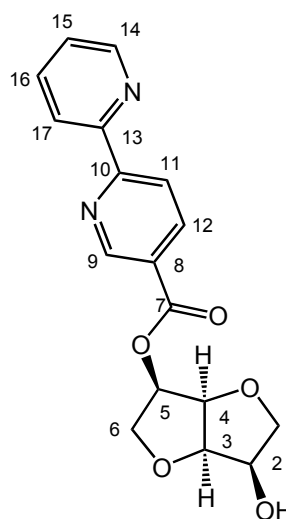
C₁₇H₁₆N₂O₅, 328.3 g/mol

Schmelzpunkt: 142-144 °C

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

| | |
|------|---|
| 2.61 | (bs, -OH) |
| 3.62 | (m, H-1) |
| 3.98 | (m, H-1) |
| 4.09 | (m, H-6) |
| 4.22 | (m, H-6) |
| 4.33 | (m, H-2) |
| 4.55 | (m, H-3) |
| 4.86 | (m, H-4) |
| 5.44 | (m, H-5) |
| 7.37 | (ddd, H-15, ³ J _{14,15} = 4.8 Hz, ³ J _{15,16} = 7.5 Hz, ⁴ J _{15,17} = 1.2 Hz) |
| 7.85 | (ddd, H-16, ³ J _{16,17} = 7.7 Hz, ³ J _{15,16} = 7.5 Hz, ⁴ J _{14,16} = 1.7 Hz) |
| 8.43 | (dd, H-12, ³ J _{11,12} = 8.4 Hz, ⁴ J _{9,12} = 2.1 Hz) |
| 8.48 | (ddd, H-17, ³ J _{16,17} = 7.7 Hz, ⁴ J _{15,17} = 1.2 Hz, ⁵ J _{14,17} = 0.9 Hz) |
| 8.52 | (dd, H-11, ³ J _{11,12} = 8.4 Hz, ⁵ J _{9,11} = 0.9 Hz) |
| 8.71 | (ddd, H-14, ³ J _{14,15} = 4.8 Hz, ⁴ J _{14,16} = 1.7 Hz, ⁵ J _{14,17} = 0.9 Hz) |
| 9.30 | (dd, H-9, ⁴ J _{9,12} = 2.1 Hz, ⁵ J _{9,11} = 0.9 Hz) |



¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl₃):

71.2 (C-6), 72.3 (C-2), 73.9 (C-1), 75.0 (C-5), 80.7 (C-4), 81.8 (C-3), 120.6 (2C-11), 122.0 (C-17), 124.6 (C-15), 125.0 (C-8), 137.1 (C-16), 138.2 (C-12), 149.4 (C-14), 150.7 (C-9), 155.0 (C-13), 159.8 (C-10), 164.8 (C-7)

8. Experimenteller Teil

| | |
|-----------------|---|
| MS (EI) m/z (%) | 328.1 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5]^+$, 100) |
| HR-MS (EI) | berechnet: 328.1059 |
| | gefunden: 328.1058 |

| | |
|-------------------|---|
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ |
| berechnet: | C 61.07 %, H 5.02 %, N 8.38 % |
| gefunden: | C 61.48 %, H 5.25 %, N 8.01 % |

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: +68.3 ° (c = 1.00, CH_2Cl_2)

8.4. Synthese disubstituierter Trögerscher Basen

8.4.1. Nach modifizierten Literaturangaben oder neuen Vorschriften synthetisierte disubstituierte Trögersche Basen

2,8-Dibrom-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzodiazocin (23)^[79]

10 g (53.75 mmol) 4-Brom-2-methylanilin und 3.4 g (112.87 mmol, 2.1 Äquiv.) Paraformaldehyd wurden in einem Einhalsrundkolben zusammengegeben. Zu dieser Mischung wurden 108 ml (1.40 mol, 26 Äquiv.) Trifluoressigsäure pipettiert, woraufhin sich die Reaktionslösung dunkelbraun verfärbte.

Nach 12-stündigem Rühren wurde die Reaktionslösung in 250 ml Wasser gegeben und diese Suspension anschließend, nachdem sie sich abgekühlt hatte, vorsichtig mit Natriumhydroxidlösung (6 N) alkalisiert. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Feststoffs wurde aus Aceton umkristallisiert und die Lösung über Nacht bei -20 °C aufbewahrt. Nach Abfiltrieren des auskristallisierten Feststoffes wurde die Mutterlauge eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Toluol + 0.5 % Et_3N).

Ausbeute: 8.99 g (22.04 mmol, 82 %, Lit.:^[79] 85 %)

(nach Umkristallisation 65 %; die restlichen 17 % werden durch die säulenchromatographische Reinigung des Mutterlaugenrückstandes erhalten)

8. Experimenteller Teil

R_f-Wert (Toluol + 0.5 % Et₃N) : 0.20

C₁₇H₁₆Br₂N₂, 408.13 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[79]

MS (*Cl, Isobutan*) m/z (%) 408.9 ([C₁₇H₁₇N₂⁷⁹Br⁸¹Br]⁺, 100)

406.9 ([C₁₇H₁₇N₂⁷⁹Br₂]⁺, 48)

2,8-Diiod-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzodiazocin (24)^[79]

7.46 g (32.02 mmol) 4-Iod-2-methylanilin und 2.02 g (67.25 mmol, 2.1 Äquiv.) Paraformaldehyd wurden in einem Einhalsrundkolben zusammengegeben. Zu dieser Mischung wurden 64 ml (0.83 mol, 26 Äquiv.) Trifluoressigsäure pipettiert, woraufhin sich die Reaktionslösung dunkelviolet verfärbte.

Nach 12-stündigem Rühren wurde die Reaktionslösung in 200 ml Wasser gegeben und diese Suspension anschließend, nachdem sie sich abgekühlt hatte, vorsichtig mit Natriumhydroxidlösung (6 N) alkalisiert. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Feststoffs wurde aus Aceton umkristallisiert und die Lösung über Nacht bei –20 °C aufbewahrt. Nach Abfiltrieren des auskristallisierten Feststoffes wurde die Mutterlauge eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Toluol + 0.5 % Et₃N).

Ausbeute: 6.03 g (12.01 mmol, 75 %, Lit.:^[79] 76 %)

(nach Umkristallisation 55 %; die restlichen 20 % werden durch die säulenchromatographische Reinigung des Mutterlaugenrückstandes erhalten)

R_f-Wert (Toluol + 0.5 % Et₃N) : 0.25

C₁₇H₁₆I₂N₂, 502.13 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[79]

MS (*Cl, Isobutan*) m/z (%) 502.9 ([C₁₇H₁₇N₂I₂]⁺, 100)

3,9-Dibrom-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzodiazocin (95)^[160]

5 g (26.87 mmol) 3-Brom-2-methylanilin (**30**) und 1.69 g (56.43 mmol, 2.1 Äquiv.) Paraformaldehyd wurden in einem Einhalsrundkolben zusammengegeben. Zu dieser Mischung wurden 53 ml (0.70 mol, 26 Äquiv.) Trifluoressigsäure pipettiert, woraufhin sich die Reaktionslösung dunkelbraun verfärbte. Nach 17-stündigem Rühren wurde die Reaktionslösung in 200 ml Wasser gegeben und diese Suspension, nachdem sie sich abgekühlt hatte, anschließend vorsichtig mit 6 N Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Danach wurde das ausgefallene hellgelbe Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert und die resultierende Lösung über Nacht bei –20 °C aufbewahrt. Das Produkt wurde abfiltriert, die Mutterlauge eingengt und der Rückstand dann säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Toluol + 0.5 % Et₃N).

Ausbeute: 2.85 g (22.04 mmol, 52 %, Lit.:^[160] 41 %)

(nach Umkristallisation 44 %; die restlichen 8 % werden durch die säulenchromatographische Reinigung des Mutterlaugenrückstandes erhalten)

R_f-Wert (Toluol + 0.5 % Et₃N) : 0.20

C₁₇H₁₆Br₂N₂, 408.13 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[160]

MS (*EI*) *m/z* (%) 408.1 ([C₁₇H₁₆N₂⁷⁹Br⁸¹Br]⁺, 100)

406.1 ([C₁₇H₁₆N₂⁷⁹Br₂]⁺, 50)

Enantiomerentrennung (HPLC, chirale Phase (analytische Säule): (*S,S*)-*Whelk-01*[®]; *n*-Heptan/Dichlormethan (85:15), *f* = 0.5 ml/min)

Enantiomer 1 ((*5R,11R*)-**95**) (Retentionszeit 9.8 min)

[α]_D²⁵: +214.8 ° (*c* = 0.129, CH₂Cl₂)

CD (CH₃CN [λ (Δε)]: 291 (+15.9), 260 (-25.4), 219 (-54.6)

8. Experimenteller Teil

Enantiomer 2 ((5*S*,11*S*)-**95**) (Retentionszeit 10.9 min)

$[\alpha]_D^{25}$: -210.7 ° (c = 0.130, CH₂Cl₂)

CD (CH₃CN [λ ($\Delta\epsilon$): 291 (-15.9), 260 (+25.4), 219 (+54.6)

Die Drehwerte beider Enantiomere stimmen mit den Literaturdaten überein.^[151]

2,8-(4,10-Dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzodiazocin-ylen)-diboronsäure (78)^[164]

1.5 g (3.68 mmol) (**23**) wurden in einen Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, eingewogen und dieser dann nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Danach wurden mittels Spritze 15 ml trockenes THF zugegeben und die Reaktionslösung auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 5.5 ml 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (8.82 mmol, 565 mg, 2.4 Äquiv.) ebenfalls per Spritze bei dieser Temperatur innerhalb von fünf Minuten zu der Reaktionslösung hinzugegeben und die Lösung noch weitere zehn Minuten gerührt. Dann wurden schnell 1.23 ml (11.04 mmol, 1.15 g, 3 Äquiv.) Trimethylborat hinzugegeben, das Kältebad entfernt und gewartet, bis sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt hatte (ca. 30 Minuten). Anschließend wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 30 ml Wasser hinzugegeben und die Mischung dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die wässrige Phase wurde daraufhin mit HCl (6 N) angesäuert, woraufhin das Produkt als weißer Feststoff ausfiel.

Ausbeute: 1 g (2.94 mmol, 80 %, Lit.:^[81] 90 %)

C₁₇H₂₀B₂N₂O₄, 337.97 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[81]

MS (*Cl*, *Isobutan*) m/z (%) 339.2 ([C₁₇H₂₁B₂N₂O₄]⁺, 100)

8.4.2. Synthese neuer disubstituierter Trögerscher Basen

2,8-Carbonyloxymethyl-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo-diazocin (89)

5 g (30.27 mmol) Methyl 4-Amino-3-methylbenzoat (**88**) und 1.9 g (63.56 mmol, 2.1 Äquiv.) Paraformaldehyd wurden in einem Einhalsrundkolben zusammengegeben. Zu dieser Mischung wurden 61 ml (0.79 mol, 26 Äquiv.) Trifluoressigsäure pipettiert, woraufhin sich die Reaktionslösung gelb verfärbte.

Nach 17-stündigem Rühren wurde die Reaktionslösung in 200 ml Wasser gegeben und diese Lösung anschließend vorsichtig mit 6 N Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert, in Dichlormethan gelöst, mit Wasser versetzt und extrahiert. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Laut NMR-spektroskopischer Untersuchung war das Produkt rein.

Ausbeute: 4.71 g (12.86 mmol, 85 %)

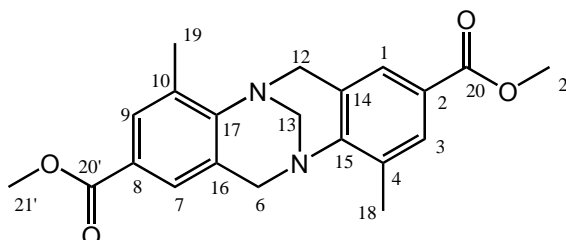
Schmelzpunkt: >230 °C

C₂₁H₂₂N₂O₄, 366.41 g/mol

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 400.1 MHz, CDCl₃):

| | |
|------|---|
| 2.43 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 3.84 | (s, 6H, H-22, H-22') |
| 4.05 | (d, 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , ² J = -16.9 Hz) |
| 4.31 | (s, 2H, H-13) |
| 4.62 | (d, 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , ² J = -16.9 Hz) |
| 7.48 | (d, 2H, H-1, H-7, ⁴ J _{1,3} = 1.2 Hz) |
| 7.72 | (d, 2H, H-3, H-9, ⁴ J _{1,3} = 1.2 Hz) |



¹³C-NMR (δ [ppm], 100.26 MHz, CDCl₃):

17.3 (2C, C-18, C-19), 52.1 (2C, C-22, C-22'), 55.0 (2C, C-6, C-12), 67.4 (C-13), 125.4 (2C, C-2, C-8), 126.3 (2C, C-1, C-7), 127.8 (2C, C-4, C-10), 130.4 (2C, C-3, C-9), 133.2 (2C, C-14, C-16), 150.6 (2C, C-15, C-17), 167.0 (2C, C-20, C-20')

8. Experimenteller Teil

| | |
|-----------------|---|
| MS (EI) m/z (%) | 366.2 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4]^+$, 100) |
| HR-MS (EI) | berechnet: 365.1496 (für $[\text{M} - \text{H}]^+$) |
| | gefunden: 365.1504 (für $[\text{M} - \text{H}]^+$) |

| | |
|-------------------|--|
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ |
| berechnet: | C 68.84 %, H 6.05 %, N 7.65 % |
| gefunden: | C 68.43 %, H 6.13 %, N 7.56 % |

2,8-Dinitro-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (93)

6 g (39.43 mmol) 2-Methyl-4-nitroanilin (**92**) und 2.49 g (82.81 mmol, 2.1 Äquiv.) Paraformaldehyd wurden in einem Einhalsrundkolben zusammengegeben. Zu dieser Mischung wurden 80 ml (1.03 mol, 26 Äquiv.) Trifluoressigsäure gegeben, was zur Folge hatte, dass sich die Reaktionslösung schwarz verfärbte. Nach 48-stündigem Rühren wurde die Reaktionslösung in 200 ml Wasser gegeben, woraufhin sich schlagartig eine intensive gelbe Farbe einstellte und ein gelber Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde vorsichtig mit 6 N Natriumhydroxidlösung alkalisiert und der Niederschlag abfiltriert. Dann wurde das Rohprodukt in ca. 150 ml Aceton suspendiert und etwa 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Suspension über Nacht bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt und der gelbe Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 5.37 g (15.78 mmol, 80 %)

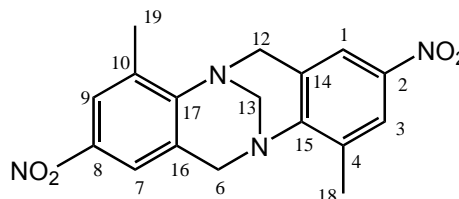
Schmelzpunkt: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$, 340.33 g/mol

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{DMSO}-d_6$):

| | | |
|------|-----|--|
| 2.47 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 4.30 | (d, | 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0\text{ Hz}$) |
| 4.36 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.68 | (d, | 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0\text{ Hz}$) |
| 7.81 | (s, | 2H, H-1, H-7) |
| 7.96 | (s, | 2H, H-3, H-9) |



8. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, DMSO- d_6):

16.8 (2C, C-18, C-19), 54.0 (2C, C-6, C-12), 66.1 (C-13), 120.3 (2C, C-1, C-7), 123.4 (2C, C-3, C-9), 129.3 (2C, C-14, C-16), 134.5 (2C, C-4, C-10), 142.7 (2C, C-2, C-8), 153.0 (2C, C-15, C-17)

MS (EI) m/z (%) 340.1 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 340.1171

gefunden: 340.1171

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 1/5 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

berechnet: C 60.06 %, H 4.93 %, N 15.92 %

gefunden: C 60.08 %, H 4.81 %, N 16.00 %

2,8-Diamino-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzodiazocin (94)

4.43 g (13.01 mmol) (**93**) wurden mit 9.81 g (0.17 mol, 13.5 Äquiv.) Eisenpulver in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wiederholt evakuiert und mit Argon belüftet. Dann wurden 19.7 ml (344.5 mmol, 20.69 g, 26.5 Äquiv.) Essigsäure und 200 ml frisch destillierter Ethanol hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt (dünnschichtchromatographische Kontrolle des Reaktionsverlaufes mit Dichlormethan/Methanol (9:1)). Nach Reaktionsende wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen, das überschüssige Eisen abfiltriert und die wässrige Phase mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt war laut NMR-Analyse rein.

Ausbeute: 2.64 g (9.42 mmol, 73 %)

Schmelzpunkt: 224-228 °C

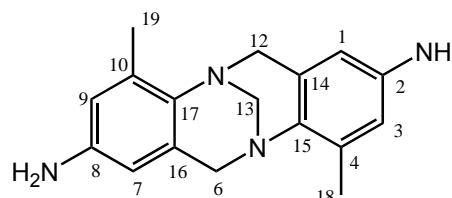
$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4$, 280.37 g/mol

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, DMSO- d_6):

2.18 (s, 6H, H-18, H-19)

3.62 (d, 2H, H-6*endo*, H-12*endo*, $^2J = -16.5$ Hz)



8. Experimenteller Teil

| | | |
|------|-----|---|
| 4.06 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.26 | (d, | 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , ² J = -16.5 Hz) |
| 4.55 | (s, | 4H, NH ₂) |
| 5.94 | (d, | 2H, H-1, H-7, ⁴ J _{1,3} = 1.6 Hz) |
| 6.26 | (d, | 2H, H-3, H-9, ⁴ J _{1,3} = 1.6 Hz) |

¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, DMSO-*d*₆):

16.7 (2C, C-18, C-19), 54.9 (2C, C-6, C-12), 67.9 (C-13), 108.8 (2C, C-1, C-7), 114.9 (2C, C-3, C-9), 128.4 (2C, C-14, C-16), 132.2 (2C, C-4, C-10), 135.4 (2C, C-15, C-17), 144.1 (2C, C-2, C-8)

| | |
|-----------------|--|
| MS (EI) m/z (%) | 280.2 ([C ₁₇ H ₂₀ N ₄] ⁺ , 100) |
| HR-MS (EI) | berechnet: 280.1688 |
| | gefunden: 280.1688 |

Elementaranalyse: C₁₇H₂₀N₄·1/6 CH₂Cl₂

berechnet: C 70.01 %, H 6.96 %, N 19.02 %

gefunden: C 69.73 %, H 6.76 %, N 19.06 %

2,8-Dicyano-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzodiazocin (86)

Variante nach *Maddaford*:^[178]

500 mg (0.99 mmol) **24**, 50.1 mg (0.098 mmol) [Pd(P*t*Bu₃)₂], 414.3 mg (3.53 mmol) Zn(CN)₂ und 10.3 mg (0.16 mmol) Zinkstaub wurden in einem 50 ml Zweihalskolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 20 ml DMF hinzugegeben und die resultierende Lösung bei 100 °C über Nacht gerührt (Laufmittel Toluol/ THF 9:1 + 5 % Et₃N). Nach Reaktionsende wurde die Mischung in eine Lösung aus Dichlormethan und Wasser (jeweils 20 ml) gegeben und noch kurz gerührt.

Nach Filtration wurde die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt erwies sich nach NMR-spektroskopischer Untersuchung als rein.

8. Experimenteller Teil

Variante nach Rice:^[179]

500 mg (0.99 mmol) **24**, 114 mg (0.099 mmol, 10 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und 465 mg (3.96 mmol, 4 Äquiv.) [Zn(CN)₂] wurden in einem 50 ml Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 10 ml DMF hinzugegeben und die resultierende Lösung 24 h bei 100 °C gerührt (Laufmittel Toluol/ THF 9:1 + 5 % Et₃N). Nach Reaktionsende wurde die Mischung in eine Lösung aus Dichlormethan und Wasser (jeweils 20 ml) gegeben und noch kurz gerührt.

Nach Filtration wurde die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.).

Ausbeute: 294 mg (0.97 mmol, 98 %; beide Varianten lieferten dieselben Ausbeuten)

Schmelzpunkt: >250 °C

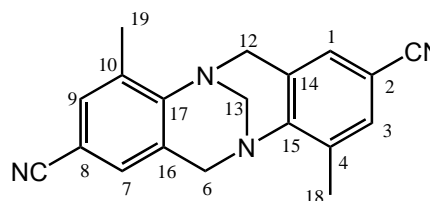
R_f-Wert: (Toluol/ THF 9:1 + 5 % Et₃N): 0.55

C₁₉H₁₆N₄, 300.36 g/mol

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃):

| | |
|------|--|
| 2.41 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 3.99 | (d, 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , ² J = -17.0 Hz), |
| 4.28 | (s, 2H, H-13) |
| 4.60 | (d, 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , ² J = -17.0 Hz) |
| 7.09 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.34 | (s, 2H, H-3, H-9) |



¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl₃):

17.0 (2C, C-18, C-19), 54.4 (2C, C-6, C-12), 66.9 (C-13), 107.5 (2C, C-2, C-8), 118.8 (2C, -CN), 128.6 (2C, C-1, C-7), 128.7 (2C, C-14, C-16)*, 132.6 (2C, C-3, C-9), 134.6 (2C, C-4, C-10)*, 150.1 (2C, C-15, C-17)

*Zuordnung nicht eindeutig

8. Experimenteller Teil

MS (EI) m/z (%) 300.1 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4]^+$, 100)
HR-MS (EI) berechnet: 300.1374
 gefunden: 300.1375

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
berechnet: C 69.38 %, H 5.22 %, N 16.74 %
gefunden: C 69.89 %, H 5.51 %, N 16.30 %

2,8-Dicarboxy-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (87)

adaptierte Variante 1:^[180]

233 mg (0.78 mmol) des Dicyanoderivates der Trögerschen Base (**86**) und 248 mg (6.21 mmol, 8 Äquiv.) fein gepulvertes Natriumhydroxid wurden mit 10 ml Diethylenglycol und 0.15 ml Wasser versetzt und 16 h bei 120 °C erhitzt. Die Färbung der Lösung änderte sich dabei von leicht gelblich zu dunkelbraun.

Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde 1 M HCl dazugegeben (bis pH1), woraufhin ein brauner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Da das NMR zeigte, dass das Rohprodukt sauber war, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

Ausbeute: 264 mg (0.78 mmol, quantitativ)

adaptierte Variante 2:^[109]

4 g (10.92 mmol) des Bis(methylesters) der Trögerschen Base (**89**) wurden in 40 ml THF, 6 ml Methanol und 12 ml 6 N Natriumhydroxidlösung suspendiert und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Am nächsten Morgen wurden die Lösungsmittel abdestilliert und etwas Wasser hinzugegeben (ca. 15 ml). Ansäuerung bis pH 1 mit konzentrierter Salzsäure ergab das Produkt, das nach einer Nacht bei 4°C als weißer Feststoff abfiltriert werden konnte und anschließend im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 3.32 g (9.83 mmol, 90 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

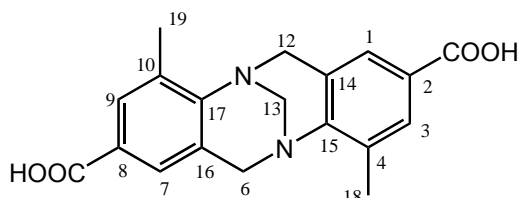
$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, 338.36 g/mol

8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, DMSO- d_6):

| | | |
|-------|-----|---|
| 2.39 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 4.12 | (d, | 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.29 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.58 | (d, | 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.44 | (s, | 2H, H-1, H-7) |
| 7.61 | (s, | 2H, H-3, H-9) |
| 12.50 | (s, | 2H, -COOH) |



^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, DMSO- d_6):

16.8 (2C, C-18, C-19), 54.1 (2C, C-6, C-12), 66.6 (C-13), 125.4 (2C, C-4, C-10), 126.1 (2C, C-1, C-7), 128.1 (2C, C-14, C-16), 129.5 (2C, C-3, C-9), 132.6 (2C, C-2, C-8), 150.0 (2C, C-15, C-17), 167.0 (2C, -COOH)

MS (*EI*) m/z (%) 338.2 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4]^+$, 100)

HR-MS (*EI*) berechnet: 338.1268

 gefunden: 338.1267

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 4/3 \text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 62.97 %, H 5.75 %, N 7.73 %

gefunden: C 63.59 %, H 5.97 %, N 7.69 %

2,8-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl))-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (80)

1 g (2.45 mmol) **23** wurden in einen Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, eingewogen und dieser nochmals mit Argon belüftet. Danach wurden mittels Spritze 10 ml trockenes THF zugegeben und die Reaktionslösung auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 3.66 ml 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (5.87 mmol, 2.4 Äquiv.) ebenfalls mittels Spritze bei dieser Temperatur innerhalb von fünf Minuten zu der Reaktionslösung hinzugegeben und die Lösung noch weitere fünf Minuten gerührt. Dann wurden 0.82 ml (7.35 mmol, 764 mg, 3 Äquiv.) Trimethylborat hinzugegeben, das Kältebad entfernt und gewartet, bis

8. Experimenteller Teil

sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt hatte (ca. 30 Minuten). Anschließend wurde noch weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wurde die Mischung bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit Pinakol (1.16 g, 9.8 mmol, 4 Äquiv.) und 30 ml Toluol versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Am nächsten Tag wurde Wasser hinzugegeben, mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und vom Rohprodukt ein NMR aufgenommen. Falls das Rohprodukt noch ungenügend rein ist, kann es in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und dann mit einem Überschuss *n*-Hexan versetzt und einen Tag bei -20°C aufbewahrt werden. Am nächsten Tag kann der ausgefallene, weiße Feststoff abfiltriert werden.

Ausbeute: 970 mg (1.94 mmol, 79 %)

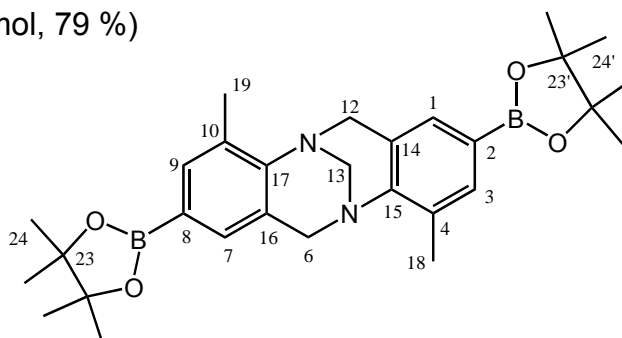
Schmelzpunkt: $>250^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4$, 502.26 g/mol

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl_3)

| | | |
|------|-----|---|
| 1.29 | (s, | 24H, $-\text{CH}_3$) |
| 2.39 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 4.05 | (d, | 2H, H-6 $_{endo}$, H-12 $_{endo}$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.34 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.59 | (d, | 2H, H-6 $_{exo}$, H-12 $_{exo}$, $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.23 | (s, | 2H, H-1, H-7) |
| 7.48 | (s, | 2H, H-3, H-9) |



^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

16.9 (2C, C-18, C-19), 24.8 (8C, $-\text{CH}_3$), 54.8 (2C, C-6, C-12), 67.6 (C-13), 83.6 (4C, C-23, C-24), 127.2 (2C, C-14, C-16), 131.3 (2C, C-1, C-7), 132.0 (2C, C-4, C-10), 135.4 (2C, C-3, C-9), 148.9 (2C, C-15, C-17)

Das Signal für C-2 und C-8 ist aufgrund der hohen Multiplizität durch die ^{13}C - ^{11}B -Kopplung sehr schwach und konnte nicht detektiert werden.

8. Experimenteller Teil

MS (EI) m/z (%) 502.2 ($[\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4]^+$, 100)
HR-MS (EI) berechnet: 520.3174
 gefunden: 502.3174

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
berechnet: C 66.95 %, H 8.14 %, N 5.38 %
gefunden: C 66.47 %, H 7.82 %, N 5.24 %

UV-Vis [λ (ϵ): 202 nm ($2.0 \cdot 10^4$), 240 nm ($0.6 \cdot 10^4$), 273 nm ($0.5 \cdot 10^4$)

Enantiomerentrennung (HPLC, chirale Phase (analytische Säule): *(S,S)*-*Whelk-01*[®];
n-Heptan/Dichlormethan (85:15), $f = 0.5$ ml/min)

Enantiomer 1 (Retentionszeit 9.3 min)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: -169.1° ($c = 0.125$, CH_2Cl_2)

CD (CH_3CN [λ ($\Delta\epsilon$): 278 nm (-33.5), 236 nm (-41.8), 218 (-44.2)

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
berechnet: C 66.95 %, H 8.14 %, N 5.38 %
gefunden: C 66.78 %, H 7.87 %, N 5.20 %

Enantiomer 2 (Retentionszeit 10.7 min)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: $+160.8^\circ$ ($c = 0.125$, CH_2Cl_2) (95 % ee)

CD (CH_3CN [λ ($\Delta\epsilon$): 278 nm ($+30.1$), 236 nm ($+37.6$), 218 ($+39.5$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
berechnet: C 66.95 %, H 8.14 %, N 5.38 %
gefunden: C 66.78 %, H 8.04 %, N 5.01 %

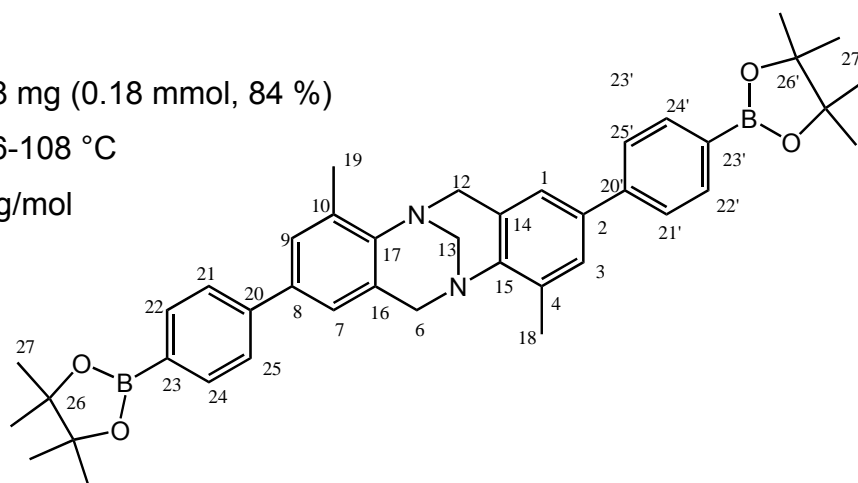
2,8-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-phenyl))-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (81)

127 mg (1.29 mmol, 6 Äquiv.) Kaliumacetat wurden in einem Zweihalskolben vorgelegt, evakuiert und vorsichtig im Vakuum getrocknet. Nach Belüften mit Argon wurden 150 mg (0.21 mmol, 1 Äquiv.) des Bis(*p*-phenyltriflates) der Trögerschen Base (**77**), 12 mg (0.021 mmol, 10 mol-%) dppf, 15 mg (0.021 mmol, 10 mol-%) [Pd(dppf)Cl₂] und 128 mg (0.50 mmol, 2.4 Äquiv.) Bis(pinakolato)diboron hinzugegeben und der Kolben nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Danach wurden mittels einer Spritze 5 ml trockenes 1,4-Dioxan zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei 120 °C gerührt. Die Mischung wurde mit etwas Dichlormethan und mit 15 ml Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase noch mehrere Male mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde das Rohprodukt 48 h im Hochvakuum unter Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C getrocknet, um das als Nebenprodukt anfallende Pinakol zu entfernen.

Ausbeute: 118 mg (0.18 mmol, 84 %)

Schmelzpunkt: 106-108 °C

C₄₁H₄₈B₂N₂O₄, 654.45 g/mol



NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

| | | |
|------|-----|--|
| 1.35 | (s, | 24H, -CH ₃) |
| 2.48 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 4.11 | (d, | 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , ² J = -17.0 Hz), |
| 4.39 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.68 | (d, | 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , ² J = -17.0 Hz) |
| 7.04 | (d, | 2H, H-1, H-7, ⁴ J _{1,3} = 1.2 Hz) |
| 7.32 | (d, | 2H, H-3, H-9, ⁴ J _{1,3} = 1.2 Hz) |

8. Experimenteller Teil

| | |
|------|---|
| 7.50 | (d, 2H, H-21, H-25, $^3J_{21,22} = 8.2$ Hz) |
| 7.81 | (d, 2H, H-22, H-24, $^3J_{21,22} = 8.2$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

123.1 (2C, C-1, C-7), 126.1 (4C, C-21 C-21, C-25 C-25), 127.8 (2C, C-3, C-9), 128.3 (2C, C-14, C-16), 133.3 (2C, C-4, C-10), 135.1 (4C, C-22 C-22, C-24 C-24), 136.4 (2C, C-2, C-8), 143.5 (2C, C-20, C-20'), 145.7 (2C, C-15, C-17)

Das Signal für C-23 und C-23' ist aufgrund der hohen Multiplizität durch die ^{13}C - ^{11}B -Kopplung sehr schwach und konnte nicht detektiert werden.

| | |
|-----------------|---|
| MS (EI) m/z (%) | 654.5 ($[\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4]^+$, 100) |
| HR-MS (EI) | berechnet: 654.3800 |
| | gefunden: 654.3800 |

2,8-Bis(2,3-dimethoxyphenyl-1-yl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (112)

1.5 g (2.99 mmol) **24**, 3.0 g (19.7 mmol, 6.6 Äquiv.) Cäsiumfluorid, 61 mg (0.12 mmol, 4 mol-%) $[\text{Pd}(\text{P}t\text{Bu}_3)_2]$ und 1.31 g (7.2 mmol, 2.4 Äquiv.) 2,3-Dimethoxybenzolboronsäure wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Danach wurden mittels einer Spritze 10 ml trockenes THF zugegeben. Dann wurde die Reaktionsmischung 16 h bei 40 °C gerührt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel Toluol/THF 9:1+ 0.5 % Et_3N). Aus der erst klaren Reaktionslösung begann nach ca. 30 Minuten ein dichter weißer Niederschlag auszufallen. Nach Reaktionsende wurde die Mischung mit Dichlormethan versetzt und zweimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert, bevor die vereinten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet wurden. Nach Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.) und das Produkt konnte als weißer Feststoff erhalten werden.

8. Experimenteller Teil

Ausbeute: 1.43 g (2.75 mmol, 92 %)

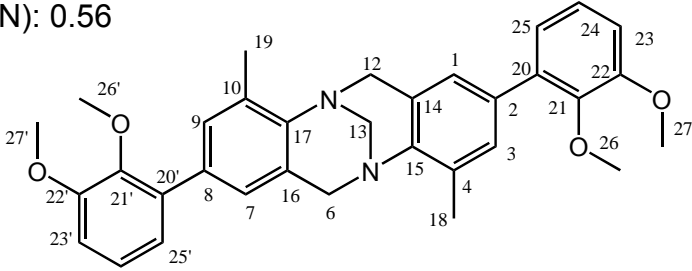
Schmelzpunkt: 152-154 °C

R_f-Wert (Toluol/THF 9:1+ 0.5 % Et₃N): 0.56

C₃₃H₃₄N₂O₄, 522.63 g/mol

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)



| | | |
|------|---|----------------|
| 2.47 | (s, 6H, H-18, H-19) | ^{24'} |
| 3.63 | (s, 6H, H-26) | |
| 3.89 | (s, 6H, H-27) | |
| 4.10 | (d, 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , ² J = -16.5 Hz), | |
| 4.41 | (s, 2H, H-13) | |
| 4.69 | (d, 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , ² J = -16.5 Hz) | |
| 6.87 | (dd, 4H, H-21, H-21', H-23, H-23', ³ J _{21,22} = 7.2 Hz, | |
| | ³ J _{22,23} = 7.7 Hz) | |
| 6.98 | (s, 2H, H-1, H-7) | |
| 7.05 | (dd, 2H, H-22, H-22', ³ J _{21,22} = 7.2 Hz, ³ J _{22,23} = 7.7 Hz) | |
| 7.26 | (s, 2H, H-3, H-9, im Chloroform-Peak) | |

¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl₃):

17.3 (2C, C-18, C-19), 55.0 (2C, C-6, C-12), 55.9 (2C, C-27, C-27'), 60.8 (2C, C-26, C-26'), 67.6 (C-13), 111.4 (2C, C-23, C-23'), 122.6 (2C, C-21, C-21'), 123.8 (2C, C-22, C-22'), 125.1 (2C, C-1, C-7), 125.3 (2C, C-14, C-16)*, 127.6 (2C, C-2, C-8)*, 129.9 (2C, C-3, C-9), 132.5 (2C, C-4, C-10)*, 135.5 (2C, C-20, C-20'), 145.1 (2C, C-15, C-17), 146.5 (2C, C-25, C-25'), 153.1 (2C, C-24, C-24')

*Zuordnung nicht eindeutig

MS (EI) m/z (%) 522.0 ([C₃₃H₃₄N₂O₄]⁺, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 522.2518

gefunden: 522.2518

Elementaranalyse: C₃₃H₃₄N₂O₄

berechnet: C 76.69 %, H 6.68 %, N 5.06 %

gefunden: C 76.82 %, H 6.85 %, N 4.86 %

2,8-Bis(2,3-dimethoxyphenyl-1-ylethynyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (111)

300 mg (0.60 mmol) **24**, 4.6 mg (0.024 mmol, 4 mol-%) Kupfer(I)-iodid, 20 mg (0.036 mmol, 6 mol-%) dppf und 18.6 mg (0.036 mmol, 6 mol-% Pd) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und belüftet. Danach wurden mittels einer Spritze 10 ml trockenes THF und 214 mg (1.31 mmol, 2.2 Äquiv.) 1-Ethynyl-2,3-dimethoxybenzol (**108**) dazugegeben. Anschließend wurden 145.1 mg (1.43 mmol, 2.4 Äquiv.) Diisopropylamin ebenfalls mittels Spritze hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 60 °C gerührt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Toluol/THF 9:1 + 5 % Et_3N) verfolgt.

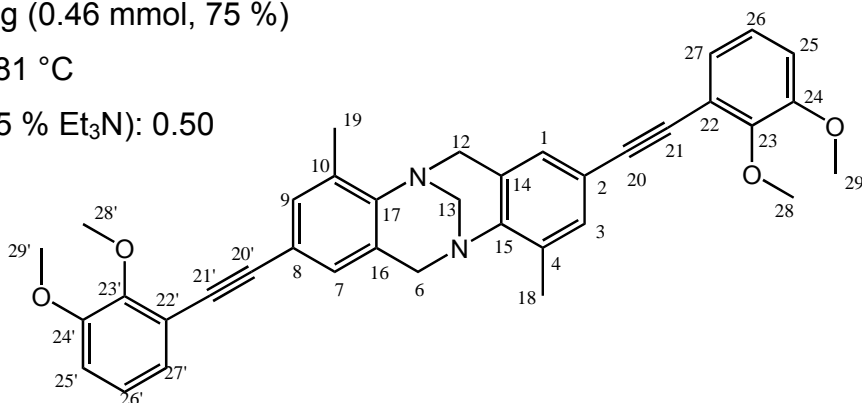
Nach Reaktionsende wurde die Reaktionsmischung mit 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und über Celite filtriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgespült. Das Filtrat wurde anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel s.o.) gereinigt.

Ausbeute: 260 mg (0.46 mmol, 75 %)

Schmelzpunkt: 179-181 °C

R_f -Wert (Toluol/THF 9:1+ 5 % Et_3N): 0.50

$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$, 570.68 g/mol



NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl_3):

| | | |
|------|------|--|
| 2.42 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 3.86 | (s, | 6H, H-29, H-29') |
| 3.95 | (s, | 6H, H-28, H-28') |
| 4.02 | (d, | 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -16.5$ Hz) |
| 4.37 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.61 | (d, | 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -16.5$ Hz) |
| 6.88 | (dd, | 2H, H-25, H-25', $^3J_{25,26} = 7.8$ Hz, $^4J_{25,27} = 1.6$ Hz) |

8. Experimenteller Teil

| | |
|-----------|---|
| 6.97-7.00 | (m, 4H, H-1, H-7, H-26, H-26') |
| 7.03 | (dd, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 7.8$ Hz, $^4J_{25,27} = 1.6$ Hz) |
| 7.26 | (s, 2H, H-3, H-9, im Chloroform-Peak) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

17.0 (2C, C-18, C-19), 54.8 (2C, C-6, C-12), 56.0 (4C, C-29, C-29'), 61.0 (4C, C-28, C-28'), 67.6 (C-13), 84.8 (2C, C-21, C-21'), 93.2 (2C, C-20, C-20'), 112.8 (2C, C-25, C-25'), 118.1 (2C, C-22, C-22'), 118.7 (2C, C-2, C-8)*, 123.8 (2C, C-26, C-26'), 125.0 (2C, C-27, C-27'), 127.8 (2C, C-1, C-7), 128.0 (2C, C-14, C-16)*, 132.1 (2C, C-3, C-9), 133.0 (2C, C-4, C-10)*, 146.2 (2C, C-15, C-17), 150.3 (2C, C-24, C-24'), 152.7 (2C, C-23, C-23'), *Zuordnung nicht eindeutig

MS (EI) m/z (%) 570.3 ($[\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 570.2519

gefunden: 570.2521

Elementaranalyse: $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 1/4 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

berechnet: C 78.39 %, H 6.11 %, N 4.72 %

gefunden: C 78.40 %, H 6.19 %, N 4.81 %

2,8-Bis(2,3-bis(methoxymethoxy)phenyl-1-ylethynyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (118)

141 mg (0.28 mmol) **24**, 9 mg ($16.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 6 mol-% Pd) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3]$, 9.3 mg ($16.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 6 mol-%) dppf und 2 mg ($11.2 \cdot 10^{-3}$ mmol, 4 mol-%) Kupfer(I)-iodid wurden in einen vorher evakuierten und mit Argon belüfteten Schlenkkolben gegeben, zweimal evakuiert und dann mit Argon belüftet. Mittels Spritze wurden anschließend 5 ml trockenes THF, 0.12 ml (0.84 mmol, 85 mg, 3 Äquiv.) trockenes Diisopropylamin und 150 mg (0.67 mmol, 2.4 Äquiv.) 1-Ethynyl-2,3-bis(methoxymethoxy)benzol (**117**) hinzugegeben und die Lösung bei 50 °C 16 h gerührt. Der Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit Toluol/THF (9:1) + 5 % Et_3N als Eluent verfolgt werden. Nach Reaktionsende wurde die Reaktionsmischung mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und über Celite filtriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgespült. Das Filtrat wurde

8. Experimenteller Teil

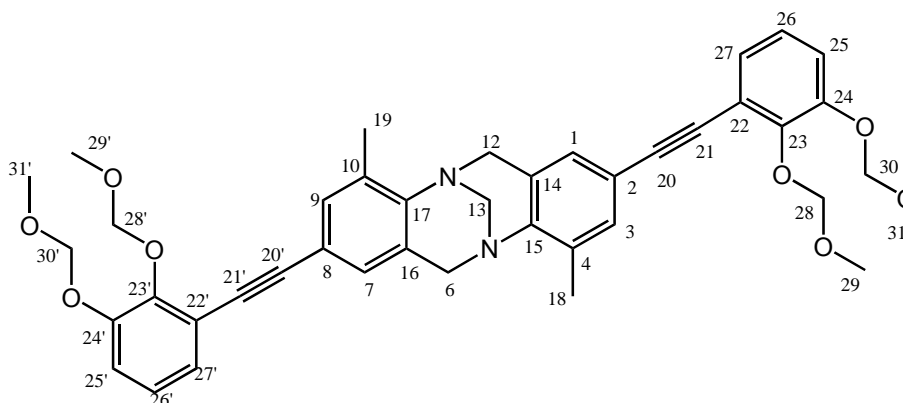
anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel s.o.) gereinigt und konnte als hellgelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 148 mg (0.21 mmol, 76 %)

Schmelzpunkt: 202-204 °C

R_f-Wert (Toluol/THF 9:1+ 5 % Et₃N): 0.56

C₄₁H₄₂N₂O₈, 690.78 g/mol



NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

| | |
|------|---|
| 2.40 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 3.50 | (s, 6H, H-31, H-31') |
| 3.65 | (s, 6H, H-29, H-29') |
| 3.98 | (d, 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , ² J = -17.0 Hz), |
| 4.32 | (s, 2H, H-13) |
| 4.58 | (d, 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , ² J = -17.0 Hz) |
| 5.20 | (s, 4H, H-30, H-30') |
| 5.27 | (s, 4H, H-28, H-28') |
| 6.97 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 6.99 | (d, 2H, H-26, H-26', ³ J _{25,26} = ³ J _{26,27} = 7.7 Hz) |
| 7.11 | (dd, 4H, H-25, H-25', H-27, H-27', ³ J _{25,26} = ³ J _{26,27} = 7.7 Hz, ⁴ J _{25,27} = 1.1 Hz) |
| 7.23 | (s, 2H, H-3, H-9) |

8. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

17.0 (C-18, C-19), 54.8 (C-6, C-12), 56.2 (C-31, C-31'), 57.5 (C-29, C-29'), 67.4 (C-13), 85.0 (C-21, C-21'), 93.3 (C-20, C-20'), 95.3 (C-30, C-30'), 98.7 (C-28, C-28'), 117.1 (C-27, C-27'), 118.5 (C-2, C-8)*, 118.8 (C-22, C-22'), 124.2 (C-26, C-26'), 126.7 (C-25, C-25'), 127.6 (C-1, C-7), 128.1 (C-14, C-16), 132.1 (C-3, C-9), 133.1 (C-4, C-10), 146.4 (C-15, C-17), 147.7 (C-23, C-23'), 150.2 (C-24, C-24')

MS (EI) m/z (%) 690.3 ($[\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 690.2941

 gefunden: 690.2937

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 69.48 %, H 6.26 %, N 3.95 %

gefunden: C 69.42 %, H 6.20 %, N 3.93 %

2,8-Bis((*R*)-1-phenylethoxy)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11methanodibenzodiazocin (121) (Gemisch der beiden Diastereomere)

600 mg (1.20 mmol) **24**, 584 mg (4.78 mmol, 4 Äquiv.) (*R*)-(+)-1-Phenylethanol, 1.56 g (4.78 mmol, 4 Äquiv.) Cäsiumcarbonat, 46 mg (0.24 mmol, 20 mol-%) Kupfer(I)-iodid und 86 mg (0.48 mmol, 40 mol-%) 1,10-Phenanthrolin (wasserfrei) wurden in einem Zweihalskolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet.

Danach wurden mittels Spritze 6 ml Toluol hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Reaktionsende wurde über Kieselgel filtriert und der Rückstand mit viel Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether (40/60)/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et_3N).

Ausbeute: 442 mg (0.91 mmol, 76 %)

R_f -Wert (Petrolether (40/60)/Essigsäureethylester 4:1+ 0.5 % Et_3N): 0.39

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$, 490.64 g/mol

8. Experimenteller Teil

| | |
|-----------------|---|
| MS (EI) m/z (%) | 490.3 ($[\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 100) |
| HR-MS (EI) | berechnet: 490.2620 |
| | gefunden: 490.2624 |

| | |
|-------------------|---|
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ |
| berechnet: | C 79.33 %, H 7.06 %, N 5.61 % |
| gefunden: | C 79.34 %, H 7.10 %, N 5.15 % |

Diastereomerentrennung (HPLC, chirale Phase (analytische Säule): *(S,S)*-Whelk-01[®]; *n*-Heptan/Dichlormethan (2:1), $f = 0.3 \text{ ml/min}$)

Diastereomer 1 (Retentionszeit 13.0 min)

Schmelzpunkt: 64-66 °C

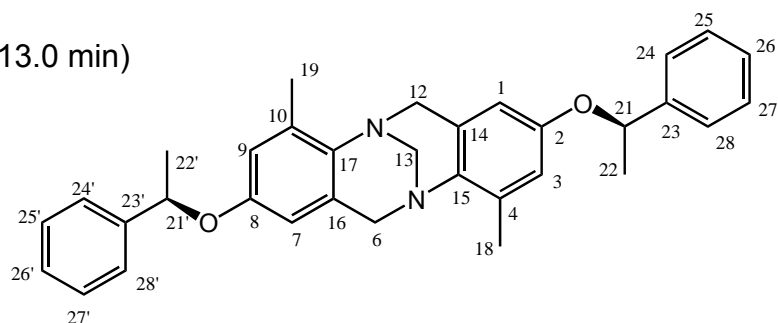
NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 400.1 MHz, CDCl_3)

| | | |
|-----------|-----|--|
| 1.47 | (d, | 6H, H-22, H-22', $^3J_{21,22} = 6.4 \text{ Hz}$) |
| 2.20 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 3.68 | (d, | 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , $^2J = -16.7 \text{ Hz}$), |
| 4.13 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.36 | (d, | 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , $^2J = -16.7 \text{ Hz}$) |
| 5.07 | (q, | 2H, H-21, H-21', $^3J_{21,22} = 6.4 \text{ Hz}$) |
| 6.16 | (d, | 2H, H-1, H-7, $^4J_{1,3} = 2.6 \text{ Hz}$) |
| 6.50 | (d, | 2H, H-3, H-9, $^4J_{1,3} = 2.6 \text{ Hz}$) |
| 7.14-7.18 | (m, | 2H, H-26, H-26') |
| 7.21-7.28 | (m, | 8H, H-24, H-25, H-27, H-28, H-24', H-25', H-27', H-28') |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 100.8 MHz, CDCl_3):

17.2 (2C, C-18, C-19), 24.4 (2C, C-22, C-22'), 55.2 (2C, C-6, C-12), 67.7 (C-13), 76.1 (2C, C-21, C-21'), 110.6 (2C, C-1, C-7), 116.8 (2C, C-3, C-9), 125.5 (4C, C-24, C-28, C-24', C-28'), 127.4 (2C, C-26, C-26'), 128.6 (4C, C-25, C-25', C-27, C-27'), 128.9 (2C, C-14, C-16), 134.2 (2C, C-4, C-10), 139.3 (2C, C-15, C-17), 143.5 (2C, C-23, C-23'), 154.3 (2C, C-2, C-8)



8. Experimenteller Teil

$[\alpha]_D^{24}$: +3.9 ° (c = 0.535, CH₂Cl₂)

Diastereomer 2 (Retentionszeit 15.3 min)

Schmelzpunkt: 70-72 °C

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 400.1 MHz, CDCl₃)

| | | |
|-----------|-----|--|
| 1.47 | (d, | 6H, H-22, H-22', ³ J _{21,22} = 6.4 Hz) |
| 2.23 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 3.69 | (d, | 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , ² J = -16.8 Hz), |
| 4.11 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.30 | (d, | 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , ² J = -16.8 Hz) |
| 5.09 | (q, | 2H, H-21, H-21', ³ J _{21,22} = 6.4 Hz) |
| 6.13 | (d, | 2H, H-1, H-7, ⁴ J _{1,3} = 2.7 Hz) |
| 6.53 | (d, | 2H, H-3, H-9, ⁴ J _{1,3} = 2.7 Hz) |
| 7.15-7.18 | (m, | 2H, H-26, H-26') |
| 7.19-7.27 | (m, | 8H, H-24, H-25, H-27, H-28, H-24', H-25', H-27', H-28') |

¹³C-NMR (δ [ppm], 100.8 MHz, CDCl₃):

17.2 (2C, C-18, C-19), 24.5 (2C, C-22, C-22'), 55.3 (2C, C-6, C-12), 67.8 (C-13), 75.8 (2C, C-21, C-21'), 110.4 (2C, C-1, C-7), 116.9 (2C, C-3, C-9), 125.5 (4C, C-24, C-28, C-24', C-28'), 127.3 (2C, C-26, C-26'), 128.6 (4C, C-25, C-25', C-27, C-27'), 128.8 (2C, C-14, C-16), 134.1 (2C, C-4, C-10), 139.2 (2C, C-15, C-17), 143.5 (2C, C-23, C-23'), 154.2 (2C, C-2, C-8)

$[\alpha]_D^{24}$: +123.3 ° (c = 0.475, CH₂Cl₂)

8.5. Synthese monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine

8.5.1. Synthese monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine mittels einer modifizierten *Negishi*-Kupplung mit [Pd(PPh₃)₄] ausgehend von 2-Brom- und 2-Chlorpyridinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1) am Beispiel der Darstellung von **Methyl-6-(pyridin-2-yl)nicotinat (51)**

Werden 2-Brompyridine als Kupplungspartner der *in situ* hergestellten Organozinkspezies eingesetzt, so wird nach deren Zugabe bei Raumtemperatur gerührt; wird die Reaktion ausgehend von 2-Chlorpyridinen durchgeführt, wird unter Rückfluss erhitzt.

In einem Schlenkkolben wurden 15 ml trockenes THF vorgelegt und mittels einer Aceton/Stickstoff-Mischung auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden dann 11.02 ml einer 1.55 M *t*-BuLi-Lösung (17.09 mmol, 1.09 g, 2.93 Äquiv.) per Spritze hinzugegeben. Innerhalb der nächsten halben Stunde wurden daraufhin 1.38 g (8.75 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) dazugetropft und die resultierende Lösung noch weitere 30 Minuten bei -78 °C gerührt. Die Lösung nahm eine dunkelrote Färbung an. Anschließend wurden eine Lösung aus Zinkchlorid (2.98 g, 21.86 mmol, 3.75 Äquiv.) in 15 ml THF hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2-3 h gerührt, was zu einer starken Farbaufhellung führte. 135 mg [Pd(PPh₃)₄] (0.116 mmol, 2 mol-% Pd), und 1 g (5.83 mmol) Methyl-6-chlornicotinat (**49**) wurden in einem zuvor zweimal evakuierten und belüfteten Schlenkkolben in 5 ml THF gelöst und danach langsam zu der Lösung des Zinkorganyls gegeben. Es wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1) + 0.5 % Et₃N). Nach ca. 3 Stunden begann ein heller Niederschlag auszufallen, nach 18 h hatte sich eine braune trübe Färbung eingestellt. Nach Ende der Reaktion wurde abgekühlt und das Reaktionsgemisch in eine Suspension aus 12.3 g EDTA (42 mmol, 7.2 Äquiv.) in 200 ml Wasser gegeben und für 15 Minuten gerührt. Danach wurde vorsichtig mit gesättigter Natriumcarbonatlösung ein pH von 8-9 eingestellt und die Lösung einige Male mit

8. Experimenteller Teil

Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat und Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.).

Ausbeute: 800 mg (3.73 mmol, 64 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1) + 0.5 % Et₃N): 0.62

C₁₂H₁₀N₂O₂, 214.22 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[249]

5-Trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridin (52)

Die nach der **AAV 1** durchgeführte Reaktion zwischen 1.48 g (7.04 mmol) 2-Chlor-5-trimethylsilylethynylpyridin (**47**), 163 mg (0.141 mmol, 2 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und 1.66 g (10.56 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) ergab 5-Trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridin (**52**) nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et₃N) als gelben Feststoff. Nach Zugabe des 2-Chlor-5-trimethylsilylethynylpyridins (**47**) zur Lösung des Zinkorganyls wurde unter Rückfluss erhitzt (s. **AAV 1**).

Ausbeute: 1.28 g (6.90 mmol, 73 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et₃N): 0.33

C₁₅H₁₆N₂Si, 252.39 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[247]

5-Brom-2,2'-bipyridin (28)

Die nach der **AAV 1** durchgeführte Reaktion zwischen 2.33 g (9.86 mmol) 2,5-Dibrompyridin (**29**), 228 mg (0.197 mmol, 2 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und 2.33 g (14.78 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) ergab 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (10:1) + 0.5 % Et₃N) als weißen Feststoff. Nach Zugabe des 2,5-Dibrompyridins (**29**) zur Lösung des Zinkorganyls wurde bei Raumtemperatur gerührt (s. **AAV 1**).

8. Experimenteller Teil

Ausbeute: 1.91 g (8.13 mmol, 84 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (10:1) + 0.5 % Et₃N): 0.18

C₁₀H₇BrN₂, 235.08 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[250]

5-Iod-2,2'-bipyridin (45)

Die nach der **AAV 1** durchgeführte Reaktion zwischen 1.16 g (3.52 mmol) 2,5-Diiodpyridin (**46**), 82 mg (0.070 mmol, 2 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und 0.83 g (5.28 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) ergab 5-Iod-2,2'-bipyridin (**45**) nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (5:1)) als gelblichen Feststoff. Nach Zugabe des 2,5-Diiodpyridins (**46**) zur Lösung des Zinkorganyls wurde bei Raumtemperatur gerührt (s. **AAV 1**).

Ausbeute: 298 mg (1.06 mmol, 30 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (5:1)): 0.53

C₁₀H₇IN₂, 282.08 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[251]

6'-Brom-2,3'-bipyridin (43)

Die nach der **AAV 1** durchgeführte Reaktion zwischen 0.83 g (3.52 mmol) 2-Brom-5-iodpyridin (**44**), 82 mg (0.070 mmol, 2 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und 0.83 g (5.28 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) ergab 6-Brom-2,3'-bipyridin (**43**) nach Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (5:1)) als gelblichen Feststoff. Nach Zugabe des 2-Brom-5-iodpyridin (**44**) zur Lösung des Zinkorganyls wurde bei Raumtemperatur gerührt (s. **AAV 1**).

Ausbeute: 604 mg (2.57 mmol, 73 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (5:1)): 0.44

C₁₀H₇BrN₂, 235.08 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[104]

5-Methoxy-2,2'-bipyridin (32)

Die nach der **AAV 1** durchgeführte Reaktion zwischen 1.32 g (7.04 mmol) 2-Brom-5-methoxypyridin (**34**), 163 mg (0.141 mmol, 2 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und 1.66 g (10.56 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) ergab 5-Methoxy-2,2'-bipyridin (**32**) nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Essigsäureethylester + 5 % Et₃N) als gelben, sirupösen Feststoff. Nach Zugabe des 2-Brom-5-methoxypyridins (**34**) zur Lösung des Zinkorganyls wurde bei Raumtemperatur weitergerührt (s. **AAV 1**).

Ausbeute: 1.28 g (6.90 mmol, 98 %)

R_f-Wert (Essigsäureethylester + 5 % Et₃N): 0.21

C₁₁H₁₀N₂O, 186.21 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[93]

5-Methyl-2,2'-bipyridin (27)

Die nach der **AAV 1** durchgeführte Reaktion zwischen 1.21 g (7.04 mmol) 2-Brom-5-methylpyridin (**30**), 163 mg (0.141 mmol, 2 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und 1.66 g (10.56 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) ergab 5-Methyl-2,2'-bipyridin (**27**) nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (3:1) + 0.5 % Et₃N) als farbloses Öl. Nach Zugabe des 2-Brom-5-methylpyridins (**30**) zur Lösung des Zinkorganyls wurde bei Raumtemperatur weitergerührt (s. **AAV 1**).

Ausbeute: 1.11 g (6.54 mmol, 93 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (3:1)+ 0.5 % Et₃N): 0.12

C₁₁H₁₀N₂, 170.21 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[252]

2-(5-(2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)pyridin-2-yl)pyridin (33)

Die nach der **AAV 1** durchgeführte Reaktion zwischen 1.70 g (6.77 mmol) 2-Brom-5-(2,5-dimethyl-1*H*-pyrrol)pyridin (**35**), 157 mg (0.1354 mmol, 2 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und

8. Experimenteller Teil

1.60 g (10.16 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) ergab das gewünschte Produkt **33** nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1) + 0.5 % Et₃N) als leicht bräunlichen Feststoff. Nach Zugabe des 2-Brom-5-(2,5-dimethyl-1*H*-pyrrol)pyridins zur Lösung des Zinkorganyls wurde bei Raumtemperatur weitergerührt (s. **AAV 1**).

Ausbeute: 1.23 g (4.94 mmol, 73 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1)+ 0.5 % Et₃N): 0.67

C₁₆H₁₅N₃, 249.31 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[93]

5-(4-Methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyridin (**53**)

Die nach der **AAV 1** durchgeführte Reaktion zwischen 200 mg (0.91 mmol) 2-Chlor-5-(4-methoxyphenyl)pyridin (**48**), 21 mg (0.018 mmol, 2 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] und 216 mg (1.37 mmol, 1.5 Äquiv.) 2-Brompyridin (**31**) ergab das gewünschte Produkt **53** nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1) + 0.5 % Et₃N) als weißen Feststoff. Nach Zugabe des 2-Chlor-5-(4-methoxyphenyl)pyridins (**48**) zur Lösung des Zinkorganyls wurde unter Rückfluss erhitzt und dabei weitergerührt (s. **AAV 1**).

Ausbeute: 181 mg (0.69 mmol, 76 %)

Schmelzpunkt: 131-133 °C

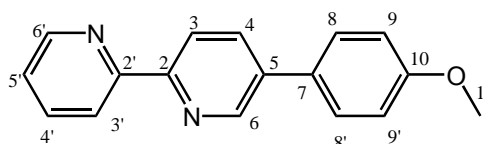
R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1)+ 0.5 % Et₃N): 0.38

C₁₇H₁₄N₂O, 262.31 g/mol

NMR-Daten

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃):

| | |
|------|---|
| 3.87 | (s, 3H, H-11) |
| 7.03 | (d, 2H, H-9, H-9', ³ J _{8,9} = 8.7 Hz) |
| 7.33 | (ddd, 1H, H-5', ³ J _{4',5'} = 6.6 Hz, ³ J _{5',6'} = 4.5 Hz, ⁴ J _{3',5'} = 1.6 Hz) |
| 7.60 | (d, 2H, H-8, H-8', ³ J _{8,9} = 8.7 Hz) |
| 7.85 | (ddd, 1H, H-4', ³ J _{3',4'} = 7.7 Hz, ³ J _{4',5'} = 6.6 Hz, ⁴ J _{4',6'} = 1.6 Hz) |



8. Experimenteller Teil

| | |
|------|---|
| 8.00 | (dd, 1H, H-4, $^3J_{3,4} = 8.5$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz) |
| 8.48 | (dd, 2H, H-3, H-3', $^3J_{3,4} = 8.5$ Hz, $^3J_{3',4'} = 7.7$ Hz) |
| 8.70 | (d, 1H, H-6', $^3J_{5',6'} = 4.5$ Hz) |
| 8.90 | (d, 1H, H-6, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

55.4 (C-11), 114.6 (2C, C-9, C-9'), 121.3 (2C, C-3, C-3'), 123.7 (C-5'), 128.2 (2C, C-8, C-8'), 129.7 (C-7), 135.0 (C-4), 136.4 (C-5), 137.3 (C-4'), 146.9 (C-6), 148.9 (C-6'), 153.6 (C-2), 155.4 (C-2'), 160.0 (C-10)

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot 1/5 \text{ THF}$

berechnet: C 77.26 %, H 5.68 %, N 10.12 %

gefunden: C 77.07 %, H 5.52 %, N 9.92 %

MS (EI) m/z (%) 262.1 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 262.1106

gefunden: 262.1105

8.5.2. Synthese weiterer monosubstituierter 2,2'-Bipyridinderivate nach modifizierten Literaturangaben oder neuen Vorschriften

2-(5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin (**60**)^[115]

376 mg (3.83 mmol, 3 Äquiv.) Kaliumacetat wurden in einem zuvor evakuierten und mit Argon belüfteten 25 ml-Zweihalskolben vorgelegt. Der Kolben wurde nochmals evakuiert und vorsichtig ausgeheizt. Nach dem anschließenden Belüften wurden 300 mg 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) (1.28 mmol), 35 mg (0.064 mmol, 5 mol-%) dppf, 47 mg (0.064 mmol, 5 mol-%) $[\text{Pd}(\text{dppf})]\text{Cl}_2$ und 389 mg (1.53 mmol, 1.2 Äquiv.) Bis(pinacolato)diboron hinzugegeben und der Kolben noch einmal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 7 ml absolutes 1,4-Dioxan mittels einer Spritze zugegeben und die Reaktionslösung für 18 h bei 120 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Reaktionsende wurde Wasser hinzugegeben und die violette Lösung anschließend mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen

8. Experimenteller Teil

Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde das Rohprodukt 48 h im Hochvakuum unter Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C getrocknet, um das als Nebenprodukt anfallende Pinakol zu entfernen.

Ausbeute: 321 mg (1.14 mmol, 89 %)

C₁₆H₁₉BN₂O₂, 282.15 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[115]

MS (*EI*) *m/z* (%) 282.1 ([C₁₆H₁₉BN₂O₂]⁺, 100)

2-(5-(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyridin-2-yl)pyridin (57)

Variante 1 nach *Haino*.^[112]

150 mg (0.64 mmol, 1 Äquiv.) 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**), 527 mg (1.60 mmol, 2.5 Äquiv.) **58**, und 52 mg (0.045 mmol, 7 mol-%) [Pd(PPh₃)₄] wurden in einem 25 ml Zweihalskolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Dann wurden 6 ml trockenes Toluol, 4 ml trockenes Methanol und 2 ml Natriumcarbonatlösung (2 M) hinzugegeben und die resultierende Lösung abgedunkelt über Nacht bei 80 °C erhitzt. Nach Reaktionsende wurde die Reaktionslösung in halbgesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und das Rohprodukt dann säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et₃N). Auch mit anderen Laufmittelgemischen und mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung war jede gesammelte Fraktion mit dem eingesetzten Edukt **58** verunreinigt, so dass **57** nur leicht verunreinigt gewonnen werden konnte.

Ausbeute: 114 mg (0.32 mmol, 50 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et₃N): 0.23

C₂₂H₂₃BN₂O₂, 358.24 g/mol

8. Experimenteller Teil

Variante 2:

376 mg (3.83 mmol, 3 Äquiv.) Kaliumacetat wurden in einem zuvor evakuierten und mit Argon belüfteten 25 ml-Zweihalskolben vorgelegt. Der Kolben wurde nochmals evakuiert und vorsichtig ausgeheizt. Nach dem anschließenden Belüften wurden 487 mg 5-(4-Trifluormethansulfoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyridin (**55**) (1.28 mmol), 35 mg (0.064 mmol, 5 mol-%) dppf, 47 mg (0.064 mmol, 5 mol-%) [Pd(dppf)]Cl₂ und 389 mg (1.53 mmol, 1.2 Äquiv.) Bis(pinacolat)diboron hinzugegeben und der Kolben noch einmal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 7 ml absolutes 1,4-Dioxan mittels einer Spritze zugegeben und die Reaktionslösung für 18 h bei 120 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Reaktionsende wurde Wasser hinzugegeben und die violette Lösung anschließend mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde das Rohprodukt 48 h im Hochvakuum unter Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C getrocknet, um das als Nebenprodukt anfallende Pinakol zu entfernen.

Ausbeute: 114 mg (0.32 mmol, 83 %)

C₂₂H₂₃BN₂O₂, 358.24 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[112]

MS (*EI*) *m/z* (%) 358.0 ([C₂₂H₂₃BN₂O₂]⁺, 100)

5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**)^[109]

600 mg (2.80 mmol) **51** wurden in 10 ml THF, 1.5 ml Methanol und 6 ml 2 N Natriumhydroxidlösung suspendiert und die Suspension anschließend 2 Stunden gerührt. Dann wurde sie über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Am nächsten Morgen wurden die Lösungsmittel entfernt und etwas Wasser hinzugegeben (ca. 5 ml). Ansäuerung bis pH 1 mit konzentrierter Salzsäure ergab das Produkt, das nach drei Nächten bei 4 °C als weißer Feststoff abfiltriert werden konnte.

Ausbeute: 560 mg (2.80 mmol, quantitativ)

C₁₁H₈N₂O₂, 200.19 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[253]

MS (*EI*) *m/z* (%) 200.1 ($[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 100)

8.5.3. Synthese neuer monofunktionalisierter 2,2'-Bipyridine

5-(4-Hydroxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyridin (**56**)

600 mg (2.29 mmol) 5-(4-Methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyridin (**53**) wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet wurde, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Danach wurden mittels Spritze 15 ml trockenes Dichlormethan zugegeben und die Reaktionslösung auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 6.87 ml BBr₃-Lösung (1 M in Dichlormethan) (6.87 mmol, 1.72 g, 3 Äquiv.) bei dieser Temperatur ebenfalls mittels Spritze zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Dann wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1) + 0.5 % Et₃N) verfolgt wurde. Aus der erst gelblichen, klaren Reaktionslösung fiel nach kurzer Zeit ein dichter, orangebrauner Niederschlag aus. Nach 5 h war die Reaktion laut Dünnschichtchromatographie fast beendet; zur Vervollständigung des Umsatzes wurde noch weitere 16 h gerührt. Nach Reaktionsende wurden vorsichtig einige Milliliter Wasser hinzugesetzt und abgewartet, bis das überschüssige BBr₃ hydrolysiert worden war. Nach Zugabe von etwas Essigsäureethylester wurde die Lösung mit Salzsäure (6 N) neutralisiert. Eventuell kann beim Neutralisieren schon ein Teil des Produktes als oranger Niederschlag ausfallen, der dann abfiltriert werden muss. Nachdem die resultierende neutrale Lösung mehrfach mit viel Essigsäureethylester extrahiert worden war, wurde sie über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen konnte das Produkt als orange-brauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 506 mg (2.04 mmol, 89 %)

Schmelzpunkt: 146-148 °C

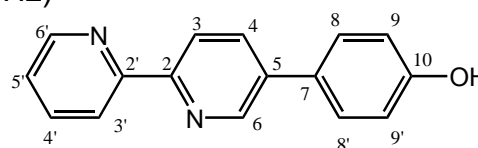
C₁₆H₁₂N₂O, 248.28 g/mol

8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, DMSO- d_6):

| | |
|------|---|
| 6.91 | (d, 2H, H-9, H-9', $^3J_{8,9} = 8.8$ Hz) |
| 7.44 | (ddd, 1H, H-5', $^3J_{4',5'} = 6.9$ Hz, $^3J_{5',6'} = 4.9$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.1$ Hz) |
| 7.64 | (d, 2H, H-8, H-8', $^3J_{8,9} = 8.8$ Hz) |
| 7.95 | (ddd, 1H, H-4', $^3J_{3',4'} = 7.7$ Hz, $^3J_{4',5'} = 6.9$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.6$ Hz) |
| 8.14 | (dd, 1H, H-4, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz) |
| 8.40 | (dd, 2H, H-3, H-3', $^3J_{3',4'} = 7.7$ Hz, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz,) |
| 8.68 | (dd, 1H, H-6', $^3J_{5',6'} = 4.9$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.6$ Hz) |
| 8.93 | (d, 1H, H-6, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz) |
| 9.79 | (s, 1H, OH,) |



^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, DMSO- d_6):

116.1(2C, C-9, C-9'), 120.4 (C-3)*, 120.6 (C-3')*, 124.1 (C-5'), 127.3 (C-7), 128.1 (2C, C-8, C-8'), 134.3 (C-4), 135.8 (C-5), 137.5 (C-4'), 146.6 (C-6), 149.3 (C-6'), 153.1 (C-2), 155.0 (C-2'), 158.0 (C-10)

*Zuordnung nicht eindeutig gesichert

MS (EI) m/z (%) 248.0 ($[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 248.0950

gefunden: 248.0950

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot 1/6 \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3$

berechnet: C 76.12 %, H 5.11 %, N 10.65 %

gefunden: C 76.71 %, H 5.18 %, N 10.42 %

4-(5-(2-(2-Pyridyl)-pyridyl)phenyl)trifluormethansulfonat (55)

300 mg (1.21 mmol) **56** wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet wurde, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Danach wurden mittels Spritze 30 ml trockenes Dichlormethan und 2 ml trockenes Triethylamin zugegeben (evtl. mehr, bis sich das Edukt komplett gelöst hat) und die Reaktionslösung auf -30 °C abgekühlt. Anschließend wurden 0.41 ml (682 mg, 2.42 mmol, 2 Äquiv.) Tf_2O in 10 ml Dichlormethan bei dieser Temperatur ebenfalls mittels

8. Experimenteller Teil

Spritze zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Dann wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 13 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie (Toluol/Essigsäureethylester (1:1) + 0.5 % Et₃N) verfolgt wurde. Die Lösung wurde nach Reaktionsende in kaltes Wasser gegossen und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung bis zum Ausbleiben der Gasentwicklung wurde nochmals mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (Laufmittel s.o.) gereinigt.

Ausbeute: 184 mg (0.48 mmol, 40 %)

Schmelzpunkt: 109-111 °C

R_f-Wert (Toluol/Essigsäureethylester (1:1) + 0.5 % Et₃N): 0.56

C₁₇H₁₁F₃N₂O₃S, 380.34 g/mol

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃):

| | |
|------|---|
| 7.36 | (ddd, 1H, H-5', ³ J _{4',5'} = 6.3 Hz, ³ J _{5',6'} = 3.9 Hz, ⁴ J _{3',5'} = 1.1 Hz) |
| 7.41 | (d, 2H, H-9, H-9', ³ J _{8,9} = 8.6 Hz) |
| 7.72 | (d, 2H, H-8, H-8', ³ J _{8,9} = 8.6 Hz) |
| 7.87 | (ddd, 1H, H-4', ³ J _{3',4'} = 7.7 Hz, ³ J _{4',5'} = 6.3 Hz, ⁴ J _{4',6'} = 1.6 Hz) |
| 8.01 | (dd, 1H, H-4, ³ J _{3,4} = 8.2 Hz, ⁴ J _{4,6} = 2.2 Hz) |
| 8.47 | (d, 1H, H-3', ³ J _{3',4'} = 7.7 Hz) |
| 8.54 | (d, 1H, H-3, ³ J _{3,4} = 8.2 Hz,) |
| 8.72 | (d, 1H, H-6', ³ J _{5',6'} = 3.9 Hz) |
| 8.90 | (d, 1H, H-6, ⁴ J _{4,6} = 2.2 Hz) |

¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl₃):

118.8 (-CF₃, J_{C-F} = 321 Hz), 121.2 (C-3), 121.3 (C-3'), 122.1 (2C, C-9, C-9'), 124.0 (C-5'), 128.9 (2C, C-8, C-8'), 134.7 (C-5), 135.4 (C-4), 137.3 (C-4'), 138.1 (C-7), 147.5 (C-6), 149.1 (C-6'), 149.5 (C-10), 155.3 (C-2)*, 155.4 (C-2')*

*Zuordnung nicht eindeutig gesichert

8. Experimenteller Teil

^{19}F -NMR (δ [ppm], 282.4 MHz, CDCl_3):

-72.7 (CF_3)

MS (EI) m/z (%) 380.0 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{F}_3\text{S}]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 380.0442

gefunden: 380.0447

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{F}_3\text{S} \cdot 1/3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

berechnet: C 56.49 %, H 3.35 %, N 6.82 %

gefunden: C 56.91 %, H 2.92 %, N 6.52%

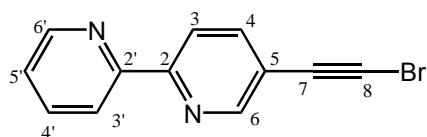
5-Bromethinyl-2,2'-bipyridin (62)

Zu einer Mischung aus 2.5 g zerstoßenem Eis und 0.85 ml frisch angesetzter 10 N Natronlauge wurden 0.14 ml (2.74 mmol, 438 mg, 1.2 Äquiv.) Brom gegeben und gerührt, bis nach kurzer Zeit eine gelbliche klare Lösung entstanden war. Zu dieser wurde eine Lösung von 400 mg (2.22 mmol) 5-Ethynyl-2,2'-bipyridin (**61**) in 2.5 ml THF gegeben und für ca. 6 h gerührt. Nach ungefähr einer halben Stunde begann die Abscheidung eines weißen Feststoffes. Der Niederschlag verstärkte sich im Laufe der Zeit und die Lösung entfärbte sich. Nach Reaktionsende wurde gesättigte Ammoniumchloridlösung hinzugegeben, gerührt und dann Diethylether zugegeben und solange gerührt, bis der Feststoff sich komplett gelöst hatte. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 554 mg (2.14 mmol, 96 %)

Schmelzpunkt: 126-128 °C

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrN}_2$, 259.1 g/mol



NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CD_2Cl_2)

7.33 (ddd, 1H, H-5', $^3J_{4',5'} = 7.7$ Hz, $^3J_{5',6'} = 4.9$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.2$ Hz)

8. Experimenteller Teil

| | |
|------|---|
| 7.83 | (ddd, 1H, H-4', $^3J_{3',4'} = 7.6$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.7$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.8$ Hz) |
| 7.87 | (dd, 1H, H-4, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.8$ Hz) |
| 8.41 | (d, 1H, H-3', $^3J_{3',4'} = 8.2$ Hz) |
| 8.42 | (d, 1H, H-3, $^3J_{3,4} = 7.6$ Hz) |
| 8.66 | (dd, 1H, H-6', $^3J_{5',6'} = 4.9$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.8$ Hz) |
| 8.72 | (d, 1H, H-6, $^4J_{4,6} = 1.8$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CD_2Cl_2):

77.6 (C-7), 81.4 (C-8), 120.0 (C-5), 120.5 (C-3'), 121.5 (C 3), 124.4 (C-5'), 137.3 (C-4'), 140.2 (C-4), 149.7 (C-6'), 152.4 (C-6), 155.6 (C-2'), 155.7 (C-2)

MS (EI) m/z (%) 258.0 ($[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrN}_2]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 257.9793

gefunden: 257.9793

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrN}_2$

berechnet: C 55.63 %, H 2.72 %, N 10.81 %

gefunden: C 55.66 %, H 2.89 %, N 10.69 %

5-Iodethinyl-2,2'-bipyridin (63)

300 mg (1.66 mmol) **61** wurden in einem Schlenk Kolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet und anschließend in 5 ml THF gelöst und die resultierende Lösung auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.03 ml (106.0 mg, 1.66 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan) hinzugegeben und die Lösung eine halbe Stunde bei -78°C gerührt. Anschließend wurden 505 mg (1.99 mmol) Iod, gelöst in 5 ml THF) hinzugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt (1 h). Es wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gequenchet, Dichlormethan hinzugegeben und die wässrige Phase mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographische gereinigt (Laufmittel Petrolether/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et_3N).

8. Experimenteller Teil

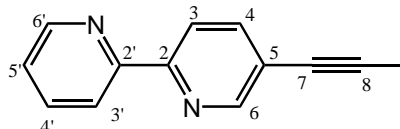
Ausbeute: 436 mg (1.43 mmol, 86 %)

Schmelzpunkt: 170-171 °C

R_f-Wert (Petrolether/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et₃N): 0.44

C₁₂H₇IN₂, 306.1 g/mol

NMR-Daten:



¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CD₂Cl₂)

| | |
|-----------|---|
| 7.32 | (ddd, 1H, H-5', ³ J _{4',5'} = 7.6 Hz, ³ J _{5',6'} = 4.8 Hz, ⁴ J _{3',5'} = 1.1 Hz) |
| 7.82 | (ddd, 1H, H-4', ³ J _{3',4'} = 7.7 Hz, ³ J _{4',5'} = 7.6 Hz, ⁴ J _{4',6'} = 2.2 Hz) |
| 7.85 | (dd, 1H, H-4, ³ J _{3,4} = 8.2 Hz, ⁴ J _{4,6} = 2.1 Hz) |
| 8.41-8.43 | (m, 2H, H-3, H-3') |
| 8.65 | (ddd, 1H, H-6', ³ J _{5',6'} = 4.8 Hz, ⁴ J _{4',6'} = 2.2 Hz, ⁵ J _{3',6'} = 0.9 Hz) |
| 8.70 | (d, 1H, H-6, ⁴ J _{4,6} = 2.1 Hz, ⁵ J _{3,6} = 0.9 Hz) |

¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CD₂Cl₂):

81.4 (C-8), 91.5 (C-7), 120.4 (C-3'), 120.6 (C-5), 121.6 (C-3), 124.4 (C-5'), 137.3 (C-4'), 140.4 (C-4), 149.6 (C-6'), 152.7 (C-6), 155.6 (C-2'), 155.7 (C-2)

MS (EI) m/z (%) 306.0 ([C₁₂H₇IN₂]⁺, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 305.9654

gefunden: 305.9659

Elementaranalyse: C₁₂H₇IN₂

berechnet: C 47.09 %, H 2.30 %, N 9.15 %

gefunden: C 48.56 %, H 2.42 %, N 9.41 %

2-(Pyridin-2-yl)-5-(4-(triisopropylsilyl)buta-1,3-diynyl)pyridin (64)

In einen Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, wurden 1 ml THF (nur destilliert, nicht trocken) und 0.5 ml Wasser vorgelegt. Mittels Spritze wurden 170 mg (2.31 mmol, 3 Äquiv.) *n*-Butylamin und 282 mg Triisopropylsilylacteylen (1.54 mmol, 2 Äquiv.) hinzugegeben. Dann wurden 11 mg (0.12 mmol, 15 mol-%) Kupfer(I)chlorid und 16 mg (0.34 mmol, 30 mol-%) Hydroxylaminhydrochlorid als Feststoffe nacheinander hinzugegeben und die Mischung ca. 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 200 mg (0.77 mmol) 5-

8. Experimenteller Teil

Bromethinyl-2,2'-bipyridin (**62**), gelöst in möglichst wenig THF, (ca. 1 ml) tropfenweise zu der Mischung gegeben und die Reaktionsmischung anschließend ca. 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Während des Zutropfens schlug die erst gelbliche Färbung der Lösung sehr schnell ins Tiefrote um. Nach Reaktionsende wurde mit Wasser gequench und die Reaktionslösung zweimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach Waschen mit gesättigter EDTA-Lösung (3x), Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, die Lösung eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (10:1) + 0.5 % Et₃N) gereinigt.

Ausbeute: 97 mg (0.27 mmol, 35 %)

Schmelzpunkt: 83-85 °C

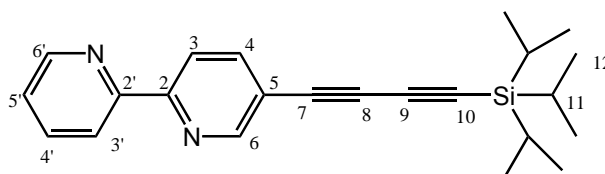
R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (10:1) + 0.5 % Et₃N): 0.37

C₂₃H₂₈N₂Si, 360.57 g/mol

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

| | |
|------|---|
| 1.13 | (s, 18H, H-12) |
| 7.32 | (ddd, 1H, H-5', ³ J _{4',5'} = 7.7 Hz, ³ J _{5',6'} = 4.4 Hz, ⁴ J _{3',5'} = 1.2 Hz) |
| 7.82 | (ddd, 1H, H-4', ³ J _{3',4'} = 7.7 Hz, ³ J _{4',5'} = 7.7 Hz, ⁴ J _{4',6'} = 1.6 Hz) |
| 7.91 | (dd, 1H, H-4, ³ J _{3,4} = 8.2 Hz, ⁴ J _{4,6} = 2.2 Hz) |
| 8.40 | (dd, 2H, H-3, H-3', ³ J _{3,4} = 8.2 Hz, ³ J _{3',4'} = 7.7 Hz) |
| 8.69 | (d, 1H, H-6', ³ J _{5',6'} = 4.4 Hz) |
| 8.79 | (d, 1H, H-6, ⁴ J _{4,6} = 1.1 Hz) |



¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl₃):

11.3 (3C, C-11), 18.6 (6C, C-12), 72.5 (C-7), 78.6 (C-8)*, 89.0 (C-9)*, 90.1 (C-10), 118.8 (C-5), 120.3 (C-3), 121.5 (C-3'), 124.1 (C-5'), 137.0 (C-4'), 140.4 (C-4), 149.3 (C-6'), 152.7 (C-6), 155.2 (C-2'), 155.4 (C-2)

*Zuordnung nicht eindeutig

MS (EI) m/z (%) 360.2 ([C₂₃H₂₈N₂Si]⁺, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 360.2018

gefunden: 360.2022

8. Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $C_{23}H_{28}N_2Si$
berechnet: C 76.61 %, H 7.83 %, N 7.77 %
gefunden: C 76.34 %, H 7.66 %, N 7.62 %

2-Methyl-6-(6-(pyridin-2-yl)pyridin-3-yl)hexa-3,5-diin-2-ol (**65**)

In einen Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, wurden 5 ml THF (nur destilliert, nicht getrocknet) und 2.5 ml Wasser vorgelegt. Mittels Spritze wurden 674 mg (9.21 mmol, 3 Äquiv.) *n*-Butylamin und 516 mg 2-Methyl-3-butin-2-ol (6.14 mmol, 2 Äquiv.) hinzugegeben. Dann wurden 46 mg (0.46 mmol, 15 mol-%) CuCl und 64 mg (0.92 mmol, 30 mol-%) Hydroxylaminhydrochlorid als Feststoffe nacheinander hinzugegeben und die Mischung ca. 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 795 mg (3.07 mmol) 5-Bromethinyl-2,2'-bipyridin (**62**, gelöst in möglichst wenig THF, ca. 3 ml) tropfenweise zu der Mischung gegeben und die Reaktionsmischung anschließend ca. 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Während des Zutropfens schlug die erst gelbliche Färbung der Lösung sehr schnell ins Tiefrote um. Nach Reaktionsende wurde mit Wasser gequenchet und die Reaktionslösung zweimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach Waschen mit gesättigter EDTA-Lösung (3x), Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, die Lösung eingeeengt und vom Rohprodukt ein NMR aufgenommen, welches zeigte, dass keine weitere Reinigung mehr notwendig war.

Ausbeute: 789 mg (3.00 mmol, 92 %)

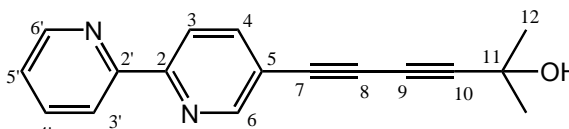
Schmelzpunkt: 142-144 °C

$C_{17}H_{14}N_2O$, 262.31 g/mol

NMR-Daten:

1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CD_2Cl_2)

| | |
|------|---|
| 1.56 | (s, 6H, H-12) |
| 7.34 | (ddd, 1H, H-5', $^3J_{4',5'} = 7.7$ Hz, $^3J_{5',6'} = 4.9$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.1$ Hz) |
| 7.84 | (ddd, 1H, H-4', $^3J_{3',4'} = 7.7$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.7$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.6$ Hz) |
| 7.91 | (dd, 1H, H-4, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz) |
| 8.42 | (d, 1H, H-3', $^3J_{3',4'} = 7.7$ Hz) |
| 8.43 | (d, 1H, H-3, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz) |



8. Experimenteller Teil

| | |
|------|--|
| 8.66 | (dd, 1H, H-6', $^3J_{5',6'} = 4.9$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.6$ Hz) |
| 8.75 | (d, 1H, H-6, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CD_2Cl_2):

31.3 (C-12), 65.9 (C-10), 66.6 (C-9*), 75.9 (C-7), 77.3 (C-8*), 89.1 (C-11), 119.1 (C-5), 120.6 (C-3), 121.8 (C 3'), 124.6 (C-5'), 137.4 (C-4'), 140.7 (C-4), 149.7 (C-6'), 152.9 (C-6), 155.4 (C-2'), 155.8 (C-2)

*Zuordnung nicht eindeutig

| | |
|-----------------|---|
| MS (EI) m/z (%) | 262.1 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}]^+$, 100) |
| HR-MS (EI) | berechnet: 262.1106 |
| | gefunden: 262.1107 |

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 74.43 %, H 5.63 %, N 10.21 %

gefunden: C 74.03 %, H 5.50 %, N 10.34 %

5-(Buta-1,3-diinyl)-2-(pyridin-2-yl)pyridin (66)

In einen Zueihalskolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, wurden 750 mg (2.86 mmol) **65** in 40 ml trockenem Toluol gelöst und anschließend fein gepulvertes Natriumhydroxid (252 mg, 6.29 mmol, 2.2. Äquiv.) als Feststoff hinzugegeben. Die Mischung wurde daraufhin unter Rückfluss erhitzt (der Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) verfolgt werden) und nach Reaktionsende filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und zunächst vom Rohprodukt ein NMR aufgenommen. Da das Rohprodukt noch einige leichte Verunreinigungen aufwies, wurde es im Folgenden säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.).

Ausbeute: 227 mg (1.12 mmol, 39 %)

Schmelzpunkt: 87-89 °C

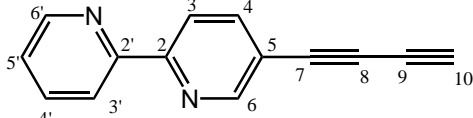
R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1)): 0.69

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2$, 204.23 g/mol

8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CD_2Cl_2)

| | | |
|------|---|--|
| 2.68 | (s, 1H, H-10) |  |
| 7.33 | (ddd, 1H, H-5', $^3J_{4',5'} = 7.8$ Hz, $^3J_{5',6'} = 3.9$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.1$ Hz) | |
| 7.84 | (ddd, 1H, H-4', $^3J_{3',4'} = 7.7$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.8$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.6$ Hz) | |
| 7.93 | (dd, 1H, H-4, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.1$ Hz) | |
| 8.43 | (d, 1H, H-3', $^3J_{3',4'} = 7.7$ Hz) | |
| 8.44 | (d, 1H, H-3, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz) | |
| 8.67 | (d, 1H, H-6', $^3J_{5',6'} = 3.9$ Hz) | |
| 8.78 | (d, 1H, H-6, $^4J_{4,6} = 1.1$ Hz) | |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CD_2Cl_2):

67.8 (C-9*), 72.8 (C-7), 73.2 (C-10), 77.3 (C-8*), 118.4 (C-5), 120.5 (C-3), 121.7 (C-3'), 124.6 (C-5'), 137.3 (C-4'), 140.9 (C-4), 149.7 (C-6'), 153.2 (C-6), 155.4 (C-2'), 156.3 (C-2)

*Zuordnung nicht eindeutig gesichert

| | |
|---------------------------------|--|
| MS (<i>EI</i>) <i>m/z</i> (%) | 204.0 ($[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2]^+$, 100) |
| HR-MS (<i>EI</i>) | berechnet: 204.0687 |
| | gefunden: 204.0684 |

8.6. Synthese monosubstituierter Brenzkatechinderivate

8.6.1. Synthese monosubstituierter Brenzkatechinderivate nach modifizierten Literaturangaben oder neuen Vorschriften

3-Iodveratrol (**110**)^[211]

In einen Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, wurden 20 ml trockenes THF und 3.5 g (3.27 ml, 25.33 mmol) Veratrol (**106**) gegeben. Die Lösung wurde auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und anschließend wurden 17.29 ml einer 1.6 M *n*-Buli-Lösung (27.87 mmol, 1.78 g, 1.1 Äquiv.) hinzugegeben. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Die Lösung wurde daraufhin auf $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von 7.07 g (27.87 mmol, 1.1 Äquiv.) Iod in 30 ml THF hinzugegeben. Danach wurde noch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Zugabe von Dichlormethan wurde die organische Phase erst mit 20-%iger Natriumhydrogensulfitlösung, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zuletzt mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel *n*-Hexan/Dichlormethan (3:2) oder *n*-Hexan/Essigsäureethylester (10:1)).

Ausbeute: 5.30 g (20.1 mmol, 80 %, Lit.:^[211] 74 %)

R_F-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (10:1) + 0.5 % Et₃N): 0.50

C₈H₉IO₂, 264.06 g/mol

Da die Zuordnungen der ¹³C-NMR-Signale in der Literaturquelle^[211] fehlerhaft waren, erfolgt nachstehend die Auswertung der NMR-Spektren:

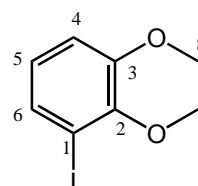
NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

3.84 (s, 3H, H-7)

3.85 (s, 3H, H-8)

6.79 (dd, 1H, H-5, ³J_{4,5} = 8.2 Hz, ³J_{5,6} = 8.2 Hz)



8. Experimenteller Teil

| | |
|------|---|
| 6.88 | (dd, 2H, H-4, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.1$ Hz) |
| 7.35 | (dd, 2H, H-6, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.1$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

56.0 (C-8), 60.4 (C-7), 92.5 (C-1), 112.8 (C-4), 125.8 (C-5), 130.6 (C-4), 149.0 (C-2), 152.8 (C-3)

MS (*EI*) *m/z* (%) 264.0 ($[\text{C}_8\text{H}_9\text{IO}_2]^+$, 100)

(2-(2,3-Dimethoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilan (109)^[210]

80 mg (0.114 mmol, 1 mol-%) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ und 65 mg (0.34 mmol, 3 mol-%) Kupfer(I)iodid wurden in einen Schlenkkolben gegeben, zweimal evakuiert und mit Argon belüftet. Mittels Spritze wurden anschließend 30 ml trockenes THF, 3 g (11.36 mmol) 3-Iodveratrol (**110**), 1.91 ml Diisopropylamin (13.63 mmol, 1.38 g, 1.2 Äquiv.) und 1.73 ml (1.23 g, 12.50 mmol, 1.1 Äquiv.) Trimethylsilylacetylen hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende (Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (10:1) + 0.5 % Et_3N als Laufmittel verfolgt werden) wurde die Reaktionsmischung mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und über Celite filtriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgespült. Das Filtrat wurde anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.) und konnte als gelbes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 2.5 g (10.67 mmol, 93 %, Lit.:^[210] 36 %)

R_f -Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (10:1) + 0.5 % Et_3N): 0.35

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$, 234.37 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[210]

MS (*EI*) *m/z* (%) 234.1 ($[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}]^+$, 100)

1-Ethynyl-2,3-dimethoxybenzol (108)^[210]

1.40 g (2-(2,3-Dimethoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilan (**109**) (5.97 mmol) und 1.04 g (17.91 mmol, 3 Äquiv.) Kaliumfluorid wurden in 50 ml Methanol gelöst und über Nacht gerührt (Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et₃N als Laufmittel verfolgt werden). Nach Reaktionsende wurde die Lösung eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.) und konnte als farbloses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 965 mg (5.97 mmol, quantitativ, Lit.:^[210] 70 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et₃N): 0.81

C₁₀H₁₀O₂, 162.19 g/mol

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[210]

MS (*EI*) m/z (%) 162.1 ([C₁₀H₁₀O₂]⁺, 100)

1,2-Bis(methoxymethoxy)benzol (114)^[214]

Zu einer Suspension aus 1.86 g (1.12 g NaH, 60 % in Paraffinöl, 46.51 mmol, 2.23 Äquiv.) Natriumhydrid in 30 ml trockenem THF und 15 ml trockenem DMF in einem Schlenkkolben, der zuvor zweimal evakuiert und belüftet worden war, wurde tropfenweise bei 0 °C eine Lösung von 2.29 g (20.83 mmol) Brenzkatechin (**105**) in 15 ml THF gegeben. Der zuvor weiße Niederschlag löste sich zunächst fast komplett auf und die Lösung nahm eine türkis-grüne Färbung an. Nachdem eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und wieder ein weißer Niederschlag ausgefallen war, wurden 5 ml (5.3 g, 65.83 mmol, 3.16 Äquiv.) Chlormethylmethylether zu der Lösung hinzugegeben. Die Färbung der Lösung wurde grün-gelb (im Laufe der Reaktion immer weiter ins Gelbe), der Niederschlag jedoch blieb vorhanden. Die Mischung wurde anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende (dünnschichtchromatographische Kontrolle des Reaktionsverlaufes mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et₃N als Laufmittel) wurde mit Wasser gequenchet und die wässrige Phase mehrmals mit Essigester extrahiert. Die vereinten

8. Experimenteller Teil

organischen Phasen wurden daraufhin nacheinander mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.) und konnte als farbloses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 3.70 g (18.67 mmol, 90 %)

R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et₃N): 0.68

C₁₀H₁₄O₄, 198.22 g/mol

Da in der Literaturquelle von 1957^[215] noch keine NMR-spektroskopischen Zuordnungen vorhanden waren, erfolgen diese nachstehend:

NMR-Daten:

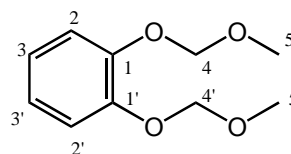
¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

3.51 (s, 6H, H-5, H-5')

5.22 (s, 4H, H-4, H-4')

6.96 (dd, 2H, H-3, H-3', ³J_{2,3} = 6.0 Hz, ⁴J_{2',3} = 3.2 Hz)

7.16 (dd, 2H, H-2, H-2', ³J_{2,3} = 6.0 Hz, ⁴J_{2,3'} = 3.2 Hz)



¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl₃):

56.1 (2C, C-5, C-5'), 95.5 (2C, C-4, C-4'), 116.9 (2C, C-3, C-3'), 122.6 (2C, C-2, C-2'), 147.3 (2C, C-1, C-1')

MS (*EI*) *m/z* (%) 198.0 ([C₁₀H₁₄O₄]⁺, 100)

HR-MS (*EI*) berechnet: 198.0892

gefunden: 198.0891

8.6.2. Synthese neuer monosubstituierter Brenzkatechinderivate

3-Iodbrenzkatechin (113)

In einen Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, wurden 20 ml Dichlormethan und 2.0 g (7.57 mmol) *o*-Iodveratrol (**110**) gegeben. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und anschließend wurden 30.3 ml 1 M BBr_3 -Lösung in Dichlormethan (30.28 mmol, 7.59 g, 4 Äquiv.) bei dieser Temperatur ebenfalls per Spritze zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Dann wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wurden einige ml 2 N Natriumhydroxidlösung hinzugesetzt und abgewartet, bis das überschüssige BBr_3 hydrolysiert worden war. Dann wurde die Lösung mit 6 N Salzsäure neutralisiert und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurde sie über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen konnte das Produkt erhalten werden, was anschließend einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen wurde (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et_3N). Es konnte als gelbes Öl, welches sich schnell rotbraun verfärbte, erhalten werden. Nach einiger Zeit scheiden sich daraus lange weiße Kristalle ab.

Ausbeute: 1.32 g (5.59 mmol, 74 %)

Schmelzpunkt: 52-54 $^{\circ}\text{C}$

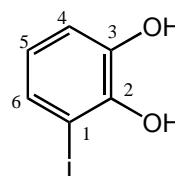
R_f -Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1) + 0.5 % Et_3N): 0.54

$\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$, 236.01 g/mol

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 400.1 MHz, CDCl_3)

| | |
|------|---|
| 5.43 | (bs, 2H, <u>OH</u>) |
| 5.66 | (bs, 2H, <u>OH</u>) |
| 6.61 | (dd, 1H, H-5, $^3J_{4,5} = ^3J_{5,6} = 8.0\text{ Hz}$) |
| 6.87 | (dd, 1H, H-4, $^3J_{4,5} = 8.0\text{ Hz}$, $^4J_{4,6} = 1.4\text{ Hz}$) |
| 7.18 | (dd, 1H, H-6, $^3J_{5,6} = 8.0\text{ Hz}$, $^4J_{4,6} = 1.4\text{ Hz}$) |



8. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (δ [ppm], 100.6 MHz, CDCl_3):

84.4 (C-1), 115.9 (C-4), 123.2 (C-5), 129.5 (C-6), 143.1 (C-2), 143.7 (C-3)

MS (EI) m/z (%) 235.9 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 235.9334

 gefunden: 235.9335

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$

berechnet: C 30.53 %, H 2.14 %

gefunden: C 30.64 %, H 2.21 %

1-Iod-2,3-bis(methoxymethoxy)benzol (115)

In einen Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, wurden 10 ml THF und 1.5 g (7.57 mmol) (**114**) gegeben. Die Lösung wurde auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend 5.52 ml einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung (8.32 mmol, 0.53 g, 1.1 Äquiv.) hinzugegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Die Lösung wurde daraufhin auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und eine Lösung von 2.11 g (8.32 mmol, 1.1 Äquiv.) Iod in 10 ml THF hinzugegeben. Danach wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Extraktion mit Dichlormethan wurde die organische Phase erst mit 20-%iger Natriumhydrogensulfatlösung, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zuletzt mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et_3N). Es konnte als leicht gelbliches Öl erhalten werden.

Ausbeute: 1.62 g (5.00 mmol, 66 %)

R_f -Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et_3N): 0.50

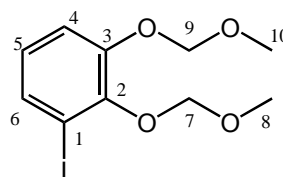
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{IO}_4$, 324.11 g/mol

8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl_3)

| | | |
|------|------|--|
| 3.50 | (s, | 3H, H-8), |
| 3.68 | (s, | 3H, H-10) |
| 5.18 | (s, | 2H, H-7) |
| 5.19 | (s, | 2H, H-9) |
| 6.78 | (dd, | 1H, H-5, $^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz) |
| 7.12 | (dd, | 1H, H-4, $^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.1$ Hz) |
| 7.44 | (dd, | 1H, H-6, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.1$ Hz) |



^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

56.3 (C-8), 58.4 (C-10), 92.7 (C-1), 95.3 (C-7), 98.9 (C-9), 117.0 (C-4), 126.0 (C-5), 132.5 (C-6), 146.7 (C-2), 150.0 (C-3)

MS (EI) m/z (%) 324.0 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{IO}_4]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 323.9859

gefunden: 323.9852

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{IO}_4 \cdot 1/9$ THF

berechnet: C 37.77 %, H 4.22 %

gefunden: C 38.11 %, H 4.04 %

(2-(2,3-Bis(methoxymethoxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (116)

46 mg ($64.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 3 mol-%) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ und 8.2 mg ($43.2 \cdot 10^{-3}$ mmol, 2 mol-%) Kupfer(I)-iodid wurden in einen Schlenk Kolben gegeben, zweimal evakuiert und mit Argon belüftet. Mittels Spritze wurden anschließend 15 ml trockenes Triethylamin, 700 mg (2.16 mmol) 1-Iod-2,3-bis(methoxymethoxy)benzol (**115**) und 0.36 ml (254.6 mg, 2.59 mmol, 1.2 Äquiv.) Trimethylsilylacetylen hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et_3N als Laufmittel verfolgt werden. Nach Reaktionsende wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und über Celite filtriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgespült. Das Filtrat wurde anschließend mit gesättigter

8. Experimenteller Teil

Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.) und konnte als gelbes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 470 mg (1.60 mmol, 74%)

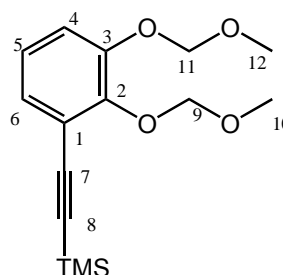
R_f-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et₃N): 0.45

C₁₅H₂₂O₄Si, 294.42 g/mol

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

| | | |
|------|------|---|
| 0.24 | (s, | 9H, -Si(CH ₃) ₃) |
| 3.49 | (s, | 3H, H-12), |
| 3.66 | (s, | 3H, H-10) |
| 5.18 | (s, | 2H, H-11) |
| 5.25 | (s, | 2H, H-9) |
| 6.96 | (dd, | 1H, H-5, ³ J _{4,5} = ³ J _{5,6} = 8.2 Hz) |
| 7.11 | (d, | 2H, H-4, H-6, ³ J _{4,5} = ³ J _{5,6} = 8.2 Hz) |



¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl₃):

-0.1 (Si(CH₃)₃), 56.2 (C-12), 57.4 (C-10), 95.3 (C-11), 98.6 (C-8), 98.7 (C-9), 101.3 (C-7), 117.6 (C-6), 118.5 (C-1), 124.1 (C-5), 127.2 (C-4), 148.3 (C-2), 150.1 (C-3)

MS (*EI*) *m/z* (%) 294.1 ([C₁₅H₂₂O₄Si]⁺, 100)

HR-MS (*EI*) berechnet: 294.1287

gefunden: 294.1291

1-Ethynyl-2,3-bis(methoxymethoxy)benzol (117)

400 mg (1.36 mmol) (2-(2,3-Bis(methoxymethoxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (**116**) und 158 mg (2.7 mmol, 2 Äquiv.) Kaliumfluorid wurden mit 30 ml Methanol und 5 ml Dichlormethan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde ein weiteres Äquivalent Kaliumfluorid hinzugegeben und wiederum über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und das

8. Experimenteller Teil

Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et₃N). Es konnte als farbloses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 281 mg (1.26 mmol, 93%)

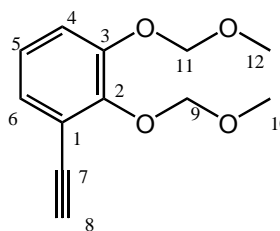
R_F-Wert (*n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1) + 0.5 % Et₃N): 0.29

C₁₂H₁₄O₄, 222.24 g/mol

NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

| | |
|-----------|---|
| 3.26 | (s, 1H, H-8) |
| 3.50 | (s, 3H, H-12) |
| 3.65 | (s, 3H, H-10) |
| 5.19 | (s, 2H, H-11) |
| 5.26 | (s, 2H, H-9) |
| 6.99 | (dd, 1H, H-5, ³ J = 7.7 Hz, ³ J = 8.2 Hz) |
| 7.13-7.16 | (m, 2H, H-4, H-6) |



¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl₃):

56.2 (C-12), 57.5 (C-10), 80.0 (C-7), 81.2 (C-8), 95.3 (C-11), 98.8 (C-9), 117.6 (C-1), 117.8 (C-4), 124.2 (C-5), 127.2 (C-6), 148.4 (C-2), 150.2 (C-3)

MS (EI) m/z (%) 222.1 ([C₁₂H₁₄O₄]⁺, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 222.0892

gefunden: 222.0887

Elementaranalyse: C₁₂H₁₄O₄: 1/3 CH₂Cl₂

berechnet: C 59.12 %, H 5.90 %

gefunden: C 58.78 %, H 5.88 %

8.7. Synthese der auf der Trögerschen Base basierenden Liganden

8.7.1. Synthese der Bis(bipyridin)-Liganden der Trögerschen Base

2,8-Bis-[2,2']bipyridyl-5-ylethynyl-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (25)

350 mg (0.70 mmol) **24**, 5.3 mg ($27.9 \cdot 10^{-3}$ mmol, 4 mol-%) Kupfer(I)iodid, 276 mg (1.53 mmol, 2.2 Äquiv.) 5-Ethynyl-2,2'-bipyridin (**61**), 23 mg ($41.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 6 mol-%) dppf und 22 mg ($20.9 \cdot 10^{-3}$ mmol, 6 mol-% Pd) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und belüftet. Danach wurden mittels Spritze 10 ml trockenes THF dazugegeben. Anschließend wurden 170 mg (1.67 mmol, 2.4 Äquiv.) Diisopropylamin ebenfalls mittels Spritze hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C gerührt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Toluol/THF 4:1 + 5 % Et_3N) verfolgt.

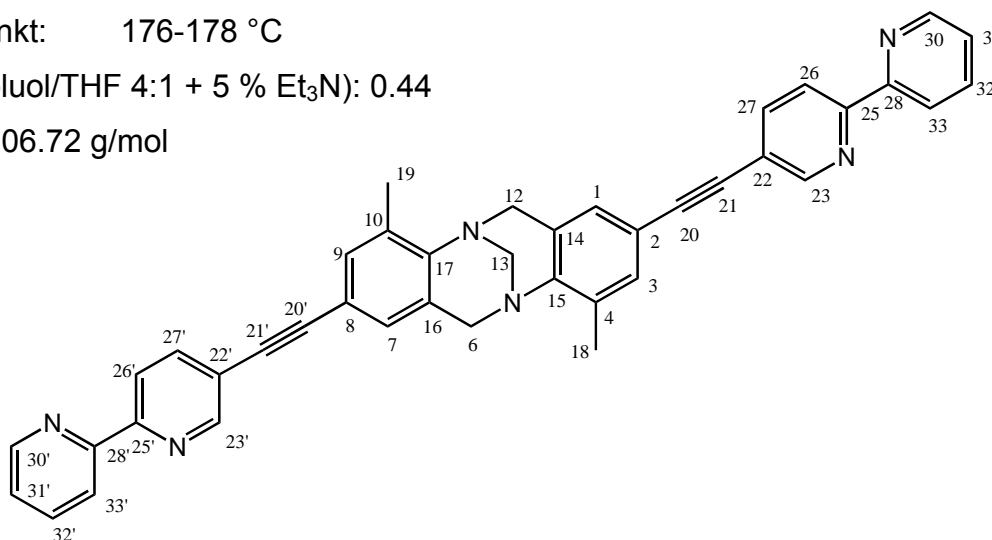
Nach Reaktionsende wurde die Reaktionsmischung mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und über Celite filtriert. Es wurde mit viel Dichlormethan nachgespült. Das Filtrat wurde anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.).

Ausbeute: 395 mg (0.65 mmol, 93 %)

Schmelzpunkt: 176-178 °C

R_f -Wert (Toluol/THF 4:1 + 5 % Et_3N): 0.44

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_6$, 606.72 g/mol



8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl_3)

| | |
|------|---|
| 2.42 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.02 | (d, 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.33 | (s, 2H, H-13) |
| 4.60 | (d, 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.02 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.29 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.31 | (ddd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 4.3$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.7$ Hz, $^4J_{31,33} = 1.1$ Hz) |
| 7.82 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{32,33} = 8.2$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.7$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.6$ Hz) |
| 7.87 | (dd, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz, $^4J_{23,27} = 2.2$ Hz) |
| 8.40 | (dd, 4H, H-26, H-26', H-33, H-33', $^3J_{26,27} = ^3J_{32,33} = 8.2$ Hz) |
| 8.68 | (d, 2H, H-30, H-30', $^3J_{30,31} = 4.3$ Hz) |
| 8.75 | (d, 2H, H-23, H-23', $^4J_{23,27} = 1.7$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

17.0 (C-18, C-19), 54.8 (C-6, C-12), 67.4 (C-13), 85.6 (C-21, C-21'), 93.6 (C-20, C-20'), 117.8 (2C, C-14, C-16), 120.4 (2C, C-26, C-26'), 120.6 (2C, C-22, C-22'), 121.4 (2C, C-33, C-33'), 123.9 (2C, C-31, C-31'), 127.9 (2C, C-1, C-7), 128.2 (2C, C-2, C-8), 132.3 (2C, C-3, C-9), 133.3 (2C, C-4, C-10), 137.1 (2C, C-32, C-32'), 139.2 (2C, C-27, C-27'), 146.8 (2C, C-15, C-17), 149.1 (2C, C-30, C-30'), 151.5 (2C, C-23, C-23'), 154.4 (2C, C-25, C-25'), 155.4 (2C, C-28, C-28')

MS (*EI*) m/z (%) 606.2 ($[\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_6]^+$, 100)

HR-MS (*EI*) berechnet: 606.2531

 gefunden: 606.2522

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 78.82 %, H 5.16 %, N 13.45 %

gefunden: C 78.85 %, H 5.10 %, N 13.32 %

3,9-Bis-([2,2']bipyridyl-5-ylethynyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (97)

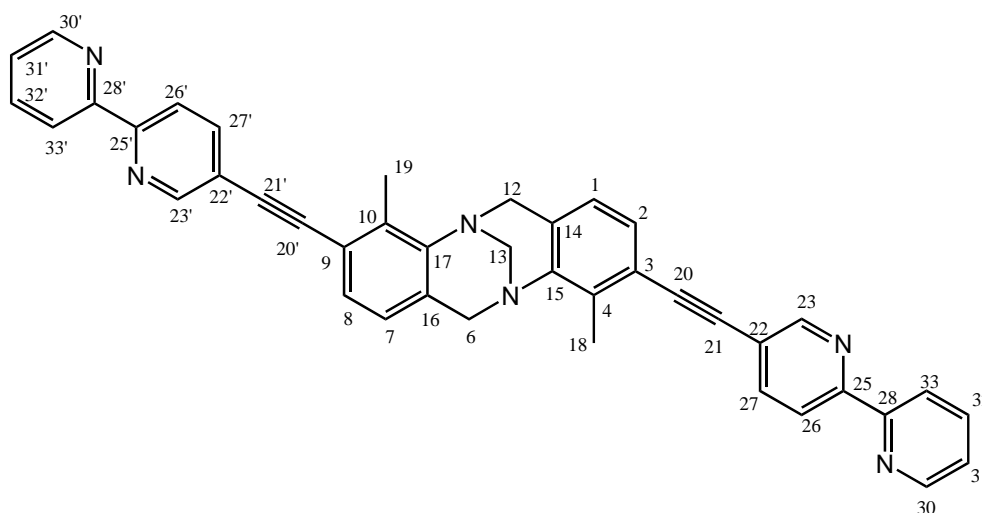
100 mg (0.25 mmol) **96**, 2 mg ($9.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 4 mol-%) Kupfer(I)iodid, 97 mg (0.54 mmol) 5-Ethynyl-2,2'-bipyridin (**61**) und 8 mg ($14.7 \cdot 10^{-3}$ mmol, 6 mol-%) $[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2]$ wurden in einem Zweihalskolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und belüftet. Danach wurden mittels Spritze 5 ml trockenes THF dazugegeben. Anschließend wurden 60 mg (0.59 mmol, 2.4 Äquiv.) Diisopropylamin ebenfalls mittels Spritze hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C gerührt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Toluol/THF 20:1 + 5 % Et_3N) verfolgt. Nach Reaktionsende wurde die Reaktionsmischung mit 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und über Celite filtriert. Es wurde mit viel Dichlormethan nachgespült. Das Filtrat wurde anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.).

Ausbeute: 120 mg (0.20 mmol, 81 %)

Schmelzpunkt: 208-210 °C

R_f -Wert (Toluol/THF 20 :1 + 5 % Et_3N): 0.24

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_6$, 606.72 g/mol



8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl_3)

| | |
|------|---|
| 2.62 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.01 | (d, 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.36 | (s, 2H, H-13) |
| 4.64 | (d, 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 6.79 | (d, 2H, H-1, H-7, $^3J_{1,2} = 7.7$ Hz) |
| 7.23 | (d, 2H, H-2, H-8, $^3J_{1,2} = 7.7$ Hz) |
| 7.32 | (ddd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 4.6$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.7$ Hz, $^4J_{31,33} = 1.1$ Hz) |
| 7.83 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{31,32} = 7.7$ Hz, $^3J_{32,33} = 8.0$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.7$ Hz) |
| 7.92 | (dd, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz, $^4J_{23,27} = 2.2$ Hz) |
| 8.43 | (dd, 4H, H-26, H-26', H-33, H-33', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz, $^3J_{32,33} = 8.0$ Hz) |
| 8.68 | (d, 2H, H-30, H-30', $^3J_{30,31} = 4.6$ Hz) |
| 8.82 | (d, 2H, H-23, H-23', $^4J_{23,27} = 2.2$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

15.3 (C-18, C-19), 55.4 (C-6, C-12), 67.4 (C-13), 90.0 (2C, C-21, C-21'), 92.8 (2C, C-20, C-20'), 120.4 (2C, C-26, C-26'), 120.6 (2C, C-22, C-22'), 121.4 (2C, C-33, C-33'), 121.9 (2C, C-3, C-9), 123.9 (2C, C-31, C-31'), 124.4 (2C, C-1, C-7), 127.5 (2C, C-2, C-8), 129.2 (2C, C-14, C-16), 135.5 (2C, C-4, C-10), 137.0 (2C, C-32, C-32'), 139.2 (2C, C-27, C-27'), 146.2 (2C, C-15, C-17), 149.2 (2C, C-30, C-30'), 151.5 (2C, C-23, C-23'), 154.6 (2C, C-25, C-25'), 155.5 (2C, C-28, C-28')

MS (*EI*) m/z (%) 606.2 ($[\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_6]^+$, 100)

HR-MS (*EI*) berechnet: 606.2532

 gefunden: 606.2526

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_6 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 79.59 %, H 5.10 %, N 13.58 %

gefunden: C 79.66 %, H 5.09 %, N 13.24 %

2,8-Bis-([2,2']bipyridyl-5-ylbutadiinyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methano-dibenzodiazocin (98)

In einen Schlenkcolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, wurden 1 ml THF (nur destilliert, nicht getrocknet) und 0.6 ml Wasser vorgelegt. Mittels Spritze wurden 135 mg (1.85 mmol, 6 Äquiv.) *n*-Butylamin und 92 mg (0.31 mmol, gelöst in ca. 1 ml THF) des Diethinylderivates der Trögerschen Base (**83**) hinzugegeben. Dann wurden 6 mg (0.062 mmol, 20 mol-%) Kupfer(I)chlorid und 8.6 mg ($123 \cdot 10^{-3}$ mmol, 40 mol-%) Hydroxylaminhydrochlorid als Feststoffe nacheinander hinzugegeben, was zur Folge hatte, dass sich eine grünlich gelbe Suspension bildete und die Mischung ca. 5 Minuten gerührt.

Anschließend wurden 200 mg (0.77 mmol, 2.5 Äquiv.) 5-Bromethinyl-2,2'-bipyridin (**62**) (gelöst in ca. 1.5 ml THF) tropfenweise zu der Mischung gegeben (über ca. 30 Minuten) und die Reaktionsmischung danach ca. 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Während des Zutropfens schlug die erst gelbliche Färbung schnell ins Dunkelgelbe um, und die Lösung wurde trübe. Nach einigen Stunden hatte sich eine braune Färbung eingestellt.

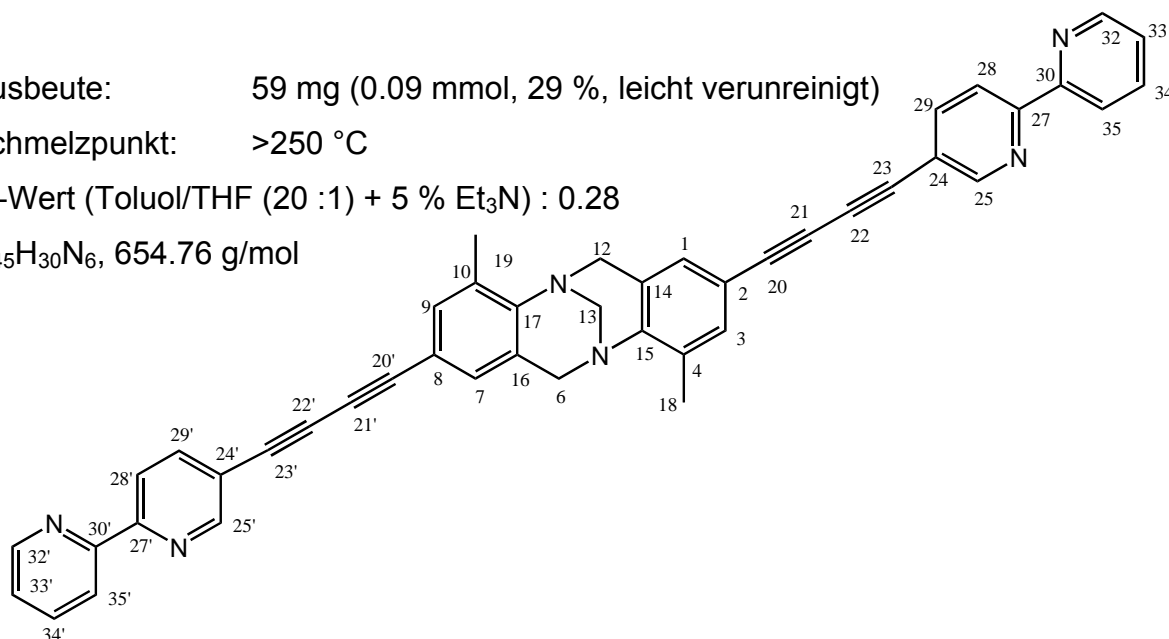
Nach 20 h wurde mit Wasser und gesättigter EDTA-Lösung gequench und Essigsäureethylester sowie Methanol hinzugegeben. Diese Lösung wurde dann in verdünnte Ammoniaklösung gegeben und 15 Minuten gerührt. Nach Extrahieren der wässrigen Phase mit Essigsäureethylester wurde über Natriumsulfat getrocknet, die Lösung eingeeengt und das Rohprodukt mehrmals säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Toluol/THF (20:1) + 5 % Et₃N und Toluol/THF (9:1) + 5 % Et₃N).

Ausbeute: 59 mg (0.09 mmol, 29 %, leicht verunreinigt)

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f-Wert (Toluol/THF (20 :1) + 5 % Et₃N) : 0.28

C₄₅H₃₀N₆, 654.76 g/mol



8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CD_2Cl_2)

| | |
|------|--|
| 2.39 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.00 | (d, 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.30 | (s, 2H, H-13) |
| 4.58 | (d, 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.01 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.27 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.34 | (ddd, 2H, H-33, H-33', $^3J_{32,33} = 4.4$ Hz, $^3J_{33,34} = 7.7$ Hz, $^4J_{33,35} = 2.2$ Hz) |
| 7.82 | (ddd, 2H, H-34, H-34', $^3J_{33,34} = 7.7$ Hz, $^3J_{34,35} = 8.2$ Hz, $^4J_{32,34} = 1.6$ Hz) |
| 7.91 | (dd, 2H, H-29, H-29', $^3J_{28,29} = 8.2$ Hz, $^4J_{25,29} = 2.2$ Hz) |
| 8.43 | (dd, 4H, H-28, H-28', H-35, H-35', $^3J_{28,29} = ^3J_{34,35} = 8.2$ Hz, $^4J_{33,35} = 2.2$ Hz) |
| 8.67 | (d, 2H, H-32, H-32', $^3J_{32,33} = 4.4$ Hz) |
| 8.77 | (d, 2H, H-25, H-25', $^4J_{25,29} = 2.2$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CD_2Cl_2):

17.1 (C-18, C-19), 55.1 (C-6, C-12), 67.7 (C-13), 72.9 (C-22, C-22')*, 78.2 (C-21, C-21')*, 78.6 (C-23, C-23'), 83.6 (C-20, C-20'), 116.5 (C-2, C-8), 119.4 (C-24, C-24'), 120.5 (C-28, C-28'), 121.7 (C-35, C-35'), 124.5 (C-33, C-33'), 128.9 (C-14, C-16), 129.2 (C-1, C-7), 133.4 (C-3, C-9), 134.1 (C-4, C-10), 137.5 (C-34, C-34'), 140.5 (C-29, C-29'), 148.2 (C-15, C-17), 149.6 (C-32, C-32'), 152.8 (C-25, C-25'), 155.4 (C-30, C-30'), 155.6 (C-27, C-27')

*Zuordnung nicht eindeutig

MS (EI) m/z (%) 654.2 ($[\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{N}_6]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 654.2532

 gefunden: 654.2532

Elementaranalyse: $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{N}_6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$

berechnet: C 78.53 %, H 5.33 %, N 11.69 %

gefunden: C 78.24 %, H 5.18 %, N 11.34 %

2,8-Bis-[2,2']bipyridyl-5-yl-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11methanodibenzodiazocin (100)

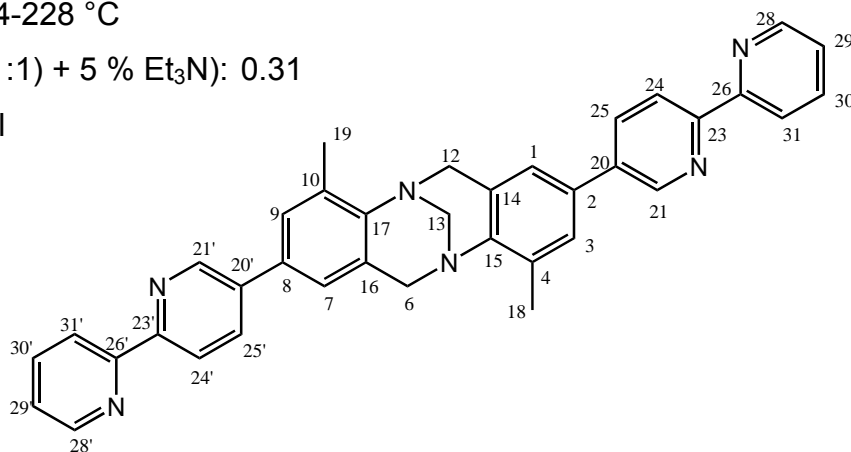
400 mg (1.18 mmol) der Diboronsäure **78**, 25 mg ($23.6 \cdot 10^{-3}$ mmol, 4 mol-% Pd) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$, 612 mg (2.60 mmol, 2.2 Äquiv.) 5-Brom-2,2'-bipyridin (**28**) und 16 mg (0.057 mmol, 4.8 mol-%) Tris(cyclohexyl)-phosphan wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Danach wurden mittels einer Spritze zuerst 8 ml trockenes 1,4-Dioxan und dann 2.8 ml einer frisch angesetzten Kaliumphosphatlösung (1.27 M, 752 mg, 3.54 mmol, 3 Äquiv.) zugegeben. Dann wurde die Reaktionsmischung 18 h unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel Toluol/THF (9:1) + 5 % Et_3N). Nach Reaktionsende wurde die Reaktionsmischung mit Dichlormethan versetzt und zweimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert, bevor die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet wurden. Nach Einengen wurde das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.) und konnte als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 410 mg (0.73 mmol, 62 %)

Schmelzpunkt: 224-228 °C

R_f -Wert (Toluol/THF (9 : 1) + 5 % Et_3N): 0.31

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_6$, 558.67 g/mol



NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl_3)

| | | |
|------|-----|---|
| 2.53 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 4.16 | (d, | 2H, H-6 <i>endo</i> , H-12 <i>endo</i> , $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.42 | (s, | 2H, H-13) |

8. Experimenteller Teil

| | |
|------|--|
| 4.73 | (d, 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.09 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.30 | (dd, 2H, H-29, H-29', $^3J_{28,29} = 4.9$ Hz, $^3J_{29,30} = 7.6$ Hz) |
| 7.37 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.82 | (ddd, 2H, H-30, H-30', $^3J_{30,31} = 8.2$ Hz, $^3J_{29,30} = 7.6$ Hz, $^4J_{28,30} = 1.6$ Hz) |
| 7.93 | (dd, 2H, H-25, H-25', $^3J_{24,25} = 8.2$ Hz, $^4J_{21,25} = 2.2$ Hz) |
| 8.42 | (d, 4H, H-24, H-24', H-31, H-31', $^3J_{24,25} = ^3J_{30,31} = 8.2$ Hz) |
| 8.68 | (d, 2H, H-28, H-28', $^3J_{28,29} = 4.9$ Hz) |
| 8.82 | (d, 2H, H-21, H-21', $^4J_{21,25} = 2.2$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

17.4 (C-18, C-19), 55.2 (C-6, C-12), 67.6 (C-13), 120.9, 121.1 (4C, C-24, C-24', C-31, C-31'), 123.1 (2C, C-1, C-7), 123.6 (2C, C-29, C-29'), 127.8 (2C, C-3, C-9), 128.7 (2C, C-14, C-16), 133.0 (2C, C-2, C-8), 133.9 (2C, C-4, C-10), 134.9 (2C, C-25, C-25'), 136.2 (2C, C-20, C-20'), 137.0 (2C, C-30, C-30'), 146.3 (2C, C-15, C-17), 147.3 (2C, C-21, C-21'), 149.2 (2C, C-28, C-28'), 154.5 (2C, C-23, C-23'), 155.8 (2C, C-26, C-26')

MS (EI) m/z (%) 558.2 ($[\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_6]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 558.2532

gefunden: 558.2532

Elementaranalyse: $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 77.06 %, H 5.59 %, N 14.57 %

gefunden: C 77.40 %, H 5.63 %, N 14.41 %

2,8-Bis-[2,2']bipyridyl-5-carboxyloxy-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methano-dibenzodiazocin (101)

190 mg (0.95 mmol, 2.4 Äquivalente) 5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**) wurden in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 12 ml Thionylchlorid hinzugegeben und die resultierende Suspension unter

8. Experimenteller Teil

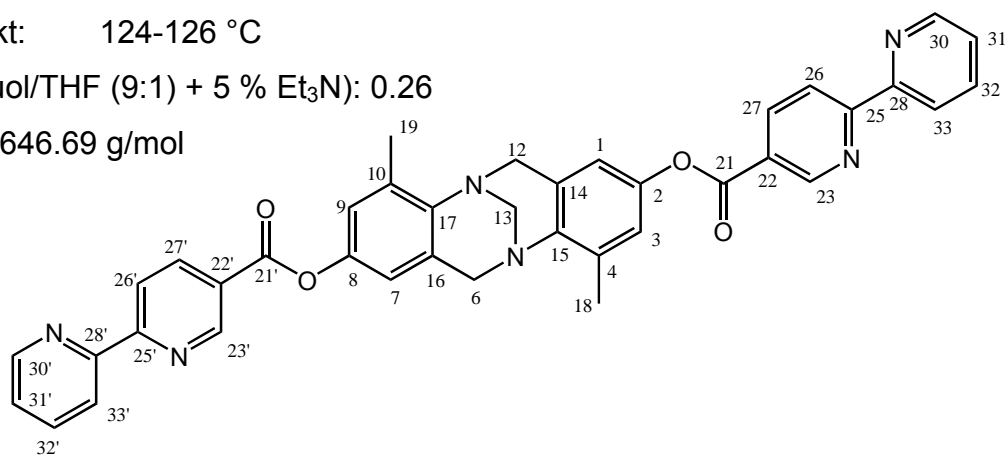
Rückfluss erhitzt, wobei sich das Ausgangsmaterial nach ca. 2 h vollständig gelöst hatte. Nach 16 h wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand noch einige Stunden im Hochvakuum getrocknet und dann anschließend in 15 ml trockenem Dichlormethan gelöst (Annahme: vollständiger Umsatz zum Säurechlorid). 111.7 mg (0.40 mmol) **84** wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Dann wurden 20 ml trockenes Dichlormethan, 3 ml trockenes Triethylamin und 2-3 ml trockenes Pyridin hinzugegeben (Edukt muss sich vollständig gelöst haben; gegebenenfalls muss mehr Pyridin hinzugesetzt werden) und die resultierende Lösung langsam über eine Dauer von 20 Minuten zu der Reaktionslösung bei Raumtemperatur getropft. Dann wurde für 15 h unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit Toluol/THF (9:1) + 5 % Et₃N als Eluent verfolgt werden. Nach Reaktionsende wurde die Reaktionsmischung nach Abkühlen über Celite filtriert, wobei mit viel Dichlormethan nachgespült wurde. Das Filtrat wurde anschließend mit Wasser gewaschen (7x mit 100 ml). Die wässrigen Phasen wurden danach zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel s.o.).

Ausbeute: 140 mg (0.27 mmol, 67 %)

Schmelzpunkt: 124-126 °C

R_F-Wert (Toluol/THF (9:1) + 5 % Et₃N): 0.26

C₃₉H₃₀N₆O₄, 646.69 g/mol



NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CDCl₃)

| | | |
|------|-----|--|
| 2.45 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 4.02 | (d, | 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , ² J = -17.0 Hz), |
| 4.34 | (s, | 2H, H-13) |

8. Experimenteller Teil

| | |
|------|--|
| 4.63 | (d, 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 6.72 | (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{1,3} = 1.6$ Hz) |
| 6.96 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.37 | (dd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 5.5$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz) |
| 7.86 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, $^3J_{32,33} = 8.2$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.6$ Hz) |
| 8.50 | (dd, 4H, H-27, H-27', H-33, H-33', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz) |
| 8.56 | (d, 2H, H-26, H-26', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz) |
| 8.72 | (s, 2H, H-30, H-30') |
| 9.38 | (s, 2H, H-23, H-23') |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, CDCl_3):

17.1 (C-18, C-19), 55.0 (C-6, C-12), 67.4 (C-13), 117.0 (2C, C-1, C-7), 120.6 (2C, C-26, C-26'), 121.9 (2C, C-33, C-33')*, 122.0 (2C, C-3, C-9)*, 124.6 (2C, C-31, C-31'), 125.2 (2C, C-22, C-22'), 129.2 (2C, C-14, C-16), 134.9 (2C, C-4, C-10), 137.1 (2C, C-32, C-32'), 138.5 (2C, C-27, C-27'), 143.9 (2C, C-15, C-17), 146.4 (2C, C-2, C-8), 149.4 (2C, C-30, C-30'), 150.9 (2C, C-23, C-23'), 154.9 (2C, C-28, C-28'), 159.9 (2C, C-25, C-25'), 164.2 (2C, C-21, C-21')

*nicht eindeutig zuzuordnen

MS (EI) m/z (%) 646.2 ($[\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 646.2329

 gefunden: 646.2332

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

berechnet: C 68.13 %, H 5.72 %, N 10.36 %

gefunden: C 67.98 %, H 5.74 %, N 10.08 %

2,8-Bis-[2,2']bipyridyl-5-carboxamid-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methano-dibenzodiazocin (102)

200 mg (1.00 mmol, 2.4 Äquiv.) 5-Carboxy-2,2'-bipyridin (**54**) wurden in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend

8. Experimenteller Teil

wurden 10 ml Thionylchlorid hinzugegeben und die resultierende Suspension unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das Ausgangsmaterial nach ca. 2 h vollständig gelöst hatte. Nach 16 h wurde das überschüssige Thionylchlorid vorsichtig im Vakuum abgezogen und der Rückstand noch einige Stunden am Hochvakuum getrocknet und dann anschließend in 15 ml trockenem Dichlormethan gelöst (Annahme: vollständiger Umsatz zum Säurechlorid).

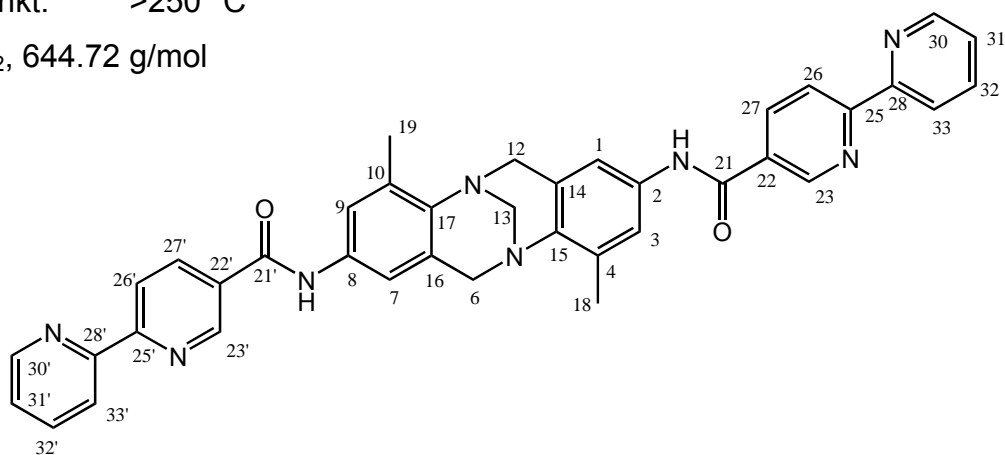
117 mg (0.42 mmol) des Diaminoderivates der Trögerschen Base (**94**) wurden in einem Schlenkcolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Dann wurden 10 ml trockenes Dichlormethan und 2 ml trockenes Triethylamin hinzugegeben und die resultierende Lösung langsam über eine Dauer von 20 Minuten zu der Reaktionslösung bei Raumtemperatur getropft (Rauchentwicklung). Dann wurde für 15 h unter Rückfluss erhitzt (Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit Toluol/Methanol (2:1) als Laufmittel verfolgt werden). Nach Reaktionsende wurde die Reaktionsmischung nach Abkühlen über Celite filtriert, wobei mit viel Methanol nachgespült wurde. Das Filtrat wurde anschließend mit Essigsäureethylester versetzt und mit Wasser gewaschen (7x mit 100 ml). Die wässrigen Phasen wurden danach mehrfach mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mit ca. 15 ml eines Gemisches aus Toluol und Methanol (9:1) eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen wurde die Suspension noch 20 h bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Anschließend konnte das gereinigte Produkt durch Filtration erhalten werden.

Ausbeute: 148 mg (0.23 mmol, 51 %)

Schmelzpunkt: $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2$, 644.72 g/mol



8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, DMSO- d_6)

| | |
|-------|--|
| 2.39 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 3.96 | (d, 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.27 | (s, 2H, H-13) |
| 4.54 | (d, 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.33 | (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{1,3} = 1.8$ Hz) |
| 7.42 | (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{1,3} = 1.8$ Hz) |
| 7.50 | (ddd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 4.7$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.5$ Hz, $^4J_{31,33} = 1.1$ Hz) |
| 7.98 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{31,32} = 7.7$ Hz, $^3J_{32,33} = 7.7$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.7$ Hz) |
| 8.40 | (dd, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz, $^4J_{23,27} = 2.2$ Hz) |
| 8.44 | (d, 2H, H-33, H-33', $^3J_{32,33} = 7.7$ Hz) |
| 8.50 | (dd, 2H, H-26, H-26', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz, $^5J_{23,26} = 0.6$ Hz) |
| 8.73 | (ddd, 2H, H-30, H-30', $^3J_{30,31} = 4.7$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.7$ Hz, $^5J_{30,33} = 0.6$ Hz) |
| 9.15 | (dd, 2H, H-23, H-23', $^4J_{23,27} = 2.2$ Hz, $^5J_{23,26} = 0.6$ Hz) |
| 10.29 | (s, 2H, -NH) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, DMSO- d_6):

16.9 (2C, C-18, C-19), 54.7 (2C, C-6, C-12), 67.2 (C-13), 116.3 (2C, C-1, C-7), 119.9 (2C, C-26, C-26'), 121.1 (4C, C-3, C-9, C-33, C-33'), 124.8 (2C, C-31, C-31'), 128.2 (2C, C-14, C-16), 130.4 (2C, C-22, C-22'), 132.5 (2C, C-4, C-10), 134.2 (2C, C-2, C-8), 136.5 (2C, C-27, C-27'), 137.5 (2C, C-32, C-32'), 141.9 (2C, C-15, C-17), 148.5 (2C, C-23, C-23'), 149.5 (2C, C-30, C-30'), 154.4 (2C, C-28, C-28'), 157.3 (2C, C-25, C-25'), 163.3 (2C, C-21, C-21')

MS (EI) m/z (%) 644.3 ($[\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2]^+$, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 644.2651

gefunden: 644.2648

8. Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $C_{39}H_{32}N_8O_2 \cdot H_2O$

berechnet: C 70.68 %, H 5.17 %, N 16.91 %

gefunden: C 70.90 %, H 5.07 %, N 16.90 %

***N,N'*-Bis(5-(2,2'-bipyridyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin-2,8-dicarbonsäureamid (103)**

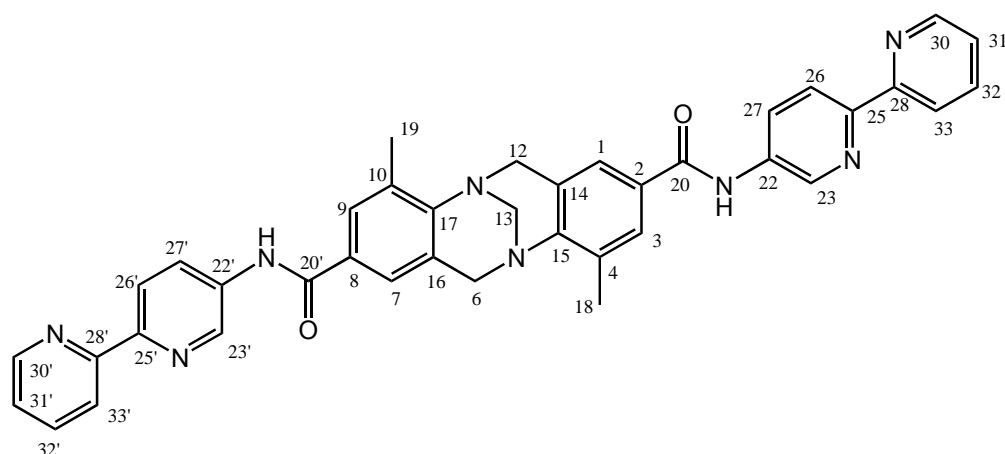
124 mg (0.33 mmol) **87** wurden in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 15 ml Thionylchlorid hinzugegeben und die resultierende Suspension unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das Ausgangsmaterial nach 1 h vollständig gelöst hatte. Nachdem 16 h unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde das überschüssige Thionylchlorid nach Abkühlen auf Raumtemperatur im Vakuum vorsichtig abdestilliert und der Rückstand zunächst noch einige Stunden am Vakuum getrocknet und dann in 15 ml trockenem Dichlormethan gelöst (Annahme: vollständiger Umsatz zum Säurechlorid). 135.8 mg (0.79 mmol, 2.4 Äquiv.) 5-Amino-2,2'-bipyridin (**42**) wurden in einem Schlenkkolben, der vorher zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Dann wurden 10 ml Dichlormethan und 2 ml Triethylamin hinzugegeben und die resultierende Lösung langsam über eine Dauer von 20 Minuten zu der Reaktionslösung bei Raumtemperatur getropft. Dann wurde für 15 h unter Rückfluss erhitzt und die Reaktionsmischung nach Abkühlen über Celite filtriert, wobei mit viel Methanol nachgespült wurde und das Filtrat anschließend mit Wasser gewaschen (7x mit 100 ml). Die wässrigen Phasen wurden danach mehrfach mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mit ca. 15 ml eines Gemisches aus Toluol und Methanol (9:1) eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Suspension noch 20 h bei -24 °C aufbewahrt. Anschließend konnte das reine Produkt durch Filtration erhalten werden.

Ausbeute: 75 mg (0.11 mmol, 36 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

$C_{39}H_{32}N_8O_2$, 644.72 g/mol

8. Experimenteller Teil



NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 400.1 MHz, DMSO- d_6)

| | |
|-----------|--|
| 2.48 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.17 | (d, 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.38 | (s, 2H, H-13) |
| 4.68 | (d, 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.40 | (ddd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 4.7$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, $^4J_{31,33} = 1.0$ Hz) |
| 7.51 | (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{1,3} = 1.6$ Hz) |
| 7.72 | (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{1,3} = 1.6$ Hz) |
| 7.91 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, $^3J_{32,33} = 7.8$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.7$ Hz) |
| 8.30-8.39 | (m, 6H, H-26, H-26', H-27, H-27', H-33, H-33') |
| 8.64 | (dd, 2H, H-30, H-30', $^3J_{30,31} = 4.7$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.7$ Hz) |
| 8.99 | (d, 2H, H-23, H-23', $^4J_{23,27} = 1.6$ Hz) |
| 10.42 | (s, 2H, -NH) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 100.6 MHz, DMSO- d_6):

17.5 (2C, C-18, C-19), 54.9 (2C, C-6, C-12), 67.2 (C-13), 120.4 (2C, C-33, C-33'), 120.9 (2C, C-26, C-26'), 124.1 (2C, C-31, C-31'), 124.9 (2C, C-1, C-7), 128.1 (2C, C-27, C-27'), 128.6 (2C, C-3, C-9), 129.6 (2C, C-14, C-16), 133.0 (2C, C-4, C-10), 136.9 (2C, C-2, C-8), 137.7 (2C, C-32, C-32'), 141.5 (2C, C-23, C-23'), 149.6 (4C, C-15, C-17, C-30, C-30'), 150.5 (2C, C-25, C-25'), 155.5 (2C, C-28, C-28'), 166.2 (2C, C-20, C-20')

8. Experimenteller Teil

MS (*Cl*, *Isobutan*) m/z (%) 645.3 ($[\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{O}_2]^+$, 100)

HR-MS (*ESI*) berechnet: 645.2721

gefunden: 645.2711

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2 \cdot 7/3 \text{CH}_3\text{OH}$

berechnet: C 68.89 %, H 5.73 %, N 15.68 %

gefunden: C 68.12 %, H 5.30 %, N 15.67 %

8.7.2. Synthese des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden der Trögerschen Base

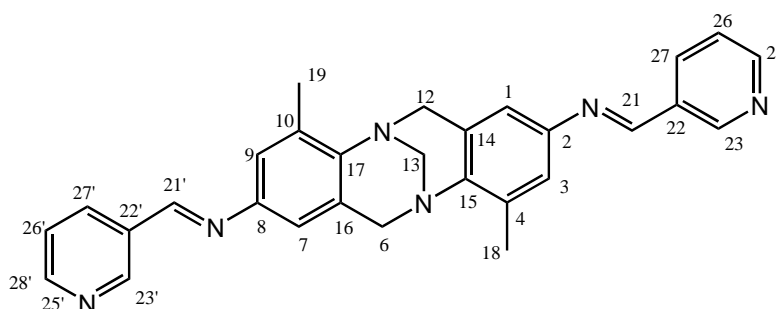
2,8-Bis-(2-pyridylmethanimin)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo-diazocin (104)

100 mg (0.36 mmol) **94** wurden in einem 50 ml-Schlenkkolben eingewogen, der zuvor zweimal evakuiert und mit Argon belüftet worden war. Anschließend wurde er noch einmal evakuiert und mit Argon belüftet. Dann wurden 8 ml trockenes Methanol hinzugegeben und solange gerührt, bis sich das Edukt komplett gelöst hatte (eventuell muss noch etwas mehr Methanol zugesetzt werden). Dann wurden 98.5 mg (0.71 mmol, 2 Äquiv.) 2-Pyridincarboxaldehyd hinzugegeben und die Lösung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Sofort nach Zugabe des Aldehyden trat eine gelbe Färbung der Lösung auf. Nach ca. 6 h begann sich ein hellgelber Niederschlag abzuscheiden. Der ausgefallene Niederschlag wurde anschließend abfiltriert, wobei mit wenig Methanol nachgespült wurde und dann im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 123 mg (0.27 mmol, 75 %)

Schmelzpunkt: 188-190 °C

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_6$, 458.56 g/mol



8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 400.1 MHz, CD_2Cl_2)

| | |
|------|--|
| 2.46 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.06 | (d, 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.36 | (s, 2H, H-13) |
| 4.64 | (d, 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 6.78 | (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{1,3} = 2.0$ Hz) |
| 7.07 | (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{1,3} = 2.0$ Hz) |
| 7.34 | (ddd, 2H, H-25, H-25', $^3J_{24,25} = 4.6$ Hz, $^3J_{25,26} = 7.7$ Hz, $^4J_{25,27} = 1.0$ Hz) |
| 7.78 | (ddd, 2H, H-26, H-26', $^3J_{25,26} = 7.7$ Hz, $^3J_{26,27} = 7.9$ Hz, $^4J_{24,26} = 1.6$ Hz) |
| 8.14 | (d, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 7.9$ Hz) |
| 8.52 | (s, 2H, H-21, H-21') |
| 8.65 | (d, 2H, H-24, H-24', $^3J_{24,25} = 4.6$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 100.6 MHz, CD_2Cl_2):

17.3 (2C, C-18, C-19), 55.6 (2C, C-6, C-12), 68.1 (C-13), 117.3 (2C, C-1, C-7),
121.5 (2C, C-27, C-27'), 122.3 (2C, C-3, C-9), 125.2 (2C, C-25, C-25'), 129.2 (2C, C-
14, C-16), 134.4 (2C, C-4, C-10), 136.8 (2C, C-26, C-26'), 145.5 (2C, C-15, C-17),
146.8 (2C, C-2, C-8), 149.9 (2C, C-24, C-24'), 155.3 (2C, C-22, C-22'), 159.9 (2C, C-
21, C-21')

MS (*EI*) m/z (%) 458.2 ($[\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_6]^+$, 100)

HR-MS (*EI*) berechnet: 458.2219

 gefunden: 458.2212

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_6$

berechnet: C 75.96 %, H 5.71 %, N 18.33 %

gefunden: C 75.39 %, H 5.73 %, N 18.26 %

8.7.3. Synthese der Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base

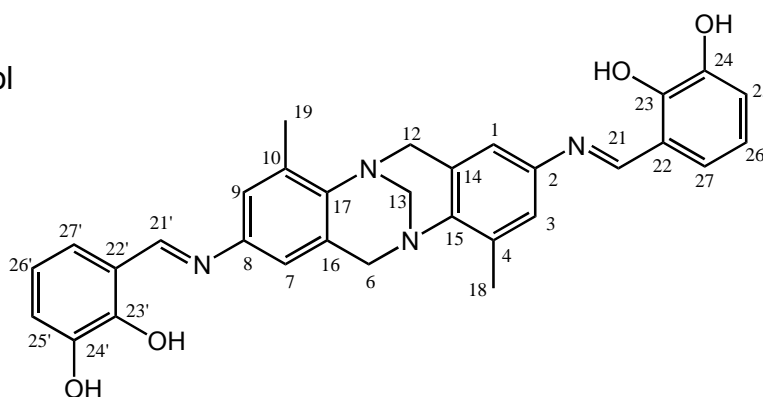
2,8-Bis((2,3-dihydroxyphenyl)methanimin)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (120)

250 mg (0.89 mmol) **94** wurden in einem 100 ml-Schlenkkolben, der zuvor zweimal evakuiert und belüftet worden war, nochmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurden 30 ml trockenes Ethanol hinzugegeben und zu der resultierenden Suspension ca. 2 ml trockenes Triethylamin hinzugegeben (solange, bis das eingesetzte Edukt komplett gelöst und eine klare Lösung entstanden war). Dann wurden 246 mg (1.78 mmol, 2 Äquiv.) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd hinzugegeben und die Lösung für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der roten Reaktionslösung war ein oranger Niederschlag ausgefallen, der anschließend abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurde. Laut NMR-spektroskopischer Untersuchung erwies sich das Rohprodukt als rein.

Ausbeute: 338 mg (0.65 mmol, 73 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

C₃₁H₂₈N₄O₄, 520.58 g/mol



NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, DMSO-*d*₆)

| | | |
|------|------|--|
| 2.42 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 4.06 | (d, | 2H, H-6 <i>endo</i> , H-12 <i>endo</i> , ² J = -17.0 Hz), |
| 4.30 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.58 | (d, | 2H, H-6 <i>exo</i> , H-12 <i>exo</i> , ² J = -17.0 Hz) |
| 6.75 | (dd, | 2H, H-26, H-26', ³ J _{25,26} = 8.7 Hz, ³ J _{26,27} = 7.2 Hz) |
| 6.90 | (d, | 2H, H-25, H-25', ³ J _{25,26} = 8.7 Hz) |
| 6.93 | (s, | 2H, H-1, H-7) |
| 7.01 | (d, | 2H, H-27, H-27', ³ J _{26,27} = 7.2 Hz) |
| 7.17 | (s, | 2H, H-3, H-9) |

8. Experimenteller Teil

| | | |
|-------|------|------------------------|
| 8.62 | (s, | 2H, H-21, H-21') |
| 9.11 | (bs, | 2H, OH an C-24, C-24') |
| 13.30 | (bs, | 2H, OH) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, DMSO- d_6):

16.8 (2C, C-18, C-19), 54.5 (2C, C-6, C-12), 67.0 (C-13), 117.2 (2C, C-1, C-7), 118.6 (4C, C-22, C-22', C-26, C-26'), 119.3 (2C, C-25, C-25'), 121.5 (2C, C-3, C-9), 122.5 (2C, C-27, C-27'), 129.1 (2C, C-14, C-16), 133.5 (2C, C-4, C-10), 142.8 (2C, C-2, C-8), 144.8 (2C, C-15, C-17), 145.5 (2C, C-24, C-24'), 149.3 (2C, C-23, C-23'), 162.4 (2C, C-21, C-21')

| | |
|---------------------------------|---|
| MS (<i>EI</i>) <i>m/z</i> (%) | 520.3 ($[\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4]^+$, 100) |
| HR-MS (<i>EI</i>) | berechnet: 520.2111 |
| | gefunden: 520.2111 |

| | |
|-------------------|---|
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$ |
| berechnet: | C 69.71 %, H 5.57 %, N 10.49 % |
| gefunden: | C 69.78 %, H 5.79 %, N 10.51 % |

2,8-Bis((2,3-dihydroxyphenyl)-1-ylethynyl)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methano-dibenzodiazocin (119)

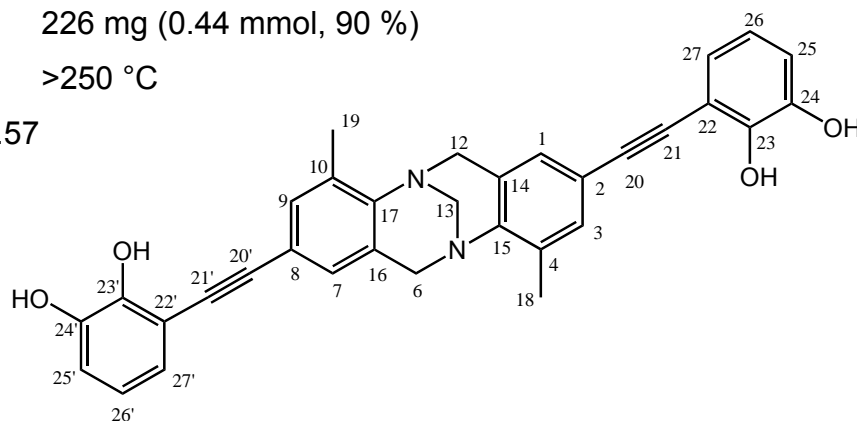
340 mg (0.49 mmol) **118** wurden in 10 ml MeOH und 10 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2 ml konzentrierte Salzsäure gegeben und es wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf kann dünnschichtchromatographisch mit Toluol/THF (9:1) + 5 % Et_3N als Eluent verfolgt werden. Die Reaktionslösung wurde weitestgehend eingengt und der Rückstand in etwas Wasser und Essigsäureethylester aufgenommen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mehrfach mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

8. Experimenteller Teil

Ausbeute: 226 mg (0.44 mmol, 90 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

C₃₃H₂₆N₂O₄, 514.57



NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, DMSO-*d*₆)

| | |
|------|---|
| 2.38 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.12 | (d, 2H, H-6 _{endo} , H-12 _{endo} , ² J = -17.0 Hz) |
| 4.38 | (s, 2H, H-13) |
| 4.57 | (d, 2H, H-6 _{exo} , H-12 _{exo} , ² J = -17.0 Hz) |
| 6.60 | (dd, 2H, H-26, H-26', ³ J = 7.7 Hz) |
| 6.77 | (m, 4H, H-25, H-25', H-27, H-27') |
| 7.05 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.24 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 8.85 | (bs, 2H, OH) |
| 9.46 | (bs, 2H, OH) |

¹³C-NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, DMSO-*d*₆):

16.6 (2C, C-18, C-19), 54.0 (2C, C-6, C-12), 67.0 (C-13), 86.1 (2C, C-21, C-21'), 92.2 (2C, C-20, C-20'), 110.4 (2C, C-22, C-22'), 115.9 (2C, C-25, C-25'), 118.4 (2C, C-2, C-8), 119.2 (2C, C-26, C-26'), 122.9 (2C, C-27, C-27'), 127.6 (2C, C-1, C-7), 128.3 (2C, C-14, C-16), 131.5 (2C, C-3, C-9), 132.9 (2C, C-4, C-10), 144.9 (2C, C-15, C-17), 145.5 (2C, C-24, C-24'), 146.8 (2C, C-23, C-23')

MS (EI) m/z (%) 514.2 ([C₃₃H₂₆N₂O₄]⁺, 100)

HR-MS (EI) berechnet: 514.1892

gefunden: 514.1894

Elementaranalyse: C₃₃H₂₆N₂O₄·3.5 H₂O

berechnet: C 68.62 %, H 5.76 %, N 4.85 %

gefunden: C 68.49 %, H 5.56 %, N 4.50 %

8.8. Metallkomplexe der Liganden

8.8.1. Präparation und Untersuchung der Metallkomplexe

Es wurden Stammlösungen der verschiedenen Bis(bipyridin)- und Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden im μ -molaren Bereich in 2 ml-, 4 ml- oder 5 ml-Messkolben im jeweiligen deuterierten Lösungsmittel angesetzt, aus denen dann mittels einer Eppendorf Pipette definierte Mengen entnommen wurden, die direkt ins NMR-Röhrchen abgefüllt worden sind. Auf gleiche Weise wurden Stammlösungen von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$, $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ oder $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, (alle in CD_3CN) und $[\text{Fe}(\text{SO}_4)] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$ oder $[\text{FeCl}_2]$ (in DMSO-d_6) in 1 ml- oder 2 ml-Messkolben vorbereitet, aus denen wiederum mittels einer Eppendorf-Pipette definierte Mengen mit entsprechender passender Stöchiometrie direkt zu der Lösung der jeweiligen Liganden ins NMR-Röhrchen abgefüllt wurden. Das NMR-Röhrchen wurde daraufhin verschlossen, kräftig durchgeschüttelt und die Proben direkt im Anschluss vermessen. Da im Fall der Kupfer(I)- und Eisen(II)-Komplexe in der Regel sehr breite Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgrund dynamischer Ligandenaustauschprozesse beobachtet worden sind, ist im Folgenden lediglich ihre massenspektrometrische Charakterisierung angeführt. Die für die NMR-spektroskopische Untersuchungen oder frisch angesetzte Lösungen der Metallkomplexe in nichtdeuterierten Lösungsmitteln wurden anschließend massenspektrometrisch untersucht, wobei der erste Peak des Isotopenmusters der dinuklearen Komplexe in einigen Fällen als Referenzpeak für die Hochauflösung (HR-ESI) dient.

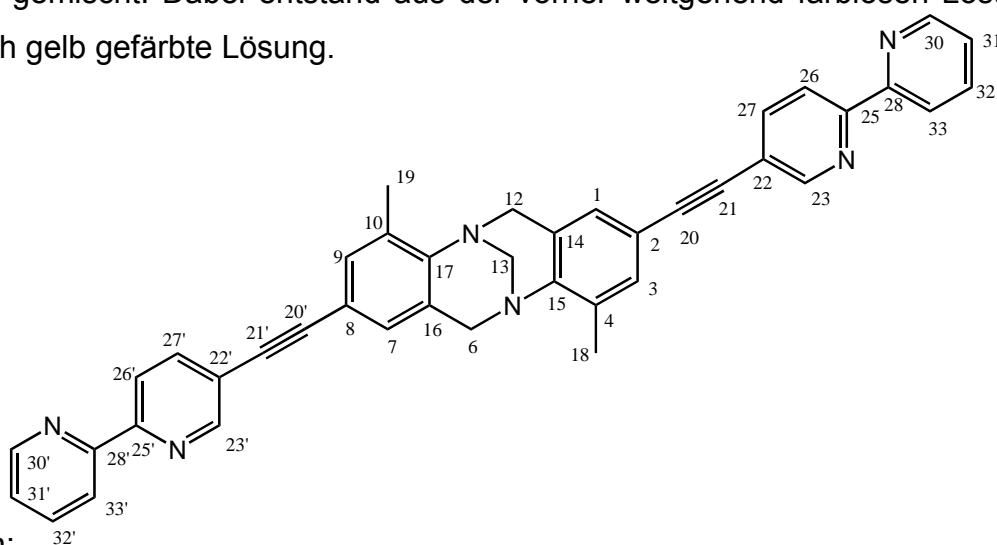
Im Fall der Zink(II)-Komplexe wurden bis auf zwei Ausnahmen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, wahrscheinlich aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsvorlieben des Zink(II)-ions, sowohl in einem 3:2 als auch 1:1-Verhältnis von Ligand zu Zink oftmals mehrere Spezies detektiert. Ihre massenspektrometrische Analyse ist dennoch angeführt, da in den meisten Fällen jeweils nur eine Spezies (nämlich entweder die dreisträngigen oder die zweisträngigen Helicate) detektiert werden konnten.

Titan(IV)-Komplexe der Bis(brenzkatechin)-Liganden wurden nicht *in situ* hergestellt, sondern synthetisiert und isoliert. Da in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ähnlich wie in den Fällen der Kupfer(I)- und Eisen(II)-Komplexe nur sehr breite Signale aufgrund von dynamischen Ligandenaustauschprozessen detektiert werden konnten, sind bei der Charakterisierung lediglich die ESI-MS-Daten aufgeführt.

8.8.2. Metallkomplexe der Bis(bipyridin)-Liganden der Trögerschen Base

[Ag₂25₂](BF₄)₂

20.0 mg (33.0 μmol) **25** wurden eingewogen, in 5 ml CD_2Cl_2 gelöst und aus dieser Lösung 800 μl (3.2 mg, 5.3 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 7.3 mg (26.4 μmol) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD_3CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (1.5 mg, 5.3 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und die resultierende Lösung gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich gelb gefärbte Lösung.



NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CH_2Cl_2)

| | |
|------|--|
| 2.38 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.00 | (d, 2H, H-6 <i>endo</i> , H-12 <i>endo</i> , $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.29 | (s, 2H, H-13) |
| 4.56 | (d, 2H, H-6 <i>exo</i> , H-12 <i>exo</i> , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.00 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.25 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.32 | (ddd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 4.4$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, $^4J_{31,33} = 1.1$ Hz) |
| 7.82 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{32,33} = 8.2$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.6$ Hz) |
| 7.86 | (dd, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz, $^4J_{23,27} = 2.2$ Hz) |
| 8.35 | (dd, 4H, H-26, H-26', H-33, H-33', $^3J_{26,27} = ^3J_{32,33} = 8.2$ Hz) |
| 8.62 | (d, 2H, H-30, H-30', $^3J_{30,31} = 4.4$ Hz) |

8. Experimenteller Teil

8.69 (d, 2H, H-23, H-23', $^4J_{23,27} = 1.7$ Hz)

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CD_2Cl_2):

16.6 (C-18, C-19), 54.6 (C-6, C-12), 67.1 (C-13), 84.0 (C-21, C-21'), 95.7 (C-20, C-20'), 116.8 (2C, C-14, C-16), 122.1 (2C, C-26, C-26'), 122.5 (2C, C-22, C-22'), 122.9 (2C, C-33, C-33'), 125.7 (2C, C-31, C-31'), 128.0 (2C, C-1, C-7), 128.5 (2C, C-2, C-8), 132.1 (2C, C-3, C-9), 133.6 (2C, C-4, C-10), 139.4 (2C, C-32, C-32'), 140.8 (2C, C-27, C-27'), 147.5 (2C, C-15, C-17), 150.0 (2C, C-28, C-28'), 150.9 (2C, C-30, C-30'), 151.2 (2C, C-25, C-25'), 152.4 (2C, C-23, C-23')

MS (ESI):

m/z (%): 714.2 ($[\text{Ag}_2\mathbf{25}_2]^{2+}$, $[\text{Ag}\mathbf{25}]^+$, Verhältnis 1:2, 100)
1017.8 ($[\text{Ag}_2\mathbf{25}_3]^{2+}$, 10)
1515.3 ($\{[\text{Ag}_2\mathbf{25}_2]\text{BF}_4\}^+$, 8)

HR-MS (ESI) für $[\text{Ag}_2\mathbf{25}_2]^{2+}$: 713.1577 (berechnet), 713.1546 (gefunden)

$[\text{Cu}_2\mathbf{25}_2](\text{BF}_4)_2$

Es wurde eine Stammlösung von 8.3 mg (26.4 μmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich rotbraun gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 670.2 ($[\text{Cu}_2\mathbf{25}_2]^{2+}$, 100)
1427.4 ($\{[\text{Cu}_2\mathbf{25}_2]\text{BF}_4\}^+$, 5)

HR-MS (ESI) für $[\text{Cu}_2\mathbf{25}_2]^{2+}$: 669.1822 (berechnet), 669.1826 (gefunden)

$[\text{Fe}_2\mathbf{25}_3](\text{SO}_4)_2$ bzw. $[\text{Fe}_2\mathbf{25}_3](\text{BF}_4)_4$

Es wurde eine Stammlösung von 4.9 mg (17.6 μmol) $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ in 1 ml $\text{DMSO-}d_6$ hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes

8. Experimenteller Teil

verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark rotviolett gefärbte Lösung. Für die massenspektrometrische Untersuchung wurde $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ als Fe(II)-Quelle genutzt.

MS (ESI):

m/z (%): 482.9 ($[\text{Fe}_2\mathbf{25}_3]^{4+}$, 30)
650.2 ($\{[\text{Fe}_2\mathbf{25}_3]\text{F}\}^{3+}$, 30 (BF₃-Verlust))
672.9 ($\{[\text{Fe}_2\mathbf{25}_3]\text{BF}_4\}^{3+}$, 100)
1052.8 ($\{[\text{Fe}_2\mathbf{25}_3](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$, 20)

$[\text{Zn}_2\mathbf{25}_3](\text{BF}_4)_4$

Es wurden Stammlösungen von 6.3 mg (17.6 μmol) und 9.4 mg (26.4 μmol) $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$ in jeweils 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstanden aus den vorher weitgehend farblosen Lösungen intensiv gelb gefärbte Lösungen. In beiden Fällen konnten nur Signale der dreisträngigen Helicate detektiert werden.

MS (ESI):

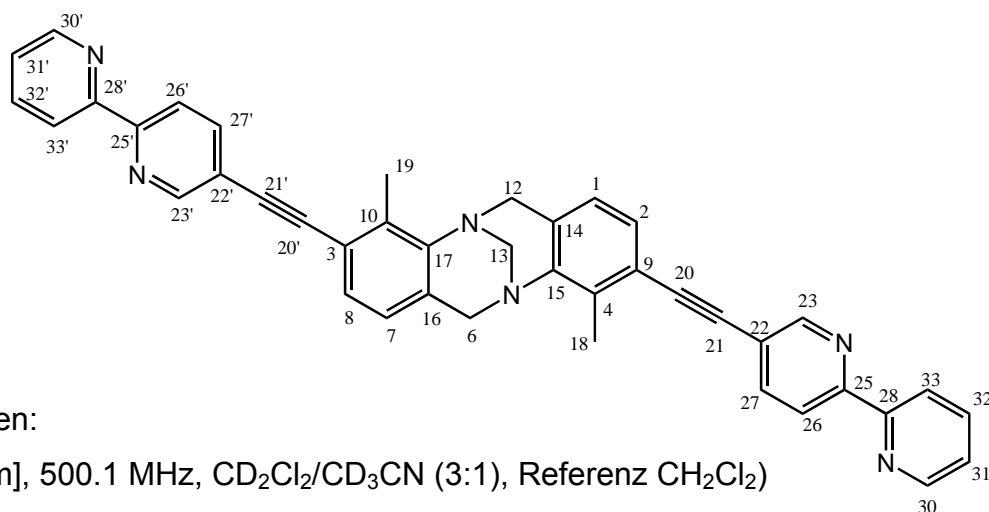
m/z (%): 487.7 ($[\text{Zn}_2\mathbf{25}_3]^{4+}$, 65)
679.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{25}_3]\text{BF}_4\}^{3+}$, 100)
1062.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{25}_3](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$, 30)

$[\text{Ag}_2\mathbf{97}_2](\text{BF}_4)_2$

10.0 mg (16.5 μmol) **97** wurden eingewogen, in 2 ml CD_2Cl_2 gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (3 mg, 4.95 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 6.9 mg (25 μmol) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD_3CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (1.4 mg, 5 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und diese gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich gelb

8. Experimenteller Teil

gefärbte Lösung, aus welcher nach kurzer Zeit ein dichter gelber Niederschlag ausfiel, der nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte.



NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CH_2Cl_2)

| | |
|------|---|
| 2.52 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 3.79 | (d, 2H, H-6 $_{endo}$, H-12 $_{endo}$, $^2J = -17.0$ Hz) |
| 4.18 | (s, 2H, H-13) |
| 4.41 | (d, 2H, H-6 $_{exo}$, H-12 $_{exo}$, $^2J = -17.0$ Hz) |
| 6.62 | (d, 2H, H-1, H-7, $^3J_{1,2} = 7.1$ Hz) |
| 7.09 | (d, 2H, H-2, H-8, $^3J_{1,2} = 7.1$ Hz) |
| 7.52 | (ddd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 4.4$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.4$ Hz, 4J nicht aufgelöst) |
| 8.02 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{31,32} = 7.4$ Hz, $^3J_{32,33} = 7.7$ Hz, $^4J_{30,32}$ nicht aufgelöst) |
| 8.09 | (d, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 7.7$ Hz) |
| 8.23 | (dd, 4H, H-26, H-26', H-33, H-33', $^3J_{26,27} = 7.7$ Hz, $^3J_{32,33} = 7.7$ Hz) |
| 8.65 | (d, 2H, H-30, H-30', $^3J_{30,31} = 4.4$ Hz) |
| 8.68 | (s, 2H, H-23, H-23') |

Da nach kurzer Zeit ein dichter Niederschlag ausgefallen war, konnte keine ^{13}C -NMR-Messung durchgeführt werden.

MS (ESI):

| | |
|---------|--|
| m/z (%) | 714.2 ($[\text{Ag}_2\mathbf{97}_2]^{2+}$, 100) |
| | 1017.8 ($[\text{Ag}_2\mathbf{97}_3]^{2+}$, 5) |
| | 1515.4 ($\{[\text{Ag}_2\mathbf{97}_2]\text{BF}_4\}^+$, 10) |

[Cu₂97₂](BF₄)₂

Es wurde eine Stammlösung von 7.8 mg (25 μ mol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich rotbraun gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 670.2 ([Cu₂97₂]²⁺, 100)
1427.4 ({[Cu₂97₂]BF₄}⁺, 5)

[Fe₂97₃](SO₄)₂ bzw. [Fe₂97₃](BF₄)₄

Es wurde eine Stammlösung von 4.6 mg (16.7 μ mol) [Fe(SO₄)₂] \cdot 6.5 H₂O in 1 ml DMSO-*d*₆ hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark rotviolett gefärbte Lösung. Für die massenspektrometrische Untersuchung wurde [Fe(BF₄)₂] \cdot 6 H₂O als Fe(II)-Quelle genutzt.

MS (ESI):

m/z (%): 482.9 ([Fe₂97₃]⁴⁺, 80)
650.2 ({[Fe₂97₃]F}³⁺, 80 (BF₃-Verlust))
672.9 ({[Fe₂97₃]BF₄}³⁺, 100)
1052.8 ({[Fe₂97₃](BF₄)₂}²⁺, 20)

[Zn₂97₂](ClO₄)₄

Es wurde eine Stammlösung von 9.3 mg (25 μ mol) [Zn(ClO₄)₂] \cdot 6 H₂O in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich gelb gefärbte Lösung.

MS (ESI):

| | |
|---------|--|
| m/z (%) | 481.1 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{97}_2]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 60) |
| | 683.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{97}_3]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 70) |
| | 771.1 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{97}_2](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 100) |
| | 1074.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{97}_3](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 8) |
| | 1642.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{97}_2](\text{ClO}_4)_3\}^+$, 5) |

 $[\text{Zn}_2\mathbf{97}_3](\text{BF}_4)_4$

10.0 mg (16.5 μmol) **97** wurden eingewogen, in 2 ml CD_2Cl_2 gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (3 mg, 4.95 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 5.9 mg (16.5 μmol) $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD_3CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (1.17 mg, 3.3 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und die resultierende Lösung gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich gelb gefärbte Lösung.

NMR-Daten:

 ^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CH_2Cl_2)

| | |
|------|---|
| 2.54 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 3.87 | (d, 2H, H-6 <i>endo</i> , H-12 <i>endo</i> , $^2\text{J} = -17.6 \text{ Hz}$), |
| 4.26 | (s, 2H, H-13) |
| 4.53 | (d, 2H, H-6 <i>exo</i> , H-12 <i>exo</i> , $^2\text{J} = -17.6 \text{ Hz}$) |
| 6.68 | (d, 2H, H-1, H-7, $^3\text{J}_{1,2} = 7.7 \text{ Hz}$) |
| 6.98 | (d, 2H, H-2, H-8, $^3\text{J}_{1,2} = 7.7 \text{ Hz}$) |
| 7.56 | (dd, 2H, H-31, H-31', $^3\text{J}_{30,31} = 4.4 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{31,32} = 7.7 \text{ Hz}$) |
| 7.80 | (d, 2H, H-30, H-30', $^3\text{J}_{30,31} = 4.4 \text{ Hz}$) |
| 8.01 | (d, 2H, H-23, H-23', $^4\text{J}_{23,27} = 1.6 \text{ Hz}$) |
| 8.25 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3\text{J}_{31,32} = 7.7 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{32,33} = 7.9 \text{ Hz}$, ^4J nicht aufgelöst) |
| 8.32 | (dd, 2H, H-27, H-27', $^3\text{J}_{26,27} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{23,27} = 1.6 \text{ Hz}$) |
| 8.53 | (dd, 4H, H-26, H-26', H-33, H-33', $^3\text{J}_{26,27} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{32,33} = 7.9 \text{ Hz}$) |

8. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CD_2Cl_2):

15.1 (C-18, C-19), 55.6 (C-6, C-12), 67.4 (C-13), 87.9 (2C, C-21, C-21'), 96.9 (2C, C-20, C-20'), 120.6 (2C, C-3, C-9), 123.7 (2C, C-33, C-33'), 124.2 (2C, C-26, C-26'), 124.7 (2C, C-22, C-22')*, 124.8 (2C, C-1, C-7)*, 127.4 (2C, C-2, C-8), 128.1 (2C, C-31, C-31'), 130.4 (2C, C-14, C-16), 136.4 (2C, C-4, C-10), 142.4 (2C, C-32, C-32'), 143.9 (2C, C-27, C-27'), 146.5 (2C, C-15, C-17), 147.6 (2C, C-25, C-25'), 148.0 (2C, C-30, C-30'), 148.7 (2C, C-28, C-28'), 149.4 (2C, C-23, C-23')

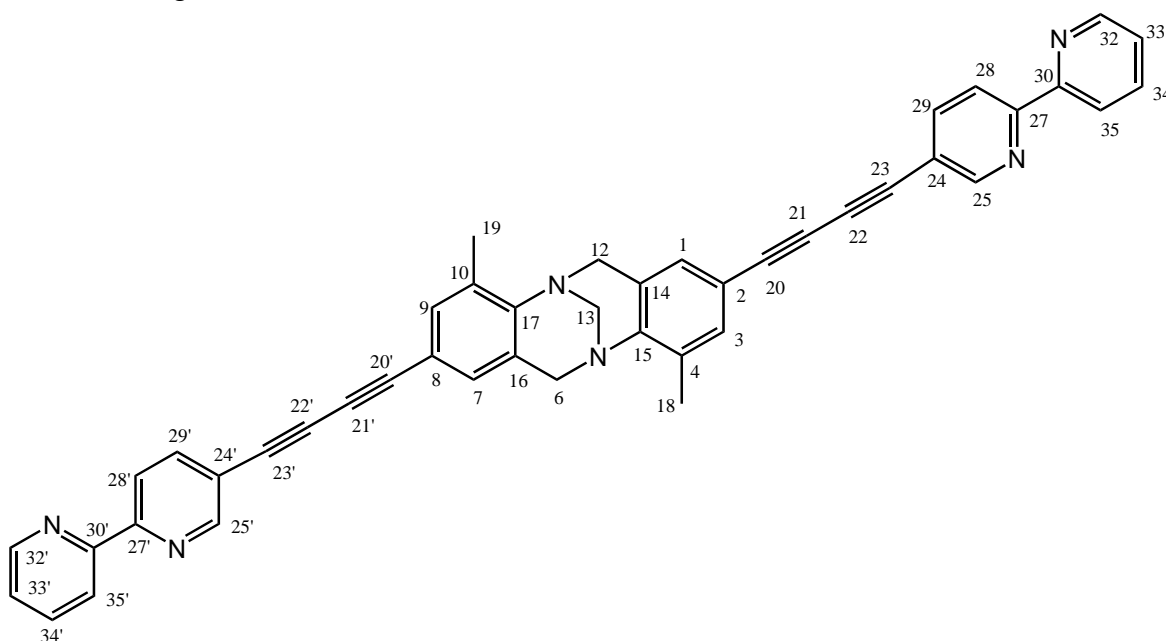
*Signale nicht eindeutig zuzuordnen

MS (ESI):

m/z (%): 487.7 ($[\text{Zn}_2\mathbf{97}_3]^{4+}$, 35)
679.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{97}_3]\text{BF}_4\}^{3+}$, 100)
1062.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{97}_3](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$, 35)

$[\text{Ag}_2\mathbf{98}_2](\text{BF}_4)_2$

5.0 mg (9.2 μmol) **98** wurden eingewogen, in 2 ml CD_2Cl_2 gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (1.5 mg, 2.3 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 3.2 mg (11.5 μmol) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD_3CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (0.6 mg, 2.3 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und diese gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich gelb gefärbte Lösung.



8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CH_2Cl_2)

| | |
|-----------|--|
| 2.34 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 3.95 | (d, 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.25 | (s, 2H, H-13) |
| 4.52 | (d, 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 6.97 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.21 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.52 | (ddd, 2H, H-33, H-33', $^3J_{32,33} = 4.4$ Hz, $^3J_{33,34} = 7.7$ Hz, $^4J_{33,35}$ nicht aufgelöst) |
| 8.01 | (ddd, 2H, H-34, H-34', $^3J_{33,34} = 7.7$ Hz, $^3J_{34,35} = 8.2$ Hz, $^4J_{32,34}$ nicht aufgelöst) |
| 8.04 | (dd, 2H, H-29, H-29', $^3J_{28,29} = 8.2$ Hz, $^4J_{25,29} = 2.2$ Hz) |
| 8.25-8.32 | (m, 4H, H-28, H-28', H-35, H-35') |
| 8.64 | (d, 2H, H-32, H-32', $^3J_{32,33} = 4.4$ Hz) |
| 8.69 | (d, 2H, H-25, H-25', $^4J_{25,29} = 1.8$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CD_2Cl_2):

16.7 (C-18, C-19), 54.6 (C-6, C-12), 67.3 (C-13), 72.2 (C-22, C-22')*, 77.0 (C-21, C-21')*, 79.4 (C-23, C-23'), 84.4 (C-20, C-20'), 115.7 (2C, C-2, C-8), 119.7 (2C, C-24, C-24'), 125.8 (2C, C-28, C-28'), 128.8 (2C, C-35, C-35'), 129.1 (2C, C-33, C-33'), 128.9 (2C, C-14, C-16), 129.2 (2C, C-1, C-7), 133.1 (2C, C-3, C-9), 133.9 (2C, C-4, C-10), 139.1 (2C, C-34, C-34'), 141.7 (2C, C-29, C-29'), 148.3 (2C, C-15, C-17), 150.7 (2C, C-32, C-32'), 152.1 (2C, C-27, C-27'), 152.2 (2C, C-30, C-30'), 153.4 (2C, C-25, C-25')

*Zuordnung nicht gesichert

MS (ESI):

m/z (%): 762.2 ($[\text{Ag}_2\mathbf{98}_2]^{2+}$, $[\text{Ag}\mathbf{98}]^+$, Verhältnis 1:2, 100)
1089.8 ($[\text{Ag}_2\mathbf{98}_3]^{2+}$, 10)
1611.3 ($\{[\text{Ag}_2\mathbf{98}_2]\text{BF}_4\}^+$, 3)

HR-MS (ESI) für $[\text{Ag}_2\mathbf{98}_2]^{2+}$: 761.1577 (berechnet), 761.1531 (gefunden)

[Cu₂98₂](BF₄)₂

Es wurde eine Stammlösung von 3.6 mg (11.5 μmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich rotbraun gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 718.2 ([Cu₂98₂]²⁺, 100)

HR-MS (ESI) für [Cu₂98₂]²⁺: 717.1822 (berechnet), 717.1818 (gefunden)

[Fe₂98₃](SO₄)₂ bzw. [Fe₂98₃](BF₄)₄

Es wurde eine Stammlösung von 2.1 mg (7.6 μmol) [Fe(SO₄)₂]·6.5 H₂O in 1 ml DMSO-*d*₆ hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark rotviolett gefärbte Lösung. Für die massenspektrometrische Untersuchung wurde [Fe(BF₄)₂]·6 H₂O als Fe(II)-Quelle genutzt.

MS (ESI):

m/z (%): 518.9 ([Fe₂98₃]⁴⁺, 80)

698.2 ({[Fe₂98₃]F}³⁺, 100 (BF₃-Verlust))

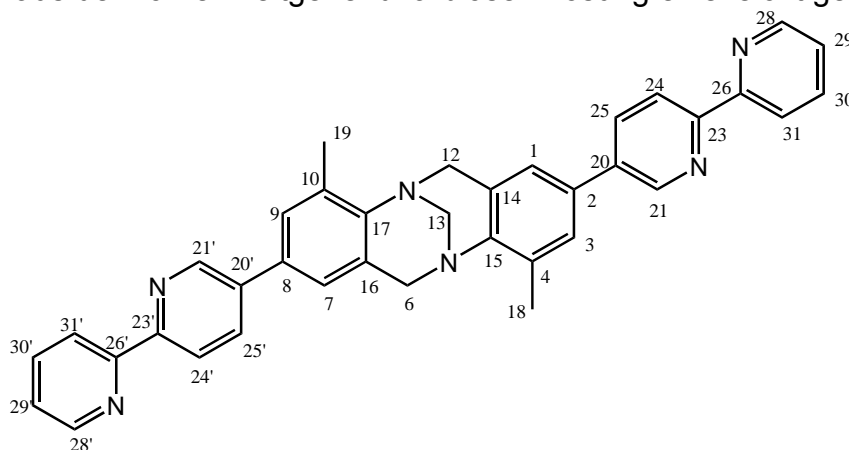
1124.8 ({[Fe₂98₃](BF₄)₂}²⁺, 20)

[Ag₂100₂](BF₄)₂

10.0 mg (17.90 μmol) **100** wurden eingewogen, in 2 ml CD₂Cl₂ gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (3.0 mg, 5.37 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 7.4 mg (26.85 μmol) [Ag(CH₃CN)₂]BF₄ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD₃CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (1.5 mg, 5.37 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und gut gemischt.

8. Experimenteller Teil

Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine leicht gelb gefärbte Lösung.



NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CH_2Cl_2)

| | |
|------|--|
| 2.35 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 3.96 | (d, 2H, H-6 <i>endo</i> , H-12 <i>endo</i> , $^2\text{J} = -17.0$ Hz), |
| 4.26 | (s, 2H, H-13) |
| 4.55 | (d, 2H, H-6 <i>exo</i> , H-12 <i>exo</i> , $^2\text{J} = -17.0$ Hz) |
| 7.03 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.29 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.53 | (ddd, 2H, H-29, H-29', $^3\text{J}_{28,29} = 4.2$ Hz, $^3\text{J}_{29,30} = 7.1$ Hz, $^4\text{J}_{29,31}$ nicht aufgelöst) |
| 8.06 | (dd, 2H, H-30, H-30', $^3\text{J}_{30,31} = 7.1$ Hz, $^3\text{J}_{29,30} = 7.1$ Hz) |
| 8.15 | (dd, 2H, H-25, H-25', $^3\text{J}_{24,25} = 8.2$ Hz, $^4\text{J}_{21,25} = 2.2$ Hz) |
| 8.28 | (dd, 4H, H-24, H-24', H-31, H-31', $^3\text{J}_{24,25} = 8.2$, $^3\text{J}_{30,31} = 7.1$ Hz) |
| 8.63 | (d, 2H, H-28, H-28', $^3\text{J}_{28,29} = 4.2$ Hz) |
| 8.68 | (d, 2H, H-21, H-21', $^4\text{J}_{21,25} = 2.2$ Hz) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CD_2Cl_2):

17.0 (C-18, C-19), 55.2 (C-6, C-12), 67.6 (C-13), 122.6, 122.7 (4C, C-24, C-24', C-31, C-31'), 123.0 (2C, C-1, C-7), 125.6 (2C, C-29, C-29'), 127.4 (2C, C-3, C-9), 129.2 (2C, C-14, C-16), 130.8 (2C, C-2, C-8), 134.3 (2C, C-4, C-10), 136.3 (2C, C-25, C-25'), 137.7 (2C, C-20, C-20'), 139.3 (2C, C-30, C-30'), 147.3 (2C, C-15, C-17), 148.6 (2C, C-21, C-21'), 150.3 (2C, C-23, C-23'), 151.2 (2C, C-28, C-28'), 152.0 (2C, C-26, C-26')

8. Experimenteller Teil

MS (ESI):

m/z (%): 666.2 ($[\text{Ag}_2\mathbf{100}_2]^{2+}$, 100)
945.8 ($[\text{Ag}_2\mathbf{100}_3]^{2+}$, 10)
1227.4 ($[\text{Ag}\mathbf{100}_2]^+$, 4)
1419.3 ($\{[\text{Ag}_2\mathbf{100}_2]\text{BF}_4\}^+$, 5)

HR-MS (ESI) für $[\text{Ag}_2\mathbf{100}_2]^{2+}$: 665.1577 (berechnet), 665.1547 (gefunden)

$[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2](\text{BF}_4)_2$

Es wurde eine Stammlösung von 8.5 mg (26.85 μmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich rotbraun gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 622.2 ($[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2]^{2+}$, 100)
901.3 ($[\text{Cu}_2\mathbf{100}_3]^{2+}$, 10)
1179.4 ($[\text{Cu}\mathbf{100}_2]^+$, 7)
1331.4 ($\{[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2]\text{BF}_4\}^+$, 5)

HR-MS (ESI) für $[\text{Cu}_2\mathbf{100}_2]^{2+}$: 621.1822 (berechnet), 621.1800 (gefunden)

$[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3](\text{SO}_4)_2$ bzw. $[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3](\text{BF}_4)_4$

Es wurde eine Stammlösung von 5.0 mg (18.00 μmol) $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$ in 1 ml $\text{DMSO-}d_6$ zur NMR-spektroskopischen Untersuchung hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark rotviolett gefärbte Lösung. Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurde $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2]\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ als Fe(II)-Quelle verwendet.

MS (ESI):

m/z (%): 446.9 ($[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3]^{4+}$, 60)

8. Experimenteller Teil

624.9 ($\{[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3]\text{BF}_4\}^{3+}$, 90)

811.0 ($\{[\text{Fe}_2\mathbf{100}_4]\text{BF}_4\}^{3+}$, 8)

980.4 ($\{[\text{Fe}_2\mathbf{100}_3](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$, 100)

$[\text{Zn}_2\mathbf{100}_3](\text{BF}_4)_4$

Es wurden Stammlösungen von 6.4 mg (17.9 μmol) und 9.6 mg (26.85 μmol) $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2]\cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ in 1 ml CD_3CN zur NMR-spektroskopischen Untersuchung hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstanden aus den vorher weitgehend farblosen Lösungen stark gelb gefärbte Lösungen. In beiden Fällen konnten nur Signale der dreisträngigen Helicate detektiert werden.

MS (ESI):

m/z (%): 451.7 ($[\text{Zn}_2\mathbf{100}_3]^{4+}$, 35)

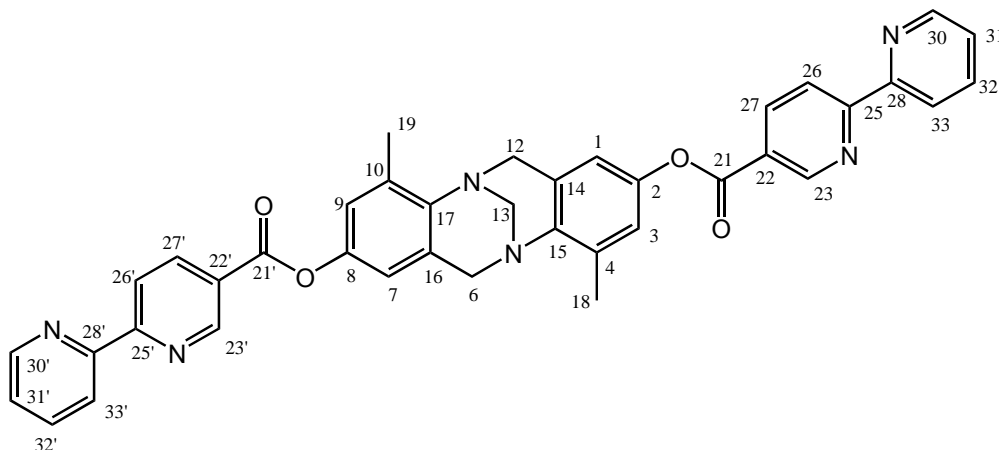
631.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{100}_3]\text{BF}_4\}^{3+}$, 90)

817.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{100}_4]\text{BF}_4\}^{3+}$, 10)

990.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{100}_3](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$, 100)

$[\text{Ag}_2\mathbf{101}_2](\text{BF}_4)_2$

5.0 mg (7.68 μmol) **101** wurden eingewogen, in 2 ml CD_2Cl_2 gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (1.5 mg, 2.3 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 3.2 mg (11.5 μmol) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD_3CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (0.6 mg, 2.3 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und diese gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine leicht gelb gefärbte Lösung.



8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H -NMR (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CH_2Cl_2)

| | |
|------|---|
| 2.40 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.00 | (d, 2H, H-6 $_{endo}$, H-12 $_{endo}$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.31 | (s, 2H, H-13) |
| 4.58 | (d, 2H, H-6 $_{exo}$, H-12 $_{exo}$, $^2J = -17.0$ Hz) |
| 6.70 | (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{1,3} = 2.2$ Hz) |
| 6.92 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.54 | (ddd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 4.4$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, 4J nicht auswertbar) |
| 8.02 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, $^3J_{32,33} = 8.2$ Hz, 4J nicht auswertbar) |
| 8.38 | (d, 2H, H-33, H-33', $^3J_{32,33} = 8.2$ Hz) |
| 8.43 | (d, 2H, H-26, H-26', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz) |
| 8.58 | (dd, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz, $^4J_{23,27} = 1.7$ Hz) |
| 8.69 | (d, 2H, H-30, H-30', $^3J_{30,31} = 4.4$ Hz) |
| 9.27 | (s, 2H, H-23, H-23') |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CD_2Cl_2):

16.9 (C-18, C-19), 55.2 (C-6, C-12), 67.5 (C-13), 117.9 (2C, C-1, C-7), 121.9 (2C, C-3, C-9)*, 122.0 (2C, C-26, C-26')*, 123.2 (2C, C-33, C-33'), 126.1 (2C, C-31, C-31'), 126.6 (2C, C-22, C-22'), 129.5 (2C, C-14, C-16), 135.1 (2C, C-4, C-10), 138.8 (2C, C-32, C-32'), 139.7 (2C, C-27, C-27'), 144.1 (2C, C-15, C-17), 146.5 (2C, C-2, C-8), 150.7 (2C, C-30, C-30'), 151.5 (2C, C-23, C-23'), 152.3 (C-28, C-28'), 157.1 (2C, C-25, C-25'), 163.6 (2C, C-21, C-21')

*Signale nicht eindeutig zuzuordnen

MS (ESI):

m/z (%): 754.2 ($[\text{Ag}_2\mathbf{101}_2]^{2+}$, $[\text{Ag}\mathbf{101}]^+$, Verhältnis ca. 1:2, 100)

1175.2 ($[\text{Ag}\mathbf{101}_2]^+$, 3)

1595.3 ($\{[\text{Ag}_2\mathbf{101}_2]\text{BF}_4\}^+$, 3)

[Cu₂101₂](BF₄)₂

Es wurde eine Stammlösung von 3.6 mg (11.45 μ mol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich rotbraun gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 710.2 ([Cu₂101₂]²⁺, [Cu101]⁺, Verhältnis ca. 4:1, 100)
1108.3 ([Cu₂100₃]²⁺, 4)
1507.4 ([Cu₂101₂]BF₄)⁺, 4)

[Fe₂101₃](SO₄)₂ bzw. [Fe₂101₃](BF₄)₄

Es wurde eine Stammlösung von 2.1 mg (7.6 μ mol) [Fe(SO₄)₂] \cdot 6.5 H₂O in 1 ml DMSO-*d*₆ hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark rotviolett gefärbte Lösung. Für die massenspektrometrische Untersuchung wurde [Fe(BF₄)₂] \cdot 6 H₂O als Fe(II)-Quelle genutzt.

MS (ESI):

m/z (%): 512.9 ([Fe₂101₃]⁴⁺, 80)
690.2 ([Fe₂101₃]F)³⁺, 100 (BF₃-Verlust)
712.9 ([Fe₂101₃]BF₄)³⁺, 20)
1112.8 ([Fe₂101₃](BF₄)₂)²⁺, 20)

[Zn₂101₂](ClO₄)₄

Es wurden Stammlösungen von 4.3 mg (11.5 μ mol) [Zn(ClO₄)₂] \cdot 6 H₂O in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine gelb gefärbte Lösung.

8. Experimenteller Teil

MS (ESI)

m/z (%): 507.7 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{101}_2]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 10)
811.1 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{101}_2](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 100)

$[\text{Zn}_2\mathbf{101}_3](\text{ClO}_4)_4$

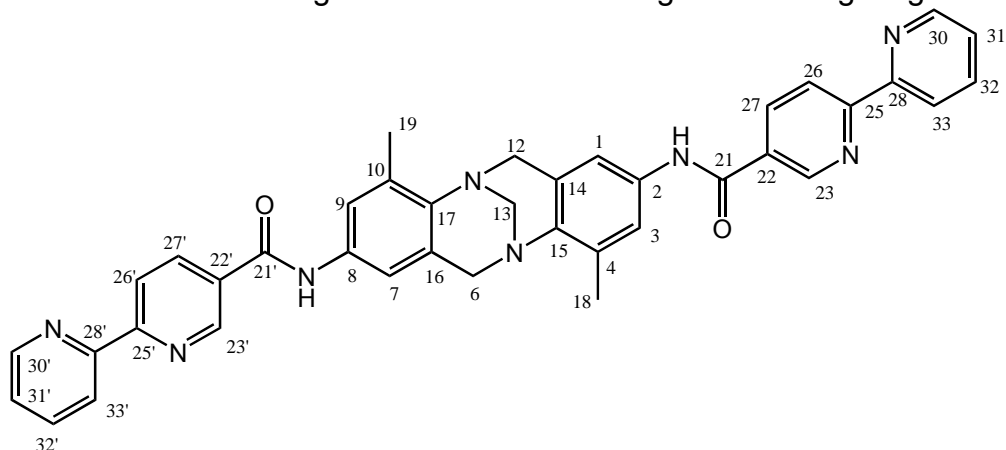
Es wurden Stammlösungen von 2.9 mg (7.7 μmol) $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine gelb gefärbte Lösung.

MS (ESI)

m/z (%): 517.7 ($[\text{Zn}_2\mathbf{101}_3]^{4+}$, 10)
723.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{101}_3]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 100)
811.1 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{101}_2](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 9)
1134.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{101}_3](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 20)

$[\text{Ag}_2\mathbf{102}_2](\text{BF}_4)_2$

12.6 mg (19.6 μmol) **102** wurden eingewogen, in 2 ml $\text{DMF-}d_7$ gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (3.8 mg, 5.88 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 8.1 mg (29.4 μmol) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD_3CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (1.6 mg, 5.88 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine leicht gelb gefärbte Lösung.



8. Experimenteller Teil

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, DMF- d_7 /CD $_3$ CN (3:1), Referenz DMF)

| | |
|-------|--|
| 2.42 | (s, 6H, H-18, H-19) |
| 4.03 | (d, 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.35 | (s, 2H, H-13) |
| 4.59 | (d, 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 7.41 | (s, 2H, H-1, H-7) |
| 7.48 | (s, 2H, H-3, H-9) |
| 7.71 | (ddd, 2H, H-31, H-31', $^3J_{30,31} = 3.9$ Hz, $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, 4J nicht aufgelöst) |
| 8.20 | (ddd, 2H, H-32, H-32', $^3J_{31,32} = 7.6$ Hz, $^3J_{32,33} = 8.2$ Hz, $^4J_{30,32} = 1.6$ Hz) |
| 8.60 | (d, 2H, H-26, H-26', $^3J_{26,27} = 8.2$ Hz) |
| 8.65 | (m, 4H, H-27, H-27', H-33, H-33') |
| 8.86 | (s, 2H, H-30, H-30') |
| 9.34 | (s, 2H, H-23, H-23') |
| 10.28 | (s, 2H, -NH) |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, DMF- d_7 /CD $_3$ CN (3:1), Referenz DMF- d_7):

17.1 (2C, C-18, C-19), 55.8 (2C, C-6, C-12), 68.2 (C-13), 116.9 (2C, C-1, C-7), 121.8 (C-3, C-9), 122.4 (C-33, C-33'), 123.6 (2C, C-26, C-26'), 126.5 (2C, C-31, C-31'), 129.2 (2C, C-14, C-16), 133.4 (2C, C-22, C-22'), 133.7 (2C, C-4, C-10), 135.2 (2C, C-2, C-8), 138.3 (2C, C-27, C-27'), 139.6 (2C, C-32, C-32'), 143.1 (2C, C-15, C-17), 150.5 (2C, C-23, C-23'), 151.4 (2C, C-30, C-30'), 152.8 (2C, C-28, C-28').

C-25 und C-25' bzw. C-21, C-21' konnten aufgrund schwacher Intensitäten nicht detektiert werden.

MS (ESI):

m/z (%): 752.2 ([Ag $_2$ 102 $_2$] $^{2+}$, [Ag102] $^+$, Verhältnis ca. 1:2, 100)
1074.8 ([Ag $_2$ 102 $_3$] $^+$, 6)
1397.5 ([Ag102 $_2$] $^+$, 4)

[Cu₂102₂](BF₄)₂

Es wurde eine Stammlösung von 9.3 mg (29.4 μmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich rotbraun gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 708.2 ([Cu₂102₂]²⁺, 100)
973.3 ({[Cu₄102₄]BF₄}³⁺, 10)
1503.4 ({[Cu₂102₂]BF₄}⁺, 4)

[Fe₂102₃](SO₄)₂ bzw. [Fe₂102₃](BF₄)₄

Es wurde eine Stammlösung von 5.5 mg (19.6 μmol) [Fe(SO₄)₂]·6.5 H₂O in 1 ml DMSO-*d*₆ hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark rotviolett gefärbte Lösung. Für die massenspektrometrische Untersuchung wurde [FeCl₂] als Fe(II)-Quelle genutzt.

MS (ESI):

m/z (%): 511.4 ([Fe₂102₃]⁴⁺, 5)
693.6 ({[Fe₂102₃]Cl}³⁺, 10)
1058.3 ({[Fe₂102₃]Cl₂}²⁺, 100)

[Zn₂102₂](ClO₄)₄

Es wurden eine Stammlösung von 10.9 mg (29.4 μmol) [Zn(ClO₄)₂]₆·H₂O in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark gelb gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 506.5 ({[Zn₂102₂]ClO₄}³⁺, 30)

8. Experimenteller Teil

516.2 ($[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3]^{4+}$, 20)
721.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 15)
809.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_2](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 100)

$[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3](\text{ClO}_4)_4$

Es wurden eine Stammlösung von 7.3 mg (19.6 μmol) $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark gelb gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 516.2 ($[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3]^{4+}$, 100)
699.9 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3]\text{Cl}\}^{3+}$, 80)
721.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 70)
914.9 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_4]\text{Cl}\}^{3+}$, 20)
936.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_4]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 20)
1067.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3]\text{Cl}_2\}^{2+}$, 15)
1099.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3](\text{ClO}_4)\text{Cl}\}^{2+}$, 15)
1131.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{102}_3](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 15)

$[\text{Ag}_2\mathbf{103}_2](\text{BF}_4)_2$

12.6 mg (19.6 μmol) **103** wurden eingewogen, in 2 ml $\text{DMF-}d_7$ gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (3.8 mg, 5.88 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 8.1 mg (29.4 μmol) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD_3CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (1.6 mg, 5.88 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und diese gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine leicht gelb gefärbte Lösung.

Leider zeigte das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum in diesem Fall ein sehr dynamisches Verhalten, so dass keine Auswertung erfolgen konnte. Nichtsdestotrotz konnte der gebildete zweikernige Komplex eindeutig mittels ESI-MS in analoger Weise zu den anderen Silber(I)-Komplexen nachgewiesen werden.

8. Experimenteller Teil

MS (ESI):

m/z (%): 752.2 ([Ag₂**103**]²⁺, 100)
1032.3 ({[Ag₄**103**]₄BF₄}³⁺, 30)
1397.5 ({[Ag**103**]₂BF₄}⁺, 10)

[Cu₂103₂](BF₄)₂

Es wurde eine Stammlösung von 9.3 mg (29.4 μmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich rotbraun gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 708.2 ([Cu₂**103**]²⁺, 100)
973.3 ({[Cu₄**103**]₄BF₄}³⁺, 30)
1503.4 ({[Cu**103**]₂BF₄}⁺, 10)

[Fe₂103₃](SO₄)₂ bzw. [Fe₂103₃](BF₄)₄

Es wurde eine Stammlösung von 5.5 mg (19.6 μmol) [Fe(SO₄)₂]·6.5 H₂O in 1 ml DMSO-*d*₆ hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine stark rotviolett gefärbte Lösung. Für die massenspektrometrische Untersuchung wurde [Fe(BF₄)₂]·6 H₂O als Fe(II)-Quelle genutzt.

MS (ESI):

m/z (%): 511.4 ([Fe₂**103**]⁴⁺, 100)
710.9 ({[Fe₂**103**]₃BF₄}³⁺, 100)
1109.9 ({[Fe₂**103**]₃(BF₄)₂}²⁺, 25)

[Zn₂103₃](ClO₄)₄

Es wurden Stammlösungen von 7.3 mg (19.6 μmol) [Zn(ClO₄)₂]·6 H₂O in 1 ml CD₃CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren.

8. Experimenteller Teil

Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine gelb gefärbte Lösung.

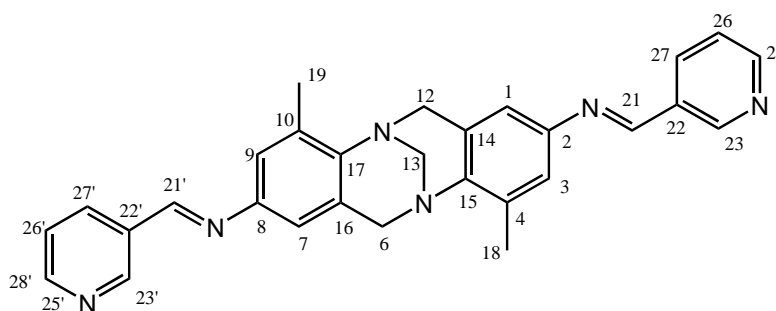
MS (ESI):

m/z (%): 516.2 ($[\text{Zn}_2\mathbf{103}_3]^{4+}$, 80)
721.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{103}_3]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 100)
1131.3 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{103}_3](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 30)

8.8.3. Metallkomplexe des Bis(2-pyridylmethanimin)-Liganden

$[\text{Ag}_2\mathbf{104}_2](\text{BF}_4)_2$

8.2 mg (17.90 μmol) **104** wurden eingewogen, in 2 ml CD_2Cl_2 gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (3 mg, 5.37 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 7.4 mg (26.85 μmol) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD_3CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (1.5 mg, 5.37 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich gelb gefärbte Lösung.



NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CH_2Cl_2):

| | | |
|------|-------|--|
| 2.16 | (s, | 6H, H-18, H-19) |
| 3.75 | (d, | 2H, H-6 $endo$, H-12 $endo$, $^2J = -17.0$ Hz), |
| 4.18 | (s, | 2H, H-13) |
| 4.40 | (d, | 2H, H-6 exo , H-12 exo , $^2J = -17.0$ Hz) |
| 6.81 | (d, | 2H, H-1, H-7, $^4J_{1,3} = 2.1$ Hz) |
| 7.03 | (s, | 2H, H-3, H-9) |
| 7.68 | (ddd, | 2H, H-25, H-25', $^3J_{24,25} = 4.3$ Hz, $^3J_{25,26} = 7.7$ Hz, |

8. Experimenteller Teil

| | |
|------|--|
| | $^4J_{25,27} = 1.0 \text{ Hz}$) |
| 7.90 | (d, 2H, H-27, H-27', $^3J_{26,27} = 7.8 \text{ Hz}$) |
| 8.12 | (ddd, 2H, H-26, H-26', $^3J_{25,26} = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J_{26,27} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{24,26} = 1.6 \text{ Hz}$) |
| 8.69 | (d, 2H, H-24, H-24', $^3J_{24,25} = 4.3 \text{ Hz}$) |
| 8.81 | (s, 2H, H-21, H-21') |

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CD_2Cl_2):

16.9 (2C, C-18, C-19), 55.0 (2C, C-6, C-12), 67.4 (C-13), 118.5 (2C, C-1, C-7), 123.8 (2C, C-3 C-9), 128.3 (2C, C-25, C-25'), 129.38 (2C, C-14, C-16), 129.43 (2C, C-27, C 27'), 134.5 (2C, C-4, C-10), 139.8 (2C, C-26, C-26'), 142.3 (2C, C-2, C-8), 147.1 (2C, C-15, C-17), 150.0 (2C, C-22, C-22'), 151.7 (2C, C-24, C-24'), 156.3 (2C, C-21, C-21')

MS (ESI):

m/z (%): 566.1 ($[\text{Ag}_2\mathbf{104}_2]^{2+}$, 100)
1219.3 ($\{[\text{Ag}_2\mathbf{104}_2]\text{BF}_4\}^+$, 5)

HR-MS (ESI) für $[\text{Ag}_2\mathbf{104}_2]^{2+}$: 565.1264 (berechnet), 565.1208 (gefunden)

$[\text{Cu}_2\mathbf{104}_2](\text{BF}_4)_2$

Es wurde eine Stammlösung von 8.5 mg (26.85 μmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich rotbraun gefärbte Lösung.

MS (ESI):

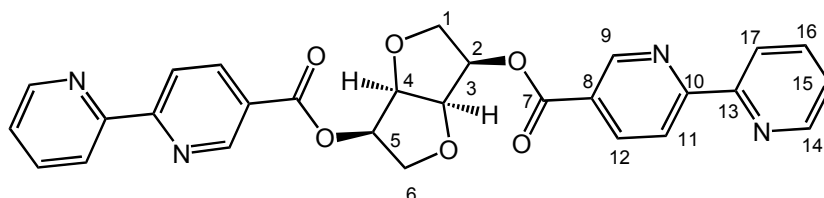
m/z (%): 522.2 ($[\text{Cu}_2\mathbf{104}_2]^{2+}$, 100)
1131.3 ($\{[\text{Cu}_2\mathbf{104}_2]\text{BF}_4\}^+$, 10)

HR-MS (ESI) für $[\text{Cu}_2\mathbf{104}_2]^{2+}$: 521.1509 (berechnet), 521.1487 (gefunden)

8.8.4. Metallkomplexe des Bis(bipyridin)-Liganden des 1,4:3,6-Dianhydro-D-Mannitols

[Ag₂71₂](BF₄)₂

10 mg (19.59 μmol) **71** wurden eingewogen, in 2 ml CD₂Cl₂ gelöst und aus dieser Lösung 600 μl (3 mg, 5.88 μmol) entnommen und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. 8.1 mg (29.38 μmol) [Ag(CH₃CN)₂]BF₄ wurden ebenfalls eingewogen und in 1 ml CD₃CN gelöst. Aus dieser Lösung wurden 200 μl (1.6 mg, 5.88 μmol) entnommen und zu der Lösung des Liganden im NMR-Röhrchen gegeben und gut gemischt. Dabei entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine deutlich gelb gefärbte Lösung.



NMR-Daten:

¹H (δ [ppm], 500.1 MHz, CD₂Cl₂/CD₃CN (3:1), Referenz CH₂Cl₂)

| | |
|------|--|
| 4.09 | (dd, 2H, H-1 _{exo} , H-6 _{exo} , ² J _{1,6} = -11.5 Hz, ³ J _{1_{exo},2} = 3.8 Hz) |
| 4.23 | (d, 2H, H-1 _{endo} , H-6 _{endo} , ² J _{1,6} = -11.5 Hz) |
| 4.88 | (m, 2H, H-3, H-4') |
| 5.44 | (s, 2H, H-2, H-5) |
| 7.71 | (ddd, 2H, H-15, H-15', ³ J _{14,15} = 4.9 Hz, ³ J _{15,16} = 7.6 Hz, ⁴ J nicht aufgelöst) |
| 8.15 | (ddd, 2H, H-16, H-16', ³ J _{15,16} = 7.6 Hz, ³ J _{16,17} = 8.2 Hz, ⁴ J _{14,16} = 1.6 Hz) |
| 8.37 | (d, 2H, H-17, H-17', ³ J _{16,17} = 8.2 Hz) |
| 8.39 | (d, 2H, H-11, H-11', ³ J _{11,12} = 8.2 Hz) |
| 8.68 | (dd, 2H, H-12, H-12', ³ J _{11,12} = 8.2 Hz, ⁴ J _{9,12} = 1.1 Hz) |
| 8.85 | (d, 2H, H-14, H-14', ³ J _{14,15} = 4.9 Hz) |
| 9.29 | (d, 2H, H-9, H-9', ⁴ J _{8,12} = 1.1 Hz) |

8. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CD_2Cl_2):

73.5 (2C, C-2, C-5), 75.4 (2C, C-1, C-6), 82.9 (2C, C-3, C-4), 123.2 (2C, C-11, C-11'), 124.1 (2C, C-17, C-17'), 126.7 (2C, C-15, C-15'), 127.5 (2C, C-8, C-8'), 139.8 (2C, C-16, C-16'), 140.6 (2C, C-12, C-12'), 150.6 (2C, C-9, C-9'), 151.3 (2C, C-13, C-13'), 151.8 (2C, C-14, C-14'), 155.4 (2C, C-10, C-10'), 163.3 (2C, C-7, C-7')

MS (ESI):

m/z (%): 617.1 ($[\text{Ag}71]^+$, 100)
1323.2 ($\{[\text{Ag}_271_2]\text{BF}_4\}^+$, 10)

$[\alpha]_{\text{D}}^{26}$: +376.8 ° (c = 0.345, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4:1))

CD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1) [λ ($\Delta\epsilon$): 291 nm (-18), 310 nm (+64)

$[\text{Cu}_271_2](\text{BF}_4)_2$

Es wurde eine Stammlösung von 9.3 mg (29.38 μmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend farblosen Lösung eine tief blauschwarz gefärbte Lösung.

MS (ESI):

m/z (%): 573.1 ($[\text{Cu}71]^+$, 100)
1235.2 ($\{[\text{Cu}_271_2]\text{BF}_4\}^+$, 9)

Aufgrund der tiefblau-schwarzen Färbung konnte wegen der großen Extinktion kein Drehwert bestimmt werden.

CD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1) [λ ($\Delta\epsilon$): 274 nm (-101), 313 nm (+110)

$[\text{Fe}_271_3](\text{SO}_4)_2$ bzw. $[\text{Fe}_271_3](\text{BF}_4)_4$

Es wurde eine Stammlösung von 5.5 mg (19.6 μmol) $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ in 1 ml $\text{DMSO-}d_6$ hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben entstand aus der vorher weitgehend

8. Experimenteller Teil

farblosen Lösung eine purpur gefärbte Lösung. Für die massenspektrometrische Untersuchung wurde $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Fe(II)-Quelle genutzt.

MS (ESI):

m/z (%): 538.4 ($[\text{Fe}71_2]^{2+}$, 80)
585.1 ($\{[\text{Fe}71]\text{F}\}^+$, 100)
908.2 ($\{[\text{Fe}_271_3](\text{BF}_4)_2\}^{2+}$, 5)

Aufgrund der tief purpurnen Färbung konnte wegen der großen Extinktion kein Drehwert bestimmt werden.

CD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1) [λ ($\Delta\epsilon$): 293 nm (-187), 311 nm (+370)

$[\text{Zn}_271_2](\text{ClO}_4)_4$

Es wurde eine Stammlösung von 10.9 mg (29.38 μmol) $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen blieb die resultierende Lösung farblos.

NMR-Daten:

^1H (δ [ppm], 500.1 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), Referenz CH_2Cl_2)

| | |
|------|---|
| 4.07 | (dd, 2H, H-1 $_{\text{exo}}$, H-6 $_{\text{exo}}$, $^2J_{1,6} = -11.6$ Hz, $^3J_{1_{\text{exo}},2} = 3.6$ Hz) |
| 4.21 | (d, 2H, H-1 $_{\text{endo}}$, H-6 $_{\text{endo}}$, $^2J_{1,6} = -11.6$ Hz) |
| 4.86 | (m, 2H, H-3, H-4) |
| 5.46 | (m, 2H, H-2, H-5) |
| 7.87 | (ddd, 2H, H-15, H-15', $^3J_{14,15} = 4.9$ Hz, $^3J_{15,16} = 7.8$ Hz, $^4J_{15,17} = 1.0$ Hz) |
| 8.38 | (ddd, 2H, H-16, H-16', $^3J_{15,16} = 7.8$ Hz, $^3J_{16,17} = 8.2$ Hz, $^4J_{14,16}$ nicht aufgelöst) |
| 8.60 | (d, 2H, H-14, H-14', $^3J_{14,15} = 4.9$ Hz) |
| 8.62 | (d, 2H, H-17, H-17', $^3J_{16,17} = 8.2$ Hz) |
| 8.66 | (d, 2H, H-11, H-11', $^3J_{11,12} = 8.3$ Hz,) |
| 8.81 | (dd, 2H, H-12, H-12', $^3J_{11,12} = 8.3$ Hz, $^4J_{9,12} = 1.9$ Hz) |

8. Experimenteller Teil

9.13 (d, 2H, H-9, H-9', $^4J_{9,12} = 1.9$ Hz)

^{13}C -NMR (δ [ppm], 125.8 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ 3:1, Referenz CD_2Cl_2):

73.4 (2C, C-2, C-5), 75.5 (2C, C-1, C-6), 82.8 (2C, C-3, C-4), 123.3 (2C, C-11, C-11'), 124.1 (2C, C-17, C-17'), 128.4 (2C, C-15, C-15'), 129.2 (2C, C-8, C-8'), 142.5 (2C, C-16, C-16'), 142.8 (2C, C-12, C-12'), 148.1 (2C, C-13, C-13'), 149.1 (4C, C-9, C-9', C-14, C-14'), 152.0 (C-10, C-10'), 162.3 (2C, C-7, C-7')

MS (ESI):

m/z (%): 287.0 ($[\text{Zn71}]^{2+}$, 5)
673.0 ($\{[\text{Zn71}]\text{ClO}_4\}^+$, 100)
1449.0 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{71}_2](\text{ClO}_4)_3\}^+$, 5)

$[\alpha]_{\text{D}}^{26}$: +417.3 ° (c = 0.367, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (4:1)) für $[\text{Zn}_2\mathbf{71}_2](\text{BF}_4)_4$

CD ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1) [λ ($\Delta\epsilon$): 300 nm (-58), 320 nm (+198)

$[\text{Zn}_2\mathbf{71}_3](\text{ClO}_4)_4$

Es wurde eine Stammlösung von 7.3 mg (19.58 μmol) $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1 ml CD_3CN hergestellt und im Weiteren wie bei der Synthese des Silber(I)-Komplexes verfahren. Nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen blieb die resultierende Lösung farblos.

MS (ESI):

m/z (%): 542.1 ($[\text{Zn71}_2]^{2+}$, 60)
587.1 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{71}_3]\text{ClO}_4\}^{3+}$, 25)
673.0 ($\{[\text{Zn71}_3]\text{ClO}_4\}^+$, 100)
930.1 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{71}_3](\text{ClO}_4)_2\}^{2+}$, 10)
1960.2 ($\{[\text{Zn}_2\mathbf{71}_2](\text{ClO}_4)_3\}^+$, 3)

8.8.5. Metallkomplexe des Bis(brenzkatechin)-Liganden der Trögerschen Base

Allgemeine Arbeitsvorschrift (**AAV 2**):

Zur Darstellung der Titan(IV)-Komplexe der beiden Bis(brenzkatechin)-Liganden **119** und **120** wurden jeweils drei Äquivalente dieser zusammen mit zwei Äquivalenten Titan(IV)-oxidacteylacteonat ($[\text{TiO}(\text{acac})_2]$) und zwei Äquivalenten Lithiumcarbonat (oder Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat) in einen Kolben gegeben und die Mischung in DMF gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Direkt nach Zugabe von DMF stellte sich eine tiefrote Färbung ein. Nach 16 h wurde das DMF im Vakuum abdestilliert und die jeweiligen Rückstände gründlich im Hochvakuum getrocknet.

$\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{119})_3]$

40 mg (77.73 μmol , 3 Äquiv.) **119**, 13.6 mg (51.82 μmol , 2 Äquiv.) $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ und 3.8 mg Li_2CO_3 (51.82 μmol , 2 Äquiv.) wurden gemäß der **AAV 2** umgesetzt.

MS (ESI):

| | |
|---------|---|
| m/z (%) | 542.5 ($\{\text{H}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{3-}$, 70) |
| | 544.8 ($\{\text{Li}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{3-}$, 100) |
| | 817.7 ($\{\text{H}_1\text{Li}_1[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{2-}$, 30) |
| | 820.7 ($\{\text{Li}_2[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{2-}$, 100) |

Elementaranalyse: $\text{C}_{99}\text{H}_{66}\text{Li}_4\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Ti}_2 \cdot 6 \text{DMF} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$

berechnet: C 60.37 %, H 5.80 %, N 7.22 %

gefunden: C 60.16 %, H 5.70 %, N 7.11 %

$\text{Na}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{119})_3]$

40 mg (77.73 μmol , 3 Äquiv.) **119**, 13.6 mg (51.82 μmol , 2 Äquiv.) $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ und 5.5 mg Na_2CO_3 (51.82 μmol , 2 Äquiv.) wurden gemäß der **AAV 2** umgesetzt.

MS (ESI):

| | |
|---------|--|
| m/z (%) | 542.5 ($\{\text{H}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{3-}$, 5) |
| | 550.1 ($\{\text{Na}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{3-}$, 100) |
| | 556.1 ($\{\text{Na}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}^{3-}$ und sehr wenig $\{\text{K}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{3-}$, 30) |
| | 561.4 ($\{\text{K}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}^{3-}$, 15) |
| | 836.7 ($\{\text{Na}_2[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{2-}$, 50) |

8. Experimenteller Teil

845.2 ($\{\text{Na}_2[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$, 15)

853.6 ($\{\text{Na}_1\text{K}_1[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$ und sehr wenig $\{\text{K}_2[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{2-}$, 5)

Elementaranalyse: $\text{C}_{99}\text{H}_{66}\text{Na}_4\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Ti}_2\cdot 4 \text{ DMF}\cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$

berechnet: C 58.42 %, H 5.48 %, N 6.14 %

gefunden: C 57.90 %, H 5.14 %, N 6.23 %

$\text{K}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{119})_3]$

40 mg (77.73 mmol, 3 Äquiv.) **119**, 13.6 mg (51.82 mmol, 2 Äquiv.) $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ und 7.2 mg K_2CO_3 (51.82 mmol, 2 Äquiv.) wurden gemäß der **AAV 2** umgesetzt.

MS (ESI):

m/z (%): 542.5 ($\{\text{H}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{3-}$, 5)

555.5 ($\{\text{K}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{3-}$, 100)

561.5 ($\{\text{K}[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}^{3-}$, 30)

833.7 ($\{\text{H}_1\text{K}_1[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{2-}$, 30)

844.2 ($\{\text{Na}_1\text{K}_1[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{2-}$, 15)

852.7 ($\{\text{K}_2[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\}^{2-}$, 100)

861.7 ($\{\text{K}_2[\text{Ti}_2\mathbf{119}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$, 10)

Elementaranalyse: $\text{C}_{99}\text{H}_{66}\text{K}_4\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Ti}_2\cdot 3 \text{ DMF}\cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

berechnet: C 58.45 %, H 5.04 %, N 5.68 %

gefunden: C 58.37 %, H 5.01 %, N 5.63 %

$\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{120})_3]$

40.5 mg (77.73 mmol, 3 Äquiv.) **120**, 13.6 mg (51.82 mmol, 2 Äquiv.) $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ und 3.8 mg Li_2CO_3 (51.82 mmol, 2 Äquiv.) wurden gemäß der **AAV 2** umgesetzt.

MS (ESI):

m/z (%): 824.2 ($\{\text{H}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}$, 20)

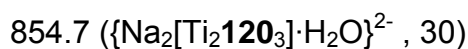
827.2 ($\{\text{H}_1\text{Li}_1[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}$, 30)

829.2 ($\{\text{Li}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}$, 80)

838.2 ($\{\text{Li}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$, 100)

845.7 ($\{\text{Na}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}$, 70)

8. Experimenteller Teil



Elementaranalyse: $\text{C}_{93}\text{H}_{72}\text{Li}_4\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Ti}_2\cdot 5 \text{ DMF}\cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$

berechnet: C 57.07 %, H 5.90 %, N 10.48 %

gefunden: C 56.67 %, H 5.65 %, N 10.41 %

Na₄[Ti₂(120)₃]

40.5 mg (77.73 mmol, 3 Äquiv.) **120**, 13.6 mg (51.82 mmol, 2 Äquiv.) [TiO(acac)₂] und 5.5 mg Na₂CO₃ (51.82 mmol, 2 Äquiv.) wurden gemäß der **AAV 2** umgesetzt.

MS (ESI):

m/z (%): 834.7 ($\{\text{H}_1\text{Na}_1[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}, 20$)

845.7 ($\{\text{Na}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}, 100$)

854.7 ($\{\text{Na}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}^{2-}, 40$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{93}\text{H}_{72}\text{Na}_4\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Ti}_2\cdot 5 \text{ DMF}\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

berechnet: C 56.82 %, H 5.61 %, N 10.43 %

gefunden: C 56.27 %, H 5.52 %, N 10.47 %

K₄[Ti₂(120)₃]

40.5 mg (77.73 mmol, 3 Äquiv.) **120**, 13.6 mg (51.82 mmol, 2 Äquiv.) [TiO(acac)₂] und 7.2 mg K₂CO₃ (51.82 mmol, 2 Äquiv.) wurden gemäß der **AAV 2** umgesetzt.

MS (ESI):

m/z (%): 824.2 ($\{\text{H}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}, 100$)

834.7 ($\{\text{H}_1\text{Na}_1[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}, 10$)

842.2 ($\{\text{H}_1\text{K}_1[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}, 60$)

853.7 ($\{\text{Na}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}^{2-}, 10$)

861.7 ($\{\text{K}_2[\text{Ti}_2\mathbf{120}_3]\}^{2-}, 25$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{93}\text{H}_{72}\text{K}_4\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Ti}_2\cdot 2 \text{ DMF}\cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$

berechnet: C 54.49 %, H 5.17 %, N 8.99 %

gefunden: C 54.65 %, H 5.28 %, N 8.91 %

8.9. Kristallographische Daten

Enantiomer 1 von 2,8-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl))-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzodiazocin (**80**)

| | |
|--|--|
| Summenformel | C ₂₉ H ₄₀ B ₂ N ₂ O ₄ |
| Molmasse (g/mol) | 502.25 |
| Temperatur (K) | 123(2) |
| Wellenlänge (Å) | 0.71073 Å |
| Kristallsystem, Raumgruppe | orthorhombisch, P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| Zellparameter (Å, Grad) | a = 12.0839(5) α = 90 ° b = 13.8472(4) β = 90 ° c = 16.8741(7) γ = 90 ° |
| Volumen (Å ³) | 2823.51(18) |
| Z, berechnete Dichte (mg m ⁻³) | 4, 1.182 |
| Absorptionskoeffizient (μ [mm ⁻¹]) | 0.077 |
| F(000) | 1080 |
| Kristallgröße (mm) | 0.60 x 0.40 x 0.08 |
| θ-Bereich (Grad) | 2.94 bis 28.00° |
| gesammelte Reflexe | 25874 |
| unabhängige Reflexe | 6801 [R(int) = 0.0775] |
| Absorptionskorrektur | keine |
| Verfeinerungsmethode | Full matrix least-squares on F ² |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.886 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0415, ω R2 = 0.0632 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0828, ω R2 = 0.0712 |
| Absoluter Strukturparameter | 0.7(8) |
| Extinktionskoeffizient | 0.0039(3) |

8. Experimenteller Teil

3,9-Dibrom-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5*R*,11*R*-methanodibenzodiazocin (**95**) (Enantiomer 1)

| | |
|--|--|
| Summenformel | C ₁₇ H ₁₆ Br ₂ N ₂ |
| Molmasse (g/mol) | 408.14 |
| Temperatur (K) | 123(2) |
| Wellenlänge (λ) | 0.71073 Å |
| Kristallsystem, Raumgruppe | orthorhombisch, P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| Zellparameter (Å, Grad) | a = 10.3918(2) α = 90 ° b = 11.5529(3) β = 90 ° c = 12.4471(2) γ = 90 ° |
| Volumen (Å ³) | 1494.34(5) |
| Z, berechnete Dichte (mg m ⁻³) | 4, 1.814 |
| Absorptionskoeffizient (μ [mm ⁻¹]) | 5.419 |
| F(000) | 808 |
| Kristallgröße (mm) | 0.26 x 0.18 x 0.12 |
| θ-Bereich (Grad) | 2.55 bis 31.00° |
| gesammelte Reflexe | 43721 |
| unabhängige Reflexe | 4762 [R(int) = 0.0979] |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch (Äquivalente) |
| Verfeinerungsmethode | Full matrix least-squares on F ² |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.964 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0282, ω R2 = 0.0534 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0399, ω R2 = 0.0561 |
| Absoluter Strukturparameter | -0.018(7) |

8. Experimenteller Teil

3,9-Dibrom-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5*S*,11*S*-methanodibenzodiazocin (**95**) (Enantiomer 2)

| | |
|--|---|
| Summenformel | C ₁₇ H ₁₆ Br ₂ N ₂ |
| Molmasse (g/mol) | 408.14 |
| Temperatur (K) | 123(2) |
| Wellenlänge (λ) | 0.71073 Å |
| Kristallsystem, Raumgruppe | orthorhombisch, P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| Zellparameter (Å, Grad) | a = 10.3918(2) α = 90 ° b = 11.5541(3) β = 90 ° c = 12.4454(3) γ = 90 ° |
| Volumen (Å ³) | 1494.29(6) |
| Z, berechnete Dichte (mg m ⁻³) | 4, 1.814 |
| Absorptionskoeffizient (μ [mm ⁻¹]) | 5.419 |
| F(000) | 808 |
| Kristallgröße (mm) | 0.60 x 0.40 x 0.32 |
| θ-Bereich (Grad) | 3.10 bis 30.99° |
| gesammelte Reflexe | 21974 |
| unabhängige Reflexe | 4756 [R(int) = 0.0506] |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch (Äquivalente) |
| Verfeinerungsmethode | Full matrix least-squares on F ² |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.990 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0230, ω R2 = 0.0433 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0303, ω R2 = 0.0444 |
| Absoluter Strukturparameter | -0.017(6) |

9. Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|--|
| BINOL | 1,1'-Binaphthyl |
| <i>n</i> Bu | <i>n</i> -Butyl |
| <i>t</i> Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| BuLi | Butyllithium |
| Bn | Benzyl |
| CD | Zirkulärdichroismus (<i>circular dichroism</i>) |
| Cy | Cyclohexyl |
| d | Tage |
| dba | Dibenzylidenacetone |
| DBTA | Di- <i>O,O'</i> - <i>p</i> -benzoylweinsäure |
| DC | Dünnschichtchromatographie bzw. Dünnschichtchromatogramm |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| Dppf | 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen |
| DTTA | Di- <i>O,O'</i> - <i>p</i> -toluoylweinsäure |
| EE | Essigsäureethylester |
| ee | <i>enantiomeric excess</i> |
| ESI | Elektrospray-Ionisation (<i>electrospray ionization</i>) |
| Et ₃ N | Triethylamin |
| Ether | Diethylether |
| EDTA | Ethylendiamintetraessigsäure |
| gs | <i>gradient-selected</i> |
| h | Stunden |
| HPLC | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>) |
| Me | Methyl |
| MeOH | Methanol |
| min | Minuten |
| MOM | Methoxymethylether |
| OAc | Acetat |
| PE | Petrolether 40/60 |
| Ph | Phenyl |
| ROESY | <i>rotational nuclear Overhauser enhancement spectroscopy</i> |
| RT | Raumtemperatur |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TFA | Trifluoressigsäure |
| TMS bzw. TMSA | Trimethylsilyl bzw. Trimethylsilylacetylen |
| TIPS bzw. TIPSA | Triisopropylsilyl bzw. Triisopropylsilylacetylen |
| UV-Vis | <i>Ultraviolet-visible</i> |

10. Literaturverzeichnis

- [1] S. W. Hawking, *Eine kurze Geschichte der Zeit*, Spiegel-Verlag Rudolf Augstein GmbH & Co KG, Hamburg, **2006**.
- [2] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1951**, *37*, 205-211.
- [3] B. Brodsky, A. V. Persikov, *Adv. Protein Chem.* **2005**, *70*, 301-339.
- [4] J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4552-4557.
- [5] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Science* **1993**, *259*, 1596-1599.
- [6] P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes, C. Lao, Z. L. Wang, *Science* **2005**, *309*, 1700-1704.
- [7] M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3139-3154; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3328-3345.
- [8] Quelle der Grafik: www.esa.int.
- [9] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [10] M. Albrecht, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6448-6451; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6606-6609.
- [11] B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1669-1680.
- [12] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1987**, *84*, 2565-2569.
- [13] J. M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 1095-1097; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121-1122.
- [14] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005-2062.
- [15] W. Zarges, J. Hall, J. M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843-1852.
- [16] M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3485-3489.
- [17] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2134-2137; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285-2287.
- [18] U. Koert, M. M. Harding, J. M. Lehn, *Nature* **1990**, *346*, 339-342.
- [19] E. C. Constable, *Nature* **1990**, *346*, 314-315.
- [20] L. Pauling, R. B. Corey, *Nature* **1953**, *171*, 346.

- [21] K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, M. Shionoya, *Science* **2003**, 299, 1212-1213.
- [22] G. H. Clever, T. Carell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 250-253; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 254-257.
- [23] A. Oleksi, A. G. Blanco, R. Boer, I. Uson, J. Aymami, A. Rodger, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1227-1231; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1249-1253.
- [24] M. J. Hannon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 280-295.
- [25] Y. Tanaka, H. Katagiri, Y. Furusho, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 3867-3870; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3935-3938.
- [26] H. Katagiri, Y. Tanaka, Y. Furusho, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 2435-2439; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2487-2491
- [27] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229-2260.
- [28] S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 119-121; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 83-85.
- [29] I. Huc, *Eur. J. Org.* **2004**, 17-29.
- [30] D. Haldar, H. Jiang, J.-M. Leger, I. Huc, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5483-5486; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5609-5612.
- [31] E. R. Gillies, F. Deiss, C. Staedel, J.-M. Schmitter, I. Huc, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4081-4084; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4159-4162.
- [32] S. Hanessian, A. Gomtsyan, M. Simard, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4495-4496.
- [33] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, **1995**.
- [34] J. Xu, K. N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 6480-6485; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6630-6635.
- [35] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1838-1840; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987-1990.
- [36] C. Piguet, M. Borkovec, J. Hamacek, K. Zeckert, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 705-726.
- [37] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3457-3497.
- [38] S. Schmatloch, U. S. Schubert, *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 180-187.
- [39] R. Kramer, J. M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1993**, 90, 5394-5398.

- [40] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2103-2111.
- [41] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400-2403.
- [42] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Non Linear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, **1991**.
- [43] D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Fundamentals of Biochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [44] N. Straeter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2025-2055; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2158-2191.
- [45] D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2435-2458.
- [46] G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2909-2926.
- [47] R. K. O. Sigel, A. M. Pyle, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 97-113.
- [48] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**.
- [49] A. Lützen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1000-1002; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1022-1024.
- [50] M. S. Goodman, A. D. Hamilton, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8447-8455.
- [51] A. Lützen, M. Hapke, J. Griep-Raming, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2086-2089; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2190-2194.
- [52] M. Hapke, *Synthese von Metallkomplexen als Rezeptoren für Monosaccharide*, *Dissertation*, Universität Oldenburg, Shaker Verlag Aachen, **2003**.
- [53] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076-2097.
- [54] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-907.
- [55] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535-1536.
- [56] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649-1650.
- [57] S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10239-10240.
- [58] J. R. Farrell, C. A. Mirkin, I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 465-467; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 484-487.

- [59] G. R. Newkome, A. K. Patri, E. Holder, U. S. Schubert, *Eur. J. Org.* **2004**, 235-254.
- [60] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553-3590.
- [61] A. Lützen, M. Hapke, S. Meyer, *Synthesis* **2002**, 2289-2295.
- [62] L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1079-1081; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1113-1115.
- [63] M. J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Errington, *Chem. Commun.* **1997**, 1807-1808.
- [64] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 281-288.
- [65] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2632-2657; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2740-2767.
- [66] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874-922.
- [67] M. Hapke, A. Lützen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [68] W. S. Knowles, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1998-2007; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2096-2107.
- [69] R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2008-2022; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108-2123.
- [70] K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2024-2032; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2126-2135.
- [71] T. Piehler, A. Lützen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [72] P. I. Anderberg, J. J. Turner, K. J. Evans, L. M. Hutchins, M. M. Harding, *Dalton Trans.* **2004**, 1, 1708-1714.
- [73] J. J. Turner, M. M. Harding, *Supramol. Chem.* **2005**, 17, 369-375.
- [74] C. K. Y. Lee, J. L. Groneman, P. Turner, L. M. Rendina, M. M. Harding, *Tetrahedron* **2006**, 62, 4870-4878.
- [75] F. Thiemann, T. Piehler, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, *Eur. J. Org.* **2005**, 1991-2001.
- [76] C. Carcedo, A. Dervisi, I. A. Fallis, L. Ooi, K. M. A. Malik, *Chem. Commun.* **2004**, 1236-1237.
- [77] P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.* **2003**, 1336-1337.
- [78] J. Tröger, *J. Prakt. Chem.* **1887**, 36, 225.
- [79] J. Jensen, K. Wärnmark, *Synthesis* **2001**, 1873-1877.

- [80] U. Kiehne, *Synthese neuer Derivate von Trögers Base, Diplomarbeit*, Universität Oldenburg, **2003**.
- [81] U. Kiehne, A. Lützen, *Synthesis* **2004**, 1687-1695.
- [82] D. A. Lenev, K. A. Lyssenko, D. G. Golovanov, V. Buss, R. G. Kostyanovsky, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6412-6418.
- [83] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1999**.
- [84] R. Bosque, F. Maseras, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 562-571.
- [85] A. v. Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester, **1996**.
- [86] U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 303-322; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312-333.
- [87] T. Damhus, C. E. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2406-2412.
- [88] F. Kroehnke, *Synthesis* **1976**, 1-24.
- [89] J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.
- [90] M. Hapke, H. Staats, I. Wallmann, A. Lützen, *Synthesis* **2007**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [91] F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [92] K. Tamao, T. Hiyama, E. Negishi, *30 years of the cross-coupling reaction, Vol. 653*, J. Organomet. Chem. Elsevier, Amsterdam, **2002**.
- [93] A. Lützen, M. Hapke, *Eur. J. Org.* **2002**, 2292-2297.
- [94] A. Lützen, M. Hapke, H. Staats, J. Bunzen, *Eur. J. Org.* **2003**, 3948-3957.
- [95] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, John Wiley & Sons, Chichester, **1995**.
- [96] C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2719-2724.
- [97] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729-1731.
- [98] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028.
- [99] Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, *Synlett* **2003**, 852-854.
- [100] A. Bouillon, J.-C. Lancelot, V. Collot, P. R. Bovy, S. Rault, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2885-2890.

- [101] J. A. Ragan, T. W. Makowski, M. J. Castaldi, P. D. Hill, *Synthesis* **1998**, 1599-1603.
- [102] P. D. Leeson, J. C. Emmett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1988**, 3085-3096.
- [103] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047-1062.
- [104] P. R. Parry, C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, B. Tarbit, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7541-7543.
- [105] P. N. W. Baxter, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1257-1272.
- [106] N. Belfrekh, C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2779-2781.
- [107] U. Kiehne, J. Bunzen, H. Staats, A. Lützen, *Synthesis* **2007**, 1061-1069.
- [108] J. S. Killeen, W. R. Browne, M. Skupin, J.-H. Fuhrhop, J. G. Vos, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1078-1083.
- [109] K. E. Pryor, W. Shipps, Jr., D. A. Skyler, J. Rebek, Jr., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4107-4124.
- [110] S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633-9695.
- [111] T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaoura, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3447-3450.
- [112] T. Haino, M. Kobayashi, M. Chikaraishi, Y. Fukazawa, *Chem. Commun.* **2005**, 2321-2323.
- [113] T. Haino, M. Kobayashi, Y. Fukazawa, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3310-3319.
- [114] M. H. Todd, S. Balasubramanian, C. Abell, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6781-6784.
- [115] M. Querol, B. Bozic, N. Salluce, P. Belser, *Polyhedron* **2003**, *22*, 655-664.
- [116] W. Chodkiewicz, *Ann. Chim. Paris* **1957**, *2*, 819-869.
- [117] A. Bandyopadhyay, B. Varghese, S. Sankararaman, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4544-4548.
- [118] E. I. Negishi, M. Hata, C. Xu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3687-3689.
- [119] M. X.-W. Jiang, M. Rawat, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5970-5971.
- [120] S. Murata, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5547-5556.
- [121] M.-Y. Lin, S. J. Maddirala, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1745-1748.
- [122] J. P. Marino, H. N. Nguyen, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6841-6844.
- [123] J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7631-7640.

- [124] M. A. Heuft, S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2883-2886.
- [125] K. West, C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8541-8544.
- [126] A. C. R. Fauconnier, *Acad. Sci.* **1882**, *95*, 991.
- [127] R. C. Hockett, H. G. Fletcher, Jr., E. L. Sheffield, R. M. Goepf, Jr., S. Soltzberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 930-935.
- [128] P. Stoss, R. Hemmer, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, *49*, 93-173.
- [129] D. A. Powell, T. Maki, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 510-511.
- [130] J. Zhou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14726-14727.
- [131] J. Zhou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12527-12530.
- [132] J. H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I. D. Hills, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13662-13663.
- [133] M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschuetz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099-10100.
- [134] F. Gonzalez-Bobes, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5360-5361.
- [135] R. Prabakaran, N. C. Fletcher, M. Nieuwenhuyzen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 602-608.
- [136] C. F. Martens, A. P. H. J. Schenning, M. C. Feiters, J. Heck, G. Beurskens, P. T. Beurskens, E. Steinwender, R. J. M. Nolte, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3029-3033.
- [137] B. Dolensky, J. Elguero, V. Kral, C. Pardo, M. Valik, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2007**, *93*, 1-56.
- [138] M. Valik, R. M. Strongin, V. Kral, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 347-367.
- [139] M. Demeunynck, A. Tatibouet, *Prog. Heterocycl. Chem.* **1999**, *11*, 1-20.
- [140] M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 583-585.
- [141] V. Prelog, P. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1127-1134.
- [142] G. Hesse, R. Hagel, *Chromatographia* **1973**, *6*, 277-280.
- [143] K. R. Lindner, A. Mannschreck, *J. Chromatogr.* **1980**, *193*, 308-310.
- [144] H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6356-6358.
- [145] Y. Okamoto, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1021-1043; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1072-1095.
- [146] A. Kusuno, M. Mori, T. Satoh, M. Miura, H. Kaga, T. Kakuchi, *Chirality* **2002**, *14*, 498-502.

- [147] S. Satishkumar, M. Periasamy, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1116-1119.
- [148] O. Cervinka, A. Fabryova, V. Novak, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5375-5377.
- [149] S. F. Mason, K. Schofield, R. J. Wells, J. W. Whitehurst, G. W. Vane, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 137-141.
- [150] S. H. Wilen, J. Z. Qi, P. G. Williard, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 485-487.
- [151] D. A. Lenev, K. A. Lyssenko, D. G. Golovanov, O. R. Malyshev, P. A. Levkin, R. G. Kostyanovsky, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 319-321.
- [152] Y.-M. Shen, M.-X. Zhao, J. Xu, Y. Shi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8005-8008; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8173-8176.
- [153] A. Greenberg, N. Molinaro, M. Lang, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1127-1130.
- [154] E. C. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1296-1298.
- [155] E. C. Wagner, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1862-1881.
- [156] C. A. M. Abella, M. Benassi, L. S. Santos, M. N. Eberlin, F. Coelho, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4048-4054.
- [157] C. S. Wilcox, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5749-5752.
- [158] I. Sucholeiki, V. Lynch, L. Phan, C. S. Wilcox, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 98-104.
- [159] T. H. Webb, C. S. Wilcox, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 363-365.
- [160] A. Hansson, J. Jensen, O. F. Wendt, K. Wärnmark, *Eur. J. Org.* **2003**, 3179-3188.
- [161] D. Didier, S. Sergeev, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3864-3869.
- [162] F. Hof, M. Schar, D. M. Scofield, F. Fischer, F. Diederich, S. Sergeev, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 2333-2344.
- [163] J. Jensen, M. Strozyk, K. Wärnmark, *Synthesis* **2002**, 2761-2765.
- [164] C. Solano, D. Svensson, Z. Olomi, J. Jensen, O. F. Wendt, K. Wärnmark, *Eur. J. Org.* **2005**, 3510-3517.
- [165] S. P. Bew, L. Legentil, V. Scholier, S. V. Sharma, *Chem. Commun.* **2007**, 389-391.
- [166] M. D. Cowart, I. Sucholeiki, R. R. Bukownik, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6204-6210.
- [167] T. H. Webb, H. Suh, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8554-8555.
- [168] J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8055-8057.
- [169] J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1398-1403.
- [170] J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 678-680.

- [171] S. Goswami, K. Ghosh, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4503-4506.
- [172] S. Goswami, K. Ghosh, S. Dasgupta, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1907-1914.
- [173] A. P. Hansson, P.-O. Norrby, K. Warnmark, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4565-4568.
- [174] M. S. Khoshbin, M. V. Ovchinnikov, C. A. Mirkin, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2603-2609.
- [175] J. Jensen, J. Tejler, K. Wärmarm, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6008-6014.
- [176] K.-T. Wong, Y.-Y. Chien, Y.-L. Liao, C.-C. Lin, M.-Y. Chou, M.-K. Leung, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1041-1044.
- [177] E. H. Vickery, L. F. Pahler, E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4444-4446.
- [178] J. Ramnauth, N. Bhardwaj, P. Renton, S. Rakhit, S. P. Maddaford, *Synlett* **2003**, 2237-2239.
- [179] H. Kubota, K. C. Rice, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2907-2910.
- [180] R. Welti, Y. Abel, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 548-562.
- [181] M. C. Kimber, A. C. Try, L. Painter, M. M. Harding, P. Turner, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3042-3046.
- [182] M. Alami, F. Ferri, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2763-2766.
- [183] S. Lopez, F. Fernandez-Trillo, P. Midon, L. Castedo, C. Saa, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2802-2810.
- [184] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 2053-2064.
- [185] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**.
- [186] D. M. Opris, P. Franke, A. D. Schlueter, *Eur. J. Org.* **2005**, 822-837.
- [187] M. Beinhoff, W. Weigel, M. Jurczok, W. Rettig, C. Modrakowski, I. Brudgam, H. Hartl, A. D. Schluter, *Eur. J. Org.* **2001**, 3819-3829.
- [188] S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048-10051.
- [189] A. Jutand, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 574-582.
- [190] Z. Fang, R. Breslow, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 251-254.
- [191] S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871-1876; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1907-1912

- [192] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685-4696.
- [193] K. L. Billingsley, K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3484-3488; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3564-3568.
- [194] K. Billingsley, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3358-3366.
- [195] N. Kudo, M. Perseghini, G. C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1282-1284; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1304-1306.
- [196] A. Goebel, G. Leibelng, M. Rudolph, W. Imhof, *Organometallics* **2003**, *22*, 759-768.
- [197] R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6540-6546.
- [198] Z. Hou, C. J. Sunderland, T. Nishio, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5148-5149.
- [199] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 932-935; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977-981.
- [200] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 996-998; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082-1084.
- [201] M. Albrecht, I. Janser, H. Houjou, R. Froehlich, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2839-2850.
- [202] M. Albrecht, I. Janser, S. Kamptmann, P. Weis, B. Wibbeling, R. Froehlich, *Dalton Trans.* **2004**, 37-43.
- [203] M. Albrecht, I. Janser, A. Lützen, M. Hapke, R. Froehlich, P. Weis, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5742-5748.
- [204] M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Froehlich, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10371-10387.
- [205] M. Albrecht, I. Janser, S. Burk, P. Weis, *Dalton Trans.* **2006**, 2875-2880.
- [206] F. E. Hahn, C. S. Isfort, T. Pape, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4807-4810; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4911-4915.
- [207] C. S. Isfort, T. Kreckmann, T. Pape, R. Froehlich, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2344-2357.
- [208] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249-282.
- [209] R. V. Stevens, G. S. Bisacchi, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2393-2396.
- [210] M. Albrecht, *Synthesis* **1996**, 230-236.

- [211] M. Essamkaoui, J. Mayrargue, J. M. Vierfond, A. Reynet, H. Moskowitz, C. Thal, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2723-2728.
- [212] P. Kraft, W. Eichenberger, *Eur. J. Org.* **2003**, 3735-3743.
- [213] A. Lützen, F. Thiemann, S. Meyer, *Synthesis* **2002**, 2771-2777.
- [214] X.-W. Yang, J.-H. Sheng, C.-S. Da, H.-S. Wang, W. Su, R. Wang, A. S. C. Chan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 295-296.
- [215] R. Stern, J. English, Jr., H. G. Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5792-5797.
- [216] H. Sigel, R. B. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 83-91.
- [217] M. Ziegler, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 257-300.
- [218] O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 290-293; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 302-305.
- [219] H. Murner, A. von Zelewsky, G. Hopfgartner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 36-39.
- [220] O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, G. Bernardinelli, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3575-3585.
- [221] O. Mamula, F. J. Monlien, A. Porquet, G. Hopfgartner, A. E. Merbach, A. von Zelewsky, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 533-539.
- [222] O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, G. Bernardinelli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2945-2948; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3129-3133.
- [223] B. Quinodoz, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7994-8004.
- [224] E. C. Constable, T. Kulke, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1997**, 2043-2044.
- [225] E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489-490.
- [226] E. C. Constable, D. F. C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Commun.* **1998**, 2659-2660.
- [227] G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1862-1873.
- [228] R. Prabakaran, N. C. Fletcher, *Dalton Trans.* **2003**, 2558-2563.
- [229] S. G. Telfer, N. Tajima, R. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1408-1418.
- [230] V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, E. Roboli, M. Zema, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5803-5806.

- [231] U. Kiehne, T. Weilandt, A. Lützen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1283-1286.
- [232] M. Melnik, K. Gyoryova, J. Skorsepa, C. E. Holloway, *J. Coord. Chem.* **1995**, *35*, 179-279.
- [233] M. Valik, B. Dolensky, E. Herdtweck, V. Kral, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1969-1974.
- [234] Y. Hamada, S. Mukai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2671-2674.
- [235] E. Talas, J. Margitfalvi, D. Machytka, M. Czugler, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 4151-4156.
- [236] A. Tatibouet, M. Demeunynck, C. Andraud, A. Collet, J. Lhomme, *Chem. Commun.* **1999**, 161-162.
- [237] J. Worlitschek, M. Bosco, M. Huber, V. Gramlich, M. Mazzotti, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 279-291.
- [238] K. Mihlbachler, K. Kaczmariski, A. Seidel-Morgenstern, G. Guiochon, *J. Chromatogr. A* **2002**, *955*, 35-52.
- [239] Y. Miyahara, K. Izumi, A. A. Ibrahim, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1705-1708.
- [240] S. Sergeev, F. Diederich, *Chirality* **2006**, *18*, 707-712.
- [241] M. Wolter, G. Nordmann, G. E. Job, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 973-976.
- [242] T. G. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups In Organic Synthesis*, Wiley & Sons, **1999**.
- [243] S. G. Davies, W. E. Hume, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 251-252.
- [244] Autorenkollektiv, *Organikum*, Wiley VCH, 22. Auflage, **2004**.
- [245] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 509-510.
- [246] J. D. Unruh, J. R. Christenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, *14*, 19-34.
- [247] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491-1500.
- [248] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis - A Manual*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- [249] N. C. Fletcher, M. Nieuwenhuyzen, S. Rainey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2641-2648.
- [250] F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6471-6474.
- [251] M. Sprecher, R. Breslow, O. Uziel, T. M. Link, *Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, *26*, 696-701.

10. Literaturverzeichnis

[252] K. T. Potts, P. A. Winslow, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5405-5409.

[253] M. R. Ghadiri, C. Soares, C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 825-831.

Ulf Kiehne

geboren in Bremen

Nationalität

deutsch

Familienstand

ledig

Schulbildung

1983-1987

Grundschule in Delmenhorst

1987-1989

Orientierungsstufe in Delmenhorst

1989-1996

Max-Planck-Gymnasium Delmenhorst

Juni 1996

Abitur

Zivildienst

09/1996 – 10/1997

Rotes-Kreuz-Krankenhaus Bremen

Hochschulausbildung

10/1997 – 10/1999

Studiengang Chemie (Diplom), Universität Hamburg mit Abschluss des Vordiploms

10/1999 – 07/2000

Studiengang Chemie (Diplom), Universität Oldenburg

08/2000 – 07/2001

Auslandsaufenthalt an der California State University Long Beach (*chemistry major*)

10/2001 – 11/2003

Studiengang Chemie (Diplom), Universität Oldenburg mit Abschluss des Hauptdiploms und der Diplomarbeit im Arbeitskreis von PD Dr. Arne Lützen bzw. Prof. Dr. Peter Köll (*Note 1*)

02/2004 – 03/2006

Doktorarbeit im Arbeitskreis von PD Dr. Arne Lützen bzw. Prof. Dr. Peter Köll an der Universität Oldenburg

04/2006 – 08/2007

Weiterführung der Doktorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Arne Lützen an der Universität Bonn

Preise und Auszeichnungen

05/2001

„*Inorganic chemistry award*“ der California State University Long Beach

01/2004

Preis des Ortsverbandes der GDCh und des Institutes für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg für „*das beste Diplom 2003 im Studiengang Chemie*“

Beschäftigungen

02/2004 – 12/2005

Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Köll, Universität Oldenburg

01/2006 – 03/2006

Wissenschaftliche Hilfskraft, Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Köll, Universität Oldenburg

seit 04/2006

Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Arbeitskreis Prof. Dr. Arne Lützen, Universität Bonn

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer mit den im Zulassungsversuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Bonn, im August 2007