

Axial-chirale Binaphthylsysteme

Metallorganische Funktionalisierung und Derivatisierung sowie
Anwendung in der asymmetrischen Katalyse und in der
makromolekularen Chemie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrads
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

Vorgelegt von

Ephraim Gräff

Bonn

im Oktober 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis Oktober 2004 unter der Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

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

Referent: Prof. Dr. K. H. Dötz

Korreferent: Prof. Dr. F. Vögtle

Tag der Promotion: 18.11.2004

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

Herrn Prof. Dr. K. H. Dötz danke ich für die Möglichkeit der Promotion in einem spannenden Forschungsgebiet, seine uneingeschränkte Unterstützung und sein stetes Interesse während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. F. Vögtle danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Hauses, der Arbeitskreise von Christoph Schalley und Fritz Vögtle und insbesondere den Mitarbeitern meines Arbeitskreises schulde ich Dank für die Ratschläge, die Motivation und die tatkräftige Unterstützung. Jochen Möllmann möchte ich danken für sein Vertrauen und seine Hilfe. Ana Minatti, Norbert Hahn und Kilian Muñoz standen mir mit ihrer Hilfsbereitschaft, ihrer Zuversicht, ihrer guten Laune und ihren Anregungen stets zur Seite.

Meinen Laborkollegen Erik Janes, Andreas Schneider und Gunnar Bühler will ich nochmals danken für die Nachsicht, die sie in „Terminplanungsunstimmigkeiten“ und anderen nicht perfekten Dingen mit mir hatten und für ein tolles Laborklima, was ich mit Sicherheit vermissen werde.

Andreas Schneider hat nicht nur in endloser Geduld zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, sondern hat mir auch Momente und Ansichten gegeben, die mich sehr bereichert haben. Danke für die vielen schönen Abendessen und Theatererlebnisse!

Die Korrektoren der Arbeit haben entscheidend zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen. Der Dank richtet sich an Ana Minatti, Florian Zschoche, Kilian Muñoz und meine Mutter.

Ferner gilt mein Dank den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der analytischen Abteilung. Insbesondere möchte ich einen speziellen Dank an Ulrike Weynand und Claus Schmid richten, die immer für meine bohrenden Fragen offen waren und auch verquerste Wünsche nicht abgeschlagen haben. Mein Dank gilt ebenso beiden Glasbläser-Meistern und nicht zuletzt Agnes Schmidt und Eberhard Gierke für ihre herzerfrischende gute Laune. Auch Hans Kader möchte ich für die Zurverfügungstellung meines Schlüssels danken.

Den letzten Dank möchte ich meiner Mutter aussprechen. Im Moment ist sie 9757.7 km entfernt und freut sich bestimmt mit mir über diese Arbeit, die sie erst ermöglicht hat und zu der sie so viel beigetragen hat. Danke.

A	EINLEITUNG	6
B	HINTERGRUND UND ZIELSETZUNG	12
1	ÜBERGANGSMETALL-CARBENKOMPLEXE	12
2	SYNTHESE VON ÜBERGANGSMETALL-CARBENKOMPLEXEN	18
3	REAKTIONEN VON FISCHER-CARBENKOMPLEXEN	23
3.1	<i>Reaktionen unter Beibehaltung der Carbenstruktur</i>	23
3.1.1	Modifizierung des Liganden	25
3.2	<i>Reaktionen unter Verlust der Carbenstruktur</i>	28
3.2.1	Reaktionen unter Templat-Steuerung	28
3.2.2	Dekomplexierungsreaktionen	39
4	STEREOSELEKTIVE KATALYSE	41
4.1	<i>Asymmetrie und Chiralität</i>	41
4.2	<i>Stereoselektive oder asymmetrische Katalyse</i>	44
5	SUPRAMOLEKULARE CHEMIE: KRONENETHER ALS IONOPHORE	48
6	ZIELSETZUNG	55
C	SPEZIELLER TEIL	56
1	SYNTHESE DER BINAPHTHYL-METHOXYCHROMCARBEN-KOMPLEX-VORSTUFEN	56
1.1	<i>Darstellung der Komplexe: 3,3'-[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthylidyl]-bis[methoxycarben]-bis[(pentacarbonylchrom(0))] [5b] und 3-[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthylidyl]-[methoxycarben]-(pentacarbonylchrom(0)) [5a]</i>	57
1.1.1	Vorbemerkungen	57
1.1.2	Bislithiierung von 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl	58
1.1.2.1	Präparative Ergebnisse	59
1.1.3	Umsetzung von 3-Lithio-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl [3a] und 3,3'-Dilithio-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl [3b] mit Hexacarbonylchrom(0)	59
1.1.3.1	Präparative Ergebnisse	60
1.1.3.2	Spektroskopische Ergebnisse	60
1.1.4	Methylierung der Acylmetallate [4a] und [4b]	61
1.1.4.1	Präparative Ergebnisse	61
1.1.4.2	Spektroskopische Ergebnisse	63
1.1.5	Umsetzung des Mono-(tetra-/pentacarbonylchrom)komplexe gemisches [5a/5c]	66
1.1.5.1	Versuchte thermische Umsetzung von [5a/5c] zu reinem Monotetracarbonylchromkomplex [5c] - präparative Ergebnisse	67
1.1.5.2	Versuchte photochemische Umsetzung von [5a/5c] zu reinem Monotetracarbonylchromkomplex [5c] - präparative Ergebnisse	68
1.1.5.3	Umsetzung von [5a/5c] zu reinem Monopentacarbonylchromkomplex [5a] - präparative Ergebnisse	69
1.1.5.4	Spektroskopische Ergebnisse	69
1.1.6	Zusammenfassende Diskussion	72
1.2	<i>Darstellung von Phenanthrenchinonen</i>	73
1.2.1	Präparative Ergebnisse	74
1.2.2	Spektroskopische Ergebnisse	77
1.2.2.1	Spektroskopische Ergebnisse der Verbindungen [6a], [7a'] und [7a]	78
1.2.2.2	Spektroskopische Ergebnisse der Nebenprodukte der Benzanellierung	84
1.2.3	Röntgenspektroskopische Ergebnisse	91
1.2.3.1	(R)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-hydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [7b]	91
1.2.3.2	(R)-2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon [6a]	95
1.2.4	Diskussion	97
2	AMINOLYSEN UND FOLGEREAKTION VON METHOXYBISCARBENKOMPLEXEN	99
2.1	<i>Aminolyse von Methoxy(naphthyl)carbenkomplexen</i>	104
2.1.1	Aminolyse mit monofunktionalisierten Aminen	107
2.1.1.1	Präparative Ergebnisse	108
2.1.1.1.1	Temperatur- & Lösungsmiteleinfluss	108
2.1.1.1.2	Baseneinfluss	111
2.1.1.2	Spektroskopische Ergebnisse	112
2.1.2	Aminolyse mit bifunktionalisierten Aminen	115

2.1.2.1	Aminolyse mit Überschussmengen an Diamin	116
2.1.2.1.1	Präparative Ergebnisse	116
2.1.2.1.2	Spektroskopische Ergebnisse	117
2.1.2.2	Aminolyse mit halbäquivalenten Mengen an Diamin	118
2.1.2.2.1	Präparative Ergebnisse	119
2.1.2.2.2	Spektroskopische Ergebnisse	120
2.1.3	Aminolyse mit trisfunktionalisierten Aminen	122
2.1.3.1	Präparative Ergebnisse	122
2.1.3.2	Spektroskopische Ergebnisse	123
2.1.4	Diskussion	124
2.2	<i>Ringschlussaminolyse von Binaphthylbiscarbenkomplexen</i>	125
2.2.1	Ringschlussaminolyse mit 1, <i>n</i> -Diaminoalkanen	126
2.2.1.1	Präparative Ergebnisse	127
2.2.1.2	Spektroskopische Ergebnisse	129
2.2.1.2.1	Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie	130
2.2.1.2.2	NMR-Spektroskopie	131
2.2.1.2.3	Röntgenspektroskopie	134
2.2.2	Ringschlussaminolyse mit monoheteroatomsubstituierten Diaminoalkanen	150
2.2.2.1	Präparative Ergebnisse	151
2.2.2.2	Spektroskopische Ergebnisse	152
2.2.3	Ringschlussaminolyse mit diheteroatomsubstituierten Diaminoalkanen	155
2.2.3.1	Präparative Ergebnisse	156
2.2.3.2	Spektroskopische Ergebnisse	157
2.2.4	Diskussion	158
2.3	<i>[2+2]-Ringschlussaminolyse zu viergliedrigen Ringen</i>	159
2.3.1	Präparative Ergebnisse	160
2.3.2	Diskussion	162
2.4	<i>CD-Spektroskopie und UV-Spektroskopie von Methoxy- und Aminobinaphthyl(bis)carbenkomplexen</i>	164
2.4.1	UV-Spektroskopische Ergebnisse	171
2.4.2	Diskussion der UV-Spektroskopischen Ergebnisse	176
2.4.3	CD-Spektroskopische Ergebnisse	176
2.4.4	Diskussion der CD-Spektroskopischen Ergebnisse	179
2.5	<i>Titrationen von [41] mit Metallkationen</i>	180
2.5.1	NMR-Titrationen	182
2.5.2	UV-Titrationen	187
2.5.3	ESI-FT-ICR-Titration	189
2.5.4	Diskussion	191
2.6	<i>Benzanellierungen und Cyclopentanellierungen</i>	192
2.6.1	Präparative Ergebnisse	192
2.6.2	Spektroskopische Ergebnisse	193
2.6.3	Diskussion	194
3	MULTIFUNKTIONELLE BI(PHENANTHRENCHINON)-KATALYSATOREN	195
3.1	<i>Versuchte Darstellung von Heterobimetallbi(phenanthrenchinon)-Katalysatoren</i>	199
3.1.1	Präparative Ergebnisse	200
3.1.2	Spektroskopische Ergebnisse	202
3.2	<i>Diskussion</i>	205
4	AXIAL-CHIRALE BI(PHENANTHRENCHINONE) ALS LIGANDEN IN DER ASYMMETRISCHEN KATALYSE	208
4.1	<i>Aluminium als Zentralmetall in Methyl-Bi(phenanthrenchinon)-Komplexen</i>	208
4.1.1	Umsetzungen von [7b] mit Lithiumaluminiumhydrid zum Katalysator [11] und Erprobung in asymmetrischen Michael-Additionen	210
4.1.1.1	Präparative Ergebnisse	211
4.1.1.2	Spektroskopische Ergebnisse	213
4.1.1.3	Diskussion	218
4.1.2	Stereoselektive reduktive Cyanosilylierungen von Aldehyden mit Trimethylsilylcyanid unter Aluminiumkatalyse	218
4.1.2.1	Präparative Ergebnisse	221
4.1.2.2	Spektroskopische Ergebnisse	223
4.1.2.3	Diskussion	226

4.2	<i>Titan oder Zirkonium als Zentralmetall in Bi(phenanthrenchinon)-Komplexen</i>	227
4.2.1	Stereoselektive Allylierung von Benzaldehyd mit Allyltributylzinn unter Ti-BINOLat-Katalyse	229
4.2.1.1	Präparative Ergebnisse	232
4.2.1.2	Spektroskopische Ergebnisse	234
4.2.1.3	Diskussion	235
4.2.2	Stereoselektive Katalyse von En-Reaktionen mit Titankatalysatoren	235
4.2.2.1	Präparative Ergebnisse	238
4.2.2.2	Diskussion	239
4.3	<i>Abschließende Diskussion zur Katalyse mit Bi(phenanthrenchinonen)</i>	240
D	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	242
1	ZUSAMMENFASSUNG	242
2	AUSBLICK	246
E	EXPERIMENTELLER TEIL	249
1	ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN	249
2	CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN	249
2.1	<i>Säulenchromatographie</i>	249
2.2	<i>Dünnschichtchromatographie</i>	250
3	ANALYTIK	250
3.1	<i>Röntgenstrukturanalyse</i>	250
3.2	<i>IR-Spektroskopie</i>	250
3.3	<i>UV/Vis-Spektroskopie</i>	251
3.4	<i>Massenspektrometrie</i>	251
3.5	<i>NMR-Spektroskopie</i>	252
3.6	<i>Schmelzpunktbestimmungen</i>	253
3.7	<i>GC/MS-Analyse</i>	253
3.8	<i>Hochleistungsflüssigkeitschromatographie</i>	253
4	LISTE DER NACH LITERATURANGABEN ERSTELLTEN VERBINDUNGEN	255
5	DARSTELLUNG UND IDENTIFIZIERUNG DER BESCHRIEBENEN VERBINDUNGEN	255
5.1	<i>Vorschrift zur Darstellung von: (R)-, (±),- (S)-3-(2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthylidyl)-[methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) [5a] und (R)-, (±),- (S)-3,3'-(2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthylidyl)-bis[methoxycarben]-bis[pentacarbonylchrom(0)] [5b] und Charakterisierung der Nebenprodukte</i>	255
5.1.1	3,3'-[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthylidyl]-bis[methoxycarben]-bis[pentacarbonylchrom(0)]	256
5.1.2	[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]-(pentacarbonyl)chrom(0) ...	258
5.1.3	[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]-(tetracarbonyl)chrom(0) ...	259
5.2	<i>Vorschrift zur Darstellung von: (R)-, (±),- (S)-2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon [7a] und (R)-, (±),- (S)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [7b] und Charakterisierung der Nebenprodukte</i>	260
5.2.1	(R)-2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon	261
5.2.2	(R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon	262
5.2.3	(R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon	263
5.2.4	(R)-, (±),- (S)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon	264
5.2.5	(R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxy-6'-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon	265
5.2.6	(R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxy-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon	266
5.2.7	(R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxy-5'-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon	267
5.2.8	(R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxy-3'-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon	268
5.2.9	(R)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-6-nitro-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon	269
5.3	<i>Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (R)- und (S)- sowie rac-Dikalium-[2,2',3,3'-Tetraethyl-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon-10,10'-dihydroxy]at [10c]</i>	270
5.4	<i>Darstellung einer Aluminium-Bi(phenanthren)-Verbindung (R)-[11] und deren Einsatz in der katalytischen Michael-Reaktion von Malonsäuredialkylestern mit Cyclohexenon</i>	271
5.4.1	(R)-Aluminium-Lithium-Bi(phenanthrenchinon)	272
5.4.2	(±)-Dibenzyl-2-(3'-oxocyclohexyl)malonsäureester	272
5.4.3	(±)-Dimethyl-2-(3'-oxocyclohexyl)malonsäureester	273
5.4.4	(±)-Diethyl-2-(3'-oxocyclohexyl)malonsäureester	274

5.4.5	(±)-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-(3'-oxocyclohexyl)malonsäureester.....	275
5.5	<i>Versuchte Darstellung einer Aluminium-Bi(phenanthrenchinon)-Verbindung (R)-[17] und deren Einsatz in der katalytischen Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylcyaniid</i> 276	
5.5.1	(±)-Mandelsäurenitril.....	277
5.6	<i>Versuchte Darstellung einer Titan-Bi(phenanthrenchinon)-Verbindung (R)-[19t], einer Zirkonium-Bi(phenanthrenchinon)-Verbindung (R)-[19z] und deren Einsatz in der katalytischen Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylcyaniid.....</i>	278
5.6.1	±-4-Phenyl-1-buten-4-ol [20]	279
5.7	<i>Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Di-iso-propoxytitan-(IV)-dichlorid [23]. Versuchte Darstellung eines Titandichlorid-Bi(phenanthrenchinon)-Katalysators (R)-[21] und dessen Einsatz in der katalytischen En-Reaktion von α-Methylstyren und Glyoxalsäureethylester.</i>	280
5.7.1	Di-iso-propoxytitan-(IV)-dichlorid [23].....	281
5.8	<i>Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse von [5a] mit Monoaminoalkanen</i>	281
5.8.1	([(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[hexylamino]-carben)-(pentacarbonyl)chrom(0) [24].....	282
5.9	<i>Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse von [5a] mit Diaminoalkanen im Überschuss</i>	283
5.9.1	([(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[2''-aminoethylen-amino]-carben)-(pentacarbonyl)chrom(0) [25].....	283
5.9.2	([(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[6''-aminohexan-amino]-carben)-(pentacarbonyl)chrom(0) [26].....	284
5.10	<i>Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse von [5a] mit halbäquivalenten Mengen an Diaminoalkanen</i>	285
5.10.1	(Bis-[(R)/(S)/(±)-2',2''-dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[1,5-pentandiyl].....	286
5.10.2	(Bis-[(R)/(S)/(±)-2',2''-dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[1,5-diyl-diethylenamin]	287
5.10.3	(Bis-[(R)/(S)/(±)-2',2''-dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[1,5-diyl-oxydiethylen]	287
5.11	<i>Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse von [5a] mit Triaminoalkanen.....</i>	288
5.11.1	(Tris-[(R)/(S)/(±)-2',2''-dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[2,2',2''-triyl-triethylenamin]	289
5.11.2	(Tris [(R)/(S)/(±)-2',2''-Dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[2,2',2''-triyl-tripropylenamin]	289
5.12	<i>Allgemeine Vorschrift zur Ringschlussaminolyse von [5b] mit Diaminoalkanen</i>	290
5.12.1	Decacarbonyl-[N,N'-(pentan-1,5-diyl)-(±R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	291
5.12.2	Decacarbonyl-[N,N'-(hexan-1,6-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	292
5.12.3	Decacarbonyl-[N,N'-(heptan-1,7-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	294
5.12.4	Decacarbonyl-[N,N'-(octan-1,8-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	296
5.12.5	Decacarbonyl-[N,N'-(decan-1,10-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	297
5.12.6	Decacarbonyl-[N,N'-(dodecan-1,12-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	298
5.12.7	Decacarbonyl-[N,N''-(diethylenamin-1,5-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	299
5.12.8	Decacarbonyl-[N,N''-(N'-methyldiethylenamin-1,5-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	300
5.12.9	Decacarbonyl-[N,N''-(N'-methyldipropylenamin-1,7-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	300
5.12.10	Decacarbonyl-[N,N''-(oxydiethylen-1,5-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	302
5.12.11	Decacarbonyl-[N,N''-(triethylendiamin-1,8-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	303
5.12.12	Decacarbonyl-[N,N'''-(N',N''-dimethyltriethylendiamin-1,8-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0).....	303
5.13	<i>Vorschrift zur [2+2] Aminolyse von [5b] mit 1,4-Diaminobutan.....</i>	304

5.13.1	[2:2]-Diaminobutan-Makrocyclus [49].....	305
F	ANHANG	306
1	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	306
2	LISTE DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN	308
3	RÖNTGENSTRUKTURANALYSE.....	315
3.1	(<i>R</i>)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dimethoxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [7b].....	315
3.2	(<i>R</i>)-2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxy-naphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon [6a].....	319
3.3	Decacarbonyl-[<i>N,N'</i> -(pentan-1,5-diyl)-(±)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0) [33].....	323
3.4	Decacarbonyl-[<i>N,N'</i> -(hexan-1,6-diyl)-(<i>R</i>)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0) [34] * 2 Aceton.....	327
3.5	Decacarbonyl-[<i>N,N'</i> -(heptan-1,7-diyl)-(<i>R</i>)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0) [35].....	332
3.6	Decacarbonyl-[<i>N,N'</i> -(heptan-1,7-diyl)-(<i>S</i>)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0) [35].....	337
3.7	Decacarbonyl-[<i>N,N'</i> -(octan-1,8-diyl)-(<i>R</i>)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0) [36].....	342
4	LEBENS LAUF	347
5	PUBLIKATIONS LISTE	348

A EINLEITUNG

“life depends on molecular chirality, in that many biological functions are inherently dissymmetric.” - R. Noyori

Vor drei Jahren wurde *William S. Knowles*, *Ryoji Noyori* und *K. Barry Sharpless* der Nobelpreis¹ für Chemie für ihre Beiträge auf dem Gebiet der chiral-katalytischen Hydrogenierung² und der chiral-katalytischen Oxidationsreaktionen verliehen³. Diesen drei Chemikern ist gemein, dass für sie das Verständnis von Chiralität⁴ (abgeleitet von ‚cheir‘, griechisch für ‚Hand‘) einen Schlüssel zur modernen chemischen Synthese darstellt. Sie haben zudem in eindrucksvoller Weise gezeigt, wie aus akademischer Grundlagenforschung über Chiralität in Verbindung mit metallorganischer Chemie angewandte industrielle Synthesen entstehen können.

Die industrielle Chemie hat die Synthese neuer vermarktbarer Produkte zum Ziel, wobei die Palette von chemischen Basisprodukten wie Olefinen, Kunststoffen oder Farben über crop-science Produkte bis hin zu den pharmazeutischen Wirkstoffen des health care-Bereiches⁵ reicht. Chiralität als grundlegende Stoffeigenschaft ist gerade im health care-Sektor von entscheidender pharmakologischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Viele Naturstoffe, die im Stoffwechsel von Organismen eine wichtige Rolle spielen, weisen

¹ a) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; c) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126.

² a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Comm.* **1968**, 1445; b) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034; c) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1971**, 481; d) J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401; e) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis Organic Synthesis*, Wiley-Verlag, New York, **1994**; f) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40.

³ a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974; b) S. G. Hentges, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4263; c) S. S. Woodard, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 106; d) M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 113; e) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483; f) T. Katsuki, V. S. Martin, *Org. React.* **1996**, *48*, 1.

⁴ a) E. Heilbronner, J. D. Dunitz, *Reflections on Symmetry*, VHCA-VCH, Basel, Weinheim, **1993**; b) R. Hoffmann, *The Same and Not the Same*, Columbia University Press, New York, **1995**; c) H. Brunner, *Rechts oder links in der Natur und anderswo*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

⁵ Beispielhafte Einteilung nach der neuen Struktur der Bayer AG (2004).

stereogene Gruppierungen auf und lassen sich in die entsprechenden Enantiomere⁶ aufteilen. Einige Substanzen wie Zucker, Aminosäuren oder die DNA treten in der Natur sogar ausschließlich in einer enantiomeren Form auf⁷. Der menschliche Körper ist in der Lage, zwischen diesen zu unterscheiden und unter Umständen völlig unterschiedlich zu reagieren⁸.

Ein harmloses Beispiel ist z.B. die unterschiedliche Geruchswahrnehmung von (R)- und (S)-Limonen⁹. Jedoch kann diese Differenzierung auch schwerwiegende Folgen haben, wie im Fall des als Schlafmittel verwendeten Thalidomids, dessen geringste Verunreinigung¹⁰ durch das falsche Stereoisomer zu den als „Contergan-Fällen“ bezeichneten Missbildungen führen kann.

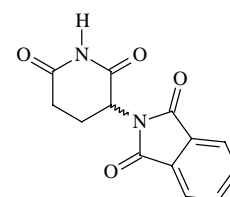


Abbildung A-1:
Thalidomid

Die Erkenntnis, dass Chiralität eine bedeutende Eigenschaft von Stoffen in der Chemie ist, besteht seit *Louis Pasteurs*¹¹ Versuchen zur Kristallisation von Weinsäure im Jahre 1847. Er entdeckte, dass Weinsäure in zwei spiegelbildlichen Kristallformen kristallisiert, obwohl es sich dem damaligen Verständnis zufolge um eine Substanz zu handeln hatte. Chemisch verhielten sich die von Hand sortierten Kristalle völlig identisch, jedoch wiesen sie bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht¹² eine entgegengesetzte Drehung der Ebene dieses Lichtes auf. Dies war die Entdeckung der Chiralität von Molekülen.

⁶ Enantiomere sind Moleküle gleicher chemischer Konstitution und verhalten zueinander wie Bild und Spiegelbild.

⁷ a) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**; b) L. Stryer, *Biochemie*, 5^{te} Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

⁸ H. Auterhoff, J. Knabe, H.-D. Höltje, *Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1999**.

⁹ (S)-Limonen riecht nach Zitrone und (R)-Limonen nach Orange; Sheldon, R. A. *Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*, Marcel Dekker, New York, **1993**, 68.

¹⁰ Nach neueren Erkenntnissen tritt unter physiologischen Bedingungen eine rasche Racemisierung ein. Die Bildung des teratogenen (S)-Enantiomers ist somit unvermeidbar gewesen: a) G. Blaschke, H. P. Kraft, *Arzneim. Forsch.* **1979**, 29, 1640; b) D. I. Agranat, H. Caner, J. Caldwell, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2002**, 1, 753.

¹¹ a) N.N., *Nature* **1895**, 52, 550; b) K. Roth, S. Hoefft-Schleeh, *Chem. i. u. Z* **1995**, 29, 338; c) K. Beneke, Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften VII, Verlag Reinhard Knof, Nehnten, D, **1998**.

¹² Linear polarisiertes Licht ist Licht, dessen Feldvektoren innerhalb gleichgerichteter fester Ebenen schwingen.

Sogar 150 Jahre später ist der Umgang mit Chiralität für den Chemiker noch nicht unproblematisch: 1990 wurden noch 90% aller synthetischen Medikamente mit stereogenen Element racemisch hergestellt und verabreicht¹³. Wurde dennoch eine stereochemisch reine Substanz benötigt, so bestand oft nur die Möglichkeit, die racemischen Substanzen über eine aufwendige und kostspielige Racemattrennung¹⁴ zu trennen (damals waren großtechnische Trennungen z.B. über die SMB-Technologie¹⁵ oder die Biokatalyse¹⁶ nur ungenügend entwickelt).

Der Fortschritt in der Synthese chiraler Moleküle, der sich in einer Vielzahl an hocheffizienten und hochselektiven asymmetrischen Katalysen¹⁷ zeigt, wurde auch durch ein immer besseres Verständnis der Zusammenhänge und Wechselwirkungen in der metallorganischen Chemie ermöglicht. Die erwähnten asymmetrischen Hydrierungen und Epoxidierungen bzw. Dihydroxylierungen sind wegen der besonderen Herausforderungen, die gerade diese Reaktionstypen an den chiralen Katalysator stellen, wegweisend. Betrachtet man den heutigen Markt für chirale pharmazeutische Wirkstoffe, so spiegelt sich diese Entwicklung auch in einem weltweiten Marktvolumen für 2002 von 151.9 Milliarden US \$ (für 1999 115.0 Milliarden US \$¹⁸) mit prognostizierten Wachstumsraten von bis zu 12% p.a.¹⁹ wider.

¹³ S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **1990**, 68(12), 40.

¹⁴ S. Ahuja, *Chiral Separations: Applications und Technology*, American Chemical Society, Washington D.C., **1997**.

¹⁵ SMB – „Simulated Moving Bed“- Chromatographie; a) C. A. Grill, L. Miller, T. Q. Yan, *J. Chrom. A* **2004**, 1026, 101; b) J. Szymura-Oleksiak, J. Bojarski, H. Y. Aboul-Enein, *Chirality* **2002**, 14, 417; c) M. Schulte, J. Strube, *J. Chrom. A* **2001**, 906, 399.

¹⁶ H. E. Schoemaker, D. Mink, M. G. Wubbolts, *Science* **2003**, 299, 2694.

¹⁷ a) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Catalysis*, 2^{te} Auflage, Wiley-VCH-Verlag, New York, **2000**; b) S. E. Denmark, *Topics in Stereochemistry Vol. 23*, Wiley-Verlag, New York, **2003**; c) Trendberichte - Nachrichten Chem. **2003**, 52(3), 286 & **2004**, 53(3), 267; d) E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer Verlag, Berlin, **2004**.

¹⁸ S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **2001**, 79(20), 45.

¹⁹ A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2003**, 81(18), 45.

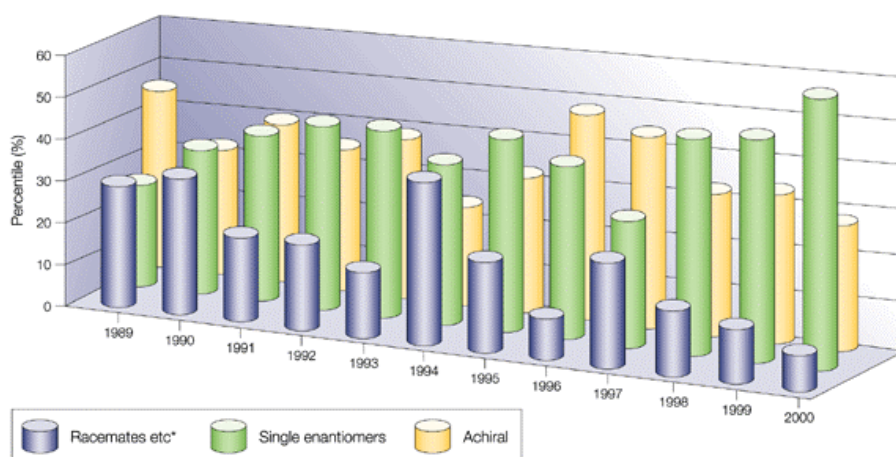
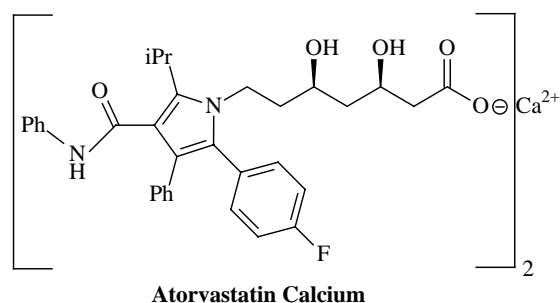
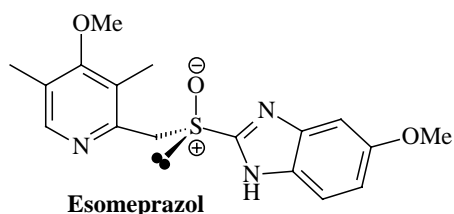


Abbildung A-2: Jährliche Verteilung weltweit neu zugelassener Medikamente¹⁰.

Medikamente mit stereogenen Einheiten, wie Nexium mit dem Magensäure regulierenden Wirkstoff Esomeprazol²⁰ von AstraZeneca oder Lipitor als Cholesterinspiegel senkendes Mittel (Wirkstoff: Atorvastatin calcium) von Pfizer²¹, erbrachten allein 2002 Umsätze von 2 bzw. 8 Milliarden US \$¹⁹.



Am Beispiel des Esomeprazols zeigt sich auch, dass durch eine Umstellung von der Racematverabreichung zur Verabreichung eines reinen Enantiomers (chiral switch) nicht nur die Wirksamkeit und Verträglichkeit erhöht werden kann, sondern sich zusätzlich der Patentschutz, basierend auf dem gleichen Wirkstoff, weiter verlängern lässt.

Das Aufbauprinzip eines metallorganischen Katalysators ist in der überwiegenden Zahl der Fälle ein zentrales Metall in chiraler Umgebung. Man erkennt dieses Aufbauprinzip eines

²⁰ a) P. Miner, Jr., P. O. Katz, Y. Chen, M. Sostek, *Am. J. Gastroenterol.* **2003**, *98*, 2616; b) H. Cotton, T. Elebring, M. Larsson, L. Li, H. Sorensen, S. von Unge, *Tetrahedron Asymmetry* **2000**, *11*, 3819.

²¹ a) J. D. Nelson, M. G. Pamment, Warner Lambert Co. Ltc, USA, WO2004014896, **2004**; b) R. Lidor-Hadas, R. Lifshitz, E. Ishai, V. Niddam, Teva Pharmaceutical USA Inc., USA, WO2002043667, **2002**.

Katalysators z.B. bei *Heck*-Reaktionen²², *Diels-Alder*-Reaktionen²³, Aldolreaktionen²⁴ oder Alkylierungen²⁵. Entscheidend für die Güte einer asymmetrischen Katalyse ist die Selektivität unter Berücksichtigung der Reaktivität der Substrate und der Katalysatoren. Reaktivität und Selektivität werden über so genannte *Turn-over-numbers* (TON) bzw. *Turn-over-frequencies* (TOF) und über die Enantiomerenüberschüsse (% ee's) beschrieben.

Das Forschungsgebiet der metallorganischen Chemie ist seit den ersten Arbeiten durch *Cadet*, *Zeise* und *Frankland*²⁶ stets eng mit dem der Katalyse verbunden gewesen. Bedeutend sind unter anderem die Entdeckungen von *Ziegler* und *Natta* in der Katalyse der Niederdruckolefinpolymerisation²⁷ oder die Olefin-Metathese²⁸.

²² a) N. A. Cortese, C. B. Ziegler, B. J. Hrnjez, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2952; b) I. Arai, G. D. Daves, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 21; c) Sato, Y.; Watanabe, S.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2589; d) O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 218; e) M. Shibasaki, C. D. Boden, A. Kojima, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7371; f) M. Tschoerner, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **1999**, *18*, 670; g) F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; h) W.-P. Deng, X.-L. Hou, L.-X. Dai, X.-W. Dong, *Chem. Comm.* **2000**, 1483; i) S. E. Gibson, H. Ibrahim, C. Pasquier, V. M. Swamy, *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, *14*, 1455.

²³ a) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 840; b) K. Maruoka, N. Murase, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2938; c) T. Oh, M. Reilly, *Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, *26*, 129; d) D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1788; e) K. Furuta, Q. Z. Gao, H. Yamamoto, *Org. Synth.* **1995**, *72*, 86; f) L. C. Dias, *J. Brazil. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 289; g) Y. Hayashi, S. Kobayashi, K. A. Jørgensen, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

²⁴ a) S. Kobayashi, H. Uchiro, Y. Fujishita, I. Shiina, T. Mukaiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4247; b) S. E. Denmark, R. A. Stavenger, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 432; c) T. D. Machajewski, C. H. Wong, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1406; d) B. Alcaide, P. Almendros, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *10*, 1595; e) C. Palomo, M. Oiarbide, J. M. Gracia, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 65.

²⁵ a) M. Murakata, K. Koga, *Kagaku* **1991**, *46*, 506; b) B. M. Trost, G. M. Gretchen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6759; c) B. M. Trost, J.-P. Surivet, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3252; d) M. Palucki, J. M. Um, N. Yasuda, D. A. Conlon, F.-R. Tsay, F. W. Hartner, Y. Hsiao, B. Marcune, S. Karady, D. L. Hughes, P. G. Dormer, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5508.

²⁶ a) L. C. Cadet de Gassicourt, *Mem. Mat. Phys.* **1760**, *3*, 623; b) W. C. Zeise, *Poggendorfs Ann.* **1827**, *9*, 932; c) E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1849**, *2*, 263.

²⁷ a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 541; b) G. Natta, *Scientif. Americ.* **1961**, *205*, 33; c) M. Vathauer, W. Kaminsky, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1955; d) O. Wrobel, F. Schaper, U. Wieser, H. Gregorius, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2003**, *22*, 1320; e) L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162; f) P. Sobota, *Chem Eur. J.* **2003**, *9*, 4854; f) A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2004**, *82(16)*, 36.

²⁸ a) P. J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161; b) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413; c) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; d) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; e) S. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944.

In den letzten Jahren haben allerdings in Ergänzung zu den organometallischen Katalysen auch metallfreie asymmetrische Katalysen große Beachtung gefunden. *List*²⁹, *Jørgensen*³⁰, *Kobayashi*³¹, *Kočovský*³², *Barbas*³³, *Enders*³⁴ und *MacMillan*³⁵ haben hierbei unter der Verwendung von Prolinen, chiralen Sulfoxiden, nucleophilen Carbenen oder Quinox beachtliche Erfolge bei der asymmetrischen Durchführung von direkten Aldolreaktionen, Hetero-*Diels-Alder*-Reaktionen oder *Friedel-Crafts*-Alkylierungen erzielen können.

²⁹ a) B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9336; b) B. List, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5573; c) B. List, P. Pojarliev, W. T. Biller, H. J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *1242*, 827; d) B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *1242*, 5656.

³⁰ a) N. Halland, P. S. Aburel, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 685; b) K. Juhl, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1536; c) N. Halland, T. Hansen, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5105.

³¹ S. Kobayashi, C. Ogawa, H. Konishi, M. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6610.

³² a) A. V. Malkov, L. Dufková, L. Farrugia, P. Kočovský, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3802; b) A. V. Malkov, M. Bell, M. Orsini, D. Pernazza, A. Massa, P. Herrmann, P. Meghani, P. Kočovský, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9659.

³³ a) A. Cordova, S.-I. Watanabe, F. Tanaka, W. Notz, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6254; b) N. Mase, F. Tanaka, C. F. Barbas III, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2474; c) W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas III, *Acc. Chem. Res.* **2004**, ASAP.

³⁴ D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, ASAP.

³⁵ a) A. B. Northrup, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6798 & 2458; b) J. F. Austin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1172; c) N. A. Paras, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4370 & **2002**, *124*, 7894; d) S. P. Brown, N. C. Goodwin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1192; e) S. P. Brown, M. P. Brochu, C. J. Sinz, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10808.

B HINTERGRUND UND ZIELSETZUNG

Das folgende Kapitel enthält kurze Einführungen zur Synthese und Reaktivität von Übergangsmetallcarbenkomplexen, zu asymmetrischen Katalysen und Kronenethern als Liganden für Metalle. Abschließend wird die Zielsetzung und der Aufbau der vorliegenden Arbeit erläutert.

1 *Übergangsmetall-Carbenkomplexe*

Ein wichtiges Gebiet der metallorganischen Chemie ist die Chemie der Übergangsmetall-Carbenkomplexe. Diese wurden erstmals 1964 durch *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*³⁶ beschrieben. Unter dem Begriff der Übergangsmetall-Carbenkomplexe versteht man Verbindungen mit einer formalen Doppelbindung zwischen einem Übergangsmetall und einem Carbenkohlenstoffatom.

Das Carbenkohlenstoffatom im freien Carben erfüllt nicht die Oktettregel für Hauptgruppenelemente. Es ist zweiwertig und hat zwei freie Valenzelektronen in Singulett- oder Triplettkonfiguration. Metalle, die eine Möglichkeit bieten, das Elektronenpaar des Kohlenstoffs in leere d-Orbitale über eine σ -Bindung aufzunehmen und im Gegenzug das leere π -Orbital am Kohlenstoffatom durch d-Schalen-Elektronen aufzufüllen³⁷, führen zu einer wirksamen Stabilisierung. Eine Stabilisierung kann auch durch die induktiven und konjugativen Effekte von Heteroatomen mit freien Elektronenpaaren als Substituenten am Carbenkohlenstoffatom erfolgen. Die lone-pair-Elektronen der Heteroatome bieten sich zur Donierung in das leere p_z -Orbital an.

³⁶ a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; b) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.

³⁷ Das *Dewar-Chat-Duncanson*-Bindungsmodell ist zuerst nur auf ÜM-Olefin-Wechselwirkungen angewendet worden. Es ist jedoch durchaus auch auf ÜM-Carbenkomplexe anwendbar: a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2929.

Wanzlick³⁸, Arduengo³⁹, Bertrand⁴⁰ und Enders⁴¹ entwickelten Imidazol-2-yliden-carbene⁴² mit derart großer Stabilität, dass einige von ihnen auch ohne Metallkoordination über längere Zeit inert gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind und bei Raumtemperatur unzersetzt lagerbar sind.

Die Unterteilung der Metallcarbenkomplexe in vier Typklassen⁴³ findet anhand der elektronischen Konfiguration am Carben⁴⁴ (Singulett vs. Triplett) und am Metall (low-spin vs. high-spin) statt (Abbildung B-1).

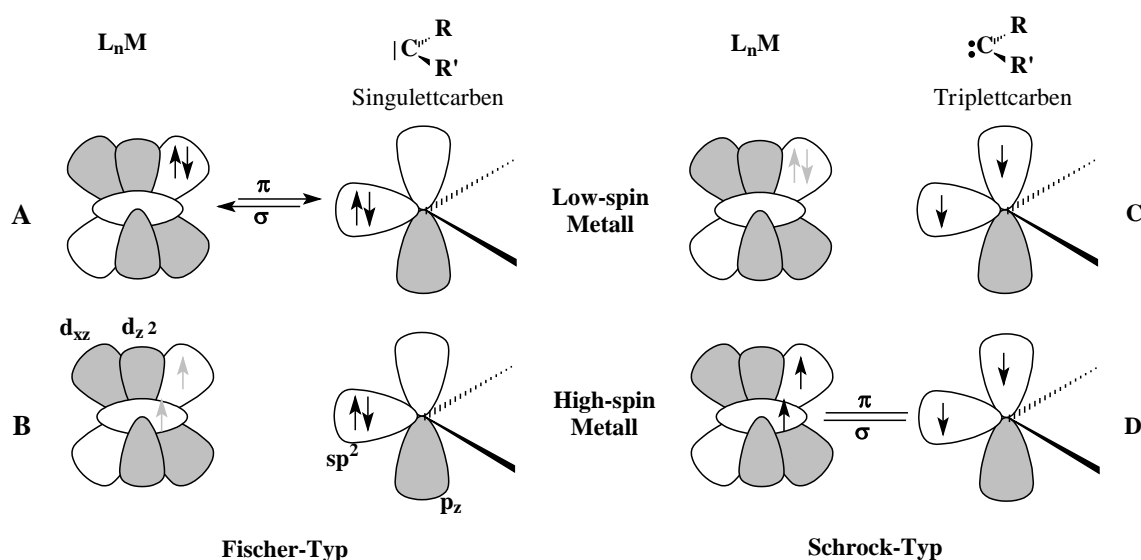


Abbildung B-1: Übergangsmetall-carbenkomplex-Bindungsmodell mit den Beispielorbitalen d_{xz} und d_z^2 am Metall und sp^2 und p_z am Kohlenstoff. Die Zuordnung des Metalls im Typ B oder C zu high- bzw. low-spin ist für die jeweilige Typklasse nicht eindeutig möglich.

³⁸ a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494. b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 1204.

³⁹ a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. A. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361; b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530; c) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. i. u. Z.* **1998**, 32, 6; d) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913;.

⁴⁰ a) A. Igau, H. Gruetzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 617; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.

⁴¹ Siehe ³⁴.

⁴² a) W. A. Herrmann, C. Koecher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342; c) M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, 14, 951.

⁴³ a) F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-Verlag, New York, **1999**; b) C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 4. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart, **2003**, 318.

⁴⁴ G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717.

Nach den Modellen von *Hall* und *Goddard*⁴⁵ ergeben sich die Anteile und Stärken der beiden Bindungswechselwirkungen (σ -Hinbindung & π -Rückbindung) aus den elektronischen Verhältnissen am Metall und am Carben, die wiederum stark von den Liganden bzw. Substituenten beeinflusst sind.

Die klassischen *Fischer*-Carbenkomplexe (Abbildung B-1 & Abbildung B-2) werden den Übergangsmetall-Carbenkomplexen vom Typ **A** zugeordnet⁴⁶. Sie haben ein Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe sowie einen ungesättigten bzw. einen Alkyl- und einen Heteroatom-Substituenten am trigonal-planaren Carbenkohlenstoffatom (in etwa sp^2 -hybridisiert)⁴⁷. Beide Substituenten können Elektronendichte an das p_z -Orbital am Carben abgeben und somit die Singulett-Konfiguration stabilisieren. Die Bindung zwischen Metall und Carben ist von einer stark dativen Elektronenverteilung geprägt⁴⁸, bei dem der σ -Hinbindungsanteil mit ca. 42% den π -Rückbindungsanteil (ca. 30%) übersteigt⁴⁹. Die Bindung ist mit 2.04 Å deutlich kürzer als eine normale Einfachbindung, aber dennoch länger als eine Doppelbindung (vergl. H_3C-Cr 2.17 Å und $Cr\equiv CO$ 1.87 Å)⁵⁰. Die Polarisierung der Bindung bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die hohe Elektrophilie am Carbenkohlenstoffatom der Typ-**A**-Komplexe, die mit einer auffälligen Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum einhergeht⁵¹.

⁴⁵ a) T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576; b) A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3966; c) A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 448; d) E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1485; e) E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2180 & 4746.

⁴⁶ Erste semiempirische-/ MO-Rechnungen: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH-Verlag, Weinheim, **1983**; Erste ab-initio Rechnungen: b) H. Nakatsuji, J. Ushio, S. Han, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 426; c) J. Ushio, H. Nakatsuji, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 426.

⁴⁷ A. Márquez, J. F. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2903.

⁴⁸ A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017.

⁴⁹ H. Jacobsen, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, *14*, 224.

⁵⁰ $d(M-C_{\text{Carben}}) = 2.04\text{Å}$ für $(CO)_5CrC(OMe)Ph$; C. Jamiak, in *Moderne Anorganische Chemie*, Hrsg. E. von Riedel, 2^{te} Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **2003**.

⁵¹ für *Fischer*-Carbenkomplexe gilt überwiegend $\delta > 300$ ppm. Ausnahmen sind u. a. *Fischer*-Aminocarbenkomplexe mit $260 < \delta < 280$: C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.

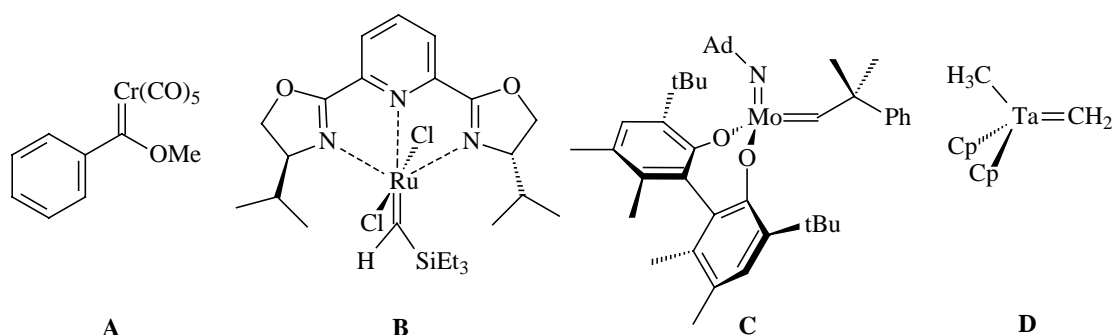


Abbildung B-2: Beispiele für verschiedene Übergangsmetall-Carbenkomplexe

Komplementär dazu verhalten sich Übergangsmetall-Carbenkomplexe vom *Schrock*-Typ⁵² (Abbildung B-1 & Abbildung B-2, Typ **D**). Sie zeichnen sich durch ein frühes Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe und einen Carbenliganden mit Triplettkonfiguration aus, der nicht durch π -donierende Substituenten stabilisiert ist. Das p_z -Orbital am Carbenkohlenstoffatom ist mit einem Elektron besetzt und das Metall liegt in einer high-spin Konfiguration vor. Die Metall-Carben-Bindung hat einen kovalenten Charakter mit einer geringen Polarisierung. Der Elektronenüberschuss am Carbenkohlenstoffatom und die sich daraus ergebende Nucleophile ist durch einen mit 50% überwiegenden π -Bindungsanteil (σ -Bindungsanteil 45%)⁵³ zu begründen. Das Signal eines *Schrock*-Carbenkohlenstoffatoms im NMR-Spektrum ist seiner Nucleophile entsprechend weit hochfeldverschoben⁵⁴.

Die Komplexe vom Typ **B** oder **C** (Abbildung B-1 & Abbildung B-2) sind schwerer zu charakterisieren, da sie Mischformen zwischen den klassischen *Fischer*- und *Schrock*-

⁵² a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98; b) R. R. Schrock in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1, Hrsg. P. S. Bratermann, Plenum Press, New York, **1986**, 221; c) J. J. Feldmann, R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 2.

⁵³ a) T. R. Cundari, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5231; b) T. R. Cundari, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 539.

⁵⁴ Auch wenn der Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Nucleophilie nicht unmittelbar herzustellen ist, so gilt dennoch approximativ für *Schrock*-Carbenkomplexe $\delta < 300$ ppm: A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361; siehe auch .

Carbenkomplexen darstellen. Komplexe vom Typ **B**⁵⁵ können in der Katalyse von Insertions⁵⁶- oder Cyclopropanierungsreaktionen⁵⁷ eingesetzt werden. Sie sind u.a. als stabile Modellverbindungen für die wirksameren aber nicht isolierbaren Intermediate der entsprechenden Carbenkomplexe aus α -Diazoessigestervorläufern synthetisiert worden.

Carbenkomplexe vom Typ **B** zeichnen sich durch ein elektrophiles Carben-Kohlenstoffatom ($\delta=388$ ppm in d_6 -Benzol für **B**) aus. Auch hier kann die Singulett-Stabilisierung durch benachbarte Heteroatome erfolgen. Man zählt sie aufgrund ihrer Elektrophilie eher zu den *Fischer*-Carbenkomplexen, wobei sie meistens nicht annähernd die Stabilität der klassischen *Fischer*-Carbenkomplexe erreichen. Die Metall-Carben-Bindung ist derart schwach, dass man sie fast als metallfreie Carbene betrachten kann.

Der in der enantioselektiven katalytischen Metathese⁵⁸ eingesetzte Molybdänkomplex vom Typ **C**⁵⁹ ist eher dem *Schrock*-Typ zuzuordnen da der Carbenligand die für die *Schrock*-Carbene typischen Merkmale zeigt. Die ebenfalls vielfach bei Metathesereaktionen eingesetzten *Grubbs*-Katalysatoren⁶⁰ sind in dem vorgestellten Schema nicht erfasst, da sie keinem der Komplextypen **A** bis **D** eindeutig zugeordnet werden können.

⁵⁵ a) H. Brunner, H. Nishiyama, K. Itoh in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Hrsg. I. Ojima, VCH New York, **1993**, Kap. 6; b) M. P. Doyle in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Hrsg. I. Ojima, VCH New York, **1993**, Kap. 5; c) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223; d) S.-B. Park, H. Nishiyama, Y. Itoh, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1315; e) M. C. Pirrung, A. T. Morehead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8991; f) H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1247; g) S. M. Sheehan, A. Padwa, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 949.

⁵⁶ a) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091; b) M. P. Doyle D.C. Forbes, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 911; c) M. A. Calter, *Curr. Org. Chem.* **1997**, *1*, 37; d) M. P. Doyle, M. A. McKervey, *Chem. Comm.* **1997**, 983; e) H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861.

⁵⁷ a) H. M. L. Davies, J. H. Houser, C. Thornley, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7529; b) K. C. Nicolaou, M. H. D. Postema, N. D. Miller, G. Yang, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2922.

⁵⁸ Y. D. Wu, Z. H. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8043

⁵⁹ a) W. C. Tsang, J. A. Jernelius, G. A. Cortez, G. S. Weatherhead, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2591; b) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740.

⁶⁰ a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; c) J. C. Mol, *J. Mol. Cat. A.* **2004**, *213*, 39.

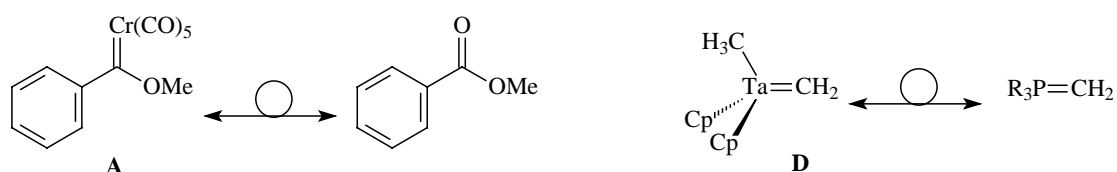


Abbildung B-3: Isolobalanalogie bei Carbenkomplexen

Es ist weiterhin möglich, eine Analogie zwischen *Fischer*-Carbenkomplexen und Carbonsäurederivaten über das Isolobalkonzept von *R. Hoffmann*⁶¹ herzustellen (Abbildung B-3) und daraus ähnliche chemische Verhaltensweisen zu erklären. Der Definition nach sind zwei Fragmente isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale sowie Anzahl der Elektronen in diesen ähnlich sind. Der ylidische Charakter der *Schrock*-Carbenkomplexe spiegelt sich hingegen dem Isolobalkonzept nach in einem den *Wittig*-Reagenzien⁶² analogem Verhalten wider. Beispielhaft sind hier *Tebbe-Grubbs*-Reagenzien⁶³ für die Methylenierung von Estern.

⁶¹ a) *R. Hoffmann, Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; b) *F. G. A. Stone, Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85.

⁶² a) *G. Wittig, G. Geißler, Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *44*, 580; b) *W. S. Wadsworth Jr., Org. React.* **1977**, *25*, 73; c) *H. Pommer, Angew. Chem.* **1977**, *89*, 437; d) *J. I. G. Cadogan, Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press, New York, **1979**; e) *E. Vedejs, M. J. Peterson, Top. Stereochem.* **1994**, *21*, 1; f) *E. Vedejs, M. J. Peterson, Adv. Carbanion Chem.* **1996**, *2*, 1; g) *B. A. Kulkarni, S. Chattopadhyay, A. Chattopadhyay, V. R. Mamdapur, Molecules* **1997**, *2*, 3; h) *K. C. Nicolaou, M. W. Härter, J. L. Gunzer, A. Nadin, Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1283; i) *Q. Wang, M. El Khoury, M. Schlosser, Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 420; j) *S. Kojima, M. Sugino, S. Matsukawa, M. Nakamoto K.-Y. Akiba, J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7674.

⁶³ a) *F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611; b) *H. U. Reissig, Nachr. Tech. Lab.* **1986**, *34*, 562.

2 *Synthese von Übergangsmetall-Carbenkomplexen*

Zur Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen haben zwei Wege breite Anwendung gefunden: Die von *E. O. Fischer* 1964 etablierte und nach ihm benannte Route und die Route nach *M. F. Semmelhack* und *L. S. Hegedus*⁶⁴.

Bei der *Fischer*-Route (Abbildung B–4, rechts) zu Carben-Komplexen der Gruppe VIb erfolgt der nucleophile Angriff eines Lithiumorganyls an Hexacarbonylmetall(0). Das so entstandene Acylmetallat wird nachfolgend mit harten Alkylierungsreagenzien⁶⁵ wie Trialkyloxoniumsalzen (z.B. Meerweinsalz) oder Alkyltriflaten zu einem Alkoxy-carbenkomplex alkyliert.

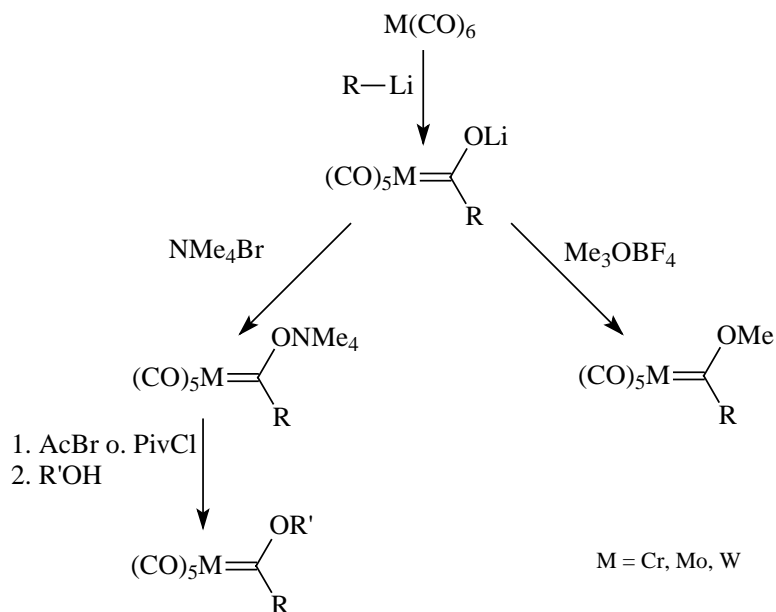


Abbildung B–4: Synthese von Carbenkomplexen nach der *Fischer*-Route

Ein Nachteil der klassischen Route nach *Fischer* ist die Beschränkung auf harte Alkylierungsmittel. Zur Einführung von empfindlichen Resten am Sauerstoff wurde von

⁶⁴ a) K. Öfele, *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 1032; b) C. W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 420; c) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839; d) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, *7*, 702; e) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814; f) M. A. Schwindt, J. R. Miller, L. S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *413*, 143.

⁶⁵ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533; b) R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954.

Fischer eine modifizierte Route⁶⁶ vorgestellt (Abbildung B-4, linke Seite), bei der das Lithiumacylmetallat zunächst zum recht stabilen Ammoniumsalz umgesetzt wird, um anschließend unter Zugabe von Pivaloylchlorid oder Acetylbromid den äußerst reaktiven Acyloxycarbenkomplex zu erhalten. Dieser ist auch gegenüber Alkylalkoholen reaktiv genug, um die entsprechenden Alkoxykomplexe zu bilden. Auf diesem modifizierten Wege sind u.a. chiral substituierte *Fischer*-Carbenkomplexe erhältlich⁶⁷.

Oft besteht bei der *Fischer*-Route ein Hindernis in der problematischen Bildung des Lithiumorganyls. Einige Substrate zeigen aufgrund ihrer Funktionalisierung eine Inkompatibilität mit den recht basischen und nucleophilen Lithierungsmitteln wie Butyllithium. Will man diese Einschränkung umgehen, so bietet sich der von *Semmelhack* und *Hegedus* vorgeschlagene Weg⁶⁴ an (Abbildung B-5):

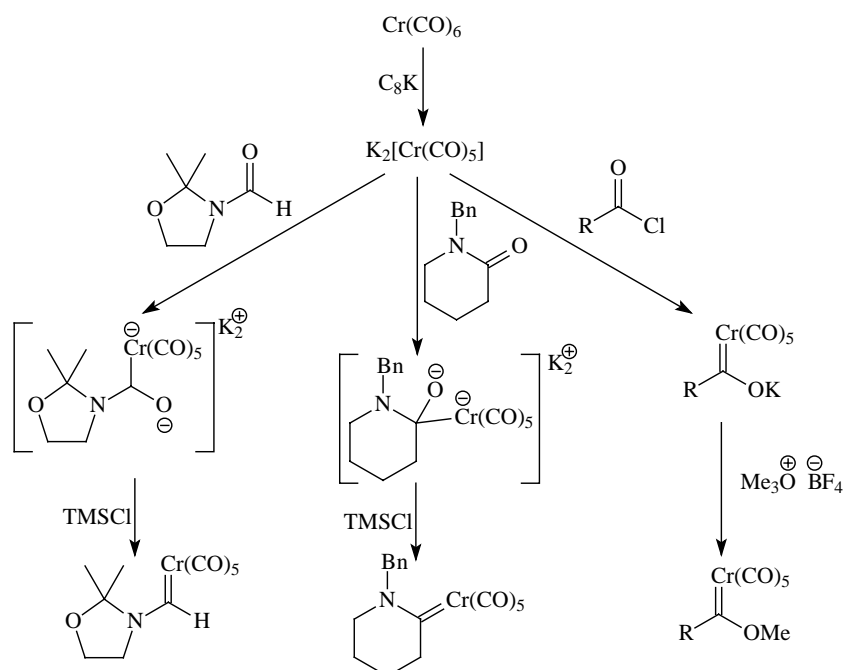


Abbildung B-5: Synthese von cyclischen und acyclischen *Fischer*-Carbenkomplexen nach *Semmelhack* und *Hegedus*

⁶⁶ a) E. O. Fischer, T. Selmejr, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2947; b) B. C. Söderberg, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 3113.

⁶⁷ a) B. C. Söderberg, M. A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364; b) J. Barluenga, J. M. Monserrat, J. Floréz, S. García-Grande, E. Martín, *Angew. Chem.* **1994**, *83*, 1392; c) J. Barluenga, J. M. Monserrat, J. Floréz, S. García-Grande, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 236; d) K. H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 1751; e) E. Janes, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 251.

Bei dieser Route wird zunächst aus C_8K und Hexacarbonylchrom(0) das nucleophile Pentacarbonyl-Metallidion hergestellt. Mit Säurechloriden⁶⁸ oder -amiden⁶⁹ ist nun eine Umsetzung zu den entsprechenden Alkoxy- bzw. Aminocarbenkomplexen möglich. Bei einer Zugabe von Säureamiden bzw. Säurechloriden erfolgt der Angriff des Dianions nucleophil am Carbonylkohlenstoff. Bei den Amiden findet eine anschließende Deoxygenierung des Acylchromats mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) als Oxophil statt. Die Acylchromate werden hingegen analog der *Fischer*-Route mit harten Alkylierungsmitteln wie *Meerwein*-Salz alkyliert. Trotz der wesentlich verbesserten Anwendungsbreite gegenüber basenlabilen Reagenzien stellt die nicht ganz zu vernachlässigende Basizität der Metallidionen bei sehr empfindlichen Substraten weiterhin ein Problem dar⁷⁰.

Die *Diazo*-Route⁷¹ bietet die Möglichkeit, Carbenkomplexe zu synthetisieren, die nicht durch Heteroatome stabilisiert sind (Typ **B**, Abbildung B-2). Hierbei kommen als Carbenvorläufer Diazoverbindungen zum Einsatz (Abbildung B-6), die einen am Übergangsmetall schwach gebundenen Liganden unter Verlust von elementarem Stickstoff substituieren.

⁶⁸ a) K.H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, R. Meisel, K. Peseke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2023; b) R. Ehlenz, O. Neuß, M. Teckenbrock, K.H. Dötz, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 5143.

⁶⁹ a) K. H. Dötz, W. C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Comm.* **1997**, 1217; b) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, *7*, 702.

⁷⁰ K. H. Dötz, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 691.

⁷¹ a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 556; b) W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 486; c) W. A. Herrmann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J. D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2978; d) M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley Verlag, New York, **1998**; e) G. Maas, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 183.

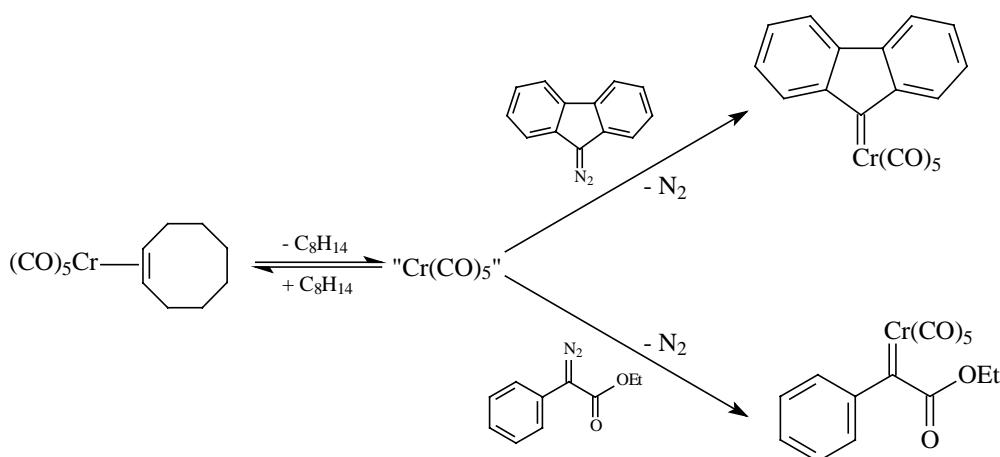


Abbildung B-6: Carbenkomplexsynthese unter Anwendung der Diazo-Route⁷²

Hinderlich bei dieser Route ist die nicht unproblematische Darstellung und Handhabung der instabilen Diazo- und Carbenkomplexverbindungen. Der Zielkonflikt zwischen einer stabilen Diazoverbindung, aus der instabile Carbenkomplexe entstehen und umgekehrt, wird daher meist umgangen, indem die Carbenkomplexe *in situ* hergestellt werden, um dann unmittelbar ihren Einsatz in den Katalysen⁷³ zu finden.

Eine weitere, selten genutzte Möglichkeit zur Darstellung von Fischer-Carbenkomplexen ist durch die Umsetzung von Alkylmetallkomplexen mit vergleichsweise schwachen Liganden wie Kohlenmonoxid in Gegenwart von stärkeren Liganden⁷⁴ wie Halogenidanionen (Abbildung B-7) gegeben.

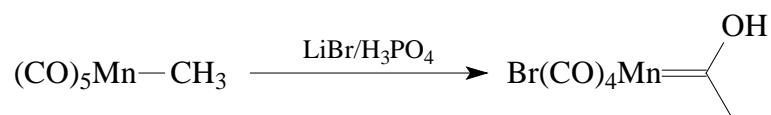


Abbildung B-7: Synthese von Fischer-Carbenkomplexen aus Alkylmetallkomplexen

⁷² J. Pfeiffer, M. Nieger, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1011; b) J. Pfeiffer, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2984; c) N. D. Hahn, M. Nieger, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1049.

⁷³ A. Ebinger, T. Heinz, G. Umbricht, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1998**, 54, 10469.

⁷⁴ a) J. R. Moss, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 975; b) J. R. Tinder, R. R. Kohl, R. S. Bly, M. M. Hossain, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 143; c) H. Kandler, W. Bidell, M. Jänicke, M. Knickmeier, D. Veghini, H. Berke, *Organometallics* **1998**, 17, 960.

Zur Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen steht weiterhin die Möglichkeit offen, diese durch Reaktion von Isonitrilkomplexen mit Nucleophilen⁷⁵ zu erhalten (Abbildung B-8).

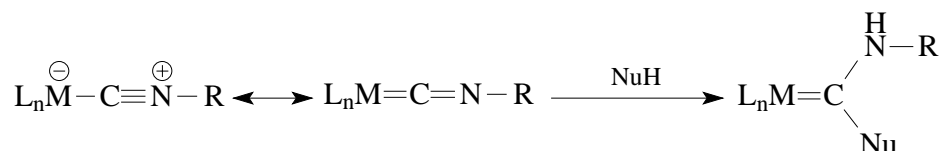


Abbildung B-8: Synthese von *Fischer*-Aminocarbenkomplexen

Der Isonitrilkomplex kann *in situ* aus einem difunktionalisierten Phosphinimin und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ oder direkt aus dem Isonitril als Ligand und $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ hergestellt werden. Anschliessend kann die zweite funktionelle Gruppe (Amin, Thiol, Hydroxygruppe) als Nucleophil intramolekular angreifen und den cyclischen Carbenkomplex bilden.

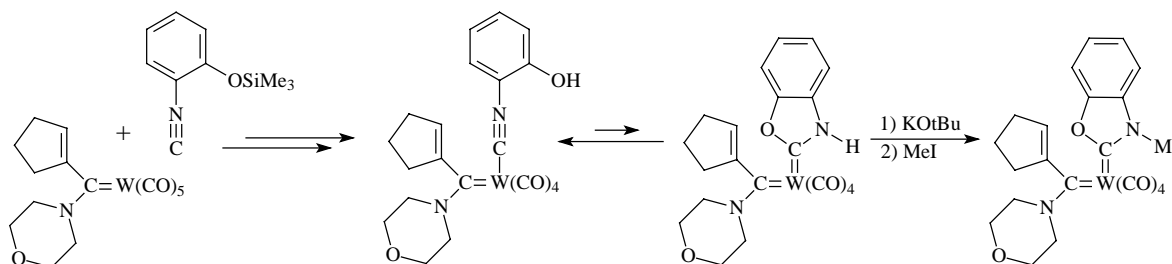


Abbildung B-9: Synthese von α,β -ungesättigten Bisylidenwolframkomplexen

Durch die Umsetzung eines α,β -ungesättigten Wolframaminocarbenkomplexes mit 2-(Trimethylsiloxy)-phenylisocyanid wurde, dem soeben beschriebenen Reaktionsweg folgend, 1996 erstmals von *J. Barluenga*⁷⁶ ein mononuklearer α,β -ungesättigter Bisylidenwolframkomplex hergestellt.

⁷⁵ a) W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 105; b) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, C11; c) F. E. Hahn, M. Tamm, T. Lügger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1416 & 1419; d) F. E. Hahn, M. Tamm, *Organometallics* **1995**, 14, 2597; e) C. Y. Liu, D. Y. Chen, G. H. Lee, S. M. Peng, S. T. Liu, *Organometallics* **1996**, 15, 1055.

⁷⁶ J. Barluenga, F. Aznar, B. Weyershausen, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Comm.* **1996**, 2455.

3 Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen

3.1 Reaktionen unter Beibehaltung der Carbenstruktur

Die Reaktivität von *Fischer*-Carbenkomplexen⁷⁷ lässt sich unter Betrachtung der möglichen, dem *Valence-Bond*-Modell⁷⁸ konformen, Resonanzstrukturen⁷⁹ erklären (Abbildung B-10):

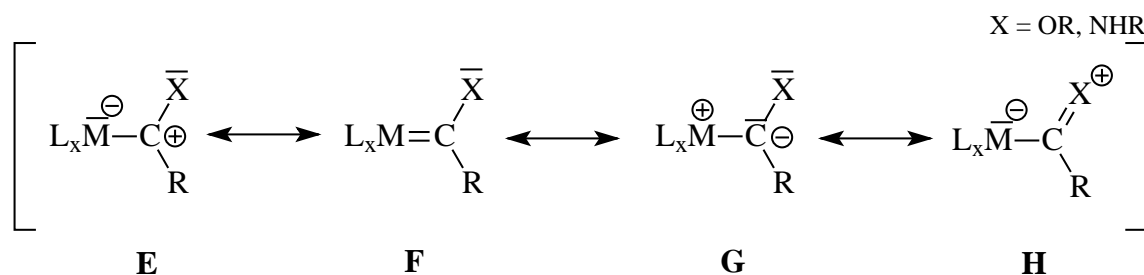


Abbildung B-10: Resonanzstrukturen von Metallcarbenkomplexen

Die Resonanzstrukturen **E** bis **H** stellen jeweils Grenzstrukturen in der Gesamtwellenfunktion⁴⁴ der bereits beschriebenen *Fischer*-Carbenkomplexe dar. Je nach Gewichtung der einzelnen Grenzstrukturen kann man analog zu Kap. B-1.1 eine Einteilung nach *Fischer*- oder *Schrock*-Carbenkomplex oder nach dem Reaktionsverhalten als Elektrophil bzw. als Nucleophil vornehmen. Struktur **E** verdeutlicht den σ -Hinbindungsanteil und Struktur **F** spiegelt den π -Rückbindungsanteil wider. Die Stabilisierung durch Heteroatomsubstituenten am Carbenkohlenstoffatom wird in Struktur **H** deutlich und ist zusammen mit Grenzstruktur **E** charakteristisch für *Fischer*-Carbenkomplexe. Die insbesondere bei den Aminocarbenkomplexen eingeschränkte Rotation der C-X-Bindung ist durch einen verstärkten Anteil der Struktur **H**, der sich u.a. auch in einer Verkürzung der C-X-Bindung ausdrückt, erklärbar. Struktur **G**, die den

⁷⁷ E. O. Fischer, U. Schubert, H. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 857.

⁷⁸ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.

⁷⁹ T. R. Cundari, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5231.

Schrock-Carbenkomplexen zugeordnet werden kann, betrachtet den Carbenligand nicht als neutralen Ligand, sondern eher als Dianion (CXR^{2-}). Das Carbenkohlenstoffatom in diesen Komplexen verhält sich nucleophil.

Untersucht man das Reaktivitätsmuster (Abbildung B-11) von *Fischer*-Carbenkomplexen, so findet man die Bestätigung, dass den Grenzstrukturen **E** und **H** das größte Gewicht beizumessen ist. Das Carbenkohlenstoffatom ist Struktur **E** zufolge elektrophil und, wie z.B. bei der in Kap. B-3.1.1 beschriebenen Aminolyse gut zu beobachten ist, auch durch schwache Nucleophile leicht angreifbar.

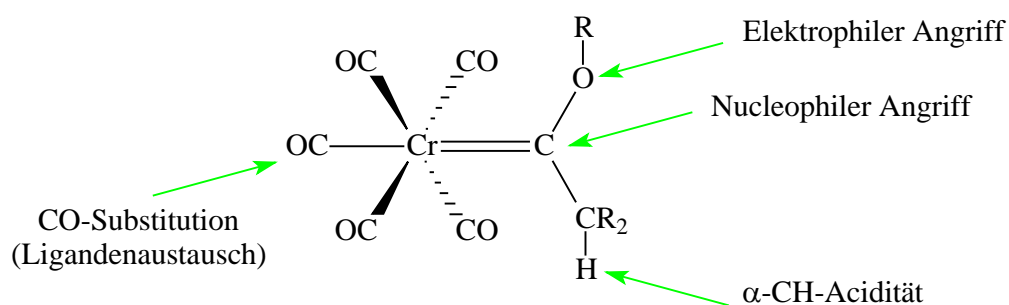


Abbildung B-11: Reaktivitätsmuster von *Fischer*-Carbenkomplexen

Der Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoffatom bedingt weiterhin die erhöhte α -CH-Acidität⁸⁰, die bei Umsetzung mit starken Basen die Synthese von Acylanionen-Äquivalenten bzw. Enolat-Analoga ermöglicht. Der elektrophile Angriff am Heteroatom kann zur Darstellung von Carbinkomplexen⁸¹ genutzt werden. Die thermische oder photochemische CO-Substitution durch Liganden, wie z. B. Triphenylphosphin, ermöglicht zusätzlich eine Feinsteuerung der elektronischen Situation am Metall und damit auch am Carben-Liganden⁸².

⁸⁰ a) C. F. Bernasconi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 299; b) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, L. García-Rio, *Organometallics* **1998**, 17, 4940.

⁸¹ E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618.

⁸² a) H. Werner, H. Rascher, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, 2, 181; b) H. Werner, H. Rascher, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1765; c) H. Fischer, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 657.

3.1.1 Modifizierung des Liganden

Die bereits beschriebene, dem Isolobalkonzept nach begründbare Analogie zu den Carbonsäureestern, bewirkt ein zu diesen ähnliches Reaktivitätsmuster der *Fischer*-Carbenkomplexe (Abbildung B–12):

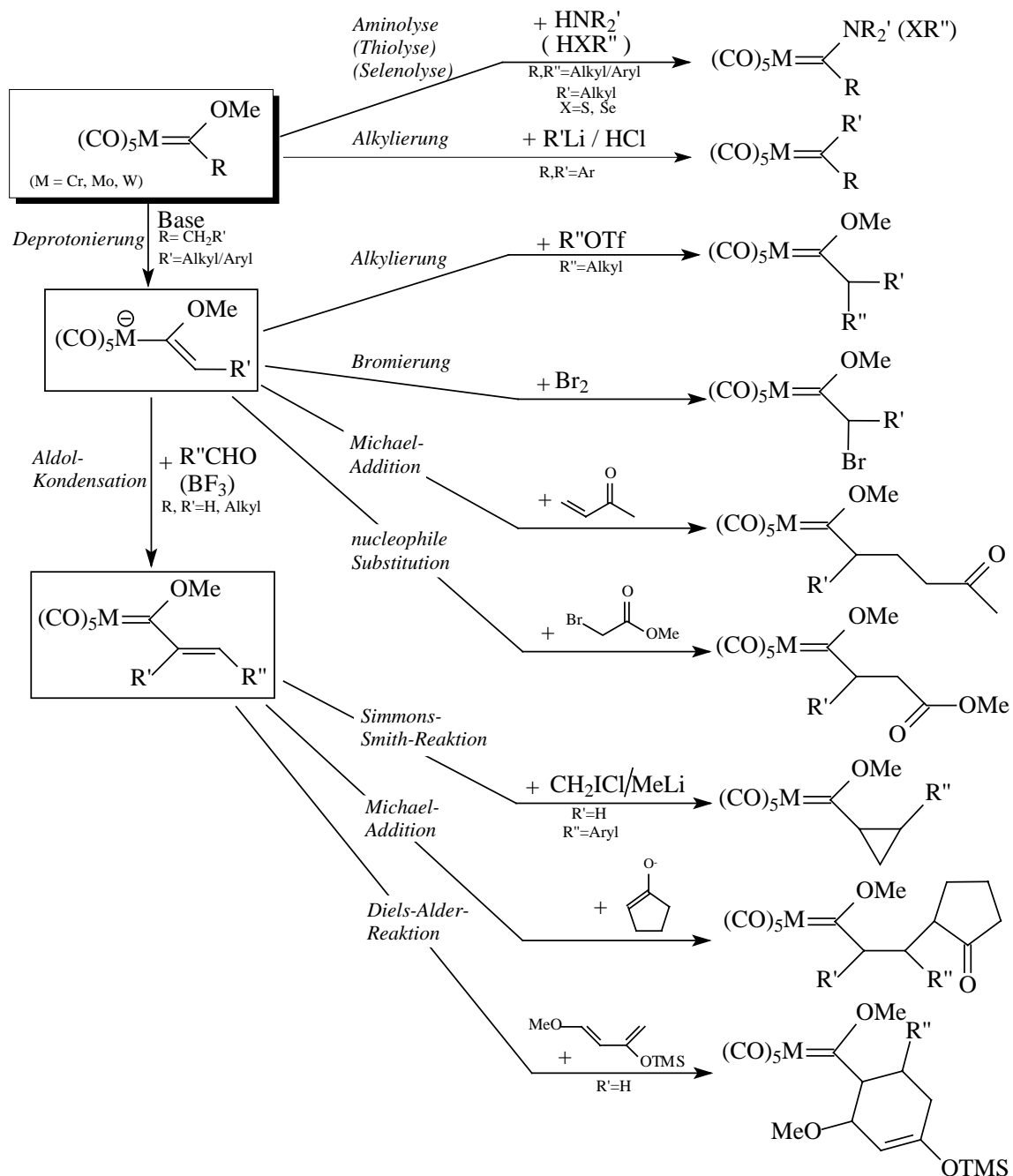


Abbildung B–12: Überblick der esteranalogen Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen

Primäre und einige sekundäre Amine reagieren mit Methoxycarbenkomplexen unter sehr milden Bedingungen in einer Aminolyse-Reaktion⁸³ in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Aminocarbenkomplexen. Analog zur Aminolyse verläuft die Thiolyse⁸⁴ mit Thiolen, die Selenolyse⁸⁵ mit Selenolen oder die Umsetzung mit Aryllithiumverbindungen⁸⁶.

Die im Vergleich zu den Carbonsäureestern erhöhte α -CH-Acidität ($10.5 < \text{pK}_a < 14.5$ in Acetonitril/Wasser $v/v = 1:1$)^{87c}, die durch einen schnellen H/D-Austausch⁸⁸ unter alkalischen Bedingungen gut nachweisbar ist, ermöglicht die einfache Deprotonierung zu enolatanalogen Vinylchromaten⁸⁹.

Das Enolat-Analogon kann als zugehörige schwache Base unter *Lewis*-Säure-Katalyse als Nucleophil bei α,β -ungesättigten *Michael*-Akzeptoren⁹⁰ angreifen. Die α -Alkylierung⁹¹ ist wegen der recht schwachen Nucleophilie nur mit sehr reaktiven Alkylierungsmitteln wie den Alkyltriflaten möglich. Bei Bromierungen⁹², nucleophilen Substitutionen⁹³ oder Aldol-

⁸³ a) U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141; b) E. O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 599; c) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, *6*, 381; d) C. F. Bernasconi, C. Whitesell, R.A. Johnson, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4917.

⁸⁴ a) E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150; b) C. T. Lam, C. F. Senoff, J. E. H. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 273; c) C. F. Bernasconi, G. S. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12441.

⁸⁵ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3910.

⁸⁶ a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833; b) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656; c) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1385.

⁸⁷ a) C. F. Bernasconi, W. Sun, *Organometallics* **1997**, *16*, 1926; b) C. F. Bernasconi, W. Sun, L. Garcia-Río, K. Yan, K. W. Kittredge, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5583; c) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Regains, Y. Shi, H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8632; d) C. F. Bernasconi, M. Ali, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3039; e) siehe auch ^a.

⁸⁸ C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 402.

⁸⁹ C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 309.

⁹⁰ a) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 391; b) E. Licandro, S. Maiorana, L. Capella, R. Manzotti, A. Papagni, B. Vandoni, A. Albinati, S. H. Chuang, J.-R. Hwu, *Organometallics* **2001**, *20*, 485.

⁹¹ a) S. R. Amin, A. Sarkar, *Organometallics* **1995**, *14*, 547; b) P. LePoul, F. Robin-Le Guen, M. C. Sénéchal-Tocquer, B. Caro, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *546*, 447.

⁹² C. P. Casey, W. R. Brunsvold, M. D. Scheck, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3059.

⁹³ J. M. Concellón, P. L. Bernad, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7967.

Reaktionen⁹⁴ ist die Nucleophilie ebenfalls unzureichend und erfordert eine Katalyse durch Lewis-Säuren⁹⁵.

Das enolatanaloge Vinylchromat kann ebenfalls in einer Aldolkondensation leicht mit Carbonylverbindungen reagieren. Das Produkt ist ein α,β -ungesättigter Carbenkomplex⁹⁶, der in pericyclischen Reaktionen wie der *Diels-Alder*-Reaktion⁹⁷ als Dienophil dienen und in einer *Michael*-Reaktion⁹⁸ selektiv an der β -Position von Nucleophilen angegriffen werden kann. Ist der α,β -ungesättigter Carbenkomplex mit chiralen Alkoxy substituenten versehen, so ist es möglich, stereoselektiv asymmetrische Cyclopropane in einer *Simmons-Smith*-Reaktion⁹⁹ mit *in situ* erzeugtem Chlormethylolithium als Carbenkomponente herzustellen. Aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften des Metalls verlaufen diese Reaktionen relativ schnell, selektiv und mit guten Ausbeuten¹⁰⁰.

⁹⁴ a) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, D. M. Scheck, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3059; b) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2985; c) T. S. Powers, Y. Shi, K. J. Wilson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6882; d) W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. J. Toole, Y. C. Xu, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 215; e) C. A. Merlic, F. Wu, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 183; f) E. Janes, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 251; g) E. Janes, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *669*, 1; h) E. Janes, M. Nieger, P. Saarenketo, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2276.

⁹⁵ C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947; b) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1230; c) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C28.

⁹⁶ A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124.

⁹⁷ a) W. D. Wulff, T. S. Powers, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2381; b) H. Adam, T. Albrecht, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 557; c) K. H. Dötz, D. Böttcher, N. Jendro, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 291; d) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, S. García-Granda, C. Alvarez Rua, *Synlett* **1997**, 1040; e) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Barluenga, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9323; f) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín, *Synlett* **1998**, 473; g) J. Barluenga, R. M. Canteli, J. Flórez, S. García-Granda, A. Gutiérrez Rodríguez, E. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2514; g) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1317.

⁹⁸ a) E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9015; b) Y. Shi, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5122; c) J. Barluenga, J. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 236; d) siehe auch ^b.

⁹⁹ J. Barluenga, P. L. Bernad, J. M. Concellón, A. Piñera Nicolás, S. García-Granda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6870.

¹⁰⁰ a) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9419; b) J. Barluenga, J. Alfonso, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2555.

3.2 Reaktionen unter Verlust der Carbenstruktur

3.2.1 Reaktionen unter Templat-Steuerung

Das Übergangsmetall in *Fischer*-Carbenkomplexen hat zusätzlich zur Stabilisierung des Carbenliganden durch seine auswechselbaren Koordinationsmöglichkeiten die Fähigkeit, als Templatzentrum zu wirken (Abbildung B–13). Dies bedeutet, dass das Metall eine Rolle einnimmt, in der es die Reaktanden in einer geeigneten Präkoordination räumlich zueinander anordnet und somit die Entropiebarriere der Gesamtreaktion entscheidend absenkt.

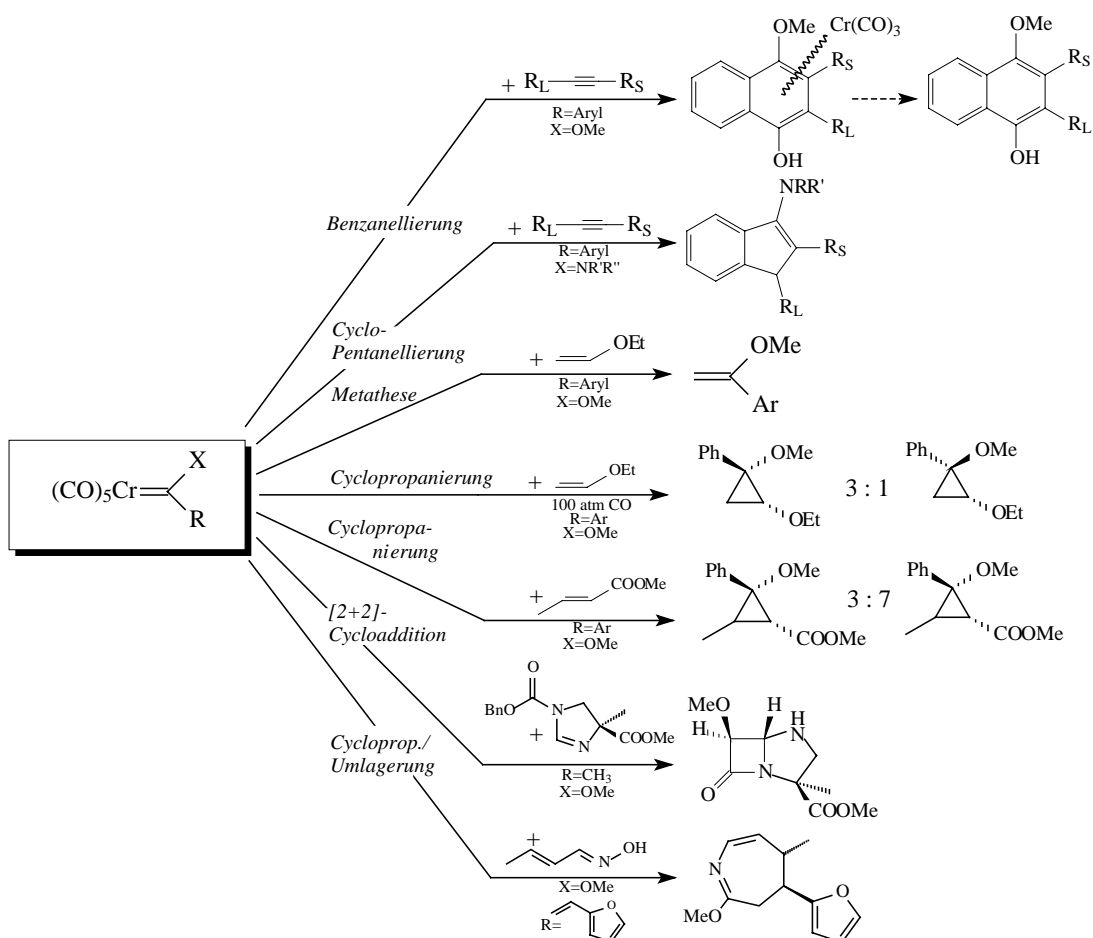


Abbildung B–13: Reaktionen unter Verlust des Chromfragmentes

Bei allen Reaktionen in Abbildung B–13 hat das Metall durch seine direkte Beteiligung eine zentrale Rolle. Ein großer präparativer Nutzen ist die Einfachheit, mit der es möglich ist, in einem Schritt hochfunktionalisierte Systeme selektiv und unter den gegebenen Bedingungen aufzubauen. Die Anwendung dieser templatgesteuerten Reaktionen besteht überwiegend in der Synthese von Ringsystemen mit Ringgrößen zwischen 3 und 8 Atomen. Die Metathese unter Beteiligung von Chromcarbenkomplexen ist von eher geringem präparativem Interesse, da die *Grubbs*-Katalysatoren wesentlich einfachere und effizientere Umsatzmöglichkeiten bieten.

Die bereits mehrfach erwähnte Cyclopropanierung von Olefinen ist eine Reaktion, die mit Carben-Komplexen oft in Verbindung gebracht wird und auch eingehend untersucht ist. Formal betrachtet, handelt es sich bei der Cyclopropanierung um eine [2+1]-Cycloaddition. Alkoxy-carbenkomplexe setzen sich in der Reaktion mit sowohl elektronenreichen wie elektronenarmen Olefinen zu den entsprechenden Cyclopropanierungsprodukten¹⁰¹ um. Jedoch sind diese Produkte gerade bei der Reaktion mit den elektronenreichen Alkenen bei Raumtemperatur und Normaldruck nur als Nebenprodukte der Metathese-Reaktion¹⁰² zu beobachten. Will man in diesen Fällen die Ausbeute an Cyclopropanierungsprodukt erhöhen, so müssen höhere CO-Drücke und Temperaturen angewendet werden^{101a,b}.

Diese Abhängigkeit vom CO-Druck und der Temperatur ist durch zwei konkurrierende Reaktionsmechanismen zu erklären. Ein Übergangszustand der Metathesereaktion ist durch die Koordination des Alkens bedingt, die nur erfolgen kann, wenn eine freie Koordinationsstelle am Metall vorliegt (*Chauvin Mechanismus*). Durch einen hohen Kohlenmonoxid-Druck erschwert man die Dekomplexierung von CO und unterdrückt damit

¹⁰¹ a) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356; b) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966; c) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6097; d) C. P. Casey, L. D. Albin, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2533; e) C. P. Casey, H. E. Tunistra, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2270; f) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282; g) C. P. Casey, A. B. Schustermann, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2417; h) C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3754; i) C. P. Casey, A. J. Schustermann, *Organometallics* **1985**, *4*, 736; j) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3116.

¹⁰² a) M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6750; b) S. Watanuki, N. Ochifiji, M. Mori, *Organometallics* **1994**, *13*, 4129; c) S. Watanuki, N. Ochifiji, M. Mori, *Organometallics* **1995**, *14*, 5054; d) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 543.

die Metathesereaktion. Zu beobachten ist weiterhin, dass die Diastereoselektivität der Cyclopropanierung entscheidend vom elektronischen Zustand des Olefins abhängig ist. Aminocarbenkomplexe können nach neueren Berichten von *J. Barluenga*¹⁰³ ebenfalls erfolgreich in Cyclopropanierungsreaktionen eingesetzt werden. Präparatives Interesse haben die aus der Cyclopropanierung von Dienen gewonnenen Vinylcyclopropane¹⁰⁴, die sich thermisch relativ leicht zu den entsprechenden Cyclopentenolen als wertvolle C₅-Synthesebausteine isomerisieren lassen.

Werden Chromcarbenkomplexe photochemisch angeregt, so lagern sie sich in ein Tetracarbonylchrom-(0)-komplexiertes Keten um (Abbildung B-14)¹⁰⁵.

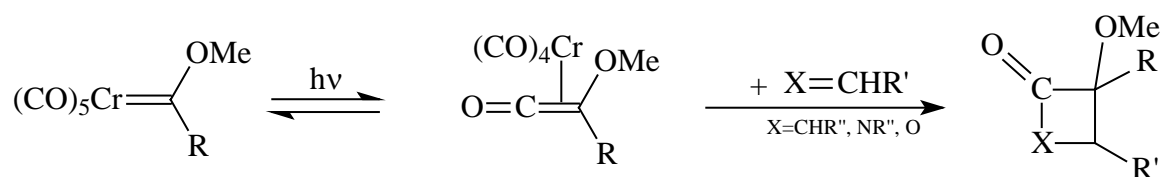


Abbildung B-14: Photochemische Reaktion von Fischer-Carbenkomplexen

Das Keten ist nun in der Lage, mit der aktivierten CC-Doppelbindung [2+2]-Cycloadditionen mit weiteren Homo- bzw. Heterodoppelbindungen einzugehen¹⁰⁶. Auch in dieser Reaktion ist die gleichzeitige Bildung von vier neuen Stereozentren von großem Vorteil¹⁰⁷. Die auf diesem Wege erhältlichen viergliedrigen Ringe sind oft Bestandteil von Naturstoffen. Ein gutes Beispiel sind Antibiotika, wie u.a. Penicillin oder Carbapenem¹⁰⁸, die als gemeinsames Merkmal einen β -Lactam-Ring haben.

¹⁰³ J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez. S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragaño, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4273.

¹⁰⁴ a) H.-U. Reißig, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *144*, 73; b) M. Buchert, M. Hoffmann, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 605; c) J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez. J. A. Martín, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2719.

¹⁰⁵ a) M. A. McGuire, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5538; b) L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105.

¹⁰⁶ a) C. Borel, L. S. Hegedus, J. Krebs, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1101; b) T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 273; c) B. Alcaide, L. Casarrubios, G. Dominguez, M. A. Sierra, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7934; d) A. B. Bueno, L. S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 684.

¹⁰⁷ Y. Hsiao, L. S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3586.

¹⁰⁸ a) W. Dürckheimer, J. Blumbach, R. Lattrell, K. K. H. Scheunemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 183; b) M. Gomez-Gallego, M. J. Mancheno, M. A. Sierra, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5743.

Es ist ebenso einfach möglich, aus den *Fischer*-Chromcarbenkomplexen ansonsten schwer erhältliche 7-Ring- oder 8-Ring-Systeme zu gewinnen. Die 7-Ring-Systeme resultieren aus einer Umlagerung der aus Vinylcarbenkomplexen und 1,3-Dienen erhaltenen Cyclopropanierungsprodukten¹⁰⁹. 8-Ringe gewinnt man hingegen aus Alkenylcarbenkomplexen und Enolaten mit anschließender Umlagerung oder durch Umsetzung von speziellen 1,3,5-Metallahexatrienen mit Alkinen in einer [5+2+1]-Anellierungsreaktion¹¹⁰.

Bei den beiden in Abbildung B–13 oben gezeigten Reaktionen einer Benzanellierung¹¹¹ und einer Cyclopentanellierung¹¹² handelt es sich um formale [3+2+1]-Cycloadditionen bzw. [3+2]-Cycloadditionen eines Alkins an einen α,β -ungesättigten Chromcarbenkomplex¹¹³. Der Carbenkomplex stellt die C₃-Komponente, das Alkin den C₂-Baustein und im Falle der Benzanellierung ein Carbonylligand des Metalls den C₁-Baustein (Abbildung B–15).

Das Produkt der Benzanellierung, ein Hydrochinon, kann anschließend *in situ* oxidativ in das Chinon überführt werden. Elektronenarme Alkine sind allerdings bei der Benzanellierung nur eingeschränkt einsetzbar. Als Nebenreaktionen treten Mehrfachalkininsertionen und Cycloadditionen höherer Ordnung¹¹⁴ auf.

¹⁰⁹ a) L. Yet, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2963; b) siehe auch , c.

¹¹⁰ a) J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palomero, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4514; b) J. Barluenga, A. Diéguez, F. Rodríguez, J. Flórez, F. J. Fañanás, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9056.

¹¹¹ a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; b) K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *3*, 187; c) K. H. Dötz, J. Stendel, Jr., in *Modern Arene Chemistry*, Hrsg.: D. Astruc, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

¹¹² a) K. H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1425; b) R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C7; c) T. A. Brandvold, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5459; d) C. Bouancheau, M. Rudler, E. Chelain, H. Rudler, J. Vaissermann, J.-C. Daran, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 127; e) S. Lafollée, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, J.-C. Daran, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 83; f) H. Rudler, A. Parlier, M. Rudler, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 101; g) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodriguez, *Organometallics* **2000**, *19*, 3082; h) P. D. Woodgate, H. S. Sutherland, C. E. F. Rickard, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 206; i) J. Barluenga, A. Ballesteros, J. Santamaria, M. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 363.

¹¹³ Die Benzanellierung findet üblicherweise unter thermischer Anregung statt. Möglich ist jedoch auch eine photochemische Anregung: a) K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 9; b) B. Weyershausen, K. H. Dötz, *Synlett* **1999**, *2*, 231.

¹¹⁴ Beispielfhaft sei hier die [3+4+1]-Cocyclisierung mit Alkinonen angeführt. Die intermediären Insertionsprodukte reagieren in einer *Halban-White*-Cyclisierung zu bicyclischen Lactonen: M. L. Waters, T. Brandvold, T. A. Isaacs, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1998**, *17*, 4298.

Methoxycarbenkomplexe reagieren selektiv nur über Benzanellierungsreaktionen, im Gegensatz zu Aminocarbenkomplexen, die, je nach Elektronenreichtum oder -armut des Alkins, bevorzugt Benzanellierungs- oder Cyclopentanellierungsprodukte oder ein Gemisch beider liefern. Allgemeiner Nachteil der Anellierung von Aminocarbenkomplexen ist eine starke Abhängigkeit von begünstigenden sterischen Faktoren und eine schlechte Selektivität.

Die Benzanellierung von Methoxycarbenchromkomplexen bietet hingegen dank ihrer unkomplizierten, selektiven und vielseitigen Durchführbarkeit einen einfachen und raschen Zugang zu hochfunktionalisierten Arylchinonen. Gerade die gute Tolerierung unterschiedlichster funktioneller Gruppen ist ein großer Vorteil der Benzanellierung gegenüber anderen herkömmlichen Anellierungsmethoden.

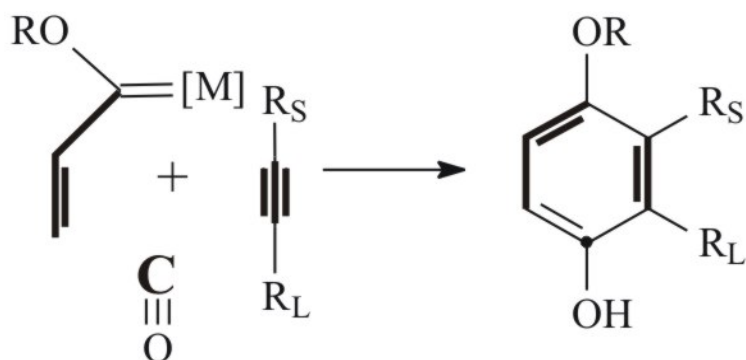


Abbildung B-15: [3+2+1] Benzanellierung

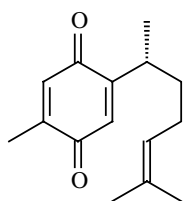
Seit der erstmaligen Beschreibung der Reaktion durch K. H. Dötz im Jahre 1975¹¹¹ wurde die Benzanellierung u.a. zur Synthese von gespannten Cyclophanen¹¹⁵ genutzt und in zahlreiche Synthesen von komplexen Naturstoffen integriert. Beispielhaft sind hierbei die Synthesen der Vitamine der K-¹¹⁶ und E-¹¹⁷ Reihe, der Antibiotika Nanaomycin A,

¹¹⁵ a) K. H. Dötz, A. Gerhardt, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 573, 223; b) K. H. Dötz, S. Mittenzwey, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 39.

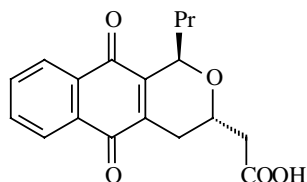
¹¹⁶ a) K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 732; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1278.

¹¹⁷ K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angw. Chem.* **1983**, 95, 750.

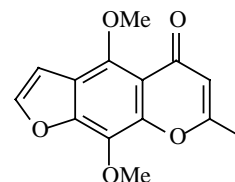
Fredericamycin A und Desoxyfrenolycin¹¹⁸ oder die Synthesen verschiedener Aglyconkomponenten von Anthracyclinen¹¹⁹ (Daunomycin) oder der Naturstoffe Khellin¹²⁰ und Curcuchinon¹²¹.



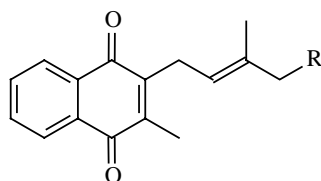
Curcuchinon



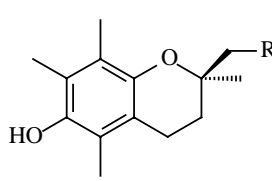
Desoxyfrenolycin



Khellin



Vitamin K



Vitamin E

Der thermische Mechanismus der beiden Anellierungsreaktionen ist weitgehend aufgeklärt¹²² und wird in Abbildung B-16 schematisch beschrieben:

¹¹⁸ a) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. D. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850; b) D. L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839.

¹¹⁹ a) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5797; b) K. H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 665; c) W. D. Wulff, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 434; d) W. D. Wulff, Y.-C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2312.

¹²⁰ A. Yamashita, A. Toy, T. A. Scahill, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3625.

¹²¹ A. Minatti, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Bonn, **2004**.

¹²² a) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1355; b) C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* **1982**, *1*, 87; c) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; d) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *5*, 769; e) M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10551; f) J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragaño, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314.

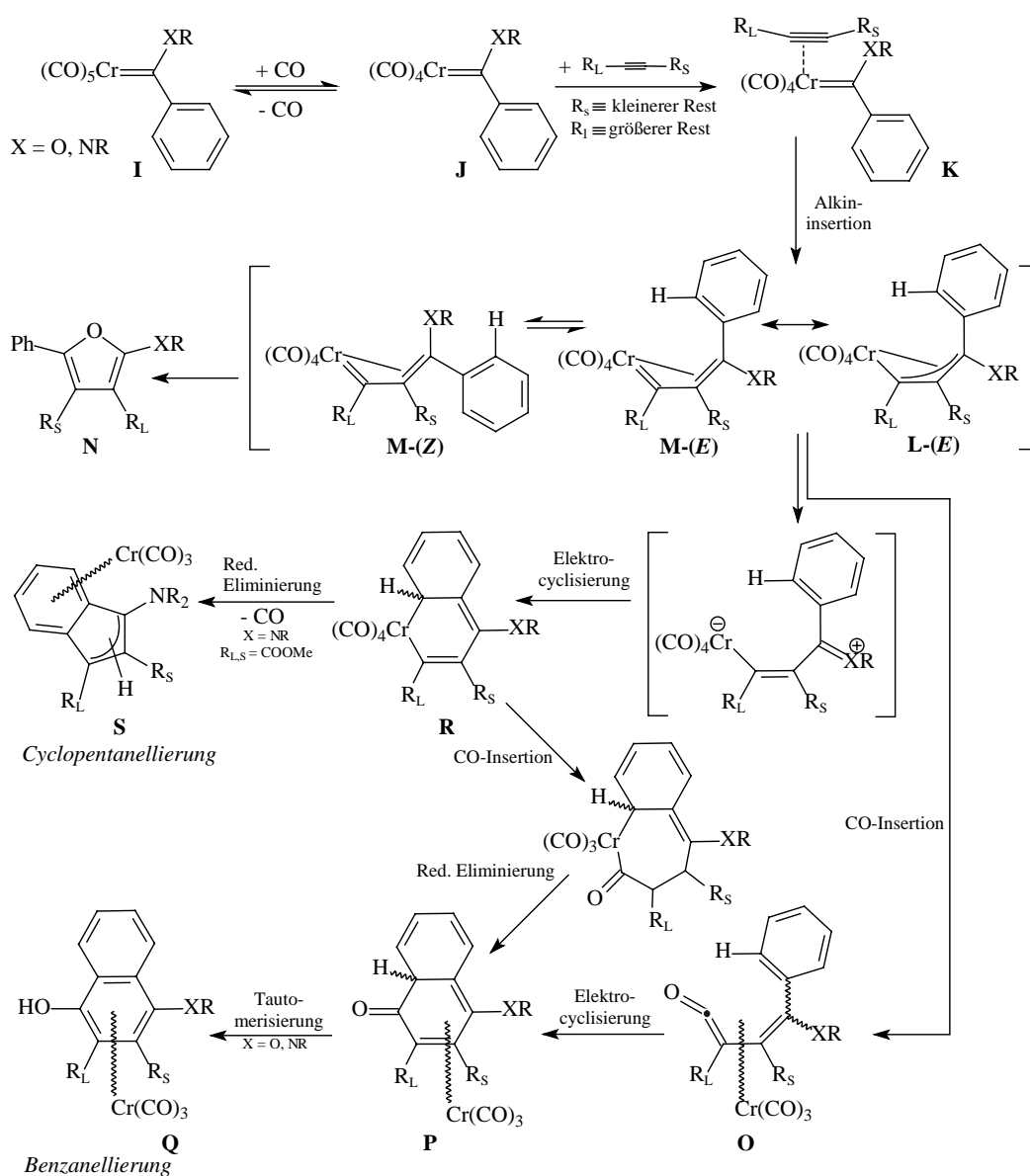


Abbildung B-16: Vorgeschlagener Mechanismus der Benzanellierung und der Cyclopentanellierung

Es erfolgt zuerst als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die reversible thermische oder photochemische Abspaltung einer *cis*-ständigen Carbonylgruppe¹²³ vom Chromcarbenkomplex **I**, wodurch dieser in einen 16VE-Übergangsmetallkomplex **J** überführt wird. An die freigewordene Koordinationsstelle kann das Alkin unter Bildung des Tetracarbonyl-Alkin-Komplexes **K** an das Metall binden. Es folgt die Insertion des

¹²³ Für einen alternativen Standpunkt siehe: a) M. Torrent, M. Duran, M. Solá, *Organometallics* **1998**, *17*, 1492; und Kommentar hierzu: b) H. Fischer, P. Hofmann, *Organometallics* **1999**, *18*, 2590.

Alkins¹²⁴, zu einem η^3 -koordinierten Tetracarbonylchrom- σ,π -allyl- bzw. -allyliden-Komplex **L** bzw. **M**¹²⁵. Bei unsymmetrisch substituierten Alkinen erfolgt im Normalfall die Ausrichtung derart, dass der wesentlich größere Substituent parallel zum *trans*-CO-Liganden liegt, um eine sterische Wechselwirkung mit dem Carbenliganden zu umgehen. Stannylalkine oder Boralkine reagieren aufgrund sich überlagernder elektronischer Effekte allerdings mit inverser Regioselektivität¹²⁶. **L** und **M** können jeweils als (*E*)- oder (*Z*)-Isomer auftreten und lediglich **L**-(*E*) und **M**-(*E*) weisen die zur Benzanellierung benötigte Geometrie auf. **L**-(*Z*) und **M**-(*Z*) hingegen sind als Vorläufer für das recht selten auftretende Furan-Nebenprodukt **N** der Benzanellierung zu sehen¹²⁷.

Die Insertion von einem CO-Liganden bei **L**-(*E*) oder **M**-(*E*) führt zum tricarbonylchrom-koodinierten Vinylketen **O**¹²⁸. Im Anschluß erfolgt ein electrocyclischer Ringschluss zu dem Cyclohexadienonderivat **P**¹²⁹, das darauf folgend zum Cr(CO)₃-komplexierten η^6 -Hydrochinon **Q** tautomerisiert. Von Casey wurde ein alternativer Weg¹³⁰ der Benzanellierung vorgeschlagen, der zunächst von einer Elektrocyclisierung von **M**-(*E*) ausgeht. Dem entstehenden Metallacyclohexadien **R** stehen nun zwei Wege offen: die reduktive Eliminierung mit oder ohne CO-Insertion. Findet eine CO-Insertion statt, so entsteht das Cyclohexadienonderivat **P**, welches, wie zuvor beschrieben, zu **Q** tautomerisieren kann. Insertiert der abgespaltene CO-Ligand nicht, so erhält man das Aminoinden **S** als Cyclopentanellierungsprodukt.

Eine selektive Cyclopentanellierung ist an zwei Voraussetzungen gebunden: Der Heteroatomsubstituent am Carbenkohlenstoffatom muss dieses sehr gut stabilisieren

¹²⁴ Da das Carben durch Heteroatomsubstituenten besser stabilisiert ist, ist die dative Rückbindung vom Metall zum Carben schwächer. Dies wird vom Metall durch eine stärkere Bindung der übrigen Carbonylliganden ausgeglichen. Die Dissoziation (und damit die Insertion) ist in diesen Komplexen somit erheblich erschwert.

¹²⁵ J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Garcia-Grande, E. Pérez-Carreño, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11191.

¹²⁶ S. Chamberlain, M. L. Waters, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3113; b) M. W. Davies, C. N. Johnson, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3525; c) J. C. Anderson, R. M. Denton, H. G. Hickin, C. Wilson, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2327.

¹²⁷ J. S. McCallum, F. A. Kung, S. R. Gilbertson, W. D. Wulff, *Organometallics* **1988**, *7*, 2346.

¹²⁸ K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1449.

¹²⁹ Isoliert mit Molybdän als Metall: W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, *Organometallics* **1994**, *13*, 102.

¹³⁰ C. P. Casey, in *Reactive Intermediates*, Vol. 2, Hrsg. M. Jones Jr., R. A. Moss, Wiley-Verlag, New York, **1981**, S. 135.

können, also stark elektronendonierend sein, und das Alkin sollte möglichst elektronenziehende Substituenten aufweisen. Diese Bedingungen sind z.B. für Cyclopentanellierungen von (Dialkylamino)-alkenylcarbenkomplexen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester erfüllt und ergeben Ausbeuten zwischen 50-93%^{122f}. Ungeklärt ist allerdings weiterhin das unterschiedliche Verhalten von Arylmethoxychromcarbenkomplexen und Alkenylidenmethoxychromcarbenkomplexen. Erstere sind in ihrer Selektivität bezüglich Cyclopentanellierung vs. Benzanellierung unspezifischer, zeigen eine verstärkte Bildung von Nebenprodukten, und sind stark von der Wahl der Lösungsmittel abhängig¹³¹.

Das bei der Benzanellierung entstandene unsymmetrisch substituierte η^6 -Cr(CO)₃-komplexierte Hydrochinon **Q** kann das Tricarbonylchromfragment auf der Unter- oder Oberseite koordinieren. Die beiden Moleküle sind zueinander spiegelbildlich. Diese Art der Chiralität bezeichnet man als planare Chiralität (Abbildung B-17).

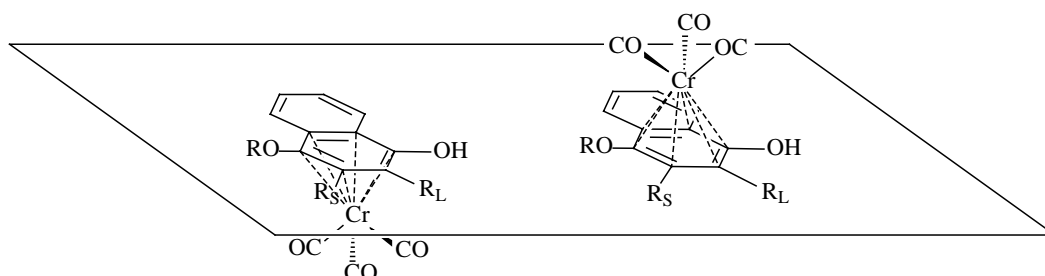


Abbildung B-17: Planare Chiralität bei Naphthohydrochinonen

Wendet man die Benzanellierung auf Systeme an, die bereits eine axiale Chiralität aufweisen (wie z.B. Binaphthylsysteme¹³²), so erreicht man auf einfachem Wege die Kombination zweier verschiedener stereogener Elemente: axial-planare-Systeme. Die

¹³¹ W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, *13*, 102.

¹³² P. Tomuschat, L. Kröner, E. Steckhan, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 700.

Gewinnung enantiomeren- bzw. diastereomerenreiner Komplexe¹³³ kann einerseits durch klassische Racemattrennung¹³⁴ oder mittels asymmetrischer Reaktionsführung erfolgen¹³⁵.

Führt man die Benzanellierung an einem mehrfach carbensubstituierten Molekül durch, so definiert man diese als multidirektionale Benzanellierung¹³⁶. In Abbildung B-18 ist beispielhaft eine der ersten bidirektionalen Benzanellierungen eines Biscarbenkomplexes dargestellt.

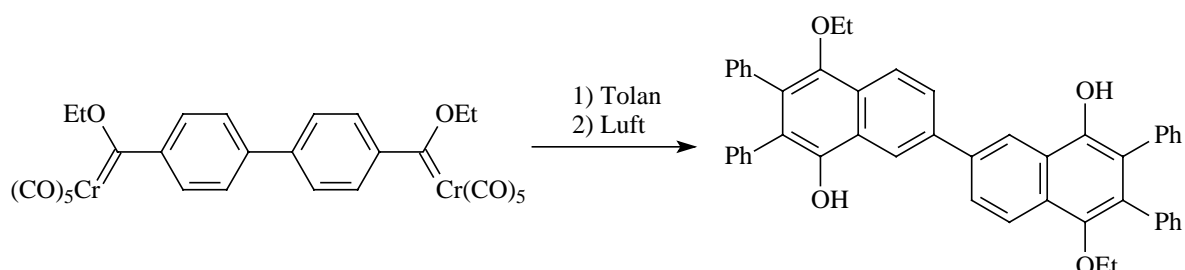


Abbildung B-18: Multidirektionale Benzanellierung

Über diesen Syntheseweg erhält man einen direkten Zugang zu Bisphenanthren-, Polynaphthalen- oder Helicenderivaten¹³⁷.

Tricarbonylchromarenkomplexe¹³⁸ sind auch durch direkte Umsetzung von Arenen mit Chromhexacarbonyl¹³⁹ oder *Kündigs*-Reagenz¹⁴⁰ erhältlich. Sie zeigen im Vergleich zu

¹³³ a) A. Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, F. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8288; b) C. Bolm, K. Muñoz, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 51, c) S. E. Gibson, H. Ibrahim, *Chem. Comm.* **2002**, 2465.

¹³⁴ a) A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4189; b) S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 192.

¹³⁵ a) S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 39; b) A. Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8288; c) K. H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 291; d) R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *116*, 4189; e) R. L. Beddoes, J. D. King, P. Qualye, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3027; e) R. P. Hsung, W. D. Wulff, C. A. Challenger, *Synthesis* **1996**, 773; f) K. Kamimawa, *Synlett* **2000**, *7*, 938; g) R. P. Hsung, W. D. Wulff, S. Chamberlin, Y. Ling, R.-Y. Liu, H. Wang, J. F. Quinn, S. L. B. Wang, A. L. Rheingold, *Synthesis* **2001**, 200 h) siehe auch ^{b, d}.

¹³⁶ N.H.T. Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 303.

¹³⁷ a) A. Minatti, Kekulé-Institut der Universität Bonn, unveröffentlichte Ergebnisse; b) L. Quast, M. Nieger, K. H. Dötz, *Organometallics* **2000**, *19*, 2179; c) J. Schneider, Kekulé-Institut der Universität Bonn, unveröffentlichte Ergebnisse; d) siehe auch ^{132,207a}.

unkomplexierten Arenen ein verändertes Reaktionsverhalten¹⁴¹ (Abbildung B–19). Sie sind gegenüber Nucleophilen reaktiv („umgepolte“ Reaktivität), weisen eine erhöhte CH-Acidität sowohl der aromatischen Wasserstoffatome¹⁴² wie auch der α -Wasserstoffatome in Alkylsubstituenten auf, und bieten die Möglichkeit einer stereoselektiven Reaktionsführung durch eine sehr effektive Abschirmung eines Halbraumes über der Aromatenebene¹⁴³. Der Angriff von Nucleophilen ist ebenfalls an α -ständigen Abgangsgruppen möglich (Solvolyse).

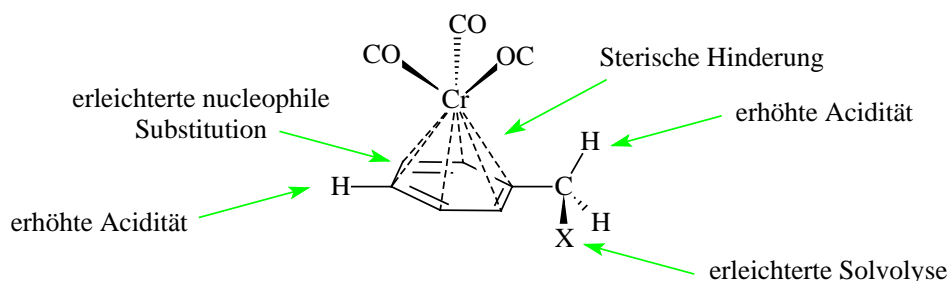


Abbildung B–19: Reaktivitätsmuster von Aren-Tricarbonylchromkomplexen

¹³⁸ a) M. F. Semmelhack, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 12, S. 979 & 1017; b) S. G. Davies, T. D. McCarthy, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 12, S. 1039.

¹³⁹ L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH-Verlag, Weinheim, **1995**.

¹⁴⁰ a) E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernadelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 183; b) E. P. Kündig, V. Desorby, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, 6, 1173.

¹⁴¹ a) F. Rose-Munch, E. Rose, *Modern Arene Chemistry* **2002**, 368; b) F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 6, 1269; c) F. Rose-Munch, E. Rose, *Curr. Org. Chem.* **1999**, 3, 445.

¹⁴² R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C60.

¹⁴³ a) H.-G. Schmalz, B. Millies, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 640; b) M. Uemura, R. Miyoka, N. Nakayama, M. Shiro, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1238; c) C. Baldoli, P. DelButtero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagani, M. Torchio, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7943; d) E. P. Kündig, A. Quattropiani, M. Inange, A. Ripa, C. Dupré, A. F. Cunningham Jr., B. Bourdin, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 1, 97; e) E. P. Kündig, J. Leresche, L. Saudan, G. Bernardinelli, *Tetrahedron* **1996**, 52, 7363; f) A. Quattropiani, G. Anderson, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4773; g) T. Volk, D. Bernicke, J. W. Bats, H.-G. Schmalz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1883; h) F. Dehmel, H.-G. Schmalz, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3579; i) A. Berger, J. P. Djukic, C. Michon, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 215; j) E. P. Kündig, R. Cannas, M. Laxmisha, R. Liu, S. Tchertchian, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5642; k) A. Böttcher, H.-G. Schmalz, *Synlett* **2003**, 1595; l) H.-G. Schmalz, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Hrsg. M. Beller, C. Bolm, VCH-Wiley, Weinheim, **2004**.

3.2.2 Dekomplexierungsreaktionen

Unter Dekomplexierung versteht man die Abspaltung des Carbenliganden vom Metall. Da die Carbene ohne Metallkomplexierung sehr instabil sind, müssen sie durch entsprechende Oxidation, Reduktion, Dimerisierung oder Umlagerung derivatisiert werden. Abbildung B-20 zeigt die präparative Vielfalt an Produkten, die hieraus entstehen kann.

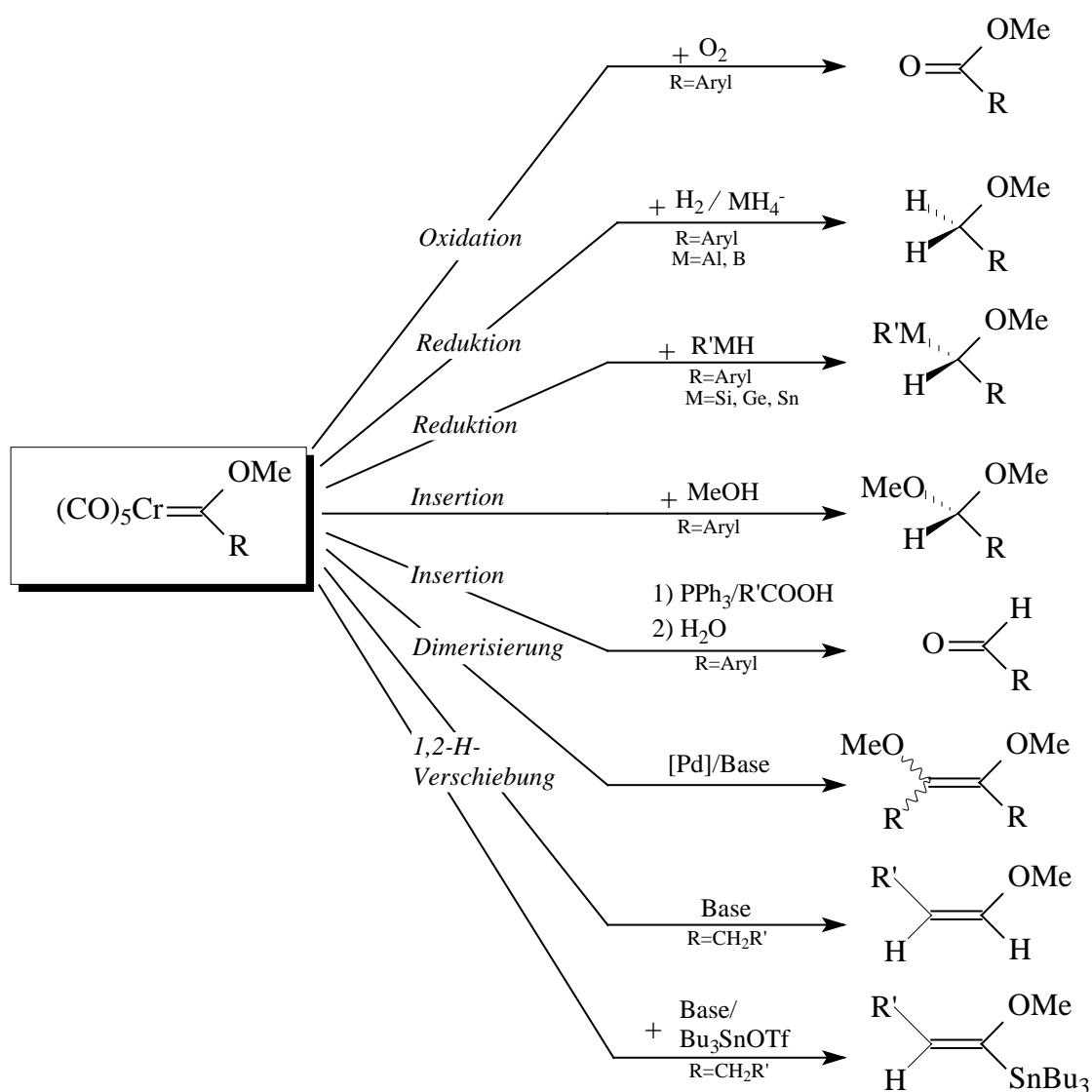


Abbildung B-20: Dekomplexierungsreaktionen von Fischer-Chromcarbenkomplexen

Die Oxidation mit Luftsauerstoff¹⁴⁴ ist synthetisch nicht sehr wertvoll, da sie, je nach Ausgangsverbindung und Reaktionsbedingungen, mit unterschiedlicher Selektivität recht langsam verläuft. Der Einsatz von oxidierenden Reagenzien wie DMSO¹⁴⁵, Amin-N-Oxiden¹⁴⁶, Iodosobenzol¹⁴⁷ oder wässriger Cer(IV)ammoniumnitrat-Lösung¹⁴⁸ hat sich als wesentlich effektiver herausgestellt.

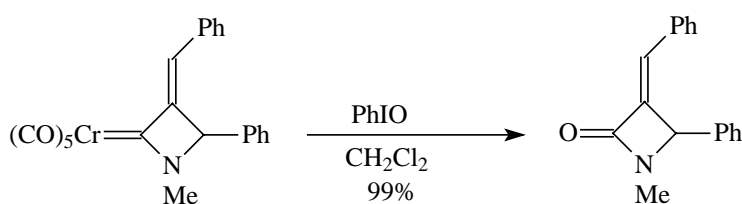


Abbildung B–21: Dekomplexierungsreaktion von Aminocarbenkomplexen mit Iodosobenzol

Eine Reduktion ist unter hohen Drücken mit elementarem Wasserstoff¹⁴⁹ oder auch durch Einsatz von Metall-¹⁵⁰ oder Borhydriden¹⁵¹ möglich. Metallhydride der 4. Hauptgruppe dekomplexieren den Metall-Carbenkomplex ebenfalls, da dieser in die MH-Bindung des Hydrids insertieren kann. Dieser Reduktionsweg bietet den Vorteil, dass synthetisch wertvolle α -Alkoxy- bzw. α -Amino-Stannane, -Germane und -Silane einfach und schnell gewonnen werden können¹⁵².

¹⁴⁴ R. B. Silverman, R. A. Olofson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 1313.

¹⁴⁵ a) W. D. Wulff, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6726; b) K. L. Faron, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8727; c) siehe auch ^{97b}.

¹⁴⁶ T. S. Powers, W. Jiang, J. Su, W. D. Wulff, B. E. Waltermire, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6438.

¹⁴⁷ a) C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 421; b) A. G. Barret, C. P. Brock, M. A. Sturgess, *Organometallics* **1985**, *4*, 1903; c) A. Minatti, *Synlett* **2003**, 140.

¹⁴⁸ a) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *182*, 489; b) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 175; c) K. S. Chan, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229; d) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Barluenga, S. García-Granda, A. A. Paneque-Quevido, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 843; e) Y. Shi, W. D. Wulff, G. A. P. Yap, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1996**, 2601; f) siehe auch ^{g, c}.

¹⁴⁹ C. P. Casey, S. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1651.

¹⁵⁰ E. O. Fischer, A. Frank, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3740.

¹⁵¹ M. J. Mancheno, M. A. Sierra, M. Gomez-Gallego, P. Ramirez, *Organometallics* **1999**, *18*, 3252.

¹⁵² a) J. A. Connor, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C45; b) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, C4; c) J. A. Connor, P. D. Rose, R. M. Turner, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 111; d) J. A. Connor, J. P. Day, R. M. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 108 & 283; e) C. A. Merlic, J. Albaneze, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1007 & 1011; f) M. Parisi, A. Solo, W. D. Wulff, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1998**, *17*, 3696; g) siehe auch ^{a, b}.

Die Insertion¹⁵³ eines Alkohols in die OH-Bindung gelingt unter hohem CO-Druck und liefert Acetale. Verwendet man statt den Alkoholen Carbonsäuren in Gegenwart von Phosphanen¹⁵⁴, so erhält man in guten Ausbeuten, im Säuren leicht zu den entsprechenden Aldehyden¹⁵⁵ verseifbare, Acyl-Alkyl-Acetale.

Die thermische Dimerisierung¹⁵⁶ ist üblicherweise nur in schlechten Ausbeuten durchführbar, es sei denn, man setzt einen Palladium-Katalysator¹⁵⁷ zusammen mit Triethylamin ein. Basen bewirken bei Carbenkomplexen eine 1,2-H-Verschiebung¹⁵⁸ zu Enolethern, Encarbamaten oder Iminen. Fügt man noch Trialkylzinnchlorid oder -triflat hinzu, so erhält man die entsprechenden Alkenylstannane¹⁵⁹.

4 Stereoselektive Katalyse

4.1 Asymmetrie und Chiralität

In der Einleitung wurde bereits die Relevanz von Chiralität für die moderne chemische Synthese angesprochen. Ein Molekül ist chiral, wenn es sich nicht durch Drehung im Raum mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen lässt oder wenn es kein Symmetrieelement außer einer n -zähligen Achse aufweist. Ist dies der Fall, so bestehen für das chirale Molekül zwei enantiomere Formen, die sich zu einander wie Bild und Spiegelbild (Abbildung B–22) verhalten.

¹⁵³ K. H. Dötz, *Naturwissenschaften* **1975**, 62, 365.

¹⁵⁴ a) U. Schubert, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3882; b) E. O. Fischer, S. Walz, G. Kreis, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1651.

¹⁵⁵ Aminocarbenkomplexe lassen sich mit Trifluoressigsäure ebenfalls einfach zu den entsprechenden Aminen Dekomplexieren: C. Baldoli, P. del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa, *Synlett*, **1994**, 677.

¹⁵⁶ a) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, P29; b) E. O. Fischer, D. Plabst, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3362.

¹⁵⁷ a) M. A. Sierra, M. J. Mancheno, E. Sáez, J. C. del Amo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6812; b) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheno, M. Gómez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 851.

¹⁵⁸ a) J. A. Connor, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 46, 329; b) J. Montgomery, G. M. Wieber, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6255; c) siehe auch ^b.

¹⁵⁹ a) J. W. Herndon, M. D. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 383; b) F. E. McDonald, C. C. Schultz, A. K. Chatterjee, *Organometallics* **1995**, 14, 3628; c) J. L. Bowman, F. E. McDonald, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3680.

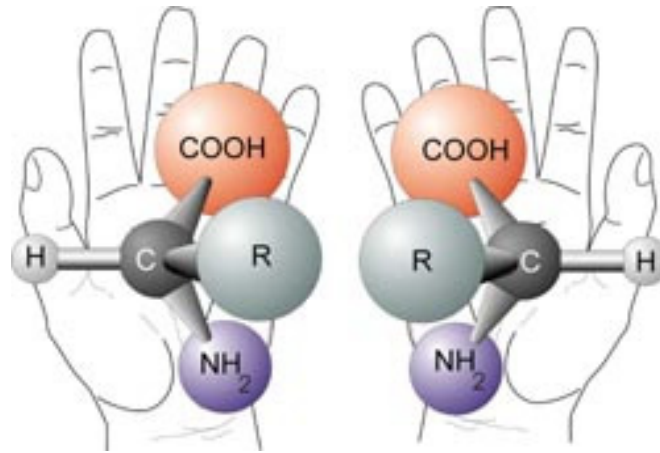


Abbildung B–22: Asymmetrische Aminosäuren - Bild und Spiegelbild

Ist bei chiralen Molekülen keine Symmetrieoperation außer der Identität durchführbar, so spricht man von Molekülen mit zentraler Chiralität oder asymmetrischen Molekülen. Das stereogene (chiralitätserzeugende) Zentrum in asymmetrischen Molekülen ist immer ein Atom mit mindestens vier verschiedenen Substituenten. Ein Molekül mit zwei chiralen Zentren liegt als ein Stereoisomer von insgesamt vier möglichen Stereoisomeren vor. Diese werden nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln als (*R,R*)-, (*S,R*)-, (*R,S*)- und (*S,S*)-Isomere bezeichnet. Stereoisomere, die nicht enantiomer zueinander sind, werden als Diastereomere bezeichnet. Diastereomere können entweder chiral od. achiral sein und haben unterschiedliche chemische Eigenschaften.

Die zentrale Chiralität ist nicht die einzige Art der Chiralität: Moleküle, die chiral sind, aber dennoch kein asymmetrisches Zentrum aufweisen, sind z.B. Moleküle mit axialer, planarer, helicaler, topologischer oder cyclischer Chiralität.

Für Moleküle mit axialer Chiralität (Abbildung B–23) sind Allene, 2,2',5,5'-substituierte Biaryle oder Binaphthole mit einer C_2 -Achse beispielhaft. Bei den letzten beiden Beispielen bezeichnet man die beiden Enantiomere auch als Atropisomere (Griechisch: 'a' - 'nicht' und 'tropos' - 'drehbar'). Die freie Drehbarkeit, durch die ein Isomer in das

andere überführt werden könnte, ist bei diesen Biarylen durch sterische Wechselwirkungen unterbunden.

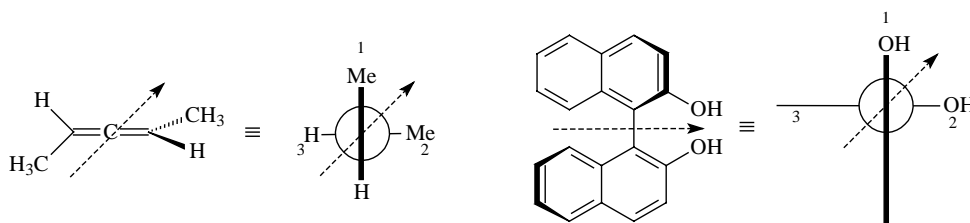


Abbildung B-23: Axiale Chiralität und Nomenklatur

Die Nomenklatur erfolgt nach den CIP-Regeln, wobei die Rangordnung der Substituenten folgendermaßen festgelegt wird: schaut man orthogonal auf die Drehachse und ordnet die Gruppe mit der höchsten Priorität in der Papierebene nach oben, so handelt es sich um das (*S*)-Enantiomer, wenn sich die Gruppe mit der nächsthöheren Priorität links befindet und um das (*R*)-Enantiomer, wenn sie rechts davon positioniert ist.

Die planare Chiralität tritt bei Cyclophanen oder den bereits erwähnten Metallarenkomplexen auf. Voraussetzung für eine planare Chiralität ist, dass die Ebene, die meist durch einen planaren Aromaten gestellt wird, mit mindestens drei nicht-identischen Gruppen unsymmetrisch substituiert ist. Die Enantiomeren werden mit (*P*) für rechtsdrehend und (*M*) für linksdrehend bezeichnet.

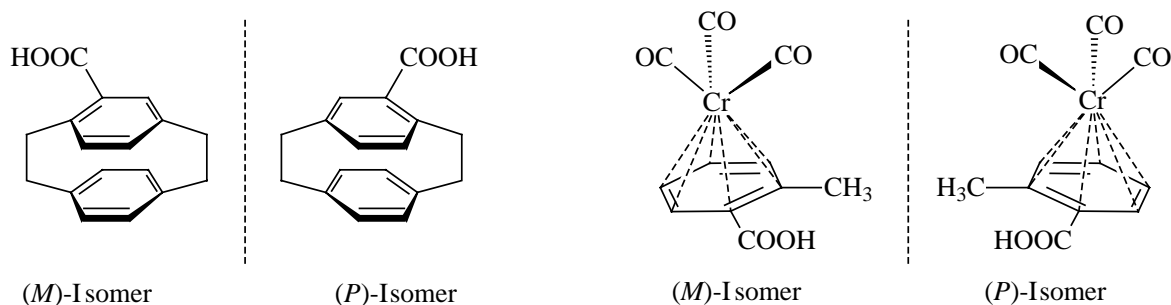


Abbildung B-24: Planare Chiralität

Helicale Chiralität weisen die danach benannten Helicene oder auch die DNS im menschlichen Körper auf. Topologische Chiralität ist charakteristisch für Brezelane und andere molekulare Knoten. Rotaxane zeigen hingegen die recht seltene Art der Cyclochiralität.

4.2 Stereoselektive oder asymmetrische Katalyse

Reaktionen mit chiralen Substanzen kann man im Allgemeinen in vier Kategorien^{2e,160} unterteilen (Abbildung B–25):

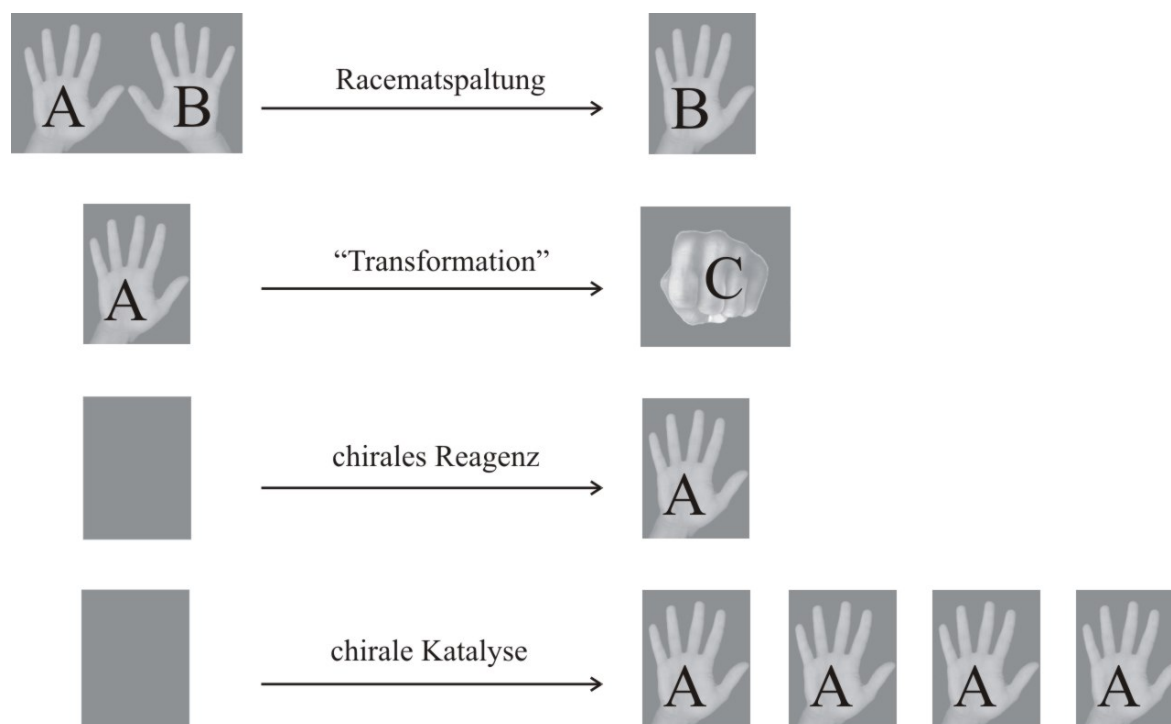


Abbildung B–25: Chiralität in chemischen Reaktionen

Wie eingangs beschrieben, war die Racematspaltung über Derivatisierung mit anschließender Diastereomerentrennung oder die kinetische Racematspaltung lange Zeit das Mittel der Wahl, um enantiomerenreine chemische Verbindungen zu gewinnen. Unter „Transformation“ werden alle chemischen Reaktionen zusammengefasst, die unter Erhalt der stereochemischen Information verlaufen. Verwendet man chirale Reagenzien in

¹⁶⁰ Kilian Muñiz, Vortrag *Asymmetrische Katalyse Nobelpreis 2001*, GDCh-Ortsverband Bonn, 18.12.2001.

stöchiometrischer Menge zusammen mit achiralen Edukten und erhält chirale Produkte, so strebt man meist eine verlustfreie Übertragung der stereochemischen Information vom Reagenz zum Produkt an. Die chirale Katalyse hat hingegen eine Multiplikation der stereochemischen Information zum Ziel: Der in geringer Menge zugesetzte chirale Katalysator soll idealerweise die stereochemische Information verlustfrei in der Reaktion von achiralen Edukten zu chiral definierten Produkten übertragen und dies in möglichst guten Ausbeuten und kurzen Reaktionszeiten (was einer hohen katalytischen Aktivität entspricht), ohne dabei selber in der Reaktion verbraucht zu werden¹⁶¹.

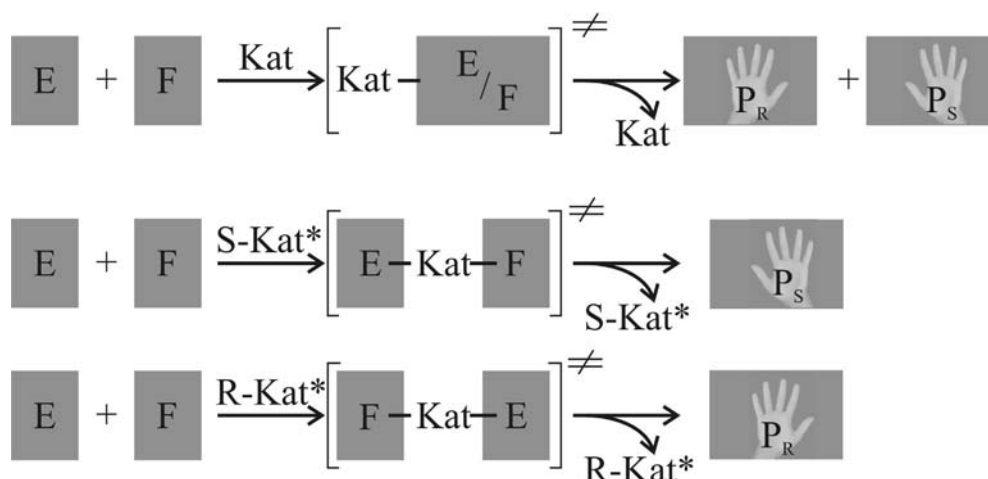


Abbildung B-26: Schematische Darstellung der normalen und der stereoselektiven Katalyse

Ein chiraler Katalysator muss in der Lage sein, die Edukte räumlich in eine bestimmte Lage zueinander zu bringen, d. h. er muss als Templatzentrum wirksam sein. Um zusätzlich eine chemische Reaktion stereoselektiv zu dirigieren, muss zwischen den zwei diastereotopen Substrat-Katalysator-Reagenz-Übergangszuständen (Abbildung B-26) ein Energieunterschied bestehen, der eine kinetische Bevorzugung eines Enantiomers bewirkt (Abbildung B-27)¹⁶². Dies ist für den Fall gegeben, dass sich die stereochemische Information in der Koordinationssphäre des Metalls (als chiraler Ligand) oder der Edukte (als chirales Auxiliar) befindet und einen effektiven und stetigen Einfluss auf neu zu

¹⁶¹ V. Gold, K. L. Loening, A. D. McNaught, P. Sehmi, *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*, Blackwell Scientific Verlag, Oxford, 1987.

¹⁶² R. Noyori „Katalyse als 4-dimensionales Konzept: 3 Raumrichtungen plus Kinetik als vierte Dimension“, siehe ^e

knüpfende Bindungen hat. Die übrigen Liganden am Metall haben einen ebenso entscheidenden Einfluss, da sie, ebenso wie der chirale Ligand, die elektronische Situation am Templatzentrum steuern und damit unmittelbar in Selektivität und Kinetik der Katalyse eingreifen (Aktivierung und Desaktivierung¹⁶³). Alle Liganden sollten genau definierte und angepasste Komplexbindungsstärken haben und konformativ nicht allzu flexibel sein. Chelatisierende Liganden mit flexiblem Bisswinkel, wie die Binaphthyle oder Biaryle, haben sich als besonders wirksam bezüglich dieser Eigenschaften erwiesen.

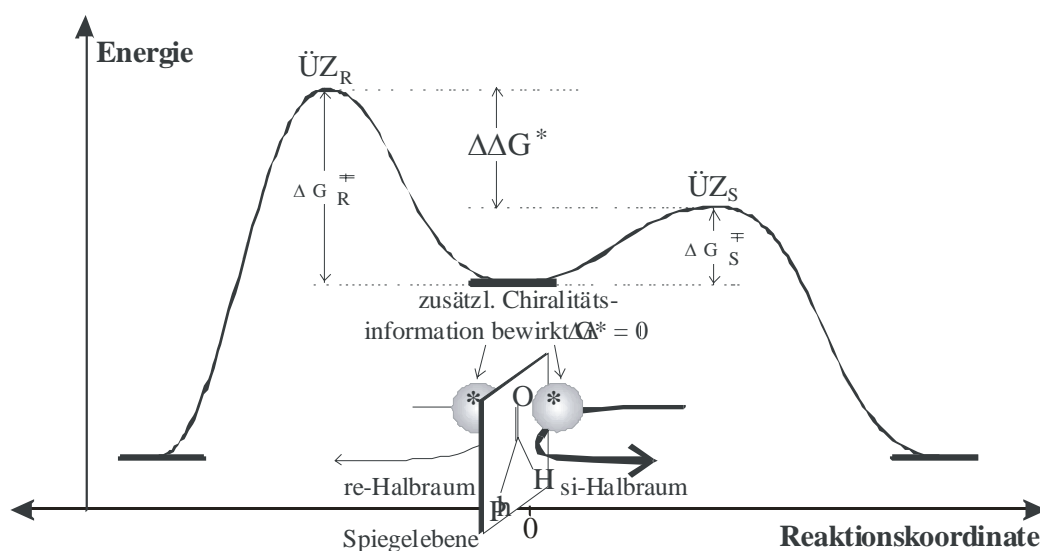


Abbildung B-27: Unterscheidung von zwei diastereotopen Übergangszuständen

Ein wegweisendes Konzept zu katalytischen Umsetzungen mit Templaten optimaler Geometrie ist von *M. Shibasaki* angewandt worden¹⁶⁴: Chirale Katalysatoren, die ladungskontrollierte Reaktionen stereoselektiv beschleunigen, sollten an beide Reaktanden koordinieren und sie in definierte Positionen zueinander bringen. Der Erfolg dieses Wirkungsprinzips ist in Natura bei den hochwirksamen Enzymen der Klasse-II-Aldolasen¹⁶⁵ gut zu beobachten. Multifunktionelle Katalysatoren¹⁶⁶, wie z.B.

¹⁶³ a) T. Volk, T. Korenaga, S. Matsukawa, M. Terada, K. Mikami, *Chirality* **1998**, *10*, 717; b) T. Ohkuma, H. Doucet, T. Pham, K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1086; c) K. Mikami, M. Terada, T. Korenaga, Y. Matsumoto, M. Ueki, T. Angelaud, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3676; d) K. Mikami, T. Korenaga, T. Ohkuma, R. Noyori, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3854; e) J. W. Faller, A. R. Lavoie, J. Parr, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3345.

¹⁶⁴ a) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290; b) M. Shibasaki, M. Kanai, *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 511; c) M. Shibasaki, M. Kanai, K. Funabashi, *Chem. Comm.* **2002**, 1989; d) M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187.

¹⁶⁵ T. D. Machajewski, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1406.

Heterobimetallkatalysatoren (Abbildung B–28), mit jeweils einem *Brønsted*- bzw. *Lewis*-basischen und *Lewis*-sauren Zentrum als Koordinationsstellen erfüllen diese Bedingungen bestens und haben sich bei der direkten asymmetrischen Aldolreaktion¹⁶⁷ wie auch vielfach in anderen asymmetrischen Katalysen¹⁶⁸ bewährt.

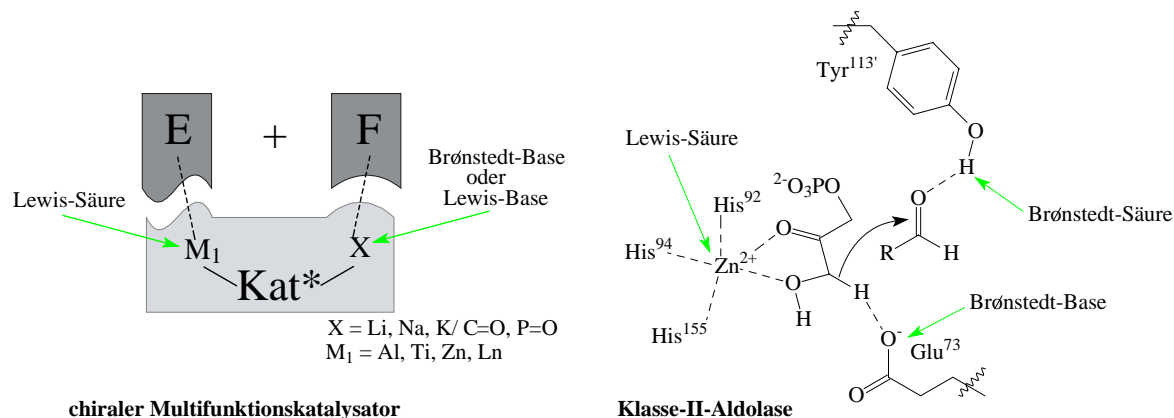


Abbildung B–28: Vergleich von multifunktionellen Katalysatoren und Enzym¹⁶⁹

¹⁶⁶ a) E. J. Corey, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551; b) M. Kitamura, S. Suga, M. Niwa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4832; c) Y. S. Kim, S. Matsunaga, J. Das, A. Sekine, T. Ohshima, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6506; d) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466; e) B. M. Trost, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *117*, 12003.

¹⁶⁷ a) H. Sasai, T. Suzuki, S. Arai, T. Arai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4418; b) H. Sasai, T. Tokunaga, S. Watanabe, T. Suzuki, N. Itoh, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7388; c) M. Shibasaki, H. Sasai, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 523; d) M. Shibasaki, H. Gröger, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Bd. 3, Hrsg. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Springer-Verlag, Berlin, **1999**, Kap. 29.3.

¹⁶⁸ a) K. Funabashi, M. Jachmann, M. Kanai, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5647; b) N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16178; c) H. Nogami, M. Kanai, M. Shibasaki, *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 702; d) T. Nemoto, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6889; e) M. Takamura, K. Yabu, T. Nishi, H. Yanagisawa, M. Kanai, M. Shibasaki, *Synlett* **2003**, 353.

¹⁶⁹ a) D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2435; b) N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1996**, *208*, 2158; c) M. J. Jędrzejak, P. Setlow, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 607.

5 *Supramolekulare Chemie: Kronenether als Ionophore*

„Supramolecular chemistry has been defined as chemistry beyond the molecule, referring to the organized entities of higher complexity that results from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces“ Jean-Marie Lehn.

Dieser Definition folgend sind Ionophore amphiphile Moleküle, die als Rezeptoren mit geladenen hydrophilen Gästen, wie z.B. Metallionen, über nicht-kovalente Bindungen stabile Wirt-Gast-Komplexe bilden.

Diese Komplexe können zum Beispiel ein Vehikel für den Transport eines Gastes über Membranen (oder Phasengrenzen) hinweg darstellen. Der Gast wird nach dem Membrandurchtritt wieder freigelassen. Man bezeichnet Kronenether auch als „carrier“-Ionophore¹⁷⁰. Sie zeigen, im Gegensatz zu den ebenfalls im Stofftransport durch Membranen tätigen „channel“-Ionophoren¹⁷¹, eine hochspezifische Selektivität bezüglich der Gäste¹⁷². Diese Selektivität beruht auf einer optimalen geometrischen Anpassung der inneren polaren Seite an die Größe des Gastes und einer entsprechenden Maximierung der Ion-Dipol- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Natürliche „carrier“-Ionophore sind Siderophore¹⁷³ oder Transportantibiotika wie Valinomycin¹⁷⁴. Valinomycin ist ein cyclisches Dipsipeptid und hat eine sehr hohe Komplexierungspräferenz von Kaliumkationen gegenüber den anderen Alkalimetallkationen¹⁷⁵, was im Organismus zu toxischen Störungen des Ionenhaushaltes führt.

¹⁷⁰ Siehe ^b.

¹⁷¹ „channel“-Ionophore haben eine lipophile Außenhülle und einen polaren inneren Kanal. Sie sind in die Zellmembran fest integriert.

¹⁷² R. Hilgenfeld, W. Saenger, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 101, 1.

¹⁷³ Siderophore (griech.: Eisenträger) komplexieren das für Mikroorganismen essentielle Eisen als Fe-III: J. B. Neilands, *Ann. Rev. Biochem.* **1981**, 715.

¹⁷⁴ a) B. K. Vainshtein, G. N. Tishchenko, N. E. Zhukhlistova, A. I. Karaulov, V. I. Smirnova, *Stud. Phys. Theor. Chem.* **1982**, 18, 15; b) K. R. K. Easwaran, *Met. Ions Bio. Syst.* **1985**, 19, 109.

¹⁷⁵ Präferenz der Komplexierung von K⁺ vs. Na⁺ ist 10000:1 .

Abbildung B–29 zeigt drei Beispiele von cyclischen Polyethern, auch als Kronenether oder Coronanden¹⁷⁶ bezeichnet, mit unterschiedlicher Ringgröße¹⁷⁷. Sie werden den synthetisch hergestellten Ionophoren zugeordnet. Das dargestellte elektrostatische Potential spiegelt in vereinfachter Form die Eigenschaften der natürlichen Ionophore wider: eine nach außen gerichtete unpolare Hülle und ein polares Inneres.

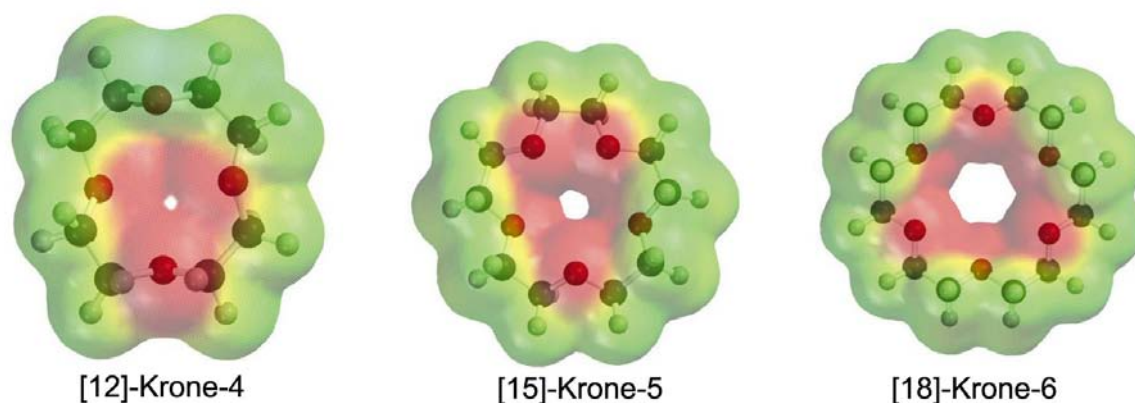


Abbildung B–29: Elektrostatische Potentiale verschiedener Kronenether¹⁷⁸

Der von C. Pedersen¹⁷⁹ 1967 erstmals beschriebene, mit dem bereits vorher als zufällig erhaltenen Nebenprodukt Dibenzo-[18]-Krone-6 eng verwandte [18]-Krone-6 ist, ebenfalls wie Valinomycin, ein sehr selektiver Kaliumkationenwirt (Selektivität $K^+/Na^+ = 16:1$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel)¹⁸⁰. [18]-Krone-6, auch abgekürzt als 18K6 bezeichnet, ist formell ein cyclisches symmetrisches Polyethylenglycol, welches 18 Ringatome und darunter 6 Heteroatome enthält.

¹⁷⁶ Vögtle und Weber haben eine Systematisierung in der Nomenklatur der Supramolekularen Chemie eingeführt: a) F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 813; b) E. Weber, F. Vögtle, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, 65.

¹⁷⁷ Die Ringgrößen können bei Kronenethern von 9 bis 60 Atomen variieren.

¹⁷⁸ Bild aus: P. J. Bruice, *Organic Chemistry*, 4. Aufl., Prentice Hall Verlag, **2003**.

¹⁷⁹ C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495 & 7017.

¹⁸⁰ R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1261.

Bis zum Ende der 80' er Jahre hat die Erforschung der Kronenether und der entsprechenden Komplexe mit sphärischen Kationen ein sehr großes Forschungsinteresse¹⁸¹ in Arbeitsgruppen von *Cram*, *Lehn*, *Bartsch*, *Sauvage*, *Izatt*, *Bradshaw*, *Shinkai*, *Kaneda*, *Gokel* und *Vögtle* gefunden¹⁸². Die Relevanz von Kronenethern und ihrer strukturselektiven Komplexierungsaktivität wurde u.a. in der Verleihung des Nobelpreises 1987 an *D. J. Cram*, *J.-M. Lehn* und *C. J. Pedersen* gewürdigt¹⁸³.

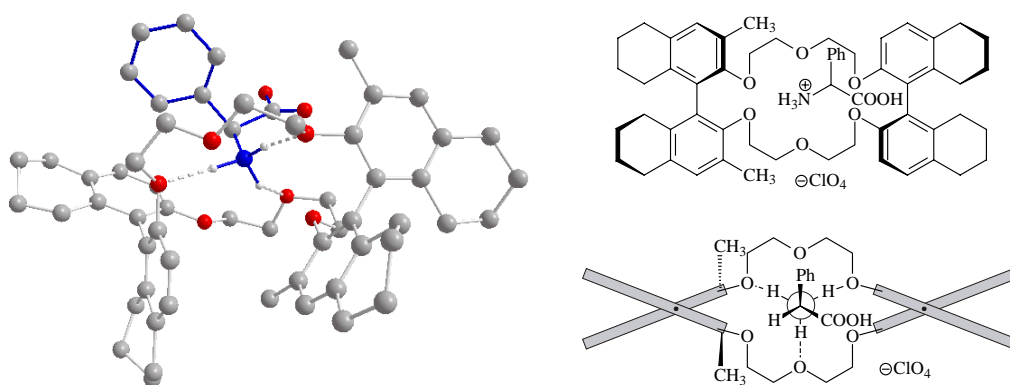


Abbildung B-30: Glycin-Kronenetherkomplex, Röntgenstruktur aus CSD¹⁸⁴

Speziell von *Cram*¹⁸⁵ wurde bereits 1973 die Möglichkeit beschrieben, nicht nur gröbenselektiv, sondern auch stereoselektiv Kationen zu komplexieren (Abbildung B-30).

¹⁸¹ Reviews & Monographien: a) G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry Verlag, London, **1991**; b) B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim, **1993**; c) J.-M. Lehn, *Supramolekular Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim, **1995**; d) D. Parker, *Macrocyclic Synthesis: A practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1996**; e) J. S. Bradshaw, *J. Incl. Phen. Mol. Rec.* **1997**, 29, 221; f) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609; g) K. P. Sauvage, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Wiley Verlag, New York, **1999**; h) G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2723.

¹⁸² Bereits 1991 sind über 10.000 unterschiedliche Kronenether bekannt, siehe ^a.

¹⁸³ a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; b) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041; c) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053.

¹⁸⁴ a) C. B. Knobler, F. C. A. Gaeta, D. J. Cram, *Chem. Comm.* **1988**, 330; b) Cambridge Structure Database Code: GACVIP.

¹⁸⁵ E. P. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2692.

Ihm gelang eine Enantiomerentrennung von Aminosäuresalzen über verschiedene chiral-modifizierte Kronenether mit ee-Werten bis zu 90%¹⁸⁶.

Die hohen Selektivitäten, sei es in Bezug auf Größe oder auf Chiralität¹⁸⁷, beruhen auf Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Stacking-Wechselwirkungen und sterischen Abstoßungen. Die Chiralität kann über Aminosäuren¹⁸⁸ oder Zucker¹⁸⁹ als Reste eingeführt werden oder es werden (Aza-/Thio-)¹⁹⁰-Kronenether synthetisiert, die durch eine unsymmetrische Substitution¹⁹¹ Chiralität aufweisen (Abbildung B–31).

¹⁸⁶ a) E. P. Kyba, G. W. Gokel, F. de Jong, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, L. Kaplan, G. Dotsevi, Y. Sogah, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4173; b) S. C. Peacock, L. A. Domeier, F. C. A. Gaeta, R. C. Helgeson, J. M. Timko, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8190; c) R. C. Helgeson, T. L. Tarnowski, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2538; d) D. S. Lingenfelter, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 393

¹⁸⁷ a) T. H. Webb, C. S. Wilcox, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 383; b) X. X. Zhang, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3313.

¹⁸⁸ S. D. Erickson, J. A. Simon, W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1305.

¹⁸⁹ J. F. Stoddart, in *Progress in Macrocyclic Chemistry*, Hrsg. R. M. Izatt, J. J. Christensen, Wiley-Interscience Verlag, New York, **1981**; b) P. Bakó, L. Töke, *J. Inclusion Phenom.* **1995**, *23*, 195.

¹⁹⁰ a) H. Thijs Stock, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3093; b) J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, *Aza-Crown Compounds*, Wiley-Verlag, New York, **1993**.

¹⁹¹ a) V. Prelog, S. Mutak, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2274; b) R. B. Davidson, J. S. Bradshaw, B. A. Jones, N. K. Dalley, J. J. Christensen, R. M. Izatt, F. G. Morin, D. M. Grant, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 353; c) D. J. Cram, *Science* **1988**, *240*, 760; d) T. Shinbo, T. Yamagucki, H. Yanagishuta, D. Kitamoto, K. Sakaki, M. Sugiura, *J. Chromatogr.* **1992**, *625*, 101; e) J. S. Bradshaw, P. Huszthy, T.-M. Wang, C.-Y. Zhu, A. Y. Nazarenko, R. M. Izatt, *Supramol. Chem.* **1993**, *1*, 267; f) Y. Habata, J. S. Bradshaw, J. S. Young, S. L. Castle, P. Huszthy, T. Pyo, M. L. Lee, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8391; g) S. Nagayama, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1153; h) C.-W. Lee, E. J. Jung, S. J. Lee, K.H. Ahn, K. S. Kim, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7225; i) S. Kobayashi, K. Manabe, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 209; j) N. G. Luk'yanenko, A. V. Lobach, O. N. Leus, N. Y. Titova, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 937; k) Y. Turgut, H. Hoşgören, *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, *14*, 3815; l) B. Fuchs, A. Nelson, A. Star, J. F. Stoddart, S. Vidal, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4352; m) siehe auch ^b.

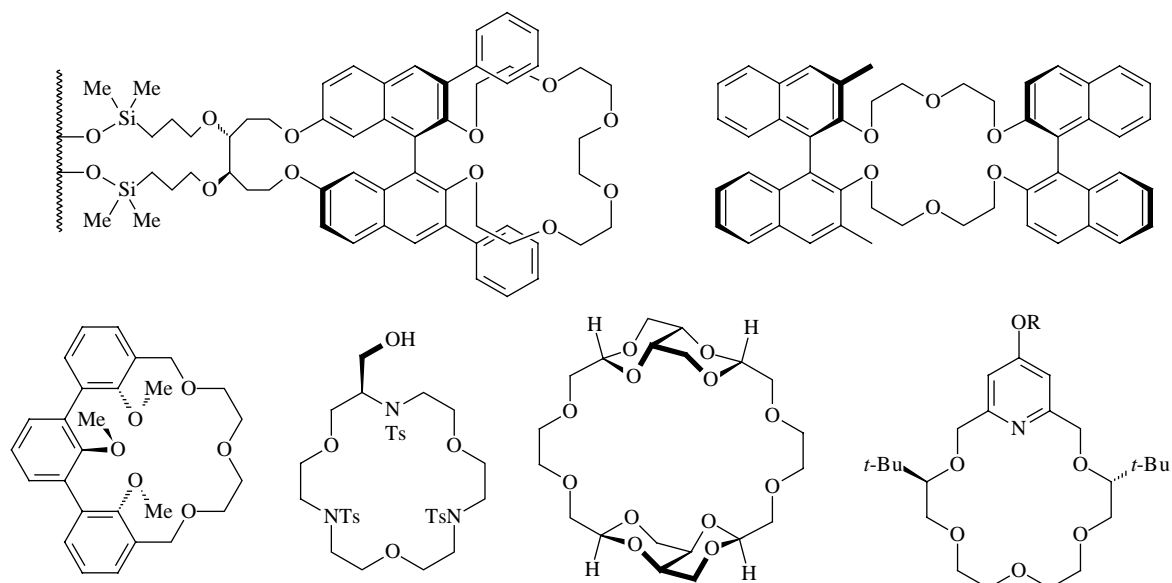


Abbildung B-31: Weitere ausgewählte Beispiele an chiralen Kronenethern ^{192, f, i}

Wichtige Anwendungen für (chirale) Kronenether sind modifizierte stationäre Phasen für die chirale HPLC¹⁹² oder Rezeptoren für Metallionen in der Sensorik¹⁹³.

Die außerordentliche Fähigkeit der Kronenether zur Ausbildung stabiler Wirt-Gast-Komplexe liegt zum großen Teil in ihrer Präorganisation als idealer Wirt (makrocyclischer Effekt¹⁹⁴). Muss eine solche Arbeit noch durch den Gast geleistet werden, wie bei flexiblen Podanden¹⁹⁵, so wirkt sich dies in erheblich erniedrigten Stabilitätskonstanten aus¹⁹⁶.

¹⁹² a) L. R. Sousa, G. D. Y. Sogah, D. H. Hoffman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4569; b) G. D. Y. Sogah, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3035; c) P. Huszthy, J. S. Bradshaw, A. V. Bordunov, R. M. Izatt, *ACH-Models Chem.* **1994**, *131*, 445; d) Z. Köntös, P. Huszthy, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Tetrahedron Asymmetry* **1999**, *10*, 2087; e) G. Horváth, P. Huszthy, *Tetrahedron Asymmetry* **1999**, *10*, 4573; f) G. Horváth, P. Huszthy, S. Szarvas, G. Szókán, J. T. Redd, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3576; g) M. H. Hyun, C. Han Seang, *J. Biochem. Biophys. Methods* **2002**, *54*, 235; h) K. Hirose, T. Nakamura, R. Nishioka, T. Ueshige, Y. Tobe, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1549; i) M. H. Hyun, *J. Sep. Sci.* **2003**, *26*, 242.

¹⁹³ a) K. Nakashima, S. Nakasuji, S. Akiyama, T. Kaneda, S. Mitsumi, *Chem. Lett.* **1982**, *11*, 1781; b) S. Shinkai, M. Takeuchi, A. Ikeda, in *Polymer Sensors and Actuators*, Hrsg. Y. Osada, D. E. De Rossi, Springer Verlag, Berlin, **2000**, S. 183; c) A. P. de Silva, D. B. Fox, A. J. Huxley, T. S. Moody, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 41.

¹⁹⁴ D. K. Cabbines, D. V. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6540.

¹⁹⁵ G. W. Gokel, O. Murillo, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Hrsg. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Pergamon Verlag, Elsevier Science Ltd. Oxford, UK, **1996**, S. 1.

Dieser Effekt wird bei der Synthese der Kronenether ausgenutzt und als „Templat-Effekt“ bezeichnet¹⁹⁷. In einem Templat wird die Steuerung der Präorganisation nicht durch chemische Synthese, sondern z. B. durch schwache Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophoben Effekten aber auch häufig durch koordinative Wechselwirkungen mit Metallen übernommen. Bringt man durch diese geometrische Umformung im Wirt zwei reaktive Gruppen in räumliche Nähe, so kann dort ein Ringschluss erfolgen (Abbildung B–32).

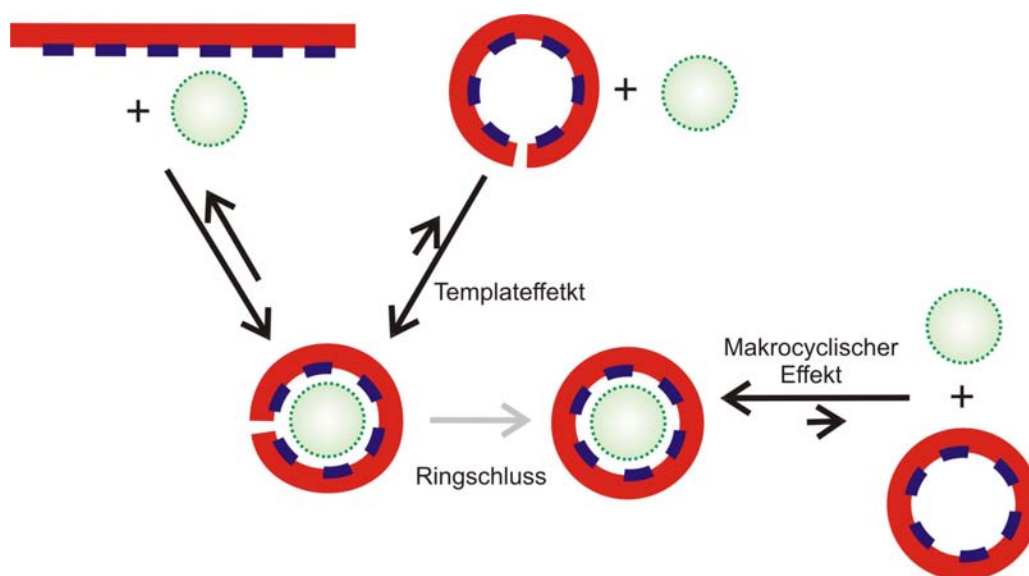


Abbildung B–32: Templateffekt und makrocyclischer Effekt

Der makrocyclische Effekt tritt neben der Komplexbildung sphärischer und nicht-sphärischer Kationen auch bei der Komplexbildung von Neutralteilchen¹⁹⁸ oder auch Anionen¹⁹⁹ auf. Diese können ebenso mit einer definierten Selektivität komplexiert werden und stabile Wirt-Gast-Komplexe ausbilden. Neutralteilchen werden im Gegensatz zu den

¹⁹⁶ T. M. Garrett, T. J. McMurry, M. W. Hosseini, Z. E. Reyes, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2965; b) P. Stutte, W. Kiggen, F. Vögtle, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2065.

¹⁹⁷ a) D. H. Busch, *Adv. Chem. Ser.* **1963**, *37*, 1; b) D. H. Busch, *J. Inclusion Phenom.* **1992**, *12*, 389.

¹⁹⁸ a) F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Host Guest Complex. Chem., Macrocycles* **1985**, 319; b) A. D. Hamilton, A. Muehldorf, S.-K. Chang, N. Pant, S. Goswami, D. V. Engen, *J. Inclusion Phenom.* **1989**, *7*, 27; c) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 966.

¹⁹⁹ a) B. Dietrich, D. L. Fyles, T. M. Fyles, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2763; b) E. Kimura, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *128*, 113; c) M. L. Bruening, D. M. Mitchell, R. M. Izatt, R. L. Bruening, *Sep. Sci. Technol.* **1991**, *26*, 761; d) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609; e) G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 395.

Ionen hauptsächlich über schwache Wechselwirkungen gebunden. Diese bestehen nicht nur aus den bereits erwähnten hydrophoben Effekten und Wasserstoffbrückenbindungen, sondern auch π - π -Wechselwirkungen oder molekulare Inclusionsphänomene (Carceranden). Die Komplexbildung von Anionen durch Kronenether oder Cryptanden muss in den meisten Fällen durch positive Ladungen des Wirtes unterstützt werden, da ansonsten die gegenseitige Lewis-Basen-Abstoßung die übrigen, nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen überwiegt.

Podanden stellen dennoch als offenkettige Verwandte der Kronenether ein wichtiges Forschungsfeld dar. Ihre Gast-Selektivitäten sind aufgrund der inhärenten Flexibilität geringer, was andererseits unter Umständen auch zu einer breiteren Auswahl an resultierenden Wirt-Gast-Komplexen führt.

Es gibt bisher nur vereinzelte Beispiele, in denen die supramolekulare Chemie von Podanden oder Kronenethern in Verbindung mit einer metallorganischen Funktionalisierung angewendet wird. Beispielhaft ist in Abbildung B-33 ein tricarbonylchrom-modifizierter Dibenzo-18K6 Kronenether²⁰⁰ und ein Wolframcarbentripod dargestellt^{201,202}.

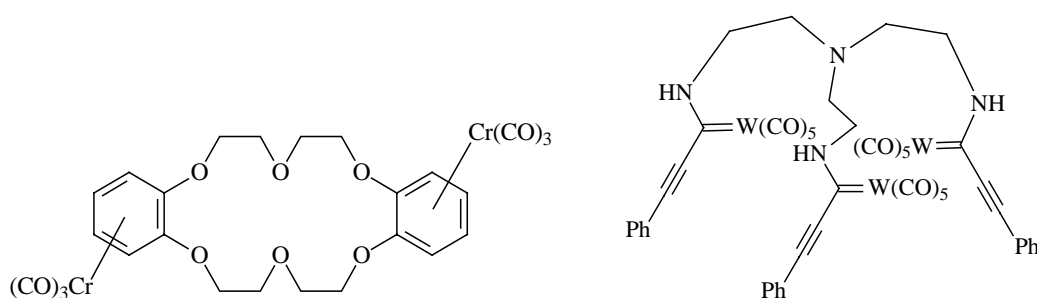


Abbildung B-33: Metallorganisch funktionalisierte Podanden und Kronenether

²⁰⁰ K. H. Pannell, D. C. Hambrick, G. S. Lewandos, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, C21.

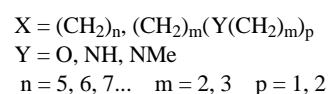
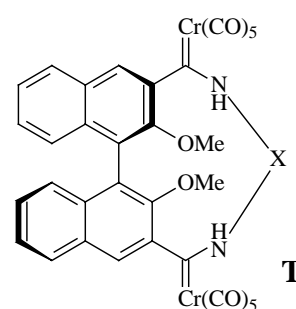
²⁰¹ a) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 421; b) M. Duetsch, F. Stein, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 15, 5875; c) R. Aumann, K. B. Roths, M. Kossmeier, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 119.

²⁰² J. M. Moretó, S. Ricart, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 334.

6 Zielsetzung

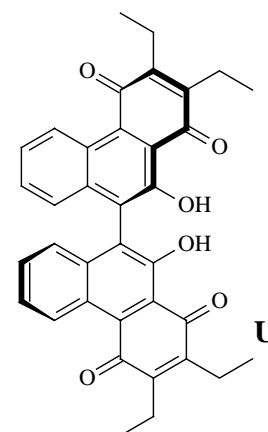
Diese Arbeit hat die Erforschung der Reaktivität sowie der Anwendung von axial-chiralen metallorganischen Aza-Kronenether-Analoga **T** und axial-chiralen Bi(phenanthrenchinonen) **U** zum Ziel.

Die metallorganischen Aza-Kronenether-Analoga **T** sind potentielle Wirte, die als solche in Wirt-Gast-Verbindungen alternativ zu den klassischen Aza-Kronenethern eingesetzt werden können. Das eingebaute axial-chirale Binaphthylgerüst soll neben einer größenselektiven auch eine stereoselektive Komplexierung verschiedener Gäste ermöglichen. Aza-Kronenether sind in mittleren bis großen Ringgrößen bekanntermaßen schwierig zu synthetisieren. Ein metallorganischer Ansatz, der die sehr hohe Reaktivität von



Methoxycarbenchromkomplexen in Aminolysereaktionen ausnutzt, bietet einen einfachen, variablen und damit sehr effektiven Zugang. Führt man die Aminolyse nicht im Sinne einer Cocyclisierung von bisfunktionalisierten Molekülen durch, so bietet sich die Möglichkeit durch Einsatz von monofunktionalisierten Carbenkomplexen gut chelatisierende di- oder tripodale Liganden zu synthetisieren.

Die Bi(phenanthrenchinone) **U** sind den in der asymmetrischen Katalyse weit verbreiteten und erfolgreichen axial-chiralen BINOL-Liganden strukturell ähnlich. Sie haben aber darüber hinaus über die Chinonfunktionalität zusätzliche freie Koordinationsstellen und eine veränderte elektronische Struktur, die u. U. eine bessere Bindung des Metalls erlaubt. Der größere räumliche Anspruch soll in Verbindung mit den elektronischen Einflüssen auch zu verbesserten Enantioselektivitäten in asymmetrischen Katalysen führen.



C SPEZIELLER TEIL

1 *Synthese der Binaphthyl-methoxchromcarben-Komplex-Vorstufen*

Will man Chromcarbenkomplexe, die nach den in Kapitel B2 beschriebenen Methoden synthetisiert worden sind, chiral modifizieren, so bieten sich drei Möglichkeiten: die Einführung der chiralen Information als Ligand in der Koordinationssphäre des Metalls²⁰³, die Einführung als Substituent am Carben-Heteroatomterminus²⁰⁴ oder die Einführung am Carben-Kohlenstoffterminus²⁰⁵.

Ausgehend von axial-chiralem 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl [1] (BINOL) soll im Folgenden die chirale Modifikation des Kohlenstoffterminus von *Fischer*-Carbenkomplexen beschrieben werden.

²⁰³ K. H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 291.

²⁰⁴ a) K. Weiß, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1868; b) L. S. Hegedus, E. Lastra, Y. Narukawa, D. C. Snustad, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2991; c) B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4602; d) K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2535; e) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Floréz, S. García-Granda, E. Martín, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1451; f) C. Jäkel, *Dissertation*, Universität Bonn, **1999**; g) E. Janes, *Dissertation*, Universität Bonn, **1999**.

²⁰⁵ a) S. Fontana, O. Orama, E. O. Fischer, U. Schubert, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 149, C57; b) R. Neidlein, S. Gürtler, C. Krieger, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 2303; c) siehe auch 135^d

1.1 Darstellung der Komplexe:

3,3'-[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl]-bis[methoxycarben]-bis[(pentacarbonyl)chrom(0)] [5b] und 3-[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl]-[methoxycarben]-(pentacarbonyl)chrom(0) [5a]

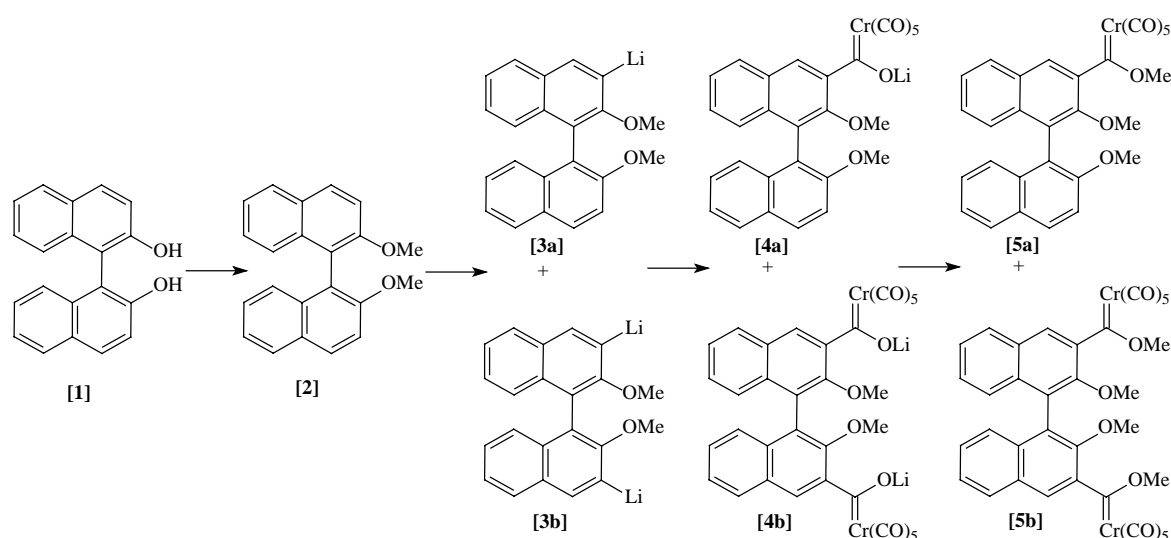


Abbildung C–1: Fischer-Syntheseroute zur Darstellung von Mono- und Biscarbenkomplexen

1.1.1 Vorbemerkungen

Als Ausgangsverbindung zur Synthese von **[5a]** und **[5b]** (nach der bereits in Kapitel B2 beschriebenen *Fischer*-Route) dient enantiomerenreines oder racemisches 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl **[2]**. Dieses ist nicht kommerziell erhältlich und muss daher unter leichten Variationen²⁰⁶ nach Vorschriften von *P. Tomuschat*²⁰⁷, bzw. *D. J. Cram*²⁰⁸ aus dem entsprechenden BINOL hergestellt werden. Die Ausbeuten an **[2]** liegen bei 95%. Die Methylschützung der Hydroxygruppen ist zur Vermeidung von Salzbildung in der nachfolgenden Umsetzung mit *t*-BuLi notwendig. Die Schutzgruppe der Wahl ist die Methylschutzgruppe, da diese klein ist und die Donorfunktion des

²⁰⁶ E. Gräff, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1999.

²⁰⁷ a) K.H. Dötz, P. Tomuschat, M. Nieger, *Chem.Ber./Recueil* **1997**, 130, 1605; b) P. Tomuschat, *Dissertation*, Universität Bonn, 1999; c) siehe auch .

Methoxysauerstoffatoms wenig herabsetzt. Nach der *ortho*-Lithiierung erfolgt *in situ* die Umsetzung von [3] mit Chromhexacarbonyl als Metallcarbonyl zu [4] und die Alkylierung des entstandenen Acylmetallats zu [5]. Die gesamte Umsetzung erfolgt unter Erhalt der Stereoinformationen der Edukte.

1.1.2 Bislithiierung von 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl

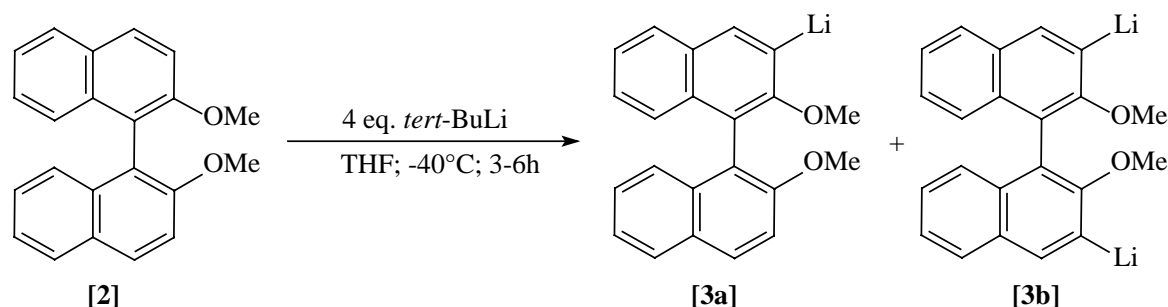


Abbildung C-2: Lithiierung von 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl

Die *ortho*-Bislithiierung²⁰⁹ stellt einen entscheidenden Schritt für die jeweils darstellbaren Mengen an Chromcarbenkomplexen [5a] bzw. [5b] dar. Als Alkylolithiumbase hat sich einzig *t*-Butyllithium als ausreichend basisch zur Durchführung des Lithiierungsschrittes erwiesen. Das Verhältnis von bislithiertem Produkt [3a] zu monolithiertem Produkt [3b] wird entscheidend von der Reaktionsführung beeinflusst. Zur Maximierung der Ausbeute an Bislithiierungsprodukt im Verhältnis zum Monolithierungsprodukt empfiehlt sich eine möglichst lange Reaktionszeit. Es hat sich gezeigt, dass ein weiterer wichtiger ausbeutebestimmender Faktor die vollständige Lösung von [1] in THF bei -40 °C ist. Nicht gelöstes Edukt wird nur ungenügend lithiiert und geht bei der späteren Aufarbeitung verloren.

²⁰⁸ D. S. Lingenfelter, R. C. Helgesson, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 393.

²⁰⁹ a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879; M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256.

1.1.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Bislithiierung von 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl [2] geschieht in THF bei -40 °C. [2] kann am besten gelöst werden, indem man 7.85 g des Edukts [1] in 400 ml warmes Tetrahydrofuran gibt und die Lösung in einem kühlbaren 1000 ml Rundkolben dann schlagartig auf -40 °C abkühlt. Man erhält eine farblose Lösung.

Die übersättigte Lösung muss nach Erreichen der Temperatur rasch mit der gekühlten Lösung aus *t*-BuLi in 200 ml THF versetzt werden, da sonst [2] wieder auszukristallisieren beginnt.

Nach 3-6 h Reaktionszeit hat die Lösung eine orangebraune bis grüne Färbung und wird umgehend ungereinigt weiter zur Umsetzung mit Hexacarbonylchrom(0) eingesetzt. Die unterschiedliche Färbung liegt möglicherweise an einer Verunreinigung des Edukts durch Salze. Je nach Intensität der Aufarbeitung der Vorstufe kann u.U. noch Kaliumiodid im Edukt vorhanden sein, welches durch Komplexierung die unterschiedliche Färbung hervorrufen kann. Dies hat aber keinen Einfluss auf den weiteren Reaktionsverlauf oder die Ausbeuten.

1.1.3 Umsetzung von 3-Lithio-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl [3a] und 3,3'-Dilithio-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl [3b] mit Hexacarbonylchrom(0)

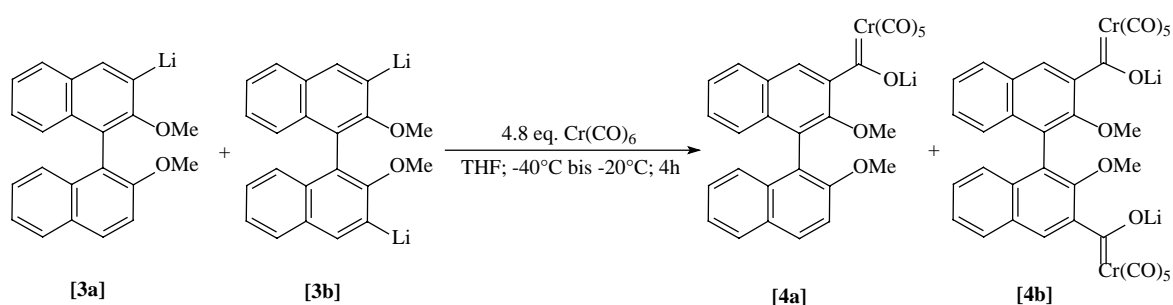


Abbildung C-3: Umsetzung der Lithiumorganyle [3a] und [3b] mit Hexacarbonylchrom(0)

Auch hier tritt die Möglichkeit einer Bisaddition und einer theoretischen Monoaddition auf, die allerdings noch nicht beobachtet werden konnte²⁰⁷. Hexacarbonylchrom(0) ist nur mäßig elektrophil und kann als Substituent aus sterischen Gründen eine weitere Addition durch ein zweites Hexacarbonylchrom(0) erschweren. Es ist günstig, die Reaktionstemperatur im Verlauf der Reaktion auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erhöhen, um die zweifache Addition zu fördern. Überschüssiges *t*-BuLi, das ansonsten bei diesen Temperaturen einen Zerfall des Lithiumorganyls **[3]** bewirkt oder mit dem Lösungsmittel THF reagieren könnte, bildet stattdessen mit überstöchiometrisch eingesetztem Hexacarbonylchrom(0) (1.2 eq. $\text{Cr}(\text{CO})_6/1.0\text{ eq } t\text{-BuLi}$) ebenfalls ein Acylmetallat und wird somit dem Reaktionsgemisch entzogen. Nicht umgesetztes Hexacarbonylchrom(0) kann im Anschluss an die Alkylierung ausgefällt und abfiltriert werden.

1.1.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Zugabe von Hexacarbonylchrom(0) erfolgt als ungetrocknetem Feststoff direkt in das Reaktionsgemisch der Lithiumorganyle **[3a]**, **[3b]** und überschüssigem *t*-BuLi in THF bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es beginnt eine langsame Farbveränderung zu einer bräunlichen Farbe. Dies deutet auf eine Umsetzung zu den Acylmetallaten hin. Nach 2 h wird die Suspension für weitere 2 h auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Lösung kann ohne Aufarbeitung zur weiteren Umsetzung mit Meerweinsalz eingesetzt werden. Es bietet sich aber aus praktischen Gründen an, bei der Aufarbeitung das Lösungsmittel vor der Alkylierung unter vermindertem Druck zu entfernen und durch Dichlormethan zu ersetzen (siehe C-1.1.4).

1.1.3.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die Reaktionskontrolle erfolgt über IR-Spektroskopie. Nach der Zugabe von Hexacarbonylchrom(0) kann man bei der IR-Vermessung in THF eine neue, sehr starke Bande bei 1980 cm^{-1} beobachten, die der F_{1u} -Schwingung von zugegebenem Hexacarbonylchrom(0) zuzuordnen ist. Mit fortschreitender Reaktionsdauer entwickeln sich bei 2040 cm^{-1} und bei 1908 cm^{-1} weitere Banden. Die erste ist der A_1^1 -Schwingung

und die zweite der E und der A_1^2 -Schwingung der Acylmetallate **[4a]** und **[4b]** zuzuordnen. Der prinzipielle Nachteil der IR-Spektroskopie bedingt auch hier, dass nur qualitative und keine quantitativen Aussagen über den Reaktionsverlauf gemacht werden können. Das aus überschüssigem *t*-BuLi mit Hexacarbonylchrom(0) gebildete Acylmetallat weist ebenfalls die gleichen IR-Banden auf und ist somit von **[4]** nicht zu unterscheiden. Aus dem gleichen Grund lassen sich auch keine Schlüsse auf das Verhältnis von **[4a]** zu **[4b]** ziehen.

1.1.4 Methylierung der Acylmetallate **[4a]** und **[4b]**

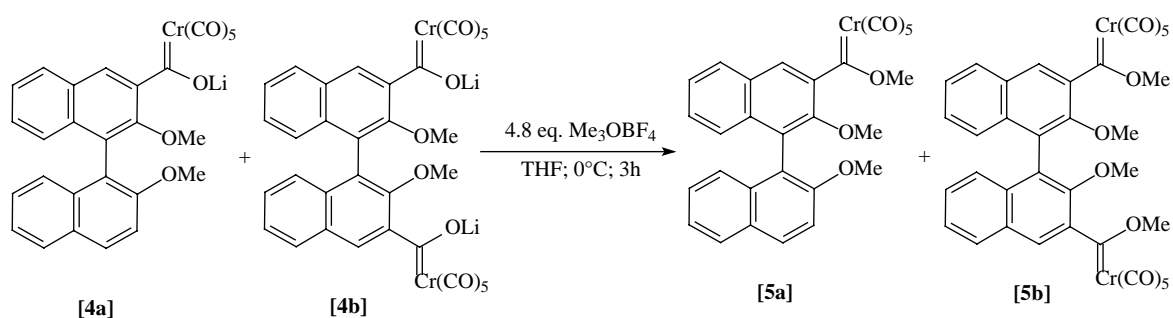


Abbildung C-4: Methylierung der Acylmetallate

Die Acylmetallate **[4a]** und **[4b]** können mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (Meerweinsalz) zu **[5a]** und **[5b]** alkyliert und somit geschützt werden. Die entstehenden Methoxycarbenschromkomplexe sind selbst bei Raumtemperatur für die Aufarbeitung hinreichend stabil und lassen sich unter Lichtausschluss und Kühlung über lange Zeiträume lagern. Bei Lagerung bei Raumtemperatur und Tageslichteinstrahlung kommt es beim Monocarbenkomplex **[5a]**, zusätzlich zu den bekannten Zersetzungsreaktionen, zu einer Decarbonylierung zum Tetracarbonylchromcarbenkomplex **[5c]**.

1.1.4.1 Präparative Ergebnisse

Die Zugabe von Trimethyloxoniumtetrafluoroborat erfolgt als Feststoff direkt in das in Abschnitt C-1.1.3 beschriebene Reaktionsgemisch bei 0 °C. Es beginnt eine langsame

Farbveränderung des Reaktionsgemisches von braun nach tiefrot. Dies deutet auf die Entstehung der Methoxycarbenkomplexe **[5a]** und **[5b]** hin. Bekanntermaßen hat Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in THF eine relativ schlechte Löslichkeit, und es ist auch eine geringe Polymerisation des Lösungsmittels als Nebenreaktion zu beobachten. Jedoch ist die Zeitersparnis, die mit einem Wechsel des Lösungsmittels bei dieser Temperatur einhergeht, beträchtlich. Nachteilig bei der Unterlassung des Lösungsmittelwechsels ist die erschwerte Aufarbeitung durch den Anteil an Polymer im Rohproduktgemisch. Nach 2 h kann die Reaktionstemperatur für eine weitere Stunde auf 20 °C erhöht werden. Die Suspension wird durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konzentriert, unter Schutzgas filtriert und anschließend vollständig unter vermindertem Druck getrocknet. Der orangerote Feststoff kann in Petrolether 40-60/Diethylether 3:1 säulenchromatographisch gereinigt werden.

Dabei besteht die größte Schwierigkeit in der Trennung der aus der Lithiierung zu **[3a]** und **[3b]** resultierenden bis- und monosubstituierten Produkte, die nur einen Unterschied in den R_f -Werten von 0.10 haben. Die Umsetzung der Reaktionslösung mit Kieselgel und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck hat sich im Falle einer Beibehaltung von THF als Lösungsmittel während der Alkylierung als vorteilhaft erwiesen, da die Abtrennung des Polymernebenproduktes somit erleichtert wird. Auch die Verwendung von feinem Kieselgel mit einer Porengröße von 0.015-0.025 mm hat sich durch dessen bessere Trennleistung bewährt. Nichtsdestotrotz ist gerade bei größeren Mengen schnell die Kapazität der Chromatographiesäulen überschritten.

Meistens können drei Fraktionen (1^{te}: **[5b]**, 2^{te}: **[5b/5a]**, 3^{te}: **[5a/5c]**) isoliert werden. Die zweite Fraktion ist eine Mischfraktion und muss einer erneuten Trennung unterzogen werden. Insgesamt hat man eine maximale Ausbeute von 56% an **[5b]**. In der dritten Fraktion befinden sich bereits zusätzlich Anteile an Monotetracarbonylchromkomplex **[5c]**, der wahrscheinlich bei der Alkylierung entsteht (Abbildung C-5). Die Decarbonylierung findet durch die Unterstützung des zweiten elektronenreichen Naphthylsystems ausschließlich am Monocarbenkomplex **[5a]** statt. Die Stabilisierung des Carbenkohlenstoffatoms durch das Naphthyl- π -System ist gegenüber **[5b]** verbessert und der Elektronenbedarf am Metall entsprechend kleiner (die Carben-Methoxygruppe ist von $\delta = 4.22$ ppm in **[5b]** auf 3.76 ppm in **[5a]** hochfeldverschoben). Die Decarbonylierung,

unter Eingriff des nahe liegenden Methoxysauerstoffatoms als stabilisierendes Donoratom, kann demzufolge erleichtert stattfinden.

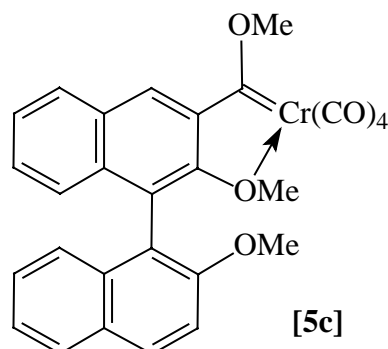


Abbildung C-5: Methoxy-Tetracarbonylchromcarbenkomplex [5c]

Unglücklicherweise haben [5b] und [5c] exakt gleiche Retentionszeiten (auch in unterschiedlichen Lösungsmitteln), was eine chromatographische Trennung ausschließt.

1.1.4.2 Spektroskopische Ergebnisse

Der Verlauf der Reaktion ist in diesem Fall sehr gut über IR-Spektroskopie zu verfolgen. Nach der Zugabe von Trimethyloxoniumtetrafluoroborat kann man bei der Vermessung in THF ein allmähliches Verschwinden der beiden Banden der Acylmetallate [4a] bzw. [4b] ($2040\text{ cm}^{-1} A_1^1$, $1908\text{ cm}^{-1} E + A_1^2$) und ein Erscheinen von zwei neuen Banden eines Alkoxycarbenkomplexes [5a] oder [5b] bei $2063\text{ cm}^{-1} (A_1^1)$ und $1948\text{ cm}^{-1} (E + A_1^2)$ beobachten. Auch hier kann es sich allerdings bei diesen beiden Banden um den Alkoxycarbenkomplex aus der Methylierung des aus überschüssigem *t*-BuLi und Hexacarbonylchrom(0) entstandenen Acylmetallats und Meerweinsalz handeln. Die Tatsache, dass Pentacarbonylchromkomplexe drei IR-aktive Carbonylbanden aufweisen, lässt sich aus der Gruppentheorie²¹⁰ begründen: $LM(CO)_5$ -Komplexe besitzen eine nahezu ideale oktaedrische Form, der eine C_{4v} -Symmetrie zugewiesen werden kann. Betrachtet man die verschiedenen Schwingungsmodi dieser Gruppen, so kann man aus diesen drei erlaubte IR-aktive Carbonyl-Schwingungen mit entsprechenden Absorptionen herleiten:

²¹⁰ F. A. Cotton, *Chemical Application of Group-Theory*, Wiley-Interscience Verlag, New York, 1963.

Eine doppelt entartete (Schwingung der Rasse E im Weiteren als E₁- oder E-Bande bezeichnet) und zwei totalsymmetrische Schwingungen (Schwingung der Rasse A im Weiteren als A₁¹- und A₁²-Banden bezeichnet). Ist die ideale Geometrie, wie im Falle von Pentacarbonyl-chromaminocarbenkomplexen, leicht gestört, so tritt durch die Symmetrierniedrigung eine weitere Carbonylbande bei ungefähr 1970 cm⁻¹ auf. Sie ist einer B-Rasse Schwingung zuzuordnen (im Weiteren als B₁- oder B-Bande bezeichnet).

Die massenspektrometrischen Analysen von **[5a]** und **[5b]** über FAB-MS und über ESI-FT-ICR zeigen den Molekülionenpeak bei 548 m/z bzw. bei 782 m/z sowie die Fragmentationen, die aus einer aufeinander folgenden Abspaltung aller fünf bzw. zehn Carbonylgruppen resultieren. Der Basispeak von Verbindung **[5b]** resultiert aus der Abspaltung von fünf Carbonylgruppen aus der Ausgangsverbindung. Dieses Abspaltungsmuster ist seit langem bekannt und charakteristisch für Pentacarbonylchromcarbenkomplexe²¹¹, und ist bei fast allen im Folgenden beschriebenen Pentacarbonylchromcarbenkomplexen anzutreffen. Die leichte Abspaltbarkeit der Carbonylgruppen ist vorwiegend durch eine Aufhebung der Metall-CO-Rückbindung durch die weitgehend am Zentralmetall lokalisierte positive Ladung zurückzuführen. In vielen Fällen ist der [M=Carben]⁺-Peak auch zugleich der Basispeak. In einigen Beispielen ist ebenfalls der Verlust des gesamten Metallcarbonylfragments zu beobachten, was zu einem entsprechenden [Carben]⁺-Peak führt. Die beobachteten Carbonylabspaltungsmuster sind weitestgehend unabhängig von der Natur des Carbenliganden.

In dem ¹H-NMR-Spektrum von **[5b]** zeigen sich alle erwarteten Signale. Auffällig sind die Signale der Methoxygruppen ($\delta = 4.22$ und 3.18 ppm). Diese sind bei Raumtemperatur

²¹¹ J. Müller, J. A. Connor, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1148

durch die mögliche (*E/Z*)-Isomerie²¹² (Abbildung C-6) zu Signalen von einer Breite bis zu 0.6 ppm ausgeweitet²¹³.

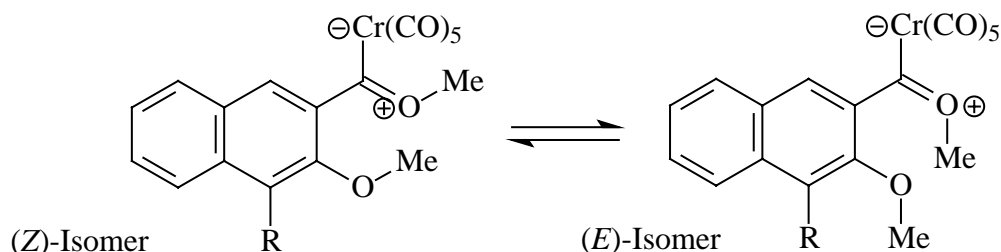


Abbildung C-6: (*E/Z*)-Isomerie bei 2-Methoxy(naphthyl)carbenchrom-Komplexen

Der aromatische Teil des ¹H-NMR-Spektrums zeigt ebenfalls unscharfe und verbreiterte Signale. Bei dem symmetrischen Biscarbenkomplex **[5b]** sind im Bereich zwischen $\delta = 7$ und 8 ppm nur vier statt der erwarteten fünf Signale erkennbar. Anhand der Integration stellt man jedoch fest, dass unter dem Signal bei 7.24 ppm die doppelte Anzahl an Protonen eine Resonanz zeigt. Die Kopplungen in diesem Teil sind durch die breiten Signale nur ungenügend charakterisierbar.

Das ¹³C-Spektrum von **[5b]** zeigt das charakteristische, stark tieffeldverschobene, Carbenkohlenstoffatom bei $\delta = 353.2$ ppm. Auch hier zeigen die Kohlenstoffatome der Methoxygruppen ($\delta = 66.4$ ppm für MeO_{Carben} und 61.0 ppm für MeO_{Aryl}) eine leichte Signalverbreiterung wie ihre korrelierenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum.

²¹² P. C. Servaas, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 61.

²¹³ P. Tomuschat hat gezeigt, dass Arylmethoxygruppe und Carbenmethoxygruppe bezüglich ihrer (*E/Z*)-Isomerie ein kooperatives Verhalten zeigen. Liegt die Carbenmethoxygruppe als (*Z*)-Isomer vor so bedingt dies eine Ausrichtung der Arylmethoxygruppe zum Sauerstoffatom am Carben. Liegt hingegen ein (*E*)-Isomer vor so richtet sich die Arylmethoxygruppe in den Raum hinaus. Die (*E/Z*)-Koaleszenztemperatur für **[5b]** wurde auf 295K bestimmt (freie Aktivierungsenthalpie 55.4 kJ/mol). Siehe ^a.

1.1.5 Umsetzung des Mono-(tetra-/pentacarbonylchrom)komplexgemisches [5a/5c]

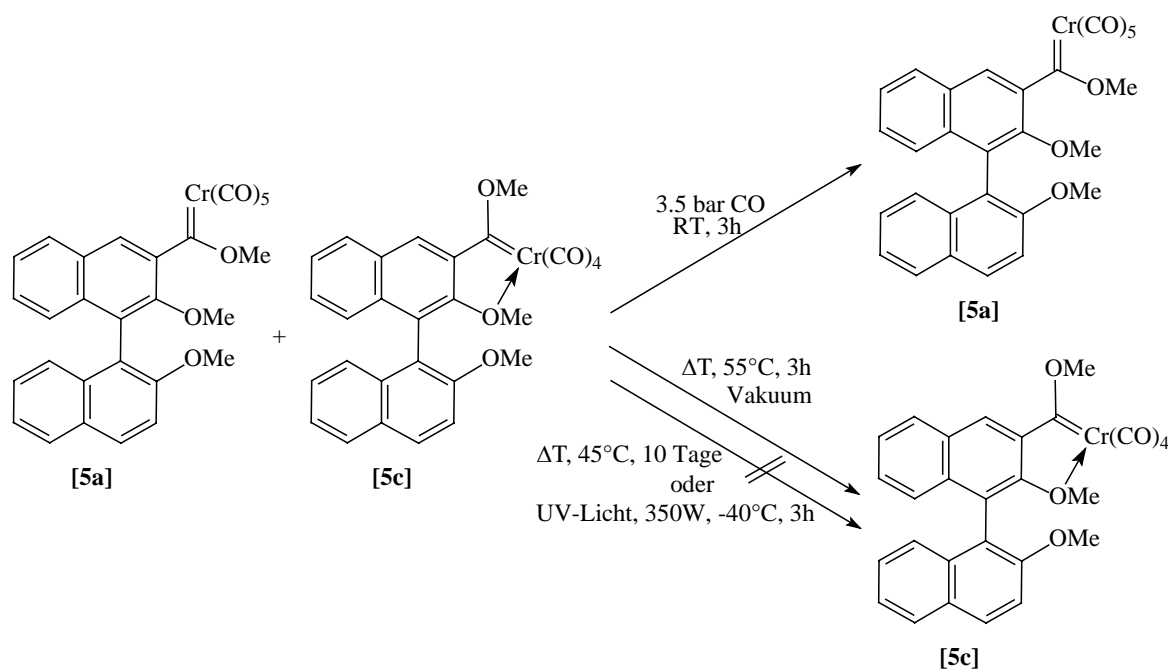


Abbildung C-7: Chemische Aufarbeitung des [5a/5c]-Gemisches

Da eine chromatographische Auftrennung des Mono-(Tetra-/Pentacarbonylchrom)-komplexgemisches [5a/5c] weder säulenchromatographisch noch über HPLC möglich ist, ist es notwendig, das Gemisch chemisch zu reinem [5a] oder [5c] umzusetzen (Abbildung C-7). Im ersten Fall ist es möglich, den Anteil an [5c] in einer CO-Atmosphäre (3.5 bar CO-Druck) zu [5a] zu überführen. Beim umgekehrten Weg konnte die gezielte Decarbonylierung thermisch induziert werden. Das Produktgemisch zeigte nach 3 h bei 65°C unter vermindertem Druck ohne Lösungsmittel eine Änderung des Verhältnisses an [5a/5c] zugunsten von [5c]. Die photochemische Decarbonylierung durch Bestrahlung mit einer 350 Watt UV-Lampe bei -40°C für 3 h führte hingegen bereits nach 30 Min. zu einer vollständigen Zersetzung des Gemisches.

1.1.5.1 Versuchte thermische Umsetzung von [5a/5c] zu reinem Monotetracarbonylchromkomplex [5c] - präparative Ergebnisse

Das Gemisch [5a/5c] wird in d_6 -Benzol und in $CDCl_3$ aufgenommen und in einem NMR-Rohr auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ für $2\frac{1}{2}$ h (d_6 -Benzol) bzw. auf $55\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h ($CDCl_3$) erwärmt. Der Reaktionsverlauf ist über NMR-Spektroskopie verfolgbar. Im ersten Fall ist lediglich ein leichter Rückgang der Konzentration an [5c] zu beobachten, wohingegen sich in dem Gemisch der Anteil an [5c] nach 4 h fast vollständig zersetzt hat.

Wird das Reaktionsgemisch in d_6 -Benzol im Wasserbad bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ für 10 Tage aufbewahrt und mehrmals NMR-spektroskopisch vermessen, sind nach dieser Zeitspanne, außer leichten Zersetzungserscheinungen, keine wesentlichen Änderungen in der Zusammensetzung sichtbar.

Ein Versuch unter lösungsmittelfreien Reaktionsbedingungen, bei dem [5a] für 3 h bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck erhitzt wird, führt zu [5c] (Rohausbeute [5c] ca. 89% ²¹⁴). Man kann eine sichtbare Verfärbung der Substanz von orangerot zu tiefbraun beobachten. Die dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigt nur einen sehr kleinen Anteil an [5a] und Zersetzungsprodukte. Die Empfindlichkeit der Substanz, die sich bereits im NMR gezeigt hat, tritt hier ebenfalls bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung auf: die isolierten Fraktionen enthalten außer [5a] und Zersetzungsprodukten kaum noch verwertbare Mengen an [5c].

²¹⁴ Verhältnis bestimmt aus Roh- ^1H -NMR-Spektrum.

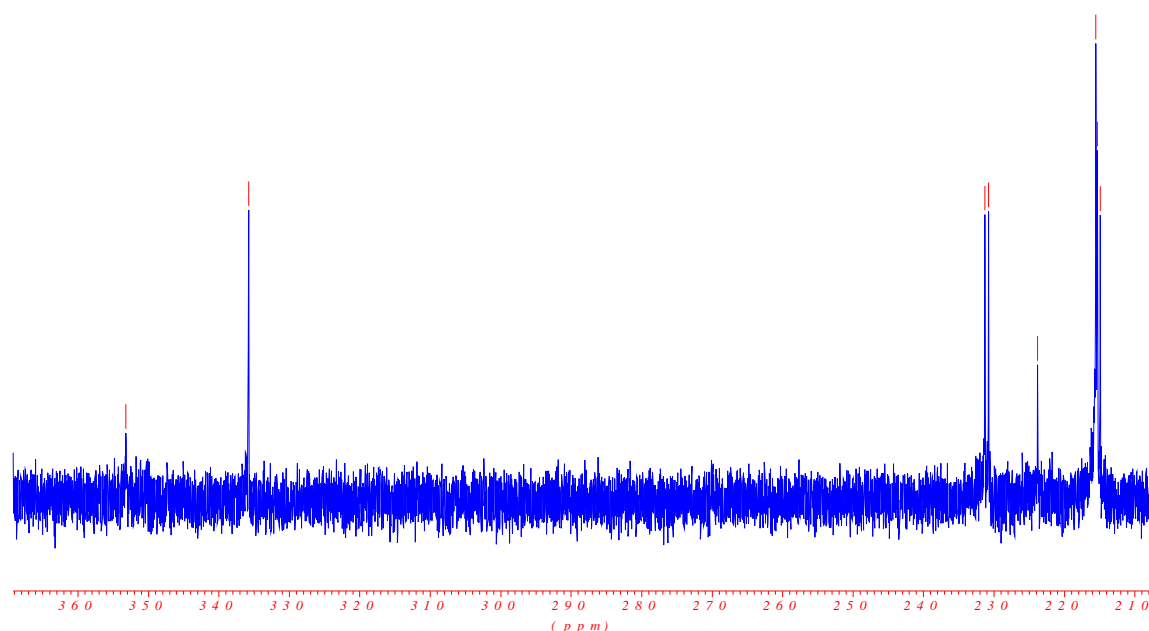


Abbildung C-8: ^{13}C -NMR des Rohgemisches [5a/5c] nach der lösungsmittelfreien Decarbonylierung

1.1.5.2 Versuchte photochemische Umsetzung von [5a/5c] zu reinem Monotetracarboxylchromkomplex [5c] - präparative Ergebnisse

Das Gemisch [5a/5c] wird in Tetrahydrofuran aufgenommen und in einer Bestrahlungsapparatur bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 3 h mit einer 350 W-Lampe bestrahlt. Bereits nach 30 Min. ist eine Farbveränderung von braun zu gelb zu beobachten. Die Reaktionskontrolle über IR-Spektroskopie zeigt, dass bereits nach dieser kurzen Zeitspanne die Carbonylbanden stark abgeschwächt sind. Nach drei Stunden sind die Carbonylbanden im IR-Spektrum nicht mehr sichtbar. Auch massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch sind keine Chromcarbenkomplexe mehr nachweisbar.

1.1.5.3 Umsetzung von [5a/5c] zu reinem Monopentacarbonylchromkomplex [5a] - präparative Ergebnisse

Das in Dichlormethan gelöste Gemisch aus Mono-Tetra- und Mono-Pentacarbonylchromkomplex [5a/5c] wird in einem Autoklaven bei Raumtemperatur für 3 h unter 3.5 bar Kohlenmonoxiddruck gerührt. Die Lösung verfärbt sich sichtbar von braun zu hellem orange. Da keine Zersetzung auftritt, kann, nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, das Produkt ohne Aufarbeitung weiter eingesetzt werden.

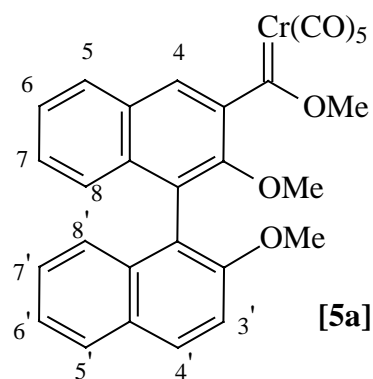
1.1.5.4 Spektroskopische Ergebnisse

Die Verfärbung der Reaktionslösung ist neben der IR-spektroskopischen Reaktionskontrolle, die ein allmähliches Verschwinden der Banden bei 2017 (A_1^1), 1946 (A_1^2), 1917 (B_1) und 1843 cm^{-1} (B_2) von [5c] zeigt, ein sichtbarer Hinweis auf die Umsetzung zum Pentacarbonylchromkomplex [5a], da [5a] und [5b] ungefähr die gleiche Farbe haben.

Im FAB-MS ist der Molekülionenpeak, wie bereits in C-1.1.4.2 beschrieben, bei $m/z = 548$ klar zu erkennen. Die Fragmentionen, die aus der Abspaltung der fünf Carbonylgruppen resultieren, sind ebenfalls sichtbar. Der Basispeak von Verbindung [5a] resultiert aus der Abspaltung von fünf Carbonylgruppen. Wenn auch schwach, zeigt zudem [5a] als einziger metallorganischer Komplex in dieser Arbeit auch die entsprechenden Signale im EI-Massenspektrum. Eine Verunreinigung durch [5c] ist allgemein über die Massenspektrometrie nicht feststellbar, da der Molekülionenpeak von [5c] exakt mit dem $[M - \text{CO}]^+$ Fragmentionenpeak von [5a] übereinstimmt. Umgekehrt ist es in Betracht der Massenspektren von [5a] dennoch unwahrscheinlich, dass der Molekülionenpeak wie im Fall der Rohsubstanz von [5c] nach der thermischen Decarbonylierung überhaupt nicht sichtbar ist und stattdessen der $[[5a]-\text{CO}]^+$ -Fragmentionenpeak als Molekülionenpeak auftritt.

Da das Tetracarbonyl **[5c]** nicht vollkommen rein isoliert werden kann, müssen die NMR-spektroskopischen Daten für **[5c]** durch Subtraktion der Signale von **[5a]** aus den NMR-Spektren des **[5a/5c]** Gemisches bzw. aus den NMR-Rohspektren der thermischen Decarbonylierung ermittelt werden.

Die ^1H -NMR-Spektren von **[5a]** und **[5c]** zeigen eindeutig drei Singulettssignale der jeweiligen drei Methoxygruppen, wobei die jeweiligen Carbenmethoxygruppen mit $\delta = 3.76$ ppm **[5a]** und 3.21 ppm **[5c]** am stärksten tieffeldverschoben sind. Auffällig ist eine charakteristische Signalverbreiterung der beiden Methoxygruppensignale an der trisubstituierten Naphthylhälfte in **[5a]**. Diese begründet



sich durch die bereits bei **[5b]** beobachtete eingeschränkte Rotation der Methoxygruppen bei Raumtemperatur (Abbildung C-6). In den ^1H -NMR-Spektren von **[5c]** sind alle Methoxygruppensignale schmal, da hier durch die starre Koordinierung des Sauerstoffs der Arylmethoxygruppe an das Metall eine freie Rotation der Aryl- bzw. Carbenmethoxygruppe gewährleistet ist. Die Signale der aromatischen Protonen ergeben ein komplexes Signalmuster zwischen $\delta = 6.7$ und 8.0 ppm, das weder für **[5a]** noch **[5c]** vollständig interpretierbar ist. Einzelne Signale sind dennoch bei einem Hochtemperatur-NMR-Spektrum von **[5a]**, das bei 55 °C in Deuteriochloroform aufgenommen wurde, identifizierbar. Man erkennt ein Singulett bei $\delta = 7.59$ ppm, das nur dem Proton in Position 4 und ebenfalls ein AB-System bei $\delta = 8.10$ und 7.51 ppm, das den Protonen in Position 4' bzw. 3' zugeordnet werden kann.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die Resonanzen der jeweiligen Carbenkohlenstoffe, der fünf bzw. vier Carbonylgruppen, der jeweils 20 aromatischen Kohlenstoffatome und der respektiven Methoxykohlenstoffatome. Im Einklang mit den ^1H -NMR-Spektren ist die Methoxysauerstoff-Koordinierung an das Metall in **[5c]** auch eindeutig durch eine starke Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals des Methoxykohlenstoffatoms von $\delta = 155.4$ in **[5a]** auf 160.4 ppm in **[5c]** zu belegen (Abbildung C-9).

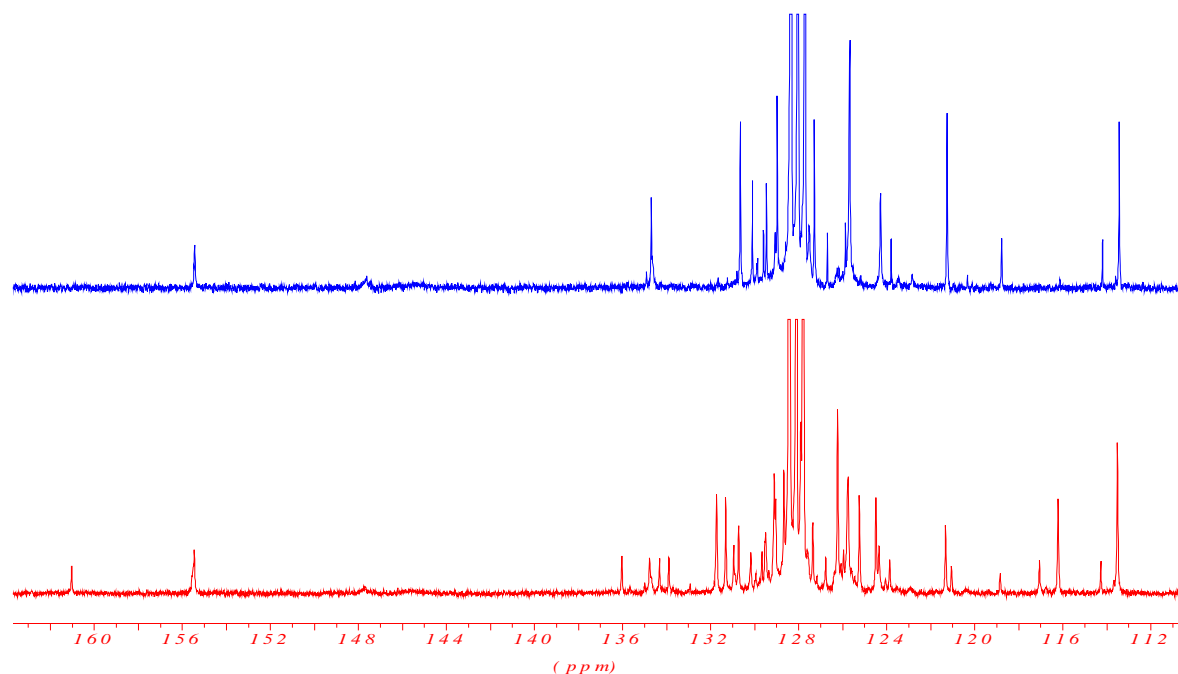


Abbildung C-9: Ausschnitt aus dem Aromatenbereich bei **[5a]** (oben) und **[5c]**(unten)²¹⁵

Die Zersetzung von **[5c]** im Gemisch **[5a/5c]** bei der thermischen Decarboxylierung in CDCl_3 ist über die Intensität der jeweiligen Carbonylbanden sehr gut zu beobachten. Die Gegenüberstellung in Abbildung C-10 zeigt eindeutig, dass nach 4 h bei 55 °C in CDCl_3 die Verbindung **[5c]**, bedingt durch eine vollständige Zersetzung, keine Resonanzsignale mehr zeigt.

²¹⁵ Aus Roh-¹H-NMR. Mit Restanteil an **[5a]**-Verunreinigungen.

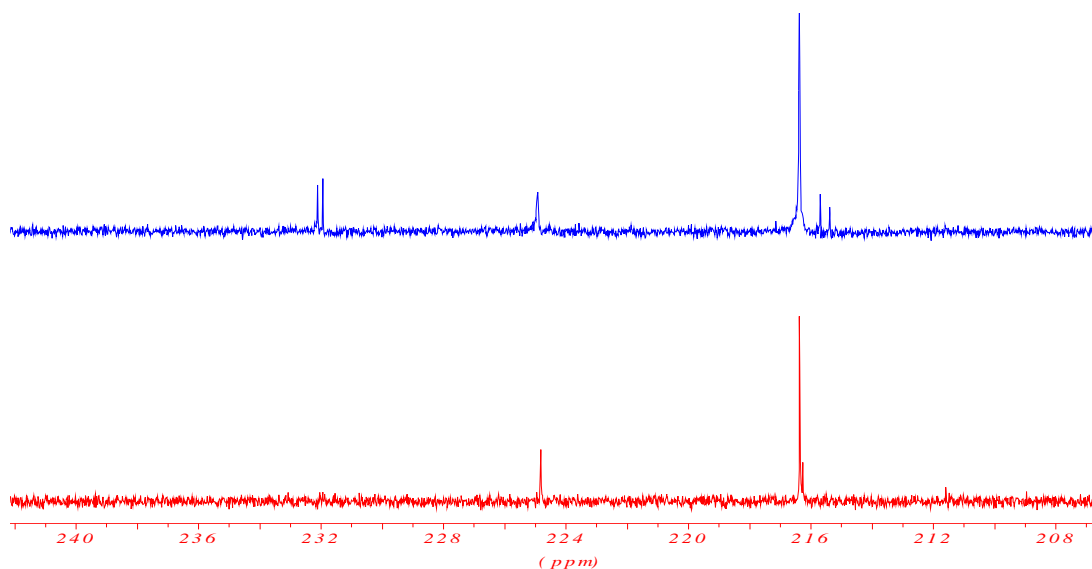


Abbildung C-10: Vergleich von ^{13}C -NMR-Spektren von **[5a/c]** vor (blau) und nach (rot) 4 h Erhitzen auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3

1.1.6 Zusammenfassende Diskussion

Ausgehend von enantiomerenreinem oder racemischem Binaphthol ist es möglich, in guten Ausbeuten $3,3'$ -[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl]-bis[methoxycarben]-bis[(pentacarbonyl)chrom(0)] **[5b]** und 3 -[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl]-[methoxycarben]-(pentacarbonyl)chrom(0) **[5a]** zu gewinnen.

Hierzu findet zunächst eine Methylschützung der freien Hydroxygruppen statt²⁰⁸. Der *Fischer*-Route folgend wird das BINOMe zuerst lithiiert²⁰⁹, um dann als Nucleophil eine Carbonylgruppe des Hexacarbonylchrom(0) anzugreifen und um schließlich durch eine Alkylierung stabilisiert zu werden. Als Nebenprodukt entsteht stets auch zu geringen Anteilen 3 -[2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl]-[methoxycarben]-(tetracarbonyl)-chrom(0) **[5c]**. Die präparativen Vorschriften wurden zur Ausbeutenoptimierung im Vergleich zur Originalliteratur^{206,207} variiert. Eine selektive Decarbonylierung von **[5a]** zu **[5c]** konnte im Gegensatz zur Originalliteratur nicht nachvollzogen werden. Die thermische Decarbonylierung ist aufgrund der größeren thermischen Empfindlichkeit von **[5c]** im Vergleich zu **[5a]** prinzipiell nicht möglich. Es ist umgekehrt aber gut möglich, **[5c]** in einer einfachen Recarbonylierung **[5c]** zu **[5a]** quantitativ umzusetzen.

Die Enantiomere der Verbindungen **[5a]** und **[5b]** wurden CD-spektroskopisch^{206, 207} vermessen (siehe Kapitel C2.4.3). Es konnte nachgewiesen werden, dass die gesamten Umsetzungen zu **[5a/5c]** und **[5b]** unter Erhalt der ursprünglichen stereochemischen Information verlaufen.

Vorangegangene röntgenkristallographische Untersuchungen von *P. Tomuschat*²¹⁶ der Kristalle von **[5b]** zeigten, dass der Torsionswinkel der beiden Naphthylebenen von 108.73 ° für das unsubstituierte BINOME²¹⁷ auf nur 75.02 ° für **[5b]** reduziert ist. In der Literatur²¹⁸ wird für den zu **[5b]** analogen 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarbonsäuredimethylester ebenfalls ein exakt gleicher Torsionswinkel von 75.02 ° angegeben.

1.2 Darstellung von Phenanthrenchinonen

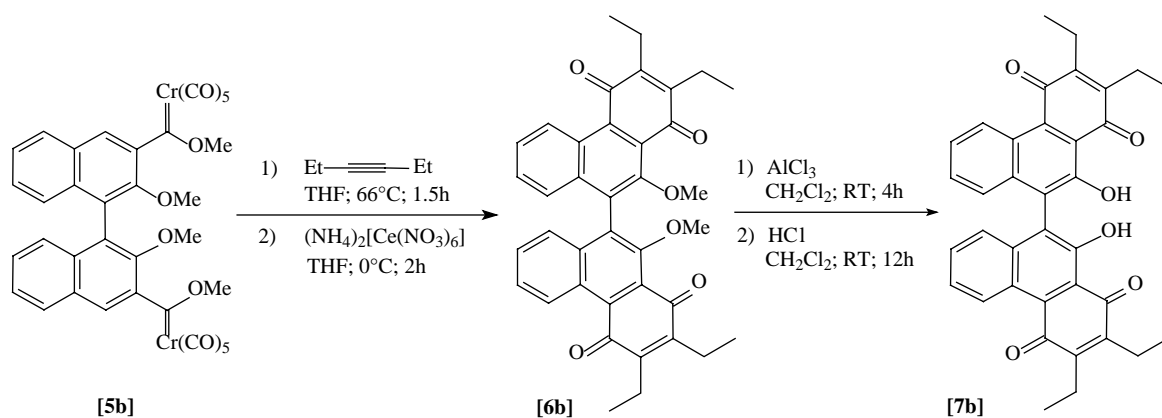


Abbildung C–11: Benzanellierung von axial-chiralen Fischer-Bis-Carbenkomplexen mit anschließender Oxidation und Entschützung

Die hergestellten axial-chiralen Fischer-carben-funktionalisierten BINOME-Derivate sind ihrer hohen Empfindlichkeit und der schlechten Ligandeneigenschaften wegen als Liganden in einer stereoselektiven Katalyse nicht direkt einsetzbar.

²¹⁶ a) Cambridge Structure Database Code: NEXCAU; b) siehe auch .

²¹⁷ a) G. V. Gridunova, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, B. A. Chayanov, *Crystallogr. Rep.* **1983**, 28, 87; b) Cambridge Structure Database Code: BUBLIT.

²¹⁸ a) H. Akimoto, Y. Iitaka, *Acta Cryst. B* **1969**, 25, 1491; b) Cambridge Structure Database Code: MHBNPH10.

Jedoch bietet hier die bereits in Kapitel B3.2.1 beschriebene Benzanellierung von *Fischer*-Carbenkomplexen eine günstige Möglichkeit, eine weitere Funktionalisierung des Naphthylgerüsts zu erreichen. Führt man nach der Benzanellierung keine Oxidation durch, so sind durch die C_2 -Symmetrie des Naphthylgerüsts prinzipiell vier diastereomere Tricarbonylchromkomplexe als Produkte denkbar, von denen allerdings nur zwei isoliert werden konnten. Ein diastereoselektiver Verlauf der Reaktion, der diese beiden Diastereomere als Hauptprodukt hat, ist sehr wahrscheinlich.

Wird die Oxidation allerdings direkt im Anschluss durchgeführt, so gelangt man zu den entsprechenden methylgeschützten chinoiden Systemen. Nach der Entschützung gelangt man zu einer neuen Klasse von funktionalisierten BINOL-Derivaten, die als potentielle Liganden in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können.

1.2.1 Präparative Ergebnisse

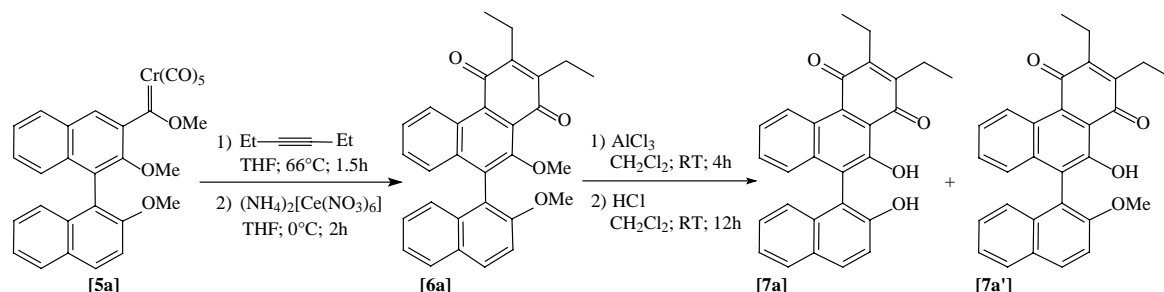


Abbildung C-12: Benzanellierung von chiralen *Fischer*-Mono-Carbenkomplexen mit anschließender Oxidation und Entschützung

Die Synthese der Verbindungen [6a/7a] (Abbildung C-12) und [6b/7b] (Abbildung C-11) erfolgt mit Ausbeuten von jeweils 84% für [6a] und 16% für [7a] und 66% [7a'], bzw. 61% für [6b] (78% für jede einzelne Benzanellierung) und 97% für [7b] nach den in ²⁰⁶ angegebenen Vorschriften.

Da bei der bisherigen Vorschrift zur Benzanellierung von [5a/b] mit anschließender Oxidation ein variierender Anteil an verschiedenen Nitrierungsnebenprodukten²¹⁹ beobachtet wurde, ist zu der Vorschrift zu ergänzen, dass die Einhaltung der Temperatur

bei der Oxidation mit Cer-(IV)-ammoniumnitrat strikt zu beachten ist und 0 °C nicht überschritten werden sollte. Die Zugabe der säurefreien wässrigen Lösung an Cer-(IV)-ammoniumnitrat sollte daher zur Vermeidung von lokalen Erwärmungen auch recht langsam über einen Tropftrichter und unter Rühren erfolgen. Auf diese Weise wird die Entstehung von Nitrierungsnebenprodukten bei der Synthese von **[6b]** effektiv unterdrückt und bei der Synthese von **[6a]** zumindest zurückgedrängt.

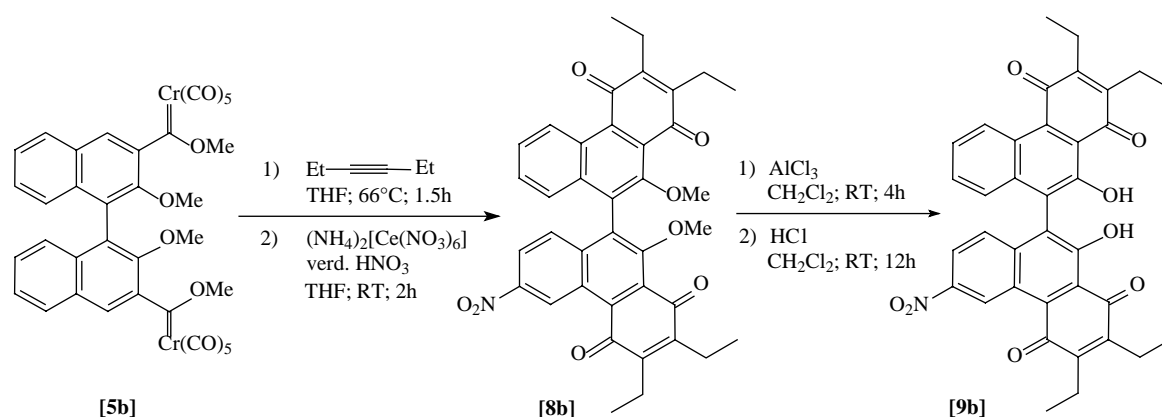


Abbildung C-13: Reaktionsweg zu den Nitro-bi(phenanthrenchinonen)

Untersucht man die Vielzahl an Nebenprodukten, die bei der Nichtbeachtung der verbesserten Bedingungen entstehen, so erkennt man, dass der Hauptanteil der Nebenprodukte bei der Benzanellierung von **[6b]** aus einem nitrierten Produkt **[8b]** (Abbildung C-13), und bei der Benzanellierung von **[6a]** aus vier nitrierten Produkten **[8a]**, **[8a']**, **[8a'']** und **[8a''']** (Abbildung C-14) besteht.

Die Entstehung von **[8b]** ist allerdings nur indirekt nachweisbar: Im Dünnschichtchromatogramm des Rohproduktgemisches der Benzanellierung von **[5b]** ist eine Vielzahl weiterer ineinander verlaufender Spots mit längeren Retentionszeiten erkennbar, bei denen es sich vermutlich um Konstitutionsisomere von **[8b]** handelt. Eine chromatographische Auftrennung der Nebenprodukte ist aufgrund der zu geringen Unterschiede in den Retentionszeiten nicht möglich. Setzt man allerdings das Rohproduktgemisch ohne weitere Aufarbeitung direkt mit Aluminiumtrichlorid zur

²¹⁹ a) J. J. G. S. van Es, H. A. M. Biemans, E. W. Meijer, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, 8, 1825; b) J.-L. Grenier, J. P. Cateau, P. Cotelle, *Synth. Commun.* **1999**, 29, 1201; c) R. Sathunuru, U. N. Rao, E. Biehl,

Entschützung um, so stellt man fest, dass eine recht gute Trennung von Produkt **[7b]** und einem nitriertem Nebenprodukt **[9b]** und den weiteren Nebenprodukten in dem Laufmittelgemisch Petrolether(40-60)/Diethylether 3:1 gegeben ist. **[9b]** erhält man unter den oben erwähnten Bedingungen in mind. 8% Ausbeute, woraus sich eine Ausbeute von >9% an **[8b]** rückfolgern lässt, wenn für diese Entschützung ebenfalls eine Ausbeute von 97% angenommen wird.

Gut möglich ist hingegen die chromatographische Auftrennung von **[8a]**, **[8a']**, **[8a'']** und **[8a''']** in einem Petrolether(40-60)/Diethylether 3:1-Gemisch als mobiler Phase.

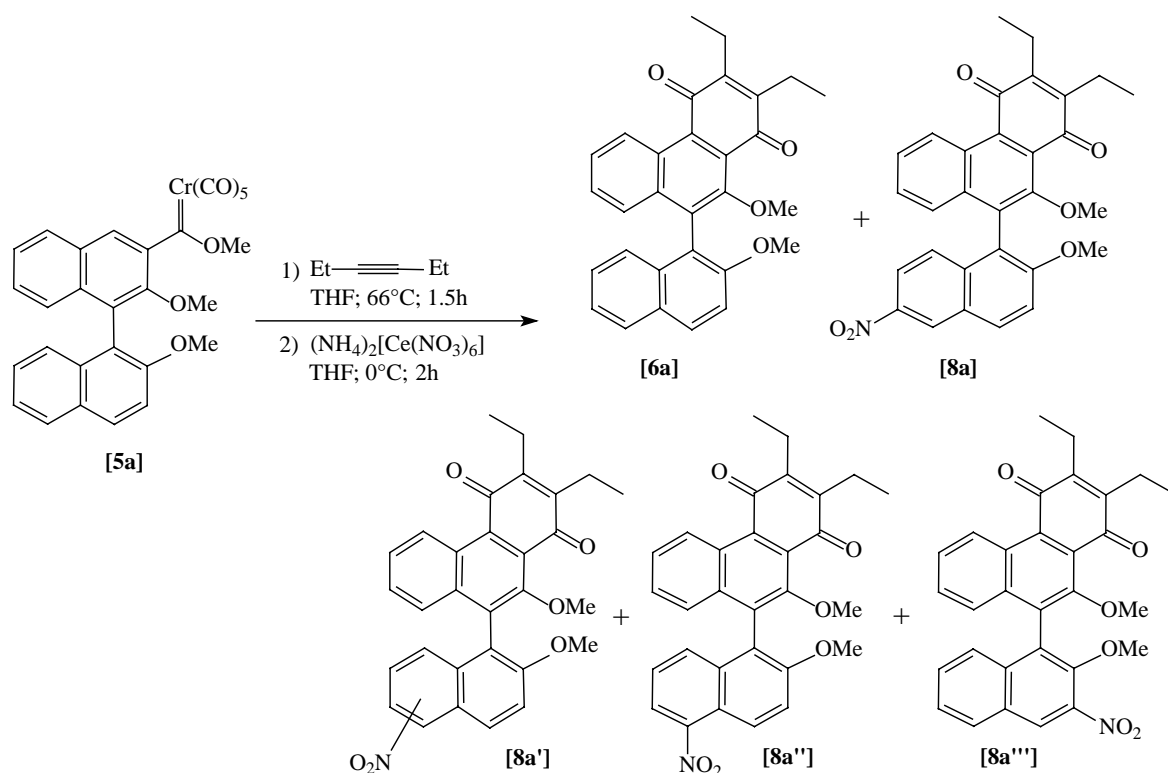


Abbildung C-14: Reaktionsweg zu den Nitronaphthylphenanthrenoninen

Die Entschützung von **[6a]** mit zehn Äquivalenten Aluminiumtrichlorid in Dichlormethan liefert das gewünschte Produkt **[7a]** lediglich in 6% Ausbeute. Der Hauptproduktanteil von 66% besteht aus dem teilweise entschützten Monomethoxyphenanthrenchinon **[7a']**. Dies

ist auf den Mechanismus der Entschützung mit Aluminiumtrichlorid zurückzuführen (Abbildung C–15).

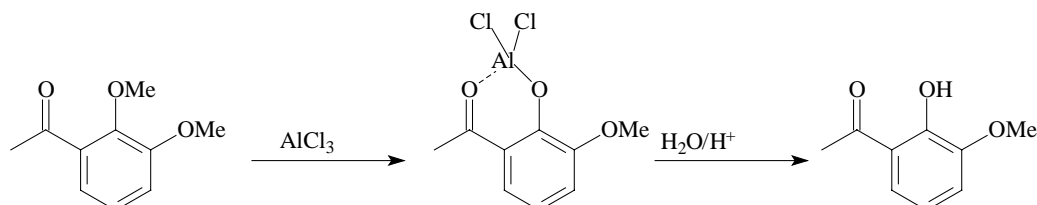


Abbildung C–15: Mechanismus der Spaltung des Aryl-Methyl-Ethers mit Aluminiumtrichlorid.

Aluminiumtrichlorid ist als Etherspaltungsreagenz in Verbindung mit Anthracyclinen bekannt²²⁰. Es spaltet selektiv Ethergruppen, die eine benachbarte Carbonylfunktion aufweisen. Aus diesem Grund wird in Verbindung **[6a]** überwiegend nur die Methoxygruppe in der Phenanthrenchinonhälfte gespalten.

Eine Spaltung der Aryl-Methylethergruppe mit stärkeren *Lewis*-Säuren wie Bortribromid oder Trimethylsilyliodid, hat sich in vorherigen Experimenten aufgrund der Bildung von bromiertem Produkt oder aufgrund einer Helicenbildung als nicht praktikabel erwiesen^{207b}.

1.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die Verbindungen **[6b]** und **[7b]** sind bereits in der Literatur²⁰⁶ eingehend beschrieben. Kennzeichnendes Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen beiden Verbindungen ist ein Signal bei $\delta = 12.53$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum, das eindeutig von dem in einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem Chinoncarbonylsauerstoffatom befindlichen Hydroxyproton der Verbindung **[7b]** stammt. Diese Hydroxygruppe bewirkt zudem eine im Vergleich zu freien Hydroxygruppen zu kleineren Wellenzahlen verschobene charakteristische Absorptionsbande im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 3438$ cm⁻¹.

Die optischen Drehwerte bei $\lambda = 589$ nm sind für die enantiomerenreine Verbindung **[6b]** auf 79.1° für das (*R*)-Enantiomer und auf -82.3° für das (*S*)-Enantiomer bestimmt worden.

²²⁰ a) A. S. Kende, S. D. Boettger, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2799; b) M. P. Cava, Z. Ahmed, N. Benfaremo, R. A. Murphy, G. J. O'Malley, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4767.

Die Differenz der Werte liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Der optische Drehwert von **[7b]** ist nicht ermittelbar, da die Substanz im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes sehr stark absorbierend ist und damit eine sinnvolle Konzentration bei der Messung nicht mehr erreicht werden kann.

1.2.2.1 Spektroskopische Ergebnisse der Verbindungen **[6a]**, **[7a']** und **[7a]**

Die Carbonylbanden der Chinonfunktionalität der monosubstituierten Verbindungen **[6a]**, **[7a]** (Abbildung C-16) und **[7a']** liegen wie die bisubstituierten Verbindungen **[6b]** und **[7b]** in dem Bereich von ca. $\tilde{\nu} = 1632$ bis 1660 cm^{-1} . Zusätzlich zeigen **[7a]** und **[7a']** eine charakteristische Bande bei $\tilde{\nu} = 3453\text{ cm}^{-1}$, die aus der Absorption von Schwingungen von Hydroxygruppen, dessen Wasserstoffatom in einer Wasserstoffbrückenbindung gebunden ist, entsteht.

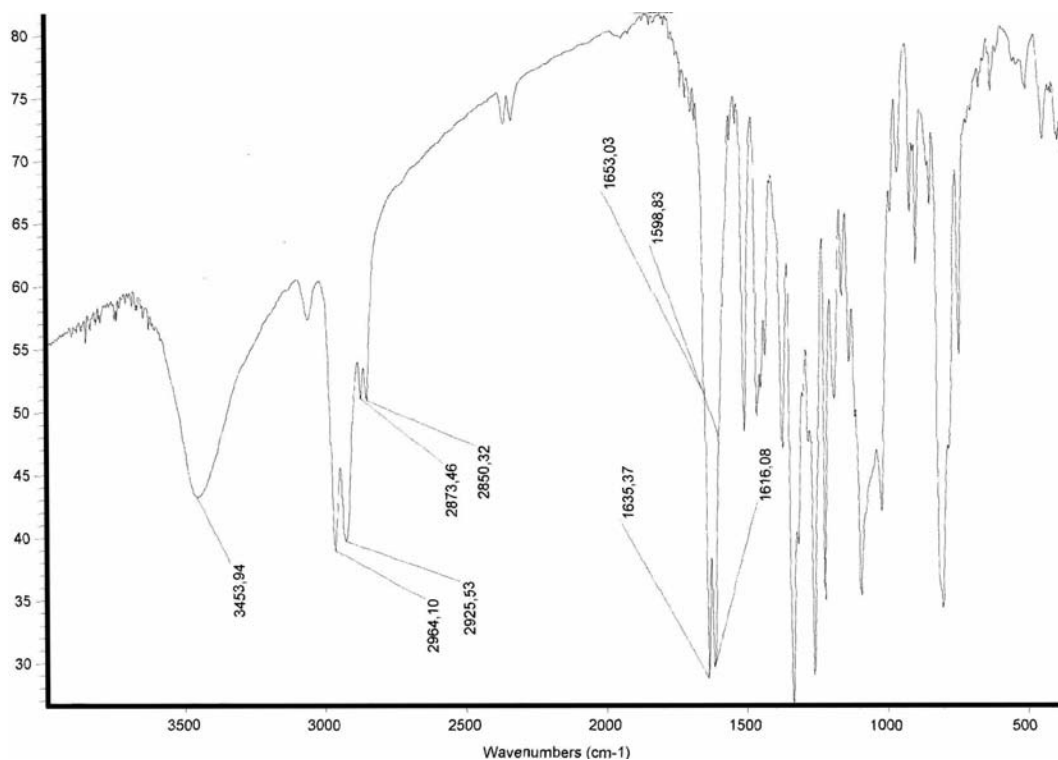


Abbildung C-16: IR-Spektrum von **[7a]** in KBr

Eine massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen [6a], [7a'] und [7a] zeigt die charakteristischen Molekülpeaks bei $m/z = 450.1$, 436.2 und 422.2 (EI-MS).

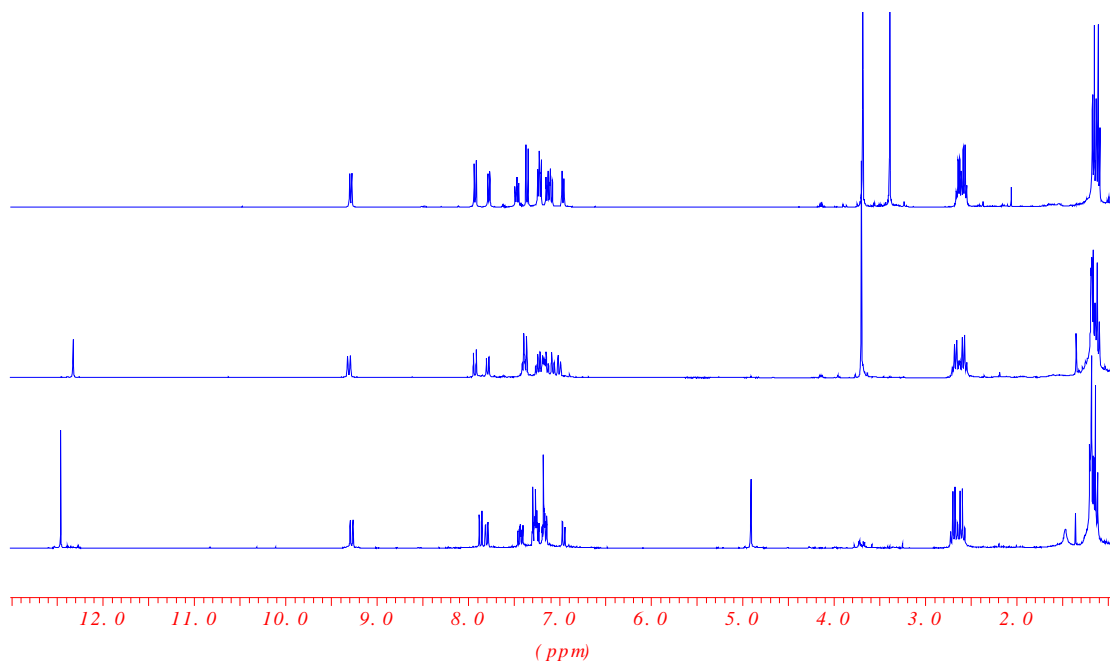


Abbildung C-17: ^1H -NMR Spektren in CDCl_3 der Verbindungen [6a] (oben), [7a'] (mittig) und [7a] (unten)

In den NMR-Spektren von [6a], [7a'] und [7a] in CDCl_3 sind eindeutig die Signale der Carbonylgruppe des Chinons um $\delta = 190$ ppm zu erkennen. Wie auch bei [7b] ist der Einfluss des Hydroxyprotons in [7a] und [7a'] an der Tieffeldverschiebung eines Carbonylsignals des Chinonsystems zu erkennen. Weiterhin zeigen die Verbindungen in den NMR-Spektren die Signale der Methoxygruppen ([6a] ^1H : $\delta = 3.39, 3.68$ & ^{13}C : $\delta = 57.8, 62.2$ ppm) bzw. der Hydroxyprotonen (^1H : $\delta = 12.41$ [7a], 12.39 [7a'] ppm).

Es sind für die übrigen Resonanzsignale keine auffälligen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen im Vergleich zu [6b/7b] zu beobachten.

Da die Systeme [6a], [7a'] und [7a] nur eine Chinoneinheit haben, ist es möglich, das komplizierte Aufspaltungsmuster der Methylenprotonen bei

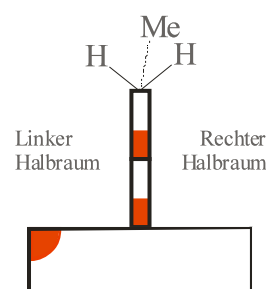


Abbildung C-18:
Diastereotope Halbräume einer
Methylengruppe mit chiraalem
Substituenten

$\delta = 2.6$ ppm beispielhaft eingehend zu interpretieren (bei allen anderen Benzanellierungsprodukten konnte hier keine Aufspaltung (Multiplett) oder nur eine *pseudo*-quartett Aufspaltung angegeben werden). Die beiden Protonen einer Methylengruppe sind zueinander diastereotop, da die C_2 -Achse als chirales Element die beiden Halbräume differenziert (Abbildung C–18).

Die Protonen einer Methylengruppe können deshalb, wie in **[6a]** und **[7a]** zu beobachten (Abbildung C–19 und Abbildung C–20), eine unterschiedliche chemische Verschiebung (**[6a]**: $\delta = 2.70, 2.71$ & $2.75, 2.77$ ppm / 500 MHz; **[7a']**: $\delta = 2.62, 2.67$ & $2.71, 2.75$ ppm / 300 MHz; **[7a]**: $\delta = 2.68, 2.71$ & $2.77, 2.80$ ppm / 300 MHz) aufweisen. Erschwerend für die Auswertung ist die geminale $^2J_{HH}$ -Kopplung von 13.17, 12.83 Hz für **[6a]**, 13.15, 12.59 Hz für **[7a']** und 12.97, 12.51 Hz für **[7a]**.

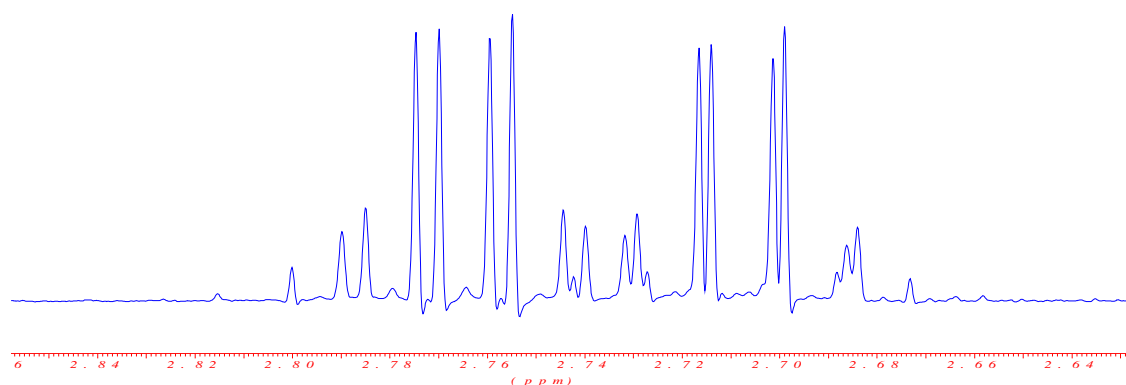


Abbildung C–19: Ausschnitt aus dem 1H -NMR-Spektrum von **[6a]** in $CDCl_3$ (mit Lorentz-Gauss-Verstärkung: $LB=-1.6$, $GB=20\%$)

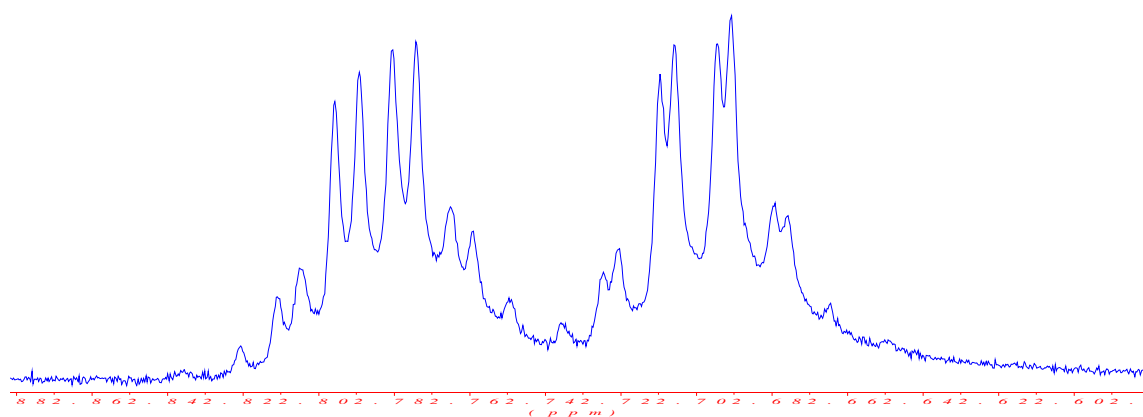


Abbildung C–20: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von [7a] in CDCl_3

Die einzelnen Resonanzsignale mit ihren Aufspaltungen werden durch die geminale Kopplung ineinander verschoben und zeigen extreme Dacheffekte. Die Signale links- und rechtsaußen vom Schwerpunkt, die in der Simulation mit WIN_DAISY (Abbildung C–21 und Abbildung C–22) noch gut zu sehen sind, sind daher in ihrer Intensität stark zurückgedrängt und teilweise auch kaum mehr vom Rauschen zu unterscheiden.

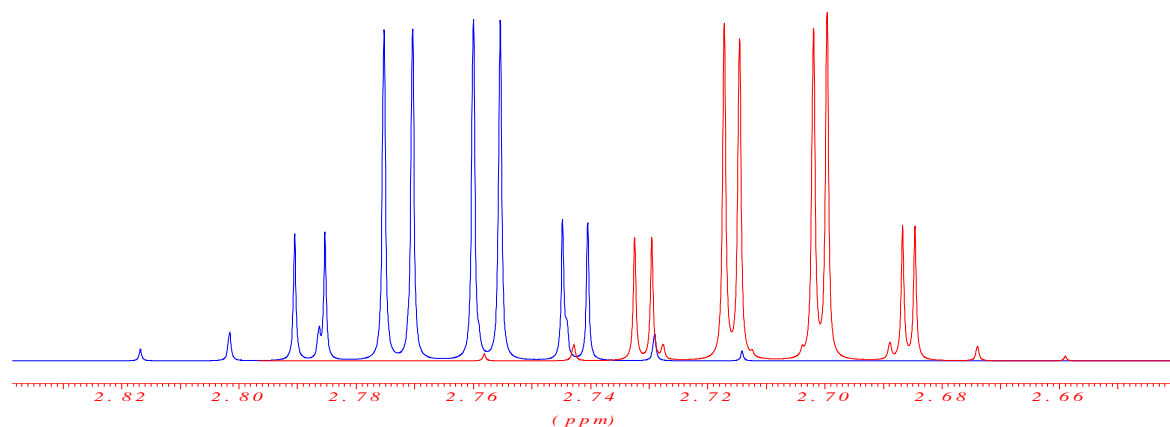


Abbildung C–21: Spektrensimulation der jeweils einzelnen Methylengruppen mit WIN-DAISY

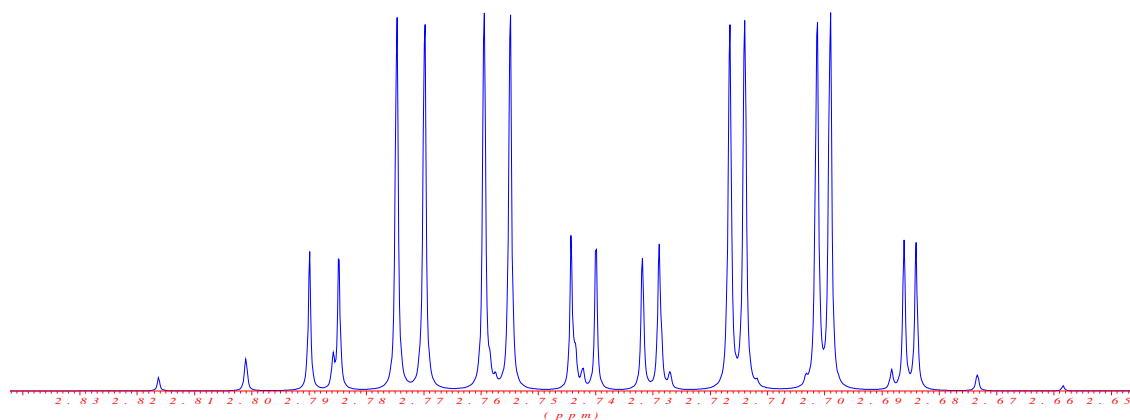


Abbildung C–22: Spektrensimulation aller Methylengruppen in **[6a]** mit WIN-DAISY

Bemerkenswert ist hierbei, dass die Diastereotopie der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe nicht wie üblich in der Anwesenheit eines asymmetrischen Zentrums in direkter Nachbarschaft zur Methylengruppe begründet ist, sondern stattdessen von einer räumlich recht weit entfernten chiralen Achse verursacht wird.

Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Protonen von Verbindung **[6a]** kann über ein 500MHz HH-COSY NMR-Spektrum erfolgen (Abbildung C–23).

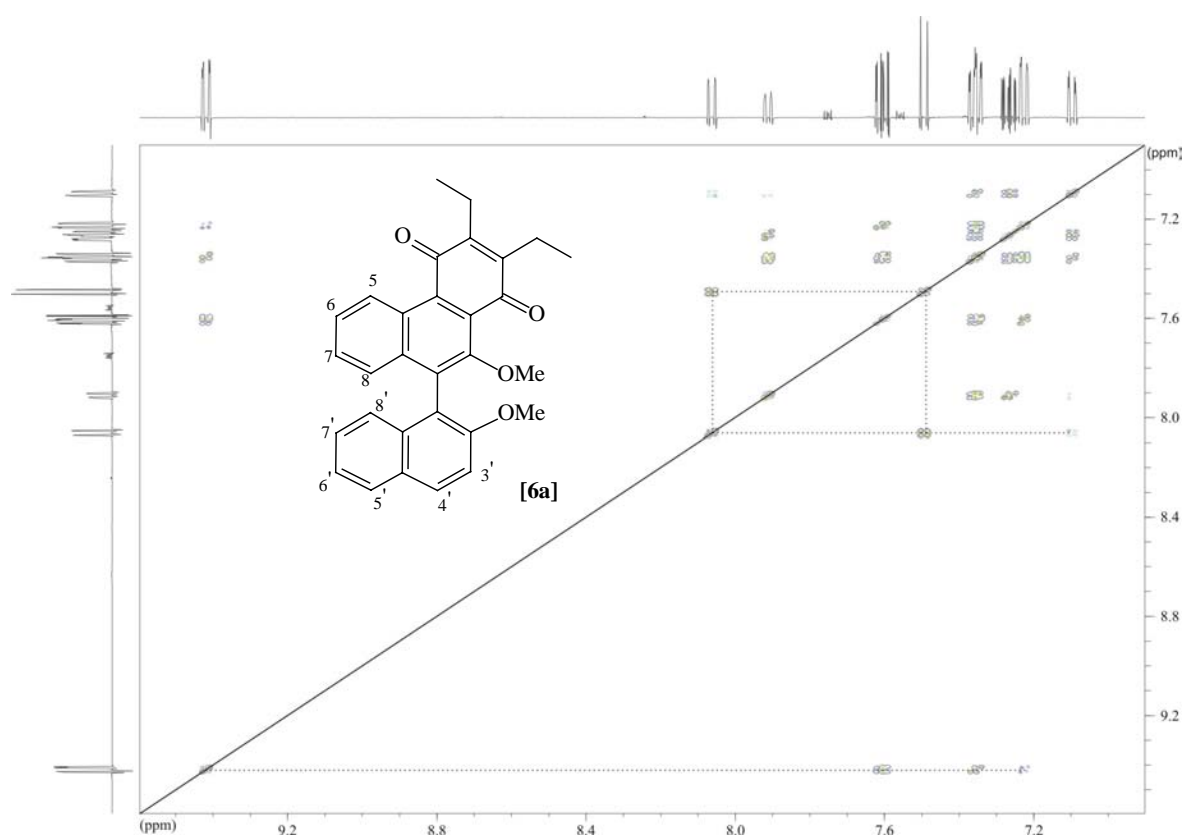


Abbildung C-23: HH-COSY NMR-Spektrum von Verbindung [6a] in CDCl_3

Im Spektrum erkennt man mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9.41$ ppm das am stärksten tieffeldverschobene Signal des Protons in Position 5. Ausgehend von diesem Signal erkennt man eine ortho-, eine meta- und eine para-Kopplung (untere gestrichelte Linie in Abbildung C-23), die kennzeichnend für das ABCD-System der Protonen in Position 5, 6, 7 und 8 sind. Man erkennt ebenfalls zwei Signale bei $\delta = 7.49$ und 8.06 ppm, die eine starke $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zeigen und ein AB-System bilden (gestrichelter Kasten in Abbildung C-23). Dieses AB-System ist jeweils den Protonen in 4'- und 3'-Position zuzuordnen. Das Signal bei $\delta = 8.06$ ppm zeigt zusätzlich eine schwache Fernkopplung zu einem Signal bei $\delta = 7.09$ ppm. Eine Fernkopplung kann nach dem Ausschlussprinzip nur zu dem zweiten ABCD-System der Protonen in Position 5', 6', 7' und 8' erfolgen, womit die Zuordnung des Signals bei $\delta = 7.09$ ppm zu dem Proton in Position 8' ebenfalls getroffen ist. Verfolgt man die restlichen Kopplungen, so kann jedes der Signale eindeutig zugeordnet werden. Unsicher ist allerdings weiterhin die Zuordnung der Signale bei

$\delta = 7.3569$ und 7.3573 ppm zu den Protonen in Position 7 und 7', da eine ausreichende Verschiebung der Signalschwerpunkte auch bei 500 MHz nicht erreicht wird. Aufgrund der Kopplungskonstanten lässt sich vermuten, dass das Signal bei $\delta = 7.3569$ dem Proton in Position 7 und das Signal bei $\delta = 7.3573$ dem Proton in Position 7' zugeordnet werden kann.

1.2.2.2 Spektroskopische Ergebnisse der Nebenprodukte der Benzanellierung

Die massenspektrometrische Untersuchung (EI-MS) der Nebenprodukte zeigt eindeutig, dass es sich bei Massen mit ungeraden Zahlen um stickstoffhaltige Verbindungen handelt. Die Hochauflösung des Peaks bei $m/z = 495$ bestätigt, dass es sich bei **[8a]**, **[8a']**, **[8a'']** oder **[8a''']** um monosubstituierte Nitroverbindungen mit der Summenformel $C_{30}H_{25}NO_6$ handelt.

Die Nitrogruppen von **[8a]**, **[8a']**, **[8a'']**, **[8a''']** und **[9b]** zeigen im IR-Spektrum zusätzlichen charakteristische Banden um 1528 und 1335 cm^{-1} .

Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **[8a]**, **[8a']**, **[8a'']**, **[8a''']** und **[9b]** in $CDCl_3$ ist nicht einfach, da die Substitution durch eine Nitrogruppe Einfluss auf das gesamte Aromatensystem hat. Zu berücksichtigen ist außerdem, dass an den aromatischen Systemen von **[6a]** und **[6b]** für eine Monosubstitution zehn bzw. vier Positionen grundsätzlich in Frage kommen.

Alle Nitrierungsprodukte zeigen im Vergleich zu den nicht nitrierten Verbindungen im ^{13}C -NMR-Spektrum ein neues Signal eines quartären aromatischen Kohlenstoffatoms zwischen $\delta = 144$ und 167 ppm. Ergänzend dazu ist das Fehlen eines Signals quartären aromatischen Kohlenstoffatoms festzustellen. Die übrigen Signale zeigen allesamt keine auffälligen chemischen Verschiebungen.

Um eine genaue Zuordnung der Position der Nitrogruppe an der jeweiligen Verbindung zu treffen ist die Interpretation von 2-dimensionalen HH-COSY NMR-Spektren sehr hilfreich. Unterstützend dabei sind NMR-Simulationen über das Programm *WIN-DAISY*.

Voraussetzen kann man bei allen Spektren, dass das am stärksten tieffeldverschobene aromatische Signal stets dem Proton in *peri*-Stellung zum Chinon zuzuordnen ist.

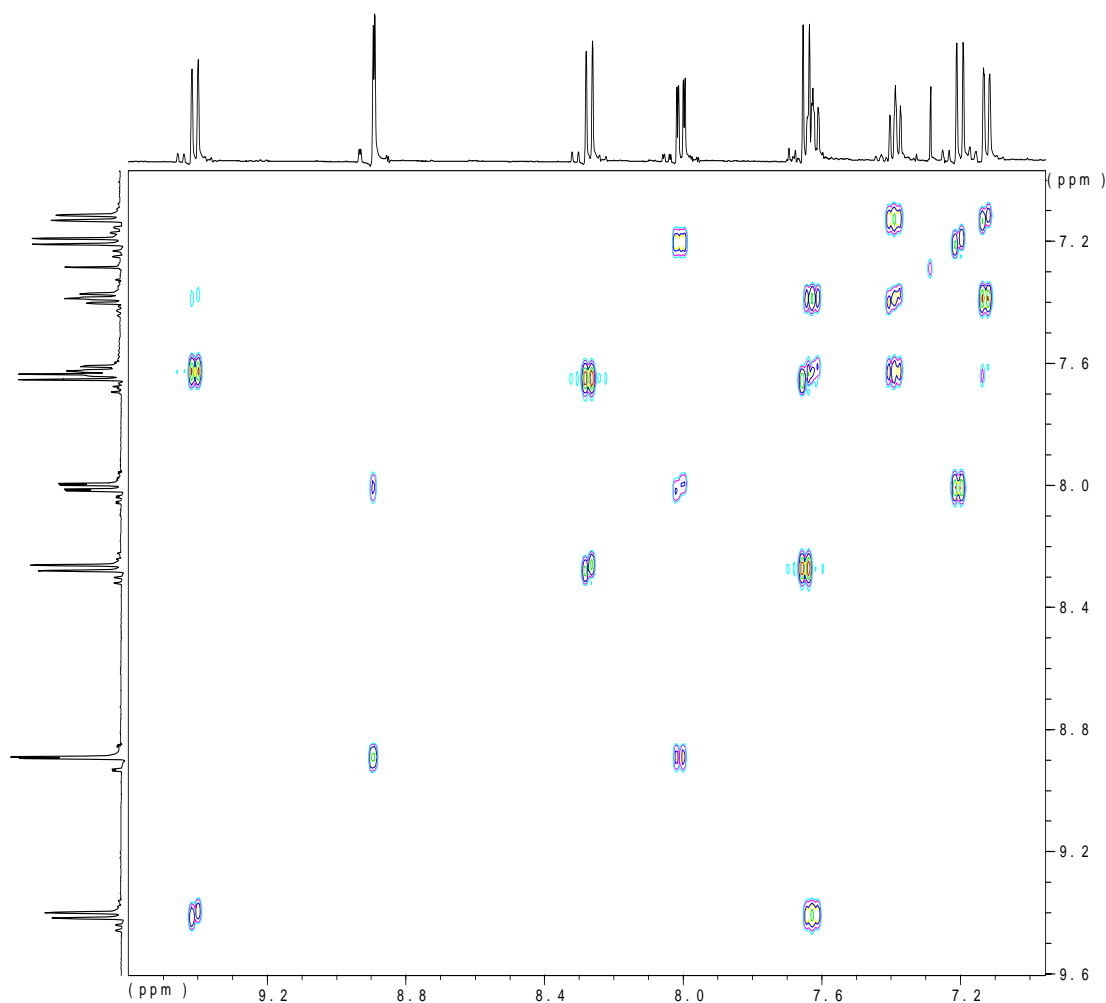


Abbildung C-24: *HH-COSY* NMR-Experiment von Verbindung **[8a]** in $CDCl_3$ (mit Lorentz-Gauss-Verstärkung: $LB=-4$, $GB=15\%$)

Abbildung C-24 zeigt die Kopplungen der Wasserstoffkerne von Verbindung **[8a]**. Eindeutig zu sehen ist ein ABCD-System, ein ABM-System und ein AB-System. Die letzteren beiden zeigen eine schwache Wechselwirkung. Im ABCD-System ist das Signal bei $\delta = 9.35$ ppm enthalten. Es ist daher der Phenanthrenchinonhälfte zuzuordnen. Im Umkehrschluss muss die Nitrogruppe in der Naphthylhälfte lokalisiert sein. Sowohl ABM- wie AB-System lassen nur den Schluss zu, dass das System an 6'-Position durch die

Nitrogruppe substituiert ist. Das ABM-System ist von der chemischen Verschiebung und dem Kopplungsmuster den Atomen C-3', C-4' und C-5' zuzuordnen. Für das AB-System stehen demnach nur die Positionen 7' und 8' zur Verfügung.

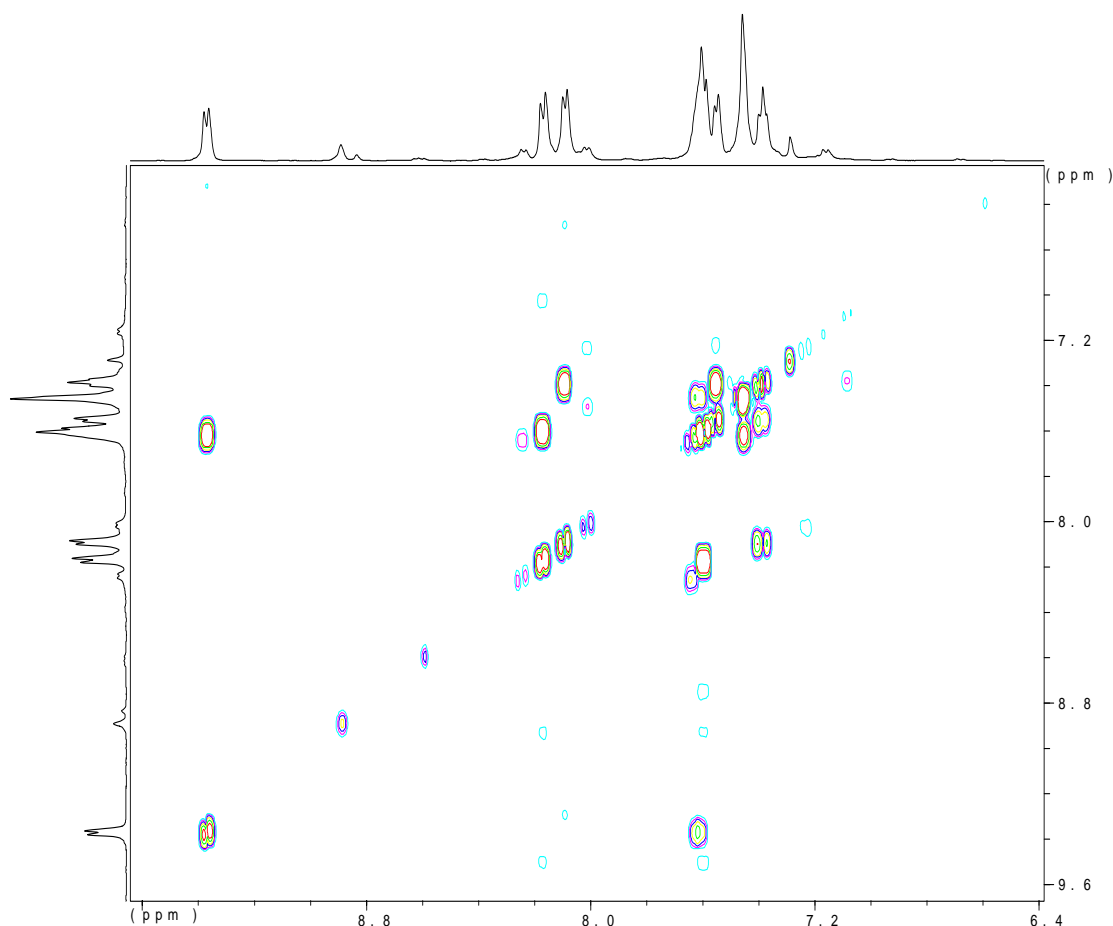


Abbildung C-25: HH-COSY NMR-Experiment von Verbindung [8a'] in $CDCl_3$

Eine Zuordnung der Signale ist bei Verbindung [8a'] nicht vollständig möglich. Bei $\delta = 7.45$ ppm befinden sich die Signale dreier Protonen. Die Auflösung des HH-COSY-Spektrums ist leider nicht ausreichend, um in diesem Bereich eine sichere Aussage über den jeweiligen Kopplungspartner zu geben. Eindeutig identifizieren lassen sich demnach das Proton in 5-Position bei $\delta = 9.31$ ppm und das AB-System der Protonen in 3',4'-Position (8.12 & 7.55 ppm). Die Substitution durch die Nitrogruppe muss daher an einer der übrigen Positionen stattgefunden haben.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung C-26) zeigt die Signale der Chinoncarbonylkohlenstoffatome bei $\delta = 189.6$ und 186.2 ppm, der nitrosubstituierten aromatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 157.5$ ppm, der methoxysubstituierten aromatischen C-10- und C-2'-Atome bei $\delta = 153.5$ und 148.7 ppm, der Chinondoppelbindungskohlenstoffe bei $\delta = 147.9$ und 147.4 ppm, der Methoxykohlenstoffe bei 61.9 und 57.1 ppm und der Ethylgruppen am Chinon bei $\delta = 21.0$, 20.6 , 14.7 und 14.5 ppm. Die Signale der übrigen aromatischen Kohlenstoffatome liegen zwischen $\delta = 115$ und 140 ppm.

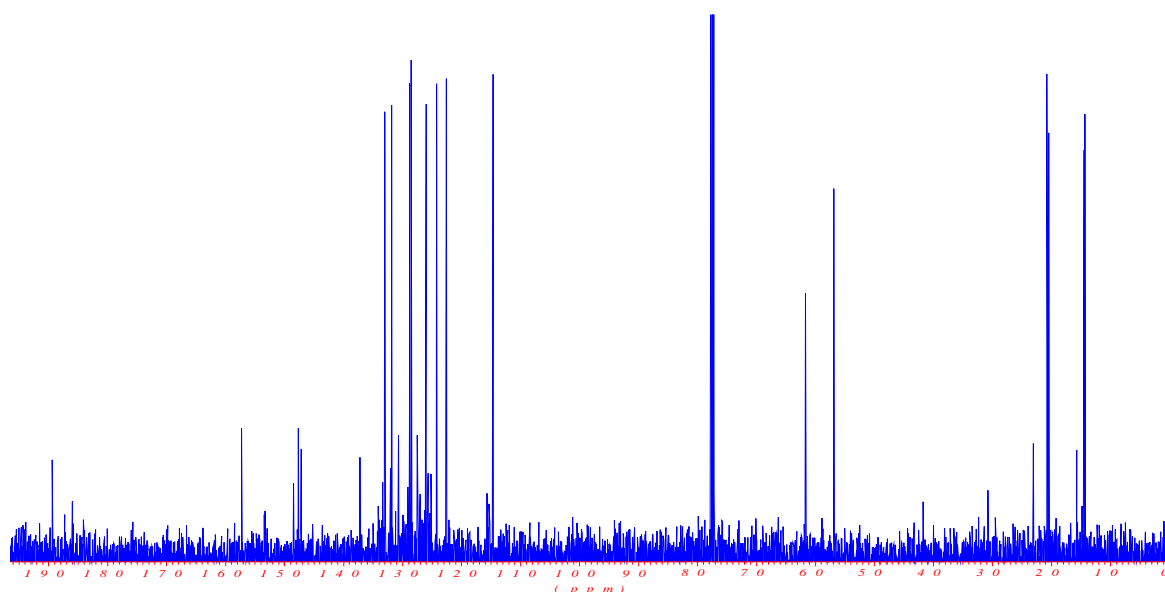


Abbildung C-26: ^{13}C -NMR-Spektrum von **[8a']** in CDCl_3

In der Abbildung C-27 ist das HH-COSY NMR-Spektrum von Verbindung **[8a'']** dargestellt. Auch in diesem Spektrum fällt zunächst die hohe chemische Verschiebung des H-5 Protons von 9.31 ppm und das AB-System der H-3'- und H-4'-Protonen bei $\delta = 8.12$ und 7.55 ppm auf. Die Zuordnung der Substitutionsposition erfolgt auch hier anhand der Aufspaltungen und der Kopplungen. Es ist das ABCD-System der Phenanthrenchinonhälfte und ein ABC-System der Naphthylhälfte zu erkennen. Das AB-System und das ABC-System zeigen keine Wechselwirkung miteinander. Dies ist nur

möglich, wenn dem ABC-System die Positionen 6', 7' und 8' zugeordnet werden. Die Substitution der Nitrogruppe muss somit an Position 5' erfolgt sein.

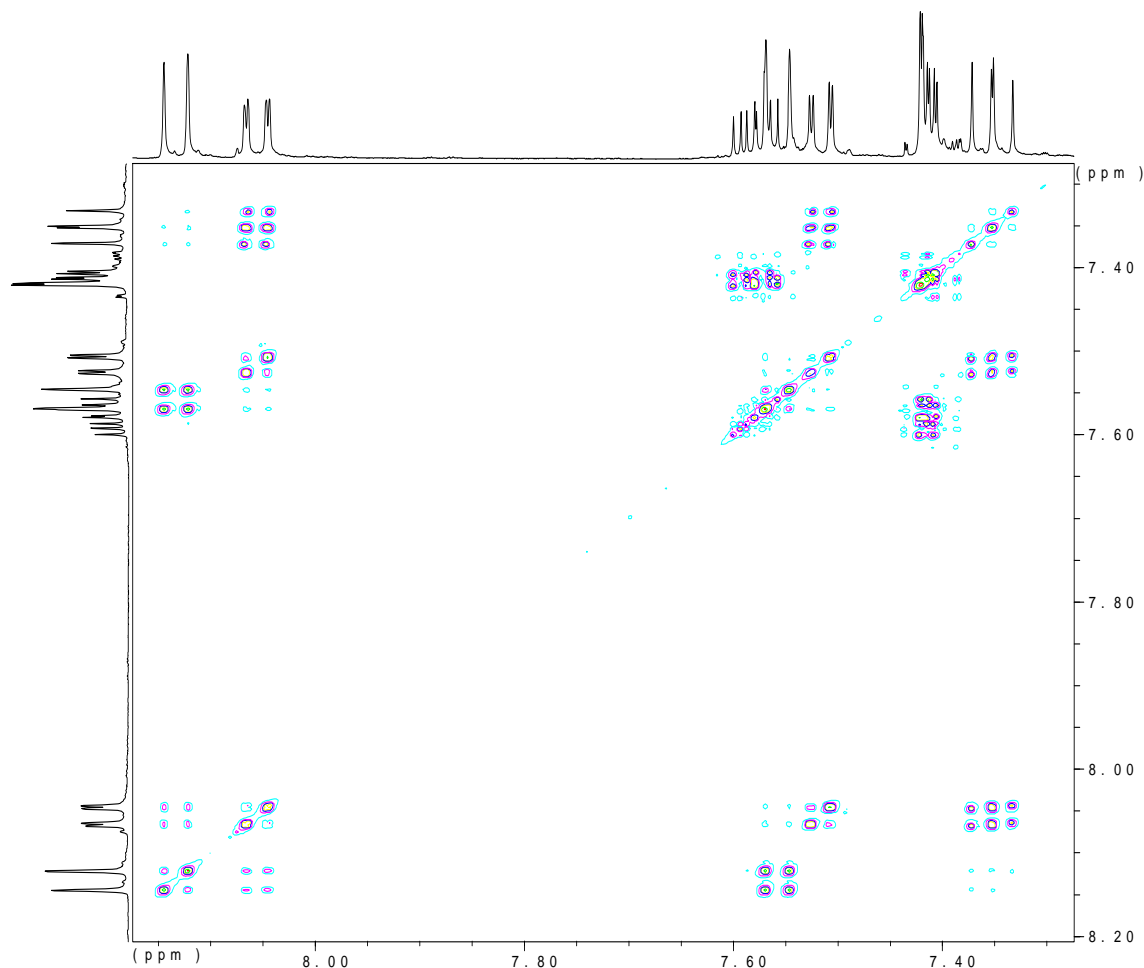


Abbildung C-27: HH-COSY NMR-Experiment von Verbindung [8a''] in CDCl_3

Auch in dem HH-COSY NMR-Spektrum von [9b] (Abbildung C-28) erhält man hilfreiche Hinweise auf das Substitutionsmuster. Bei 10.5 ppm ist ein isoliertes Proton zu sehen, welches nur eine Fernkopplung zu einem Proton bei $\delta = 8.08$ ppm aufweist. Letzteres zeigt dazu noch eine starke vicinale Kopplung zu einem Proton bei $\delta = 7.29$ ppm. Dieses AXY-System ist eindeutig dem substituierten Aromaten zuzuordnen. Dieses Kopplungsmuster ist nur durch eine Substitution in 6-Position erklärbar. Das zweite ABCD-System ist in Abbildung C-28 ebenfalls klar erkennbar und kann nur dem unsubstituierten Aromaten zugeordnet werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ergänzt die Interpretation: es zeigt nur ein

neues tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 147.6$ ppm. Die Anzahl der aromatischen tertiären Kohlenstoffatome hat sich dementsprechend auch um eins auf sieben reduziert.

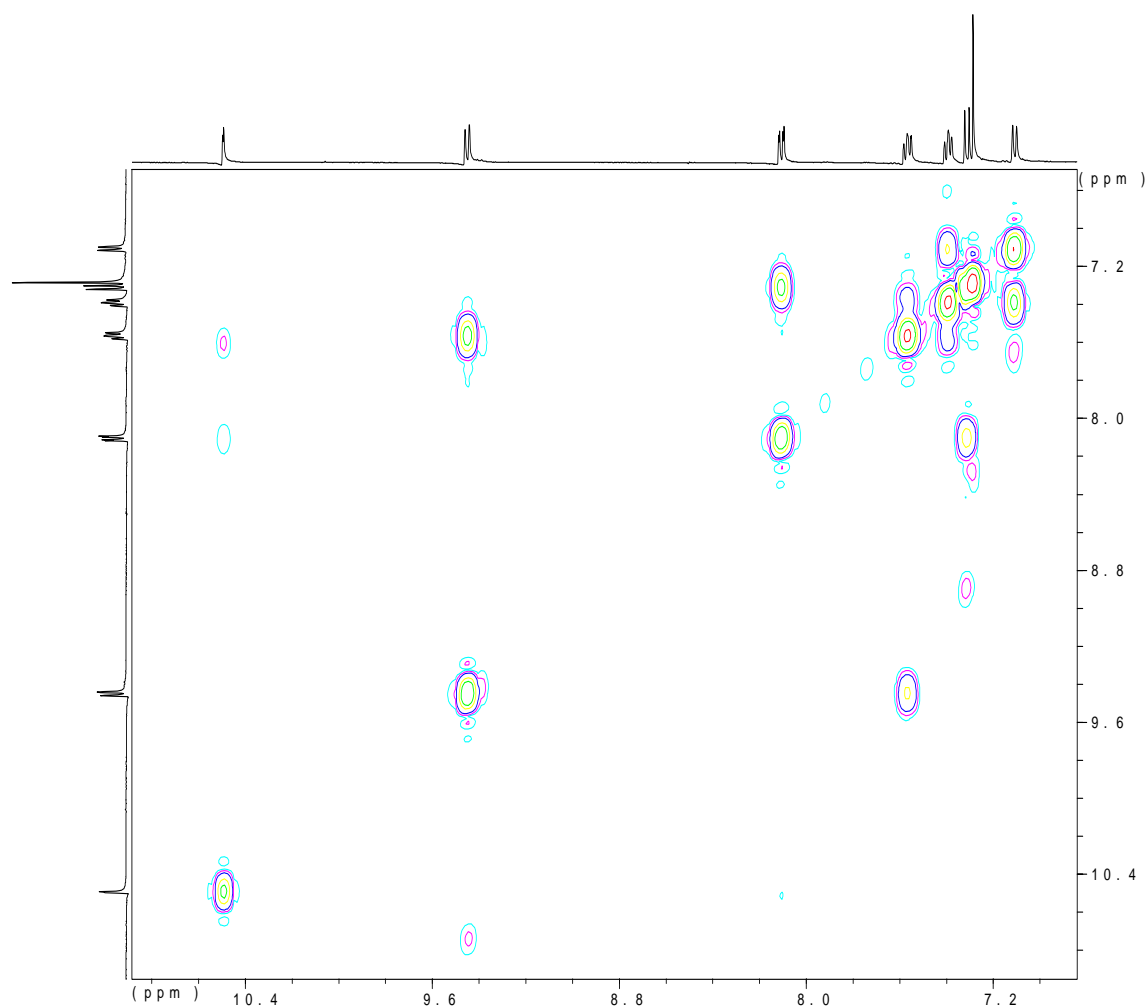


Abbildung C-28: HH-COSY NMR-Experiment von Verbindung **[9b]** in $CDCl_3$

Die NMR-Spektren der Verbindung **[8a''']** sind einfacher auszuwerten, da man im 1H -NMR-Spektrum von **[8a''']** anstelle des sonst in der unsubstituierten Verbindung **[6a]** bei $\delta = 7.36$ und 7.93 ppm auftretenden AB-Systems der Protonen in Position 3' und 4' nur ein nicht aufgelöstes Dublett bei $\delta = 8.56$ ppm sieht. Die Substitution der Nitrogruppe erfolgte demnach in *ortho*-Position zur Methoxygruppe am Naphthylsystem.

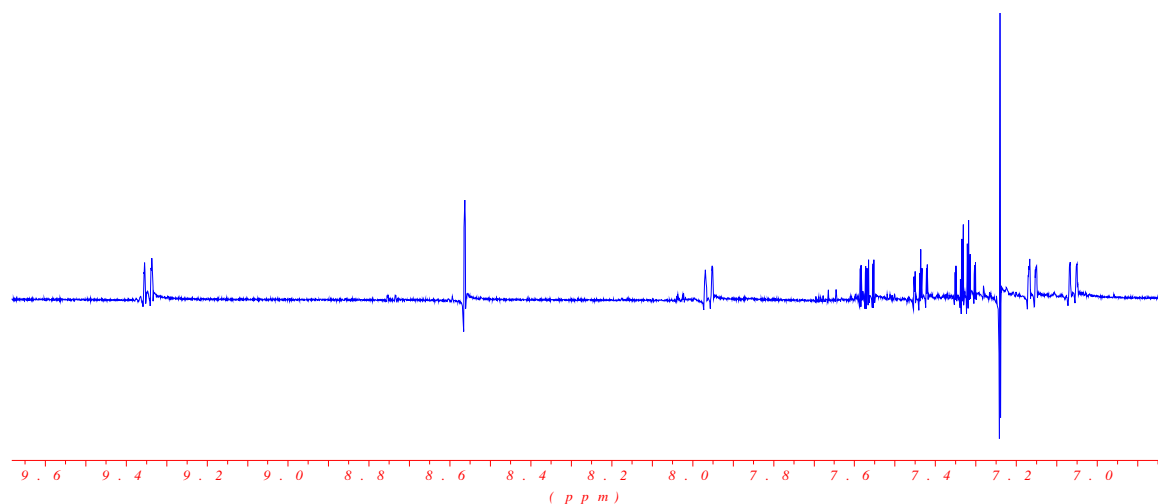


Abbildung C-29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung [8a'''] in CDCl_3
(mit Lorentz-Gauss-Verstärkung: $LB=-1.6$, $GB=20\%$)

Die Substitution der Nitrogruppe erfolgt offensichtlich bevorzugt in *pseudo-para*-Position zur Methoxygruppe bzw. zur Hydroxygruppe. Dies steht im Einklang mit früheren Ergebnissen²²¹, die auch gezeigt haben, dass diese Position gegenüber elektrophilen Angriffen am reaktivsten ist.

²²¹ a) K. Mikami, Y. Motoyama, M. Terada, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 71; b) R. Ter Halle, B. Colasson, E. Schulz, M. Spagnol, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 643; c) R. Kuroda, Y. Imai, T. Sato, *Chirality* **2001**, 13, 588.

1.2.3 Röntgenspektroskopische Ergebnisse

1.2.3.1 (*R*)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-hydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [7b]

Die Kristallisation von [7b] lieferte bei Raumtemperatur aus einem *n*-Hexan – Diethylether Gemisch (3:1) über einen Konzentrationsgradienten hexagonale Kristalle der Raumgruppe P6(1) Nr.169 (Abbildung C–30).

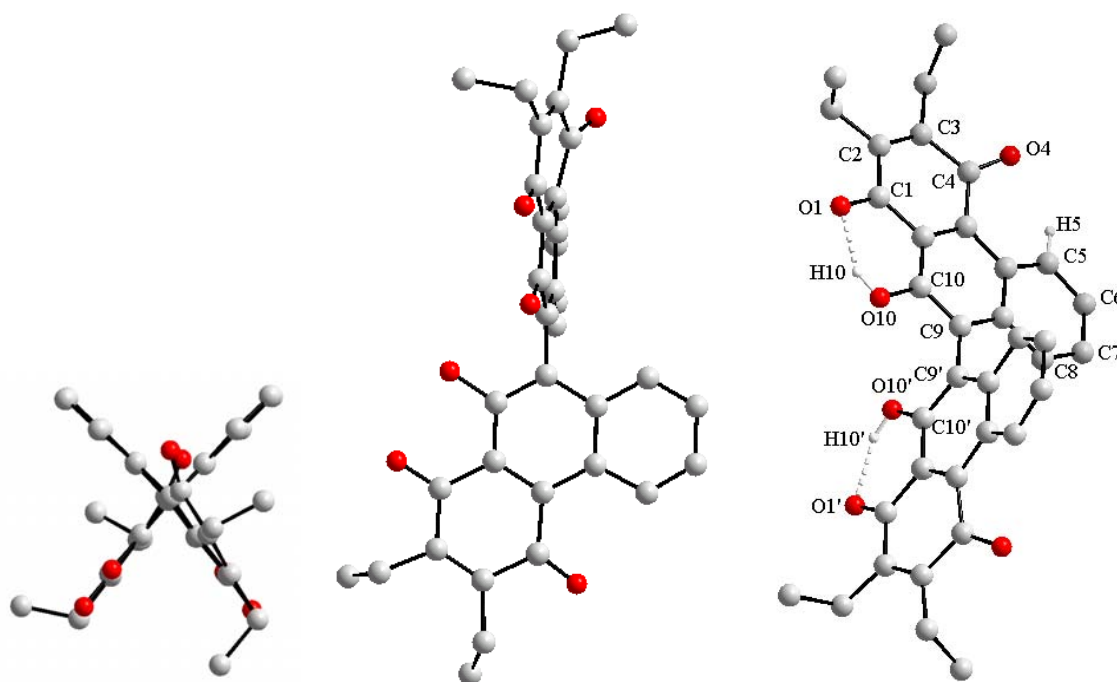


Abbildung C–30: Ansichten der Röntgenkristallstruktur von [7b]: links - in die Verbindungsachse der Phenanthrenebenen, Mitte - senkrecht auf eine Phenanthrenebene, rechts - 45° um die *x*- und *y*-Achse gedreht.

Betrachtet man einzelne Biphenanthrenchinonmoleküle in der Festkörperstruktur, so kann man einen Torsionswinkel der beiden Phenanthrenebenen (C9-C10-C10'-C9') von 80.35° feststellen. Diese Verringerung des Winkels gegenüber dem von 91.16° für das vergleichbare [6b]²⁰⁷ ist nur über Packungseffekte im Kristall zu erklären, da keine

intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen bzw. keine intramolekularen sterischen Wechselwirkungen gegeben sind.

Die Vermutung (die sich in den NMR-Spektren und in dem chemischen Verhalten widerspiegelt), dass die Wasserstoffatome der Hydroxygruppen zu den Chinonsauerstoffatomen an 1- und 1'-Position Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen, kann über die Daten der Strukturanalyse verifiziert werden. Die Wasserstoffatome sind exakt in Richtung der Chinonsauerstoffatome ausgerichtet. Die Längen und Winkel der OH...O-Wasserstoffbrückenbindungen sind mit 1.79 und 1.82 Å bzw. 146 ° im Bereich der üblichen, mäßig starken Wasserstoffbrückenbindungen²²² (Tabelle C—1).

O-H...O _{Chinon}	d(O-H)	d(H...O _{Chinon})	∠ DHA
O10-H10...O1	0.84	1.79	146.5
O10'-H10'...O1'	0.84	1.82	146.2

Tabelle C—1: Wasserstoffbrückenbindungen in [7b] in Å

Betrachtet man in Abbildung C—30 das linke Bild, so erkennt man schnell, dass die C₂-Symmetrie aufgehoben ist, da die Ethylgruppen sich in einem Phenanthrenchinonsystem gleich ausrichten und in dem anderen nicht. Auch klar erkennbar ist, dass eines der beiden Phenanthrenchinonsysteme stärker deformiert ist (Abwinkelung des planaren Systems zu einer leicht helicalen Struktur). Der Unterschied in der Abwinkelung der beiden Systeme, am Torsionswinkel zwischen C5-C4B-C4A-C4 sehr deutlich zu erkennen, beträgt bis zu 10° (Tabelle C—2).

²²² a) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50; b) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press Verlag, Oxford, **1999**.

Position	Torsionswinkel [°]	Position	Torsionswinkel [°]
C5-C4B-C4-O4	-28.24	C5'-C4B'-C4'-O4'	-19.29
H5-C5-C4B-C4A	2.82	H5'-C5'-C4B'-C4A'	-0.24
C5-C4B-C4A-C4	-17.2	C5'-C4B'-C4A'-C4'	-7.2
C4B-C4A-C4-O4	-16.3	C4B'-C4A'-C4'-O4'	-15.63
C4B-C4A-C10A-C10	7.72	C4B'-C4A'-C10A'-C10'	4.75
C8A-C4B-C4A-C10A	-8.78	C8A'-C4B'-C4A'-C10A'	-5.41

Tabelle C—2: Torsionswinkel in den jeweiligen Phenanthrenchinonsystemen von [7b]

Die Abwinkelung in Phenanthrensystemen ist bereits mehrfach beobachtet worden²²³. Entscheidend ist die *peri*-Wechselwirkung zwischen H5 und O4. Die dadurch aufgebaute Spannung wird durch die beobachtete helicale Deformation kompensiert. Die Kompensation erfolgt in [7b] zusätzlich durch eine Abwinkelung der O4-Chinonsauerstoffatome. Die Torsion der C=O-Bindung im Verhältnis zur Ebene der aromatischen Systeme beträgt je 28.24° und 19.29° (Tabelle C—2, erster Eintrag).

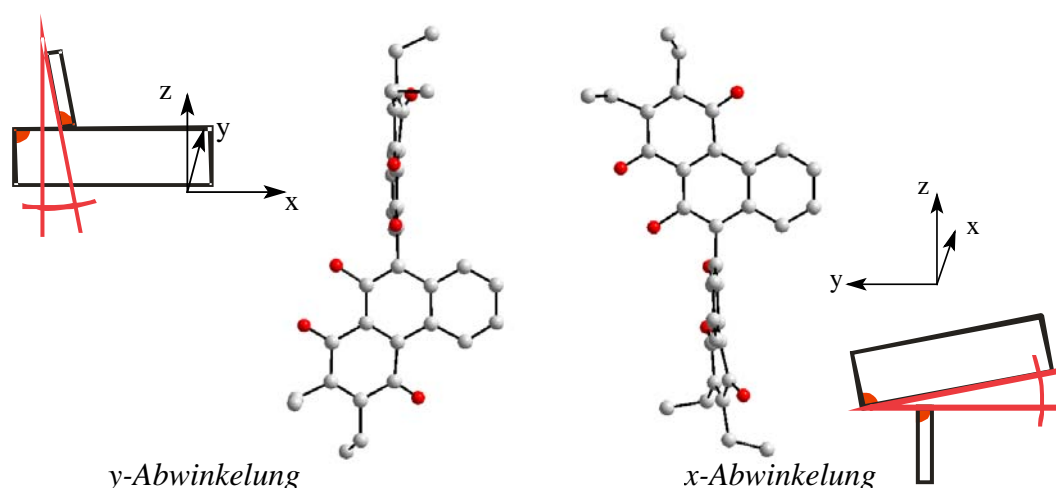


Abbildung C-31: Winkel zwischen den Phenanthrenchinonsystemen von [7b] - links: y-Abwinkelung, rechts: x-Abwinkelung

²²³ a) R. Cosmo, T. W. Hambley, S. Sternhell, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3119; b) S. Grimme, I. Pischel, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1996**, 2771.

Biphenanthren- oder die später aufgeführten Binaphthylsysteme sind nicht nur im Torsionswinkel der beiden aromatischen Systeme zueinander flexibel, sondern auch in den x- und y-Winkeln der Systeme zueinander (bezogen auf Abbildung C–30 Mitte). In Abbildung C–31 links ist die Abwinkelung des oberen Phenanthrenchinonsystems um die y-Achse dargestellt (im Folgenden als y-Abwinkelung bezeichnet). Die rechte Darstellung in Abbildung C–31 ergibt sich aus der linken über eine Drehung um 90° um die z-Achse. Hier ist die Abwinkelung des oberen Phenanthrenchinonsystems um die x-Achse (im Folgenden als x-Abwinkelung bezeichnet).

Für **[7b]** ist die y-Abwinkelung aus dem Winkel zwischen den Atomen C8-C9-C9' ableitbar (Tabelle C–3). Sie ist mit ca. 1° vernachlässigbar. Die x-Abwinkelung, die man aus dem Winkel zwischen C4A-C9-C9' ableiten kann, ist zwar mit ca. 2-4° etwas größer, aber immer noch innerhalb der Regel.

Position	y-Abwinkelung [°/2]	Position	x-Abwinkelung [°]
C8-C9-C9'	1.01	C4A-C9-C9'	2.46
C8'-C9'-C9	1.22	C4A'-C9'-C9	3.93

Tabelle C–3: Winkel zwischen den Phenanthrenchinonsystemen von **[7b]**

Von den Deformationen sind nicht nur die Bindungswinkel, sondern auch die Bindungslängen betroffen. Die Bindung zwischen C4A und C4B ist mit 1.43 Å im gleichen Maße verlängert wie die gegenüberliegende Bindung zwischen C9 und C10 mit 1.38 Å verkürzt ist.

Das Lösungsmittel *n*-Hexan spielt nicht nur als unpolare Phase bei der Kristallisation (in der **[7]** sehr schlecht löslich ist) eine Rolle, sondern auch in der Kristallstruktur selber. Die Kristalle sind in regelmäßiger Anordnung in orthogonaler Richtung zur x,y-Ebene der Elementarzellen von röhrenförmigen Hohlräumen durchzogen (Abbildung C–32: *n*-Hexan ist jeweils an den Ecken der Elementarzelle abgebildet).

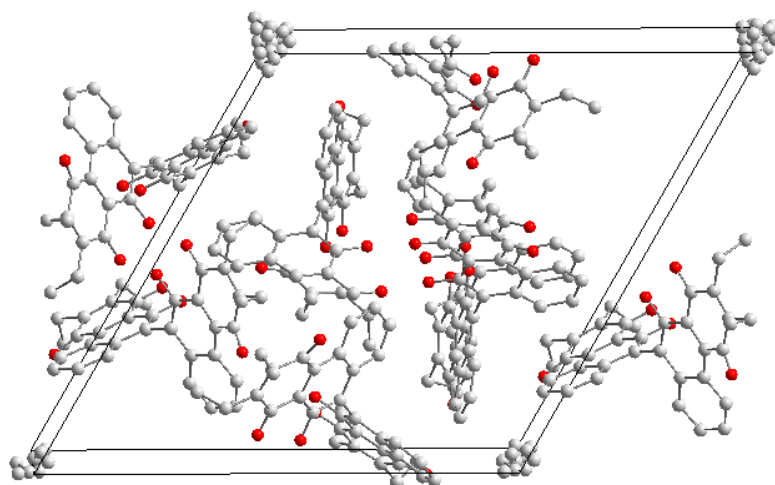


Abbildung C–32: Ausschnitt aus der Elementarzelle von [7]²²⁴

In diesen Röhren kann sich das Lösungsmittel *n*-Hexan frei bewegen, da keine Koordination zwischen [7b] und dem Lösungsmittel stattfindet.

1.2.3.2 (R)-2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon [6a]

Die Röntgenkristallstruktur von [6a] (Abbildung C–33) zeigt im Vergleich zu der von [6b] oder [7b] ähnliche Merkmale. Einzig der Torsionswinkel (C10-C9-C1'-C2') ist mit -103.86° um ca. 12° größer als in [6b].

²²⁴ Einige Moleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Drehung der Elementarzelle: x 2.85385° , y -3.70385° , z 119.875° ; Rotationsschwerpunkt: x -0.625 ; y 0.21875 .

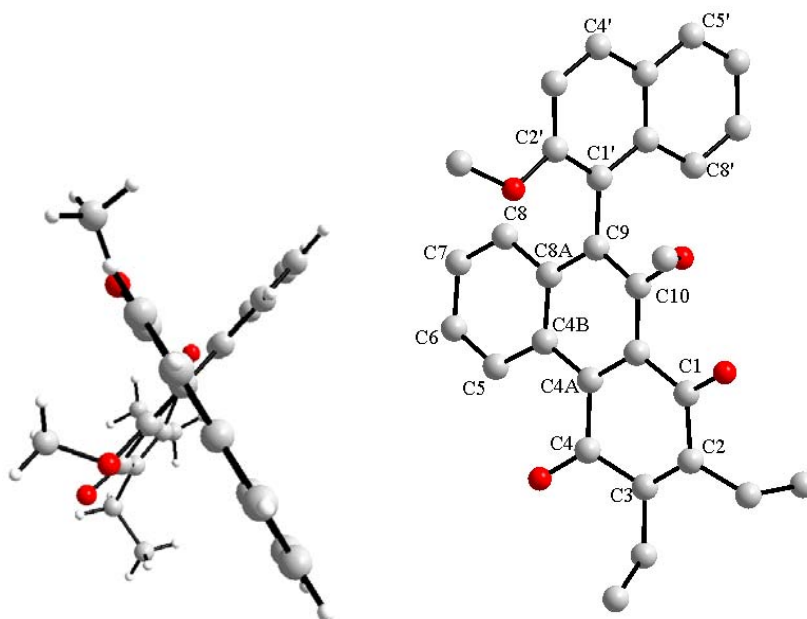


Abbildung C-33; Ansichten der Röntgenstruktur von **[6a]**

Das chinonsubstituierte Naphthylsystem zeigt ähnliche Strukturdeformationen wie **[6b]**, die ebenfalls aus den in C1.2.3.1 erläuterten Gründen herrühren. Da in dem System keine Spannungen vorhanden sind, sind sowohl x- wie y-Abwinkelung (beide ca. 2.6°) recht gering (Abbildung C-34, Tabelle C-4).

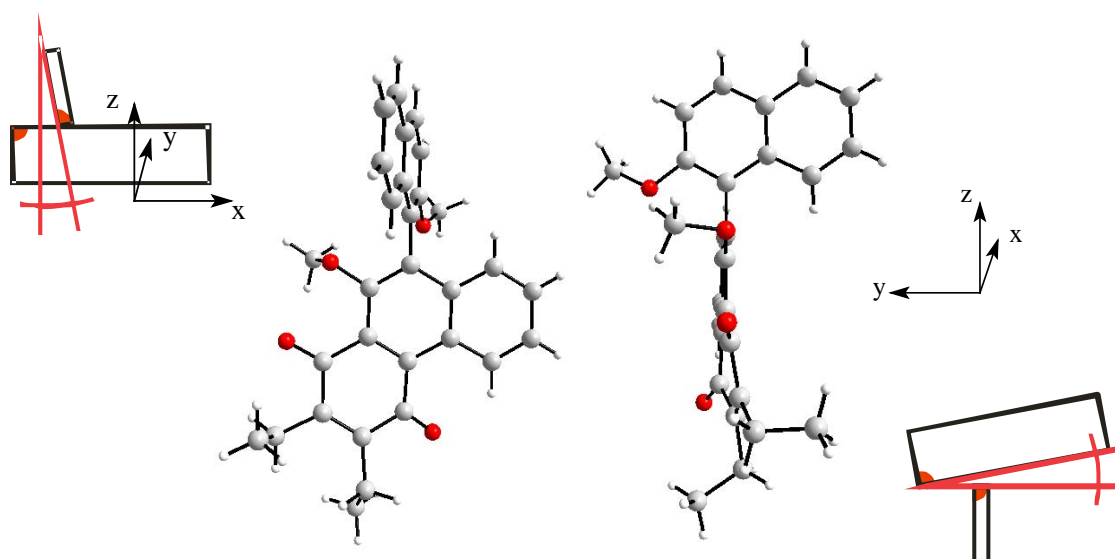


Abbildung C-34: Winkel zwischen den Phenanthrenchinonsystemen von **[6a]** - links: y-Abwinkelung, rechts: x-Abwinkelung

Position	y-Abwinkelung [$^{\circ}/2$]	Position	x-Abwinkelung [$^{\circ}$]
C8-C9-C1'	1.24	C4A-C9-C1'	3.09
C8'-C1'-C9	3.46	C4A'-C1'-C9	2.19

Tabelle C—4: Winkel zwischen den aromatischen Systemen von **[6a]**

Bestimmt man die interatomaren Abstände im Festkörper, so sind nur zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu erkennen (Tabelle C—5). Die Länge der $O_{\text{Chinon}}\text{-H}_{\text{Alkyl/Aryl}}$ -Bindungen um 2.62 Å belegt allerdings, dass diese nicht sehr stark sein können.

C-H... O_{Chinon}	d(O-H)	d(H... O_{Chinon})	\sphericalangle DHA
C4'-H4'...O1	0.95	2.63	158.9
C11-H11...O4	0.98	2.61	159.2

Tabelle C—5: Wasserstoffbrückenbindungen in **[6a]** in Å

1.2.4 Diskussion

Die Synthese des Bi(phenanthrenchinons) **[7b]** und des verwandten Naphthylmonophenanthrenchinons **[7a]**, ausgehend von BINOL über die entsprechenden Chromcarbenkomplexe **[5b]** und **[5a]** bzw. den daraus entstehenden Benzanellierungsprodukten **[6b]** und **[6a]**, ist in guten Ausbeuten unter vollständigem Erhalt der stereochemischen Information möglich. Eine weitere Ausbeutensteigerung in den Einzelschritten dieser Route erscheint aufgrund der bisher erfolgten Optimierungsarbeit nicht mehr möglich.

Im Zusammenhang dieser Arbeit ist vor allem das Verhalten der Nebenreaktionen untersucht worden. Die 2-Methoxy-Phenanthrenchinon-Systeme **[6a]** und **[6b]** sind durch die donierende Eigenschaft der Methoxygruppen besonders in der aromatischen *pseudo-para*-Position für eine elektrophile aromatische Substitution aktiviert. In der Tat entstehen,

je nach Reaktionsführung, als Nebenprodukte bei der oxidativen Dekomplexierung Nitrierungsnebenprodukte oder bzw. bei der Entschützung Bromierungsnebenprodukte²²⁵ in größeren Mengen. Bei Verbindung [6a] ist das Naphthylsystem im Vergleich zum Phenanthrenchinonsystem wesentlich elektronenreicher, was sich demzufolge auch in einer verstärkten Bildung an Nitrierungsprodukten bemerkbar macht. Diese Erkenntnisse decken sich mit den Beobachtungen bei der oxidativen Dekomplexierung von Helicenbenzanellierungsprodukten²²⁶ (Abbildung C-35). Diese sind der Verbindung [6a] strukturell ähnlich und zeigen ebenfalls einen beträchtlichen Anteil an Nitrogruppen-substituierten Nebenprodukten

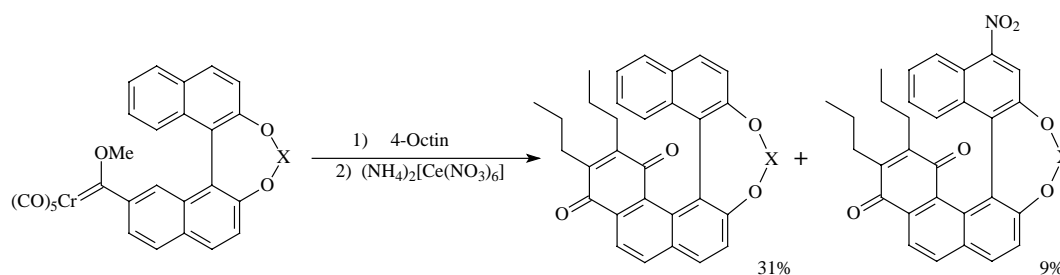


Abbildung C-35: Benzanellierung und oxidative Dekomplexierung von Helicenmethoxycarbonylchromkomplexen

Aufgrund der höheren Reaktivität ist bei [6a] verglichen mit [6b] die Selektivität der Nitrosubstitution, dementsprechend niedriger und es bilden sich auch Nitrierungsnebenprodukte mit einer Substitution an den übrigen aromatischen Positionen.

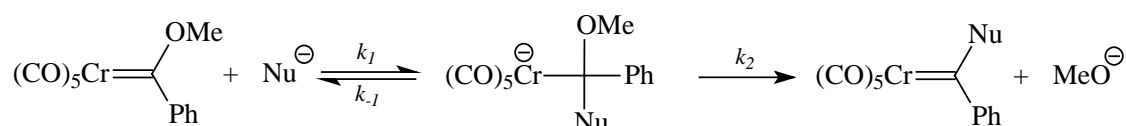
²²⁵ a) M. Vonsdenhof, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 985; b) R. Ter Halle, B. Colasson, E. Schulz, M. Spagnol, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 643; c) R. Kuroda, Y. Imai, T. Sato, *Chirality* **2001**, 13, 588; d) Y. Cui, O. R. Evans, H. L. Ngo, P. S. White, W. Lin, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1207; e) S. J. Lee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4554; f) siehe auch .

²²⁶ J. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Bonn, **2004**.

2 Aminolysen und Folgereaktion von Methoxybiscarbenkomplexen

In Kapitel B3.1 ist bereits der nucleophile Angriff auf das Carbenkohlenstoffatom von *Fischer*-Carbenkomplexen kurz beschrieben worden.

Fischer-Carbenkomplex



Estergruppe

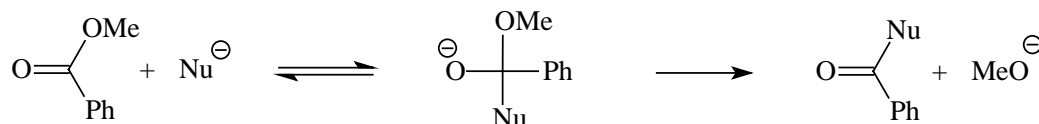


Abbildung C-36: Allgemeiner Mechanismus der nucleophilen Substitution an Fischer-Carbenkomplexen und an Carbonsäureestergruppen

Bereits drei Jahre nach der Entdeckung der ersten Methoxycarbenchrom(0)-komplexe durch *E. O. Fischer* ist 1967 die Aminolyse-Reaktion ebenfalls durch *E. O. Fischer* für die Komplexe der Metalle Chrom und Wolfram beschrieben worden (Abbildung C-36)²²⁷.

Methoxycarbenkomplexe sind sehr gute Substrate für den Angriff eines Nucleophils auf das elektrophile Carbenkohlenstoffatom. Für die ebenfalls bereits erwähnte Isolobalanalogie zu Carbonsäureestern ist dieser Angriff ein gutes Beispiel, da diese Substitution - ebenso wie bei Estern - einem Zweistufenmechanismus folgt. Die Intermediate dieses Zweistufenmechanismus konnten von *C. F. Bernasconi* bei einem nucleophilen Angriff von Thiolatanionen an Phenylmethoxychromcarbenkomplexe direkt nachgewiesen werden²²⁸. Bei der Aminolyse ist der Nachweis eines Intermediates bisher zwar nicht geglückt, es wird aber dennoch angenommen, dass auch bei der Aminolyse ein

²²⁷ a) *E. O. Fischer, J. A. Connor, J. Chem. Soc. A* **1969**, 578; b) *E. O. Fischer, B. Heckl, H. Werner, J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 359; c) siehe auch ^a.

²²⁸ *C. F. Bernasconi, K. W. Kittredge, F. X. Flores, J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6630.

vergleichbarer Mechanismus vorliegt²³¹. Unter den Aminen werden wegen ihrer vergleichsweise hohen Nucleophilie vor allem primäre Amine und Ammoniak eingesetzt. Sekundäre Amine sind in der Aminolyse nur mit akzeptablen Ausbeuten einsetzbar, wenn sie sterisch ungehindert sind.

Bis heute haben Aminocarbenpentacarbonylchrom-Komplexe zahlreiche Anwendungen in der organischen Synthese gefunden²²⁹.

E. O. Fischer hat bereits 1968 und 1971 erste Studien zur Kinetik und zum Reaktionsmechanismus veröffentlicht, in denen er die Aminolyse als eine Reaktion 4^{ter} Ordnung mit negativer *Arrhenius*-Aktivierungsenergie beschreibt (Abbildung C–37, oben)²³⁰. Eine negative *Arrhenius*-Aktivierungsenergie bedingt, dass für die Aktivierung der Aminolyse tiefere Temperaturen günstig sind.

C. F. Bernasconi hat diese Untersuchungen aufgegriffen und die Reaktionsmechanismen und -kinetiken detailliert untersucht²³¹. Zusammenfassend hat er für die Aminolysereaktion in Wasser/Acetonitril eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, von der Konzentration des Carbenkomplexes, des Amins und des Wassers bzw. der Base festgestellt. Die Zusammenhänge und Reaktionswege sind recht kompliziert und bisher nur über kinetische Messungen, ohne Isolierung der Intermediate, belegt (Abbildung C–37, unterer Weg).

²²⁹ a) E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfuß, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3893; b) W. D. Wulff, B. A. Anderson, L. D. Isaacs, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4061; c) B. A. Anderson, W. D. Wulff, T. S. Powers, S. Tibbitt, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784; d) B. Ronan, L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5549; e) C. Bouaudeau, A. Parlier, H. Rudler, *J. Org. Chem.* **1997**, *529*, 351; f) siehe auch ^f.

²³⁰ a) B. Heckl, H. Werner, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 847; b) H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 367.

²³¹ a) C. F. Bernasconi, C. Whitesell, R. A. Johnson, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4917; b) siehe auch ^d.

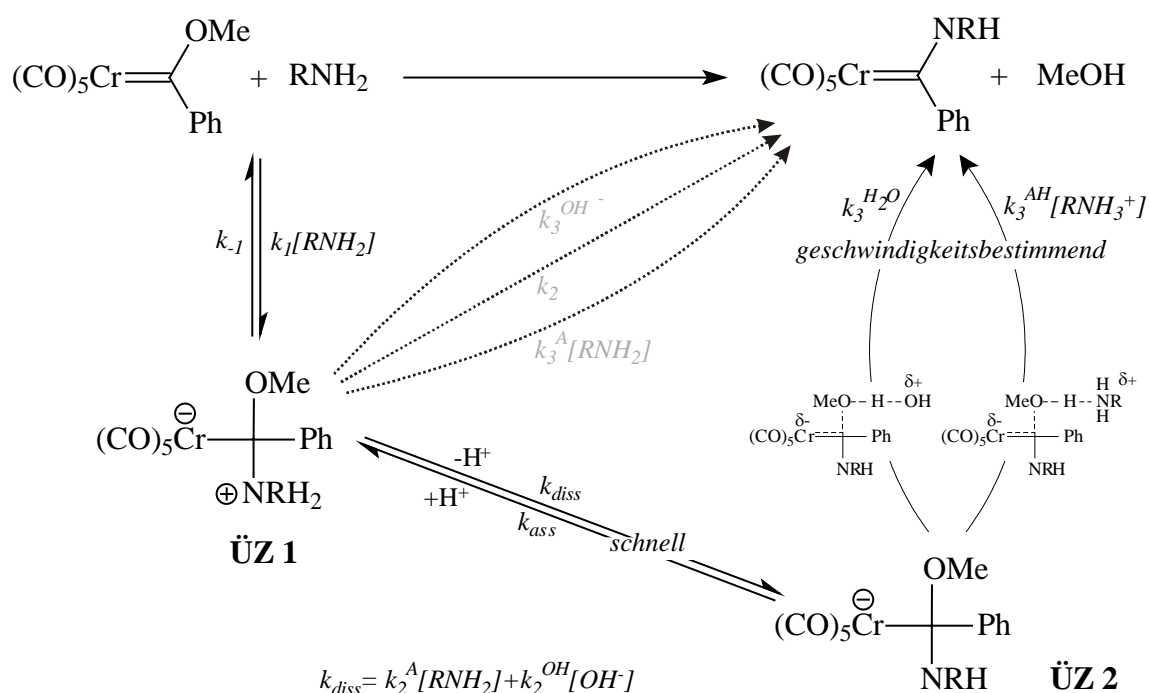


Abbildung C-37: Aminolyse von Fischer-Carbenkomplexen

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird bei niedrigen Wasser/Amin-Konzentrationen die basenkatalysierte Abspaltung von Methanol (Abbildung C-37, $k_3^{H_2O}$ oder $k_3^{AH} [RNH_3^+]$), bei hohen Wasser/Amin-Konzentrationen der nucleophile Angriff desamins (Abbildung C-37, $k_1 [RNH_2]$) angegeben. Der Abspaltung ist ein rasches Deprotonierungs-/Protonierungsgleichgewicht vorgelagert. Bei der Deprotonierung entstehen NH_3R^+ oder Wasser als korrespondierende Säuren desamins und des Hydroxidions ($k_{diss} = k_2^A [RNH_2] + k_2^{OH} [OH^-]$). Wasser oder überschüssiges Amin katalysieren die Reaktion, da sie das Gleichgewicht zu **ÜZ 2** verschieben. Will man die Betrachtung vereinfachen, so kann man das Deprotonierungs-/Protonierungsgleichgewicht als extrem schnell ansehen und somit dessen Einfluß vernachlässigen. Die entsprechenden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionskonstanten (Abbildung C-37, gestrichelt dargestellt) wären dann k_2 oder $k_3^{OH^-}$ bzw. $k_3^A [RNH_2]$.

Eine zusätzliche Eigenschaft, die die Reaktion mit primären Aminen mit sich bringt, ist die Tatsache, dass die gewonnenen Aminocarbenkomplexe in ihrer Gewichtung der einzelnen Grenzstrukturen, durch die bessere Donorfunktion des Stickstoff-Lone-Pairs, wesentlich

stärker auf der Seite der Carben-Stickstoff-Doppelbindung²³² liegen (siehe auch Abbildung B–10, Struktur **H**). Dies erklärt auch die hohe Isomerisierungsbarriere der isolierbaren (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomere (Abbildung C–38)²³³. Die Isomerisierung ist thermisch bisher nicht beobachtet worden, sie kann aber zumindest bei Aminomethylcarbenkomplexen²³⁴ durch Zusatz von Basen wie Kaliumhydroxid oder Kalium-*tert*-butoxid bewirkt werden^{233a}. Ein genereller Trend zu einem der beiden Isomere ist nicht erkennbar, stattdessen sind strukturelle Effekte des Substrates, die Reaktionstemperatur und die Art des Amins (primär vs. sekundär) von Fall zu Fall entscheidend²⁰¹. *S. Ricart* berichtet allerdings, dass eine stereochemische Kontrolle im Anschluss an die Aminolyse bei der Alkylierung des Stickstoffs mit Elektrophilen wie Methyljodid unter Baseneinfluss mit guten Selektivitäten möglich ist²³⁵.

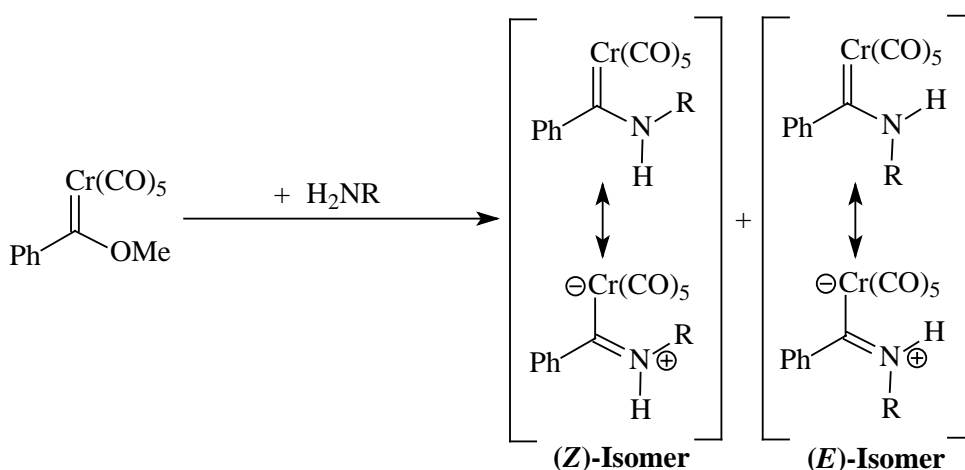


Abbildung C–38: (*E/Z*)-Isomerie bei der Aminolyse mit primären Aminen

Führt man die Aminolyse an aromatisch substituierten Carbenliganden, wie z. B. dem Methoxy(naphthyl)carbenkomplex **[5a]** durch (Abbildung C–39), so sollten sich zwei stabile Stereoisomere bilden.

²³² Die CN-Bindung ist mit 1.31 Å stark verkürzt, siehe ^a.

²³³ a) E. Moser, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 147; b) Hegedus gibt 105kJ/mol an: siehe auch ^{f, b}.

²³⁴ Über eine baseninduzierte Isomerisierung bei Arylcarbenkomplexen sind keine Berichte bekannt.

²³⁵ a) R. Sabaté, U. Schick, J. M. Moretó, S. Ricart, *Organometallics* **1996**, *15*, 3611; b) R. Sabate, U. Schick, J. M. Moretó, S. Ricart, *Organometallics* **1996**, *15*, 3611; c) U. Schick, L. Jordi, S. Ricart, J. Valeira, K. H. Dötz, J. Moretó, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2283.

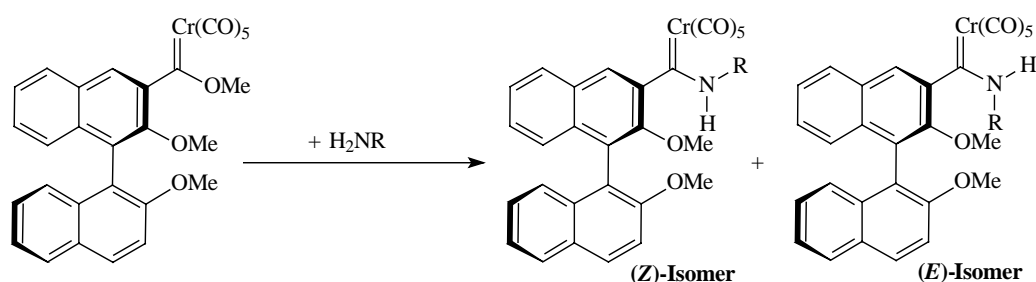


Abbildung C-39: Aminolyse von Methoxy(naphthyl)carbenkomplex [5a] mit primären Aminen

Überträgt man die jeweilige (*E*)-/(*Z*)-Isomerenbildung auf die Aminolyse von bisfunktionalisierten Binaphthyl-bismethoxycarbenchromkomplexen [5b] mit primären Diaminen (Abbildung C-40), so sind zum einen drei verschiedene Stereoisomere des Ringschlussproduktes denkbar (*EE*-, *EZ*-²³⁶, *ZZ*-Isomer), zum anderen muss die zweifache Aminolyse von [5b] mit zwei Äquivalenten an Diamin berücksichtigt werden (siehe Kapitel C2.2). Das somit erhaltene Produkt hätte seinerseits noch freie Aminfunktionen, die wiederum andere Carbenmoleküle angreifen können und somit zu einer Oligomerisierung führen können.

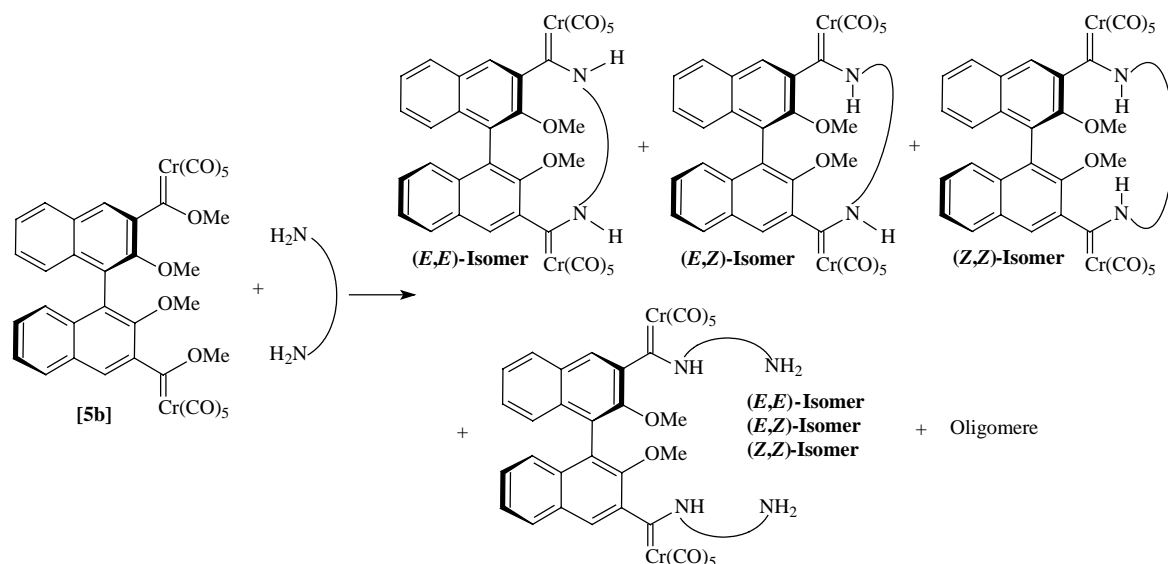


Abbildung C-40: Aminolyse von bisfunktionalisierten Binaphthyl-bismethoxycarbenkomplexen mit primären Diaminen

²³⁶ Entspricht aufgrund der C_2 -Symmetrie dem (*ZE*)-Isomer.

Grundvoraussetzung für einen erfolgreichen Ringschluss und die Unterdrückung der Polymerisation ist daher eine Reaktionsführung unter Verdünnungsbedingungen, wie sie in der Kronenethersynthese bereits seit langem verwendet wird (siehe Kapitel C-2.2).

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Aminolysen von [5a] und [5b] mit verschiedenen Aminen vorgestellt.

2.1 Aminolyse von Methoxy(naphthyl)carbenkomplexen

Im allgemeinen Teil (Kapitel B5) ist bereits die entscheidende Rolle der Präorganisation von Wirtverbindungen wie den Podanden betont worden. Diese Präorganisation kann wie dort beschrieben durch ein Metallkation als Templatzentrum erfolgen, oder bereits durch geometrische Faktoren der Molekülstruktur mehr oder weniger vorgegeben sein.

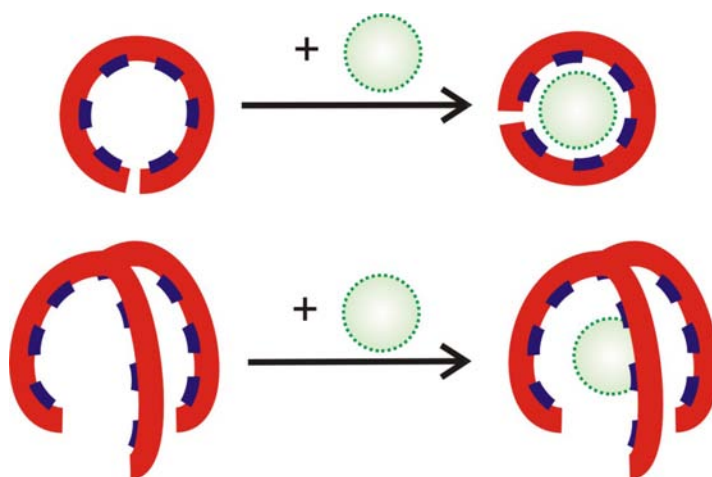


Abbildung C-41: Komplexierung von Metallkationen durch 2- oder 3-dimensionale Podanden

Der Grad an vorgegebener Präorganisation, der in Podanden nicht so groß ist wie bei den Kronenethern, stellt den Enthalpiebeitrag dar, der nicht mehr geleistet werden muss, um eine optimale Koordinationsgeometrie im Wirt-Gast-Komplex zu erreichen. Daher haben

Komplexe mit eingeschränkter Flexibilität, wie einige Beispiele in Abbildung C-42²³⁷, meist höhere Stabilitätskonstanten als vollkommen frei flexible, wie z.B. Hexaethylglycol-Gast-Komplexe. Dreidimensionale Podanden, auch Tripods oder tripodale Liganden genannt, haben gegenüber den zweidimensionalen Podanden durch ihre für sphärische Gäste größere Koordinationsgeometrie entschieden bessere Stabilitätskonstanten. Sie sind nicht mit den Kronenethern, sondern eher mit den Cryptanden²³⁸ oder sogenannten „konkaven Reagenzien“²³⁹ verwandt (nichtcyclische Cryptate²⁴⁰) und besitzen meist C₃-Symmetrie.

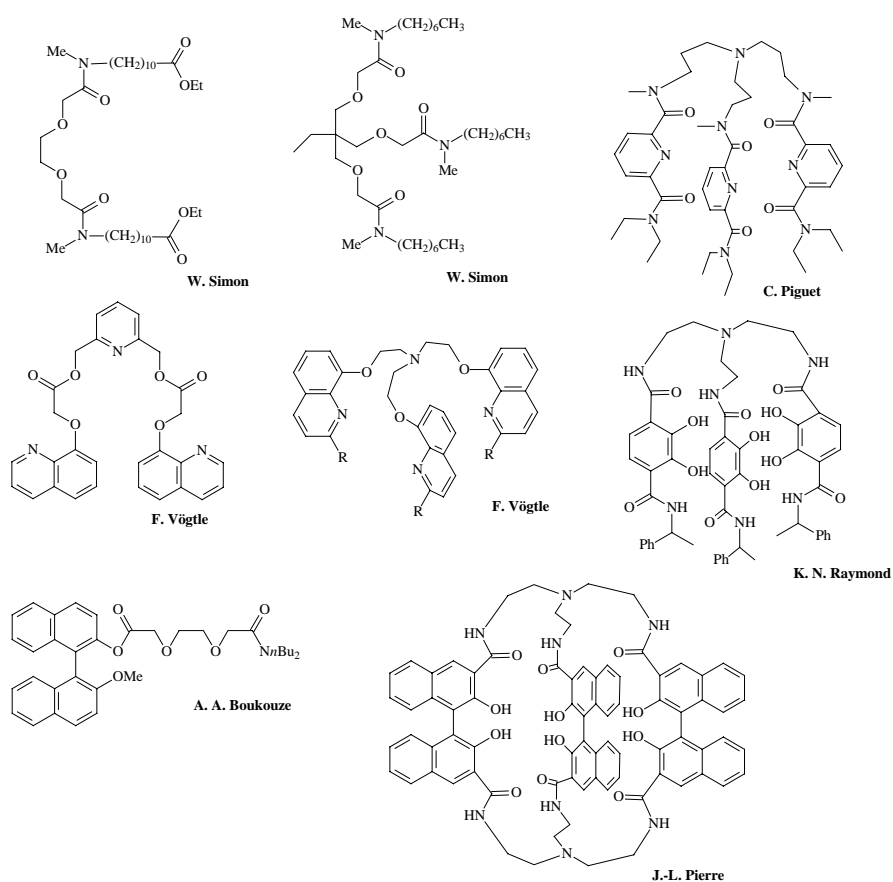


Abbildung C-42: Ausgewählte 2- und 3-dimensionale Podanden mit guten bis hohen Stabilitätskonstanten in Wirt-Gast-Komplexen mit Metallkationen (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺)

²³⁷ a) W. E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch, W. Simon, *Prog. Macrocycl. Chem.* **1978**, *1*, 1; b) E. Weber, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2415; c) F. Vögtle, A. Siebert, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1556; d) T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6115; e) A. A. Boukouze, J.-C. Viré, V. Cool, *Anal. Chim. Acta* **1993**, *273*, 153; f) siehe auch ^a.

²³⁸ a) P. Baret, V. Beaujolais, D. Gaude, C. Coulombeau, J.-L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **1997**, *6*, 969; b) siehe auch ^a.

²³⁹ a) O. Storm, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3680; b) R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, F. Fahrenkrug, U. Lüning, L. Mandolini, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 350.

Schneidet man bei Cryptanden eine Spitze ab, so kommt man zwangsläufig zu einem Tripod. Die Vielfalt an möglichen Substitutionsmustern bei Podanden bzw. Tripods unterliegt kaum einer Beschränkung. Stickstoffatome werden meistens aufgrund ihrer einfachen Modifizierbarkeit nicht nur als Koordinationsstellen verwendet, sondern auch zum Aufbau von Verzweigungspunkten, die zu einer räumlichen Struktur führen²⁴¹. Die somit entstehenden tertiären Amine sind zwar in ihrer Koordinationsfähigkeit im Vergleich zu den sekundären Aminen etwas herabgesetzt, aber immer noch wesentlich besser als z.B. Stickstoffatome in einer Amidgruppe oder einem Heteroaromaten.

Einen großen Einsatz haben Podanden und Tripods in ihrer Verwendung als synthetische Siderophore²⁴² (eisenbindende Moleküle, siehe Kapitel B5) gefunden. Sie nehmen die Funktion von Modellen für Naturstoffe wie Cytochrom C²⁴³ oder für Enzyme wie die 1,2-Dioxygenase²⁴⁴ ein. Ferner sind sie auch in der Phasentransferkatalyse²⁴⁵ oder in der chiralen Erkennung als Rezeptoren²⁴⁶ eingesetzt worden.

Die einfache Aminolyse von **[5a]** mit monofunktionellen Alkylaminen soll als Modellreaktion für die Folgeuntersuchungen unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt werden (Abbildung C-43, Mitte). Interessant ist hierbei vor allem der Einfluss des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und der Basenzusätze.

Nutzt man in der Aminolyse von **[5a]** statt der monofunktionellen Alkylamine di- oder trifunktionelle Alkylamine, so eröffnet sich die Möglichkeit, metallorganische Analoga der eben beschriebenen Podanden bzw. Tripodliganden zu synthetisieren (Abbildung C-43, links & rechts).

²⁴⁰ F. Vögtle, W. M. Müller, W. Wehner, E. Buhleier, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 564.

²⁴¹ a) T. J. McMurry, S. J. Rodgers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3451; b) A. M. Dittler-Klingemann, F. E. Hahn, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1996.

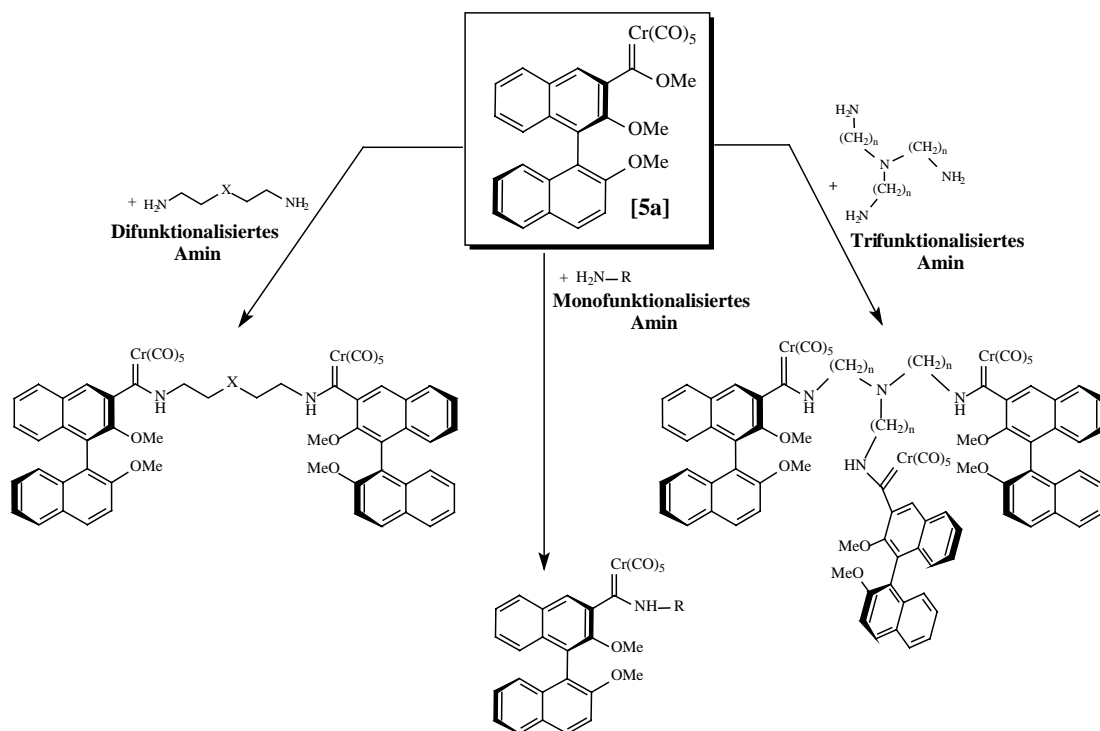
²⁴² W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 712.

²⁴³ P. G. Potvin, M. H. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 672.

²⁴⁴ D. D. Cox, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8085.

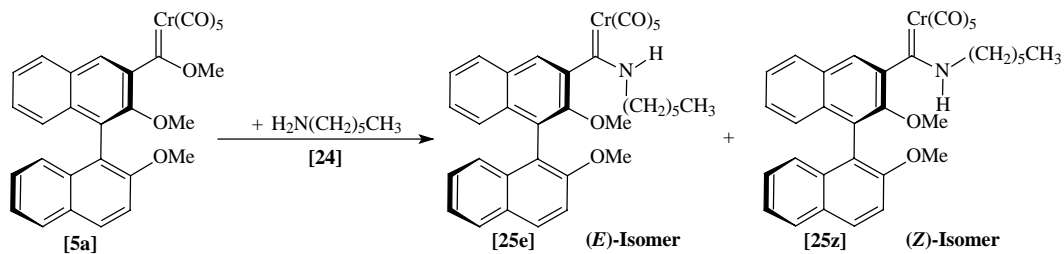
²⁴⁵ C. M. Starks, C. L. Liotta, M. Halpern, *Phase Transfer Catalysis: Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives*, Chapman & Hall Verlag, New York, **1994**.

²⁴⁶ a) K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6786; b) S. D. Erikson, M. H. J. Ohlmeyer, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 5925; c) U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312.

Abbildung C-43: Aminolyse von **[5a]** mit verschiedenen Aminen

2.1.1 Aminolyse mit monofunktionalisierten Aminen

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Aminolyse mit 1-Hexylamin als Testreaktion ausgewählt (Abbildung C-44).

Abbildung C-44: Aminolyse von **[5a]** mit 1-Hexylamin

2.1.1.1 Präparative Ergebnisse

Bei allen Versuchen werden 1 bis 2 mmol Methoxy(naphthyl)carbenkomplex **[5a]** in 20 ml Lösungsmittel vorgelegt und die Reaktionslösung auf eine Temperatur zwischen -80 und +15 °C gekühlt. Wird der jeweilige Versuch unter Anwesenheit einer Base durchgeführt, so wird diese vorher in 2.3 Äquivalenten dem Reaktionsgemisch als Feststoff zugefügt. Anschließend wird das 1-Hexylamin (1.1 Äquivalente) langsam zu dem Reaktionsgemisch getropft. Die Reaktionszeiten betragen zwischen 30 Min. und 5 h. Während dieser Zeit ist das Fortschreiten der Reaktion sehr gut über die Farbänderung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Die charakteristische orangerote Farbe von **[5a]** hellt sich, je nach Temperaturführung der Reaktion, mehr oder minder schnell zu einem für Aminocarbenkomplexe typischen klaren Gelb auf. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel bei +15 °C unter vermindertem Druck entfernt und das Rohproduktgemisch chromatographisch an Kieselgel gereinigt. Da die Retentionszeit von 1-Hexylamin und **[25e]** recht ähnlich ist, muss u.U. zur Gewinnung von **[25e]** eine erneute Aufreinigung stattfinden. Bei der Entfernung des Lösungsmittels ist bei allen durchgeführten Aminolysen ein Farbumschlag der Lösung zu orange zu erkennen. Dieser Farbumschlag wird zum einen durch die Erhöhung der Konzentration des Aminolyseproduktes hervorgerufen und andererseits durch Zersetzungsprodukte, die durch die ebenfalls erhöhte Konzentration an unumgesetztem Amin entstehen. Der Angriff einesamins unter CO-Substitution wird durch den verminderten Druck begünstigt und führt zu sehr instabilen Tetracarbonylaminchrom-(0)-Komplexen, die den Farbumschlag verursachen.

2.1.1.1.1 Temperatur- & Lösungsmiteleinfluss

Die Aminolyse wurde zuerst mehrmals unter Standardbedingungen durchgeführt: Zugabe von 1-Hexylamin bei -40 °C in THF, 3 h Rühren bei -40 °C und anschließendes Erwärmen auf +10 °C innerhalb von 30 Min. Während der Aufwärmphase wird gleichzeitig das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Diese Bedingungen haben sich mit 94% Ausbeute als die günstigsten erwiesen (Tabelle C—6, Zeile 1).

Lösungsmittel	Temperatur [°C] (Gradient 0.5 bis 1.7 °C/min)	Ausbeute an [24] [%]	(E/Z)-Verhältnis [24e]/[24z]
THF	-40 → +10	94	47:53
THF	-80 → +10	93	50:50
THF	+15 → +10	56	51:49
CH ₂ Cl ₂	-40 → +10	30	50:50
Toluol	-40 → +10	28	50:50

Tabelle C—6: Temperatur- & Lösungsmiteleinfluss bei der Aminolyse von [5a] mit 1-Hexylamin

Erniedrigt man die Zugabetemperatur auf -80 °C (Tabelle C—6, Zeile 2), so stellt man anhand der orangeroten Farbe und der Dünnschichtchromatographischen Kontrolle fest, dass nach 30 Min kaum Edukt umgesetzt ist.

Die Reaktionskontrolle über IR-Spektroskopie zeigt hingegen einen fast vollständigen Umsatz an. Zur Reaktionskontrolle sind jedoch diese beiden Methoden nur begrenzt geeignet. Sowohl Dünnschichtchromatographie wie IR-Spektroskopie können unter den gegebenen apparativen Voraussetzungen nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Während der zur Probenpräparation nötigen Zeit oder während der Messung kann bei Raumtemperatur die Aminolyse sehr schnell ablaufen, was letztendlich zu einem „falsch-positiven“ Ergebnis führt. Der widersprüchliche Befund der Reaktionskontrolle über IR und DC lässt sich über die relativ rasche Abtrennung des reaktiven Amins erklären, was eine weitere Reaktion verhindert. Eine Möglichkeit den Reaktionsverlauf zu untersuchen, bestände durch den Einsatz der „In Situ“ IR-Spektroskopie, die aber zum Zeitpunkt der Untersuchungen noch nicht verfügbar war.

Wird nach 30 Min. die Temperatur langsam über einen Gradienten (0.5 °C/min) zuerst auf -40 °C und anschließend auf +10 °C (1.7 °C/min) gesteigert, so beobachtet man ein zu dem Versuch bei -40 °C analoges Verhalten. Die Ausbeute ist mit 93% ungefähr gleich bleibend. Starke Einbußen an Ausbeute muss man hingegen feststellen, wenn die Zugabe

gleich bei +15 °C erfolgt (Tabelle C—6, Zeile 3) oder Dichlormethan oder Toluol als Lösungsmittel verwendet werden (Tabelle C—6, Zeilen 4 & 5).

Das Verhältnis von **[24e]** (*E*)-Isomer zu **[24z]** (*Z*)-Isomer ist sehr gut über HPLC-Messungen zu bestimmen. Da die Stabilitäten der beiden Isomere nicht gleich sein müssen und sich eines während der Aufarbeitung zersetzen könnte, wurde von allen Versuchen die Bestimmung der (*E/Z*)-Verhältnisse direkt aus der lösungsmittelfreien Rohsubstanz gemacht²⁴⁷. Die Trennung der beiden Isomeren gelingt fast vollständig ($t_r = 6.25$ und 6.63 min). Nicht umgesetztes Edukt hat eine deutlich längere Retentionszeit von $t_r = 10.83$ min und beeinflusst somit die Bestimmung des Isomerenverhältnisses nicht.

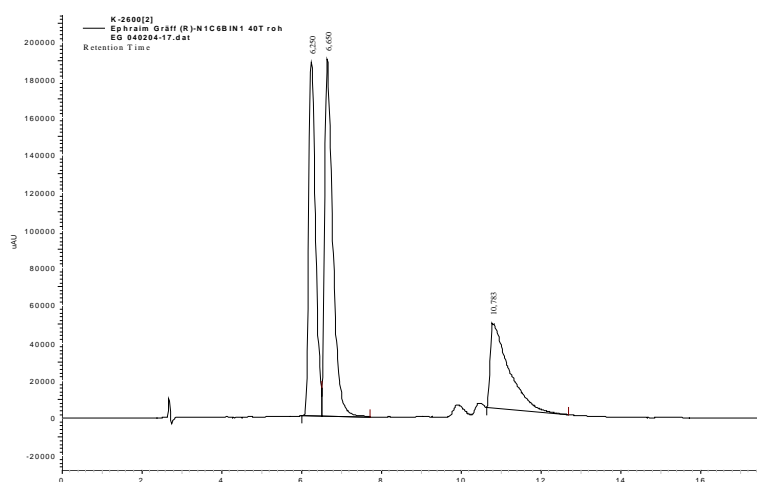


Abbildung C–45: HPLC-Chromatogramm von **[24]** (Rohsubstanz aus Eintrag 1 Tabelle C—6)

Die gemessenen (*E/Z*)-Verhältnisse der verschiedenen Aminolysen sind den Ergebnissen nach im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von Temperaturführung oder Lösungsmittel. Das Produkt **[24]** liegt demnach unabhängig von diesen Reaktionsbedingungen stets als statistisches Gemisch aus **[24e]** und **[24z]** vor.

²⁴⁷ Eine stichprobenartige Bestimmung des Isomerenverhältnisses aus der Substanz nach Aufarbeitung hat im Vergleich zur Rohsubstanz kein differierendes Isomerenverhältnis im HPLC-Chromatogramm gezeigt. Zu bedenken ist allerdings, dass trotz dessen eine eventuelle bevorzugte Zersetzung eines Isomeren während der ersten HPLC-Trennung nicht auszuschließen ist.

2.1.1.1.2 Baseneinfluss

Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels beschrieben, spielt bei der Aminolyse die Anwesenheit von Basen eine wichtige Rolle²³⁵. U. a. könnten sie eine teilweise Deprotonierung der Amidgruppe bewirken und somit eventuell eine Isomerisierung zum thermodynamisch günstigeren Produkt ermöglichen. Die Basen wurden den jeweiligen Aminolysen als Feststoff zugefügt. Zum Einsatz kamen Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Natriumhydroxid und Natrium-*tert*-butoxid (Tabelle C—7). Da u.U. die Aktivität der Base als Suspension nicht hoch genug ist, ist bei einigen Versuchen wässriges Aceton (50 μ l H₂O auf 20 ml Aceton) eingesetzt worden.

Base	Lösungsmittel	Temperatur [°C] (Gradient 0.5°C/min)	Ausbeute an [24] [%]	(<i>E/Z</i>)-Verhältnis [24e]/[24z]
Na ₂ CO ₃	THF	-80 → +10	36	51:49
Na ₂ CO ₃	Aceton/H ₂ O	-80 → +10	68	48:52
Na ₂ CO ₃	THF	+15	25	48:52
Cs ₂ CO ₃	THF	-80 → +10	8	49:51
Cs ₂ CO ₃	Aceton/H ₂ O	-80 → +10	58	43:57
NaOH	THF	-80 → +10	82	44:56
NaOH	Aceton/H ₂ O	-80 → +10	70	43:57
NaOtBu	THF	-80 → +10	-	-

Tabelle C—7: Baseneinfluss bei der Aminolyse von [5a] mit 1-Hexylamin

Betrachtet man die Ergebnisse in Tabelle C—7, so stellt man fest, dass die Base offensichtlich ebenfalls kaum Einfluss auf das (*E/Z*)-Verhältnis von [24] hat. Womöglich sind auch die eingesetzten Basen zu schwach, um auch nur eine teilweise Deprotonierung zu erreichen und somit eine Isomerisierung zu dem thermodynamisch stabileren Produkt zu gewährleisten. Erhöht man die Basenstärke zu sehr, wie bei dem Einsatz von Alkoxybasen geschehen, findet man ausschließlich Zersetzungsprodukte.

Dennoch ist eine Wirkung der Base festzustellen: Die Farbwechsel (und damit der Umsatz an [5a]) der Reaktionsgemische finden auch bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ rasch statt, wohingegen bei den Reaktionen ohne Basenzusatz bei dieser Temperatur kein Umsatz beobachtbar ist. Die Reaktionen können wegen dieser wesentlich höheren Umsatzgeschwindigkeit früher abgebrochen werden. Da keine spektroskopische Bestimmung der Kinetik der Reaktion durchgeführt wurde und eine Reaktionskontrolle nicht möglich ist, ist diese Aussage rein auf die optische Beobachtung gestützt.

Die Reaktionen in wässrigem Aceton sind mit 58-70% recht ergiebig. Die höchste Ausbeute an [24], unter Anwesenheit von Basen, ist in der Reaktion mit Natriumhydroxid in THF mit 82% erzielt worden. Hingegen ist in THF mit Kalium-/Cäsiumcarbonat als Base eine recht geringe Ausbeute zu verzeichnen, was im Widerspruch zu später beschriebenen Ergebnissen steht. Die Gründe hierfür sind nicht nachvollziehbar.

2.1.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Eine IR-spektroskopische Untersuchung von [24] (Abbildung C-46) zeigt die charakteristischen bathochromen Verschiebungen der Carbonylbanden von Aminocarbenkomplexen gegenüber Methoxycarbenkomplexen mit $\Delta\tilde{\nu} = 12\text{ cm}^{-1}$ für die A_1^1 Bande, die jetzt bei $\tilde{\nu} = 2051\text{ cm}^{-1}$ liegt und mit $\Delta\tilde{\nu} = 20\text{ cm}^{-1}$ für die E_1 -Bande, die jetzt bei $\tilde{\nu} = 1928\text{ cm}^{-1}$ liegt. Zusätzlich ist noch eine weitere für Aminocarbenkomplexe charakteristische B_1 -Bande bei $\tilde{\nu} = 1969\text{ cm}^{-1}$ hinzugekommen (siehe Kapitel C1.1.4.2).

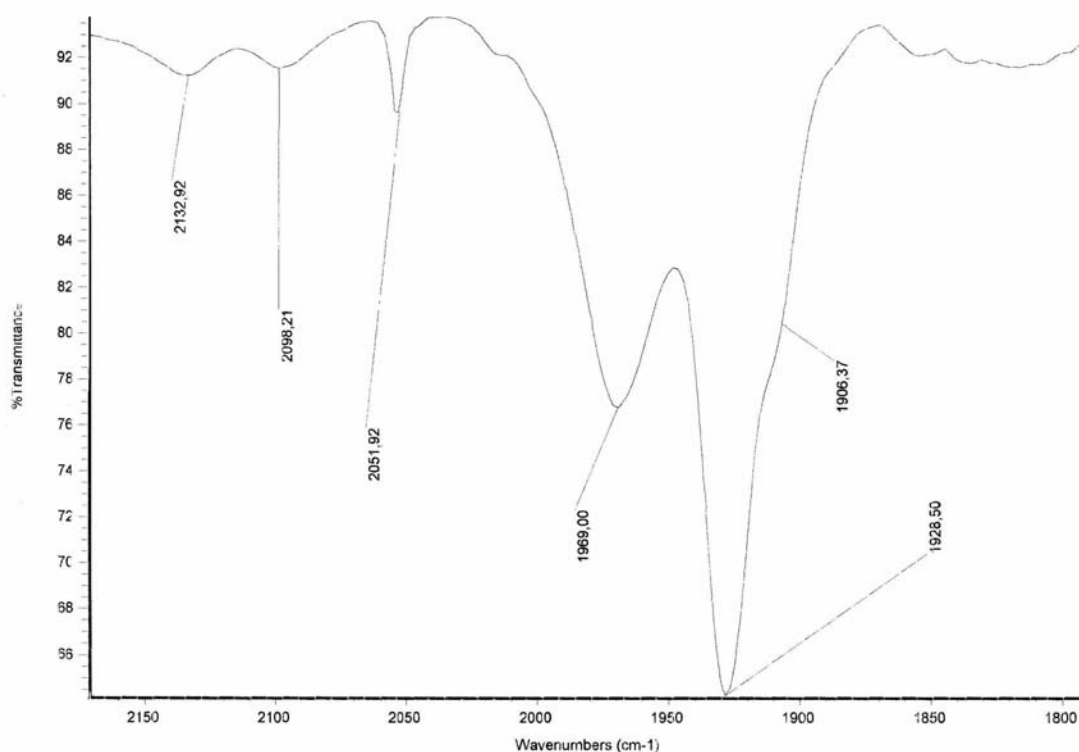


Abbildung C-46: IR-Spektrum von [24] in CH_2Cl_2 - Ausschnitt aus dem Absorptionsbereich der Carbonylschwingungen

Die FAB-Massenspektren zeigen den Molekülionenpeak bei $m/z = 617.2$, dem ein Fragmentationmuster folgt, das eindeutig die aufeinander folgende Abspaltung der fünf Carbonylgruppen und letztendlich des Chromatoms, d.h. der gesamten Pentacarbonylchromgruppe zeigt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, gemessen in d_6 -Benzol des (*E*)- bzw. des (*Z*)-Isomeren²⁴⁸ (Abbildung C-47) von Verbindung [24] zeigt breite Signale der Amidprotonen bei $\delta = 9.14$ und 8.81 ppm. Die Signale der Protonen, der dem Stickstoffatom direkt

²⁴⁸ Die Zuordnung der einzelnen Signalsätze zu dem jeweiligen Isomer erfolgt unter der Voraussetzung, dass die Entschirmung des Amidprotons, sowie die der dem Stickstoffatom benachbarten Protonen der Methylengruppe im (*Z*)-Isomer stärker sein sollte und die Signale somit im Vergleich tieffeldverschoben sein sollten. Eine Zuordnung durch Bestimmung der relativen Änderungen der Verschiebungen in isotropen und anisotropen Lösungsmitteln hat sich, wie in Kapitel C2.2.1.2.2 beschrieben, als nicht aussagekräftig erwiesen

benachbarten Methylengruppe²⁴⁹, zeigen den auffälligsten Unterschied in der chemischen Verschiebung von (*E*)- und (*Z*)-Isomer ($\delta = 2.84$ und 3.73 ppm). Die Methoxygruppen des (*E*)-Isomeren zeigen zwei überlappende Signale bei $\delta = 3.30$ ppm, hingegen zeigen die des (*Z*)-Isomeren zwei Signale mit unterschiedlicher Verschiebung bei $\delta = 3.31$ und 3.25 ppm. Die Signale der Protonen im aromatischen Bereich und in der aliphatischen Kette zeigen komplexe Aufspaltungsmuster und entziehen sich daher einer genauen Zuordnung.

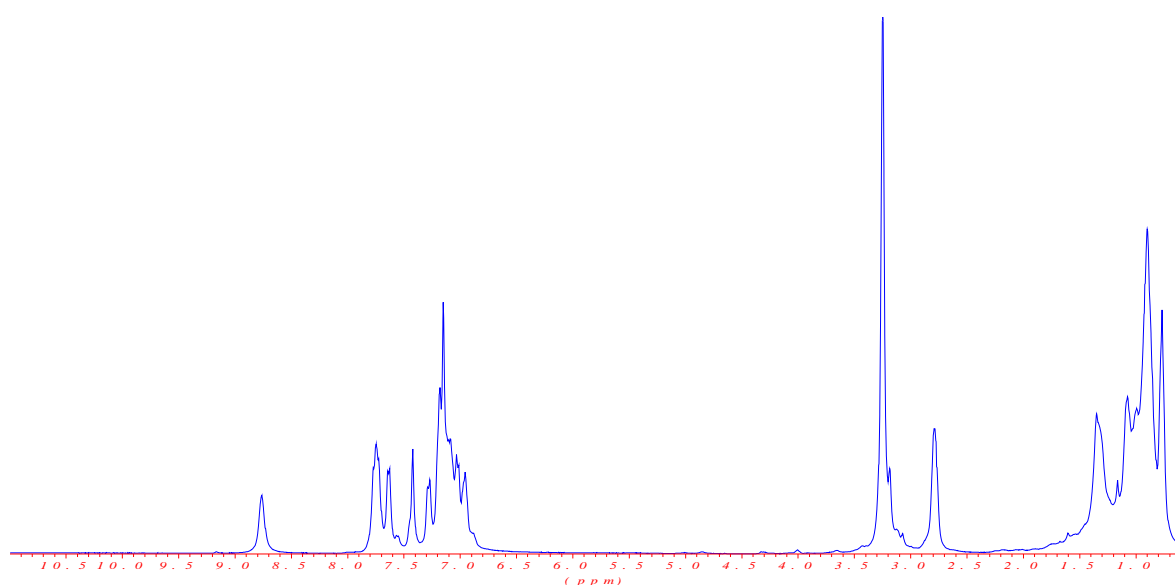


Abbildung C-47: ¹H-NMR Spektrum von [24z] in d₆-Benzol

Im ¹³C-NMR-Spektrum, gemessen in d₆-Benzol (Abbildung C-48), sind jeweils alle 20 aromatischen Kohlenstoffatome zu erkennen, wobei die Kohlenstoffatome in Position 3 mit $\delta = 155.7$ (*E*) und 155.4 (*Z*) die stärkste Tieffeldverschiebung zeigen. Die Carbenkohlenstoffatome zeigen typische chemische Verschiebungen von $\delta = 278.1$ (*E*) und 276.0 (*Z*) ppm. Die Carbonylgruppen des (*E*)-Isomers zeigen Resonanzen bei 223.7 (CO_{trans}), 218.2 (CO_{cis}), die des (*Z*)-Isomers bei 224.2 (CO_{trans}), 218.3 (CO_{cis}). Die Methoxygruppen liegen bei $\delta = 59.6, 55.6$ (*E*) und $60.0, 55.7$ (*Z*) ppm.

²⁴⁹ Die NCH₂-Gruppen zeigen in diesem und in späteren Fällen ein kompliziertes Aufspaltungsmuster höherer Ordnung durch Kopplungen zu den Nachbarn ¹⁴N und ¹H der nächsten Methylengruppe.

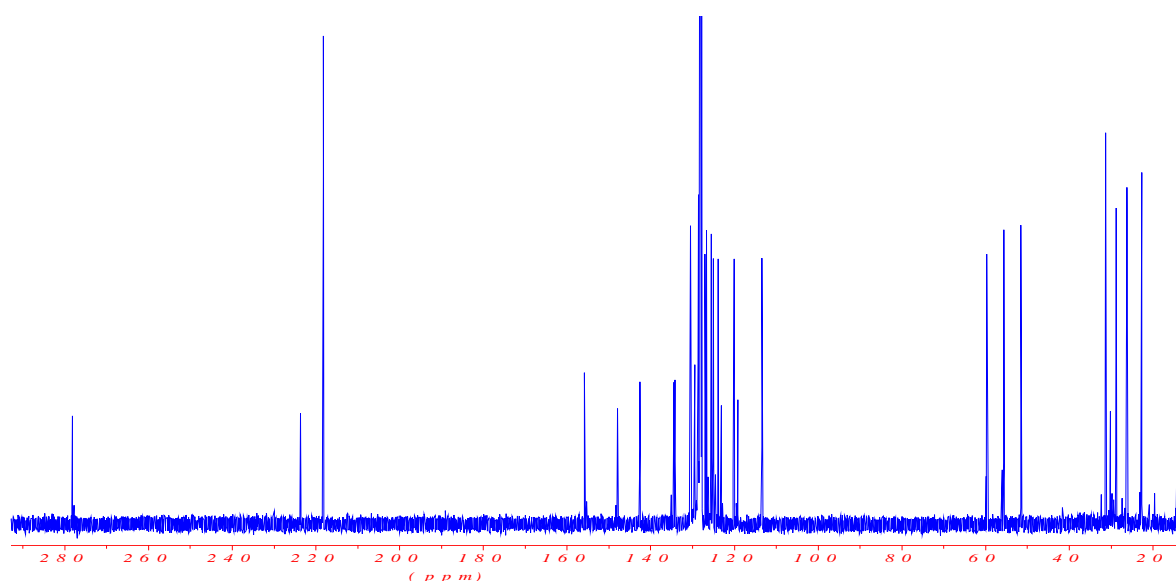


Abbildung C-48: ^{13}C -NMR Spektrum von [24z] in d_6 -Benzol

2.1.2 Aminolyse mit bifunktionalisierten Aminen

Es gibt bis heute nur wenige Studien, die die Aminolyse zur Darstellung von metallcarbenfunktionalisierten chelatartigen Liganden nutzen²⁵⁰. Einerseits ist dies sicherlich durch die nicht unkomplizierte Handhabung und Aufreinigung dieser Komplexe zu begründen, andererseits hat man aber mit der Aminolyse eine für Metallorganyle rasch und gut funktionierende Bindungsknüpfungsreaktion, die sich synthetisch bereits vielfach bewährt hat.

Verwendet man bei der Aminolyse von [5a] statt einfachen Alkylaminen 1,*n*-Diaminoalkane, so lassen sich axial-chirale, metallcarbonylcarben-funktionalisierte, mehrzählig-chelatisierende Liganden darstellen.

Es bieten sich die Möglichkeiten, die Diamine im Überschuss (Kapitel C2.1.2.2, Synthese von [25] und [26]) oder in halbäquivalenter Menge (C2.1.2.2, Synthese von [27] und [28]) einzusetzen. Ein äquivalenter Einsatz ist aufgrund der statistischen Möglichkeiten an Nebenreaktionen eher ungünstig.

2.1.2.1 Aminolyse mit Überschussmengen an Diamin

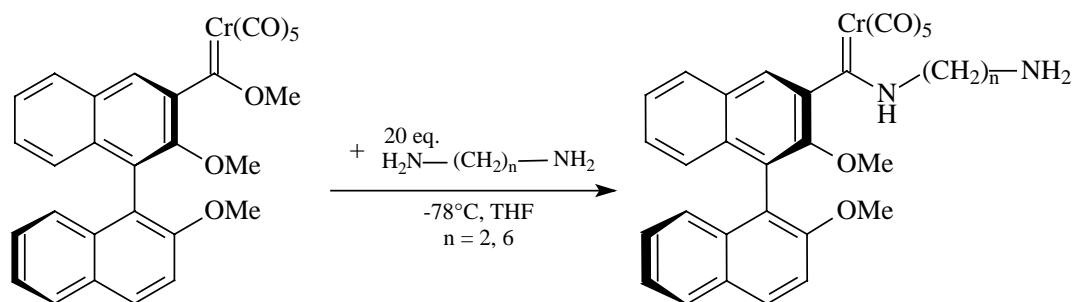


Abbildung C-49: Aminolyse von [5a] mit 1,2-Diaminoethan oder 1,6-Diaminohexan

2.1.2.1.1 Präparative Ergebnisse

Es werden zunächst 20 Äquivalente des Diamins in THF (Konz.: ca. 3 mmol/ml) vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Der Methoxy(naphthyl)carbenkomplex [5a] wird ebenfalls in THF aufgenommen (Konz.: ca. 0.4-0.2 mmol/ml) und innerhalb von 30 min. langsam zu dem Reaktionsgemisch getropft. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt. Anschliessend wird es zur Abdestillation des Lösungsmittels auf 0°C erwärmt. Während der Reaktion ist sehr gut die Farbänderung des Reaktionsgemisches von rotorange zu gelb zu beobachten. Das Rohproduktgemisch wird aufgrund der problematischen Abtrennung des Überschusses an Diamin mindestens zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als mobile Phase wird ein recht komplexes, polares quarternäres Gemisch aus Petrolether (40-60), Dichlormethan, Methanol und Triethylamin im Verhältnis 20:5:1:0.5 genutzt. Dies ist durch die hohe Polarität der Produkte sowie durch deren mäßiges Trennverhalten begründet. Dichlormethan löst die Amine sehr gut und dient zusammen mit Petrolether als Basislösungsmittel für die mobile Phase. Die Zusätze an Methanol und Triethylamin erfolgen zur Einstellung der Retentionszeiten und zur Verbesserung des Laufverhaltens. [25] wird mit einer Ausbeute von 48% nach der Aufarbeitung als

²⁵⁰ a) E. O. Fischer, S. Fontana, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 40, 367; b) siehe auch ²⁰².

Isomerengemisch mit einem 1:1 (*E/Z*)-Verhältnis erhalten. [26] wird ebenfalls in einer ähnlichen Ausbeute von 53% erhalten (Tabelle C—8). Eine säulenchromatographische Auftrennung der jeweiligen (*E*)- und (*Z*)-Isomere ist aufgrund der zu geringen Unterschiede in den Retentionszeiten und des schlechten Trennverhaltens der Verbindungen nicht möglich.

	n =	Temperatur [°C] (Gradient ca. 3 °C/min)	Ausbeute [%]	<i>E/Z</i> -Verhältnis
[25]	2	-78 → 0	65	50:50 ²⁵¹
[26]	6	-78 → RT	76	n.b.

Tabelle C—8: Präparative Ergebnisse aus der Aminolyse mit Diaminen im Überschuss

Bei der dünnschichtchromatographischen Kontrolle der Reaktion fällt auf, dass ein erheblicher Anteil an unbekanntem Nebenprodukten entsteht. Diese können u.U. durch eine Reaktion des Pentacarbonylchromfragmentes in einer Ligandenaustauschreaktion mit freien Aminen und anschließender Zersetzung des Tetracarbonylaminchrom-(0)-komplexes zustande kommen. In der Tat ist es auffällig, dass, wie sich auch später bestätigen wird, alle Reaktionen, bei denen freie Amine anwesend sind, mit einer recht großen Instabilität des Produktes einhergehen.

2.1.2.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Im IR-Spektrum, aufgenommen in CH₂Cl₂, zeigen sich die für Aminocarbenkomplexe charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu} = 2055, 1970, 1928 \text{ cm}^{-1}$ für Verbindung [25] und bei $\tilde{\nu} = 2053, 1970, 1929 \text{ cm}^{-1}$ für Verbindung [26].

Die FAB-Massenspektren zeigen im Fall von [26] jeweils den Molekülionenpeak und die charakteristischen Fragmentationenpeaks, die aus der aufeinander folgenden Abspaltung der fünf Carbonylgruppen entstehen und letztendlich den Fragmentationenpeak der metallfreien

²⁵¹ Bestimmt aus ¹H-NMR nach chromatographischer Aufarbeitung.

Substanz. [25] zeigt nur einen schwachen Molekülionenpeak, dafür aber einen deutlichen Fragmentationenpeak, der aus der Abspaltung der fünf Carbonylgruppen resultiert.

Die NMR-Spektren der Isomerengemische von [25] oder [26] liefern Ergebnisse, die sich aufgrund ihrer Komplexität einer genauen Auswertung entziehen. Charakteristische Signale, wie die Amidprotonen der (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomere oder die Methoxygruppen, sind im ^1H -NMR zwar erkennbar, aber ebenfalls nicht zuzuweisen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man zwei Signalsätze und in diesen jeweils die Signale der Carbenkohlenstoffatome, der Carbonylgruppen und mehrerer Methoxygruppen.

2.1.2.2 Aminolyse mit halbäquivalenten Mengen an Diamin

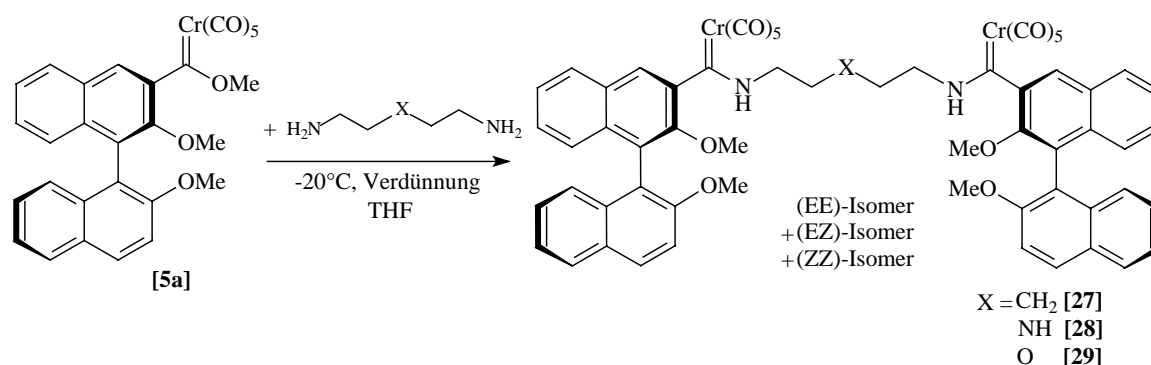


Abbildung C-50: Aminolyse von [5a] mit 1,6-Diaminohexan, Diethylentriamin oder 2,2'-Oxydiethylamin

Bei der Aminolyse mit halbäquivalenten Mengen an Diaminen ist von einer Entstehung von drei Isomeren auszugehen: das (*EE*)-Isomer, das (*EZ*)-Isomer und das (*ZZ*)-Isomer. Das Verhältnis der Isomerenanteile sollte aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel C2.1.1 rein statistisch bestimmt sein und ungefähr 1:2:1 betragen.

2.1.2.2.1 Präparative Ergebnisse

Der Methoxy(naphthyl)carbenkomplex **[5a]** wird in THF (Konz.: ca. 0.4 mmol/ml) vorgelegt und auf -20 °C gekühlt. 0.5 Äquivalente des Diamins werden ebenfalls in THF aufgenommen (Konz.: ca. 0.4 mmol/ml) und innerhalb von 2 h langsam zu dem Reaktionsgemisch getropft. Bei der Verwendung von 2,2'-Oxydiethylamin-dihydrochlorid als Diamin müssen vorher noch 10 Äquivalente einer Base wie Cäsiumcarbonat oder Kaliumcarbonat als Feststoff dem Reaktionsgemisch zugefügt werden. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch unter Rühren innerhalb einer weiteren Stunde auf +5 °C erwärmt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Während der Reaktion ist die Farbänderung des Reaktionsgemisches von rotorange zu gelb zu beobachten. Das Rohproduktgemisch muss zweimal chromatographisch an Kieselgel A oder B gereinigt werden. Die erste chromatographische Trennung erfolgt auf einer kurzen Säule (4*4 cm) und dient lediglich der Abtrennung der Zersetzungsprodukte. **[27]** ist nach der zweiten chromatographischen Aufreinigung mit einer Ausbeute von 64% erhältlich. **[28]** ist ebenfalls als Gemisch aller drei Isomere in einer Ausbeute von 72% erhältlich. Die Umsetzung zu **[29]** zeigt mit 24% die geringste Ausbeute (Tabelle C—9). Alle drei Verbindungen liegen als Isomerengemische mit dem ungefähren Verhältnis 1:3:2 vor. Eine chromatographische Auftrennung der jeweiligen (*EE*)-, (*EZ*)- und (*ZZ*)-Isomere ist aufgrund der zu geringen Unterschiede in den Retentionszeiten, sowie bei der Säulenchromatographie als auch der HPLC, nicht gelungen.

	X =	Temperatur [°C] (Gradient 0.5 °C/min)	Ausbeute [%]	Verhältnis der Peakintegrale der HPLC-Kurven ²⁵²
[27]	CH ₂	-20 → +20	64	17:52:31
[28]	NH	-20 → +20	72	14:46:40
[29]	O	-20 → +20	24	13:57:30

Tabelle C—9: Präparative Ergebnisse aus der Aminolyse mit einer äquivalenten Menge an Diaminen

²⁵² Da keine vollständige Trennung der HPLC-Peaks erreicht wurde und ebenfalls eine allmähliche Zersetzung der Probe zu beobachten ist, sind die Integrale nur als ungefähre Werte anzusehen.

Aus Tabelle C—9 ist zu ersehen, dass die beobachteten Verhältnisse nur ungefähr dem erwarteten Verhältnis von 1:2:1 entsprechen. Dies mag sowohl an einer unterschiedlichen Zersetzungsgeschwindigkeit von (*E*)- und (*Z*)-Isomere der Aminocarbenkomplexen liegen, wie auch an einer möglichen geringen sterischen Bevorzugung einer Konfiguration.

2.1.2.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die IR-Spektren der Verbindungen [27] ($\tilde{\nu} = 2052, 1969, 1928 \text{ cm}^{-1}$) zeigen ebenso wie die IR-Spektren von [28] ($\tilde{\nu} = 2053, 1969, 1928 \text{ cm}^{-1}$) oder von [29] ($\tilde{\nu} = 2055, 1971, 1932 \text{ cm}^{-1}$) die charakteristischen Banden für Aminochromcarbenkomplexe in Dichlormethan.

Die FAB-Massenspektren der Verbindungen [27], [28] und [29] (Abbildung C–51) zeigen jeweils den Molekülionenpeak und die charakteristischen Fragmentationenpeaks, die aus der aufeinander folgenden Abspaltung der zehn Carbonylgruppen entstehen und letztendlich den Fragmentationenpeak des metallfreien Moleküls.

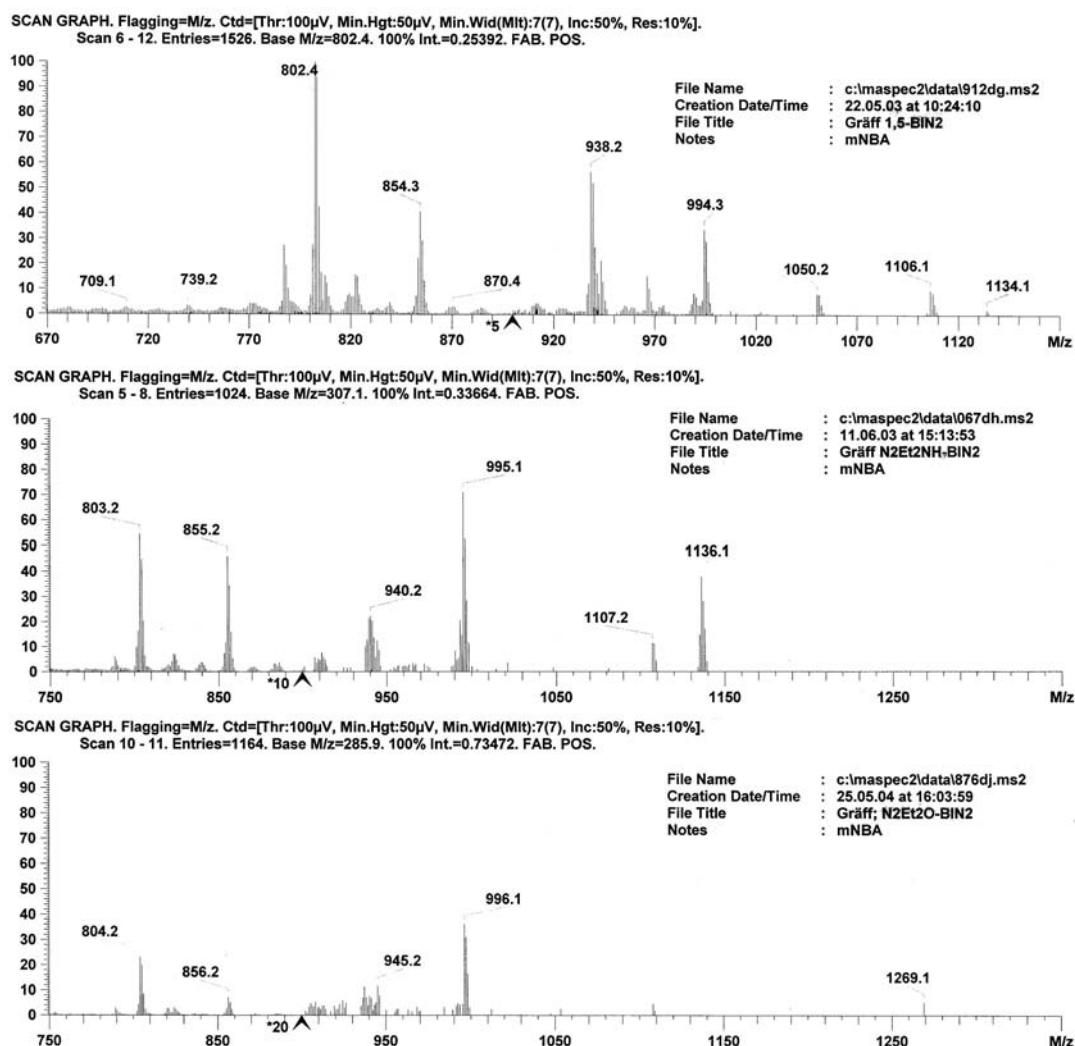


Abbildung C-51: Massenspektren der Verbindungen [27] (oben), [28] (mitte) und [29] (unten).

Die NMR-Spektren der Isomergemische von [27], [28] und [29] in d_6 -Benzol liefern Ergebnisse, die sich aufgrund ihrer Komplexität einer genauen Auswertung entziehen. Charakteristische Signale wie die Amidprotonen der (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomere oder die Methoxygruppen sind im ^1H -NMR zwar erkennbar, aber ebenfalls nicht zuzuweisen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man zwei oder auch drei Signalsätze und in diesen kann man jeweils Signale von Carbenkohlenstoffatomen, Carbonylgruppen und Methoxygruppen neben den zahlreichen aromatischen und aliphatischen Signalen identifizieren.

2.1.3 Aminolyse mit trisfunktionalisierten Aminen

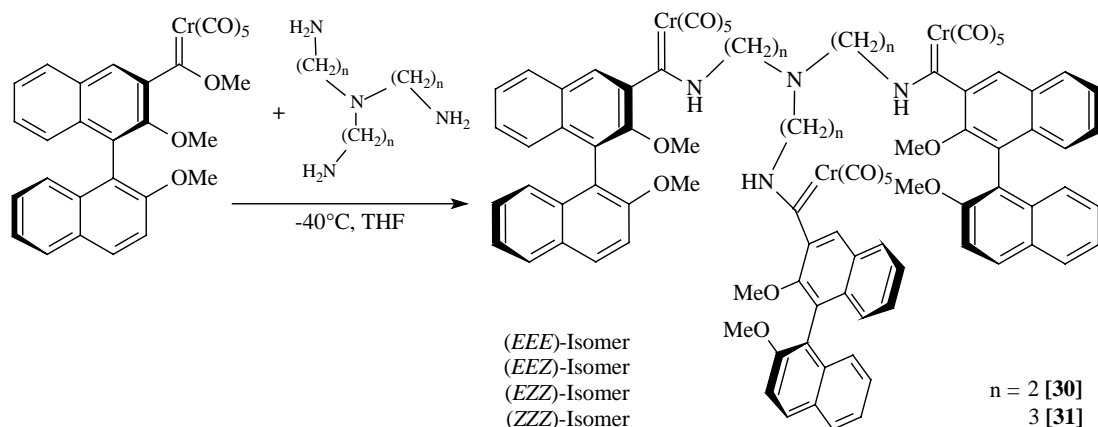


Abbildung C-52: Aminolyse von [5a] mit 2,2',2''-Triaminotriethylamin oder 3,3',3''-Triaminotripropylamin

Zusätzlich zu dem Einsatz von Mono- und Diaminen ist auch der Einsatz von Triaminen in der Aminolyse von [5a] untersucht worden. Die Produkte sind metallorganische Analoga der in der makromolekularen Chemie eingehend erforschten Tripodliganden. Solche metallorganischen Analoga sind bisher nur vereinzelt erforscht worden²⁵³.

Bei der Aminolyse mit Triaminen ist von der Entstehung von vier Isomeren auszugehen: (EEE)-Isomer, (EEZ)-Isomer, (EZZ)-Isomer und (ZZZ)-Isomer. Das Verhältnis der Isomerenanteile sollte aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel C2.1.1 rein statistisch bestimmt sein und in diesem Falle ungefähr 1:3:3:1 betragen.

2.1.3.1 Präparative Ergebnisse

0.33 Äquivalente des Methoxy(naphthyl)carbenkomplex [5a] werden in THF (Konz.: ca. 0.4 mmol/ml) vorgelegt und auf -20 °C bei der Umsetzung zu [31], bzw. auf -80 °C bei der Umsetzung zu [30] gekühlt. Das Triamin wird ebenfalls in THF aufgenommen (Konz.: ca. 0.4 mmol/ml) und innerhalb von 2 h langsam zu dem Reaktionsgemisch getropft. Nach beendeter Zugabe wird die gelb orangene Lösung unter Rühren innerhalb einer weiteren

²⁵³ a) L. Quast, *Dissertation*, Universität Bonn, 2003; b) siehe auch .

Stunde auf +5 °C erwärmt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Während der Reaktion ist abermals sehr gut die Farbänderung des Reaktionsgemisches von rotorange zu gelb zu beobachten. Das Rohproduktgemisch wird zweimal chromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die erste chromatographische Trennung erfolgt auf einer kurzen Säule und dient wie bei [27] bis [29] lediglich der Abtrennung der Zersetzungsprodukte. [30] ist nach der zweiten chromatographischen Aufreinigung mit einer Ausbeute von 12% als Isomerengemisch erhältlich. [31] ist ebenfalls als Gemisch aller vier Isomere in einer Ausbeute von 26% erhältlich (Tabelle C—9). Eine chromatographische Auftrennung der jeweiligen Isomere ist, wie bei Verbindungen [27] bis [29], aufgrund der zu geringen Unterschiede in den Retentionszeiten, sowohl mit Hilfe der Säulenchromatographie als auch der HPLC, nicht gelungen. Die bessere Ausbeute an [31] gegenüber [30] ist vermutlich durch die relativ kurzen Brücken bei [30] und die sich daraus ergebende sterische Hinderung im Produkt zu erklären.

	n =	Temperatur [°C] (Gradient 0.5 °C/min)	Ausbeute [%]	Verhältnis der Peakintegrale der HPLC-Kurven ²⁵⁴
[30]	2	-80 → +10	12	47:28:12:13
[31]	3	-20 → +10	26	7:35:52:6

Tabelle C—10: Präparative Ergebnisse aus der Aminolyse mit Triaminen

2.1.3.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die charakteristischen Banden für Aminochromcarbenkomplexe sind in den IR-Spektren in Dichlormethan der Verbindungen [30] bei $\tilde{\nu} = 2052, 1969, 1928 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu} = 2055, 1970, 1930 \text{ cm}^{-1}$ für [31] zu erkennen.

²⁵⁴ Da keine vollständige Trennung der HPLC-Peaks erreicht wurde und ebenfalls eine allmähliche Zersetzung der Probe zu beobachten ist, sind die Integrale nur als ungefähre Wert anzusehen.

Die FAB-Massenspektren zeigen zwar keinen Molekülionenpeak aber dafür einzelne charakteristische Fragmentationenpeaks, die aus einer Abspaltung der Carbonylgruppen entstehen und letztendlich den Fragmentationenpeak der metallfreien Substanz. Zusätzlich ist in dem FAB-Massenspektrum der Rohsubstanz von [30] der Molekülionenpeak des Zweifachaminolyse Nebenproduktes zu erkennen.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchung der Gemische von [30] oder [31] zeigen Spektren, die sich aufgrund ihrer Komplexität einer genauen Auswertung entziehen. Charakteristische Signale wie die Amidprotonen oder die Methoxygruppen sind im ^1H -NMR zwar erkennbar, aber ebenfalls nicht zuzuweisen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man neben einer Vielzahl an Signalen der aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffatome, die Signale von Carbenkohlenstoffatomen, Carbonylgruppen und Methoxygruppen.

2.1.4 Diskussion

Untersucht worden sind die Aminolysereaktionen eines monofunktionalisierten Methoxycarbenchromkomplexes [5a] mit ein-, zwei- oder dreifach funktionalisierten Aminen. Die Aminolyse ist für einfache Alkylamine stellvertretend mit 1-Hexylamin durchgeführt worden. Die Aminolyse unterliegt demnach in ihrer Ausbeute stark den Einflüssen des Lösungsmittels, der Temperatur und dem Einfluss durch Basenzusätze. Eine Ausbeutenmaximierung lässt sich bei -40 °C in THF als Lösungsmittel ohne Base erreichen. Eine Umsatzgeschwindigkeitsmaximierung ist hingegen mit Natriumhydroxid als Basenzusatz bei -40 °C in THF zu erreichen. Eine Beeinflussung der Isomerenverhältnisse konnte durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden. Die Aminolyse mit Diaminen und Triaminen geht einher mit verminderten Produktausbeuten. Die gewonnenen Aminocarbenkomplexe liegen stets als nicht trennbare Isomergemische vor.

2.2 Ringschlussaminolyse von Binaphthylbiscarbenkomplexen

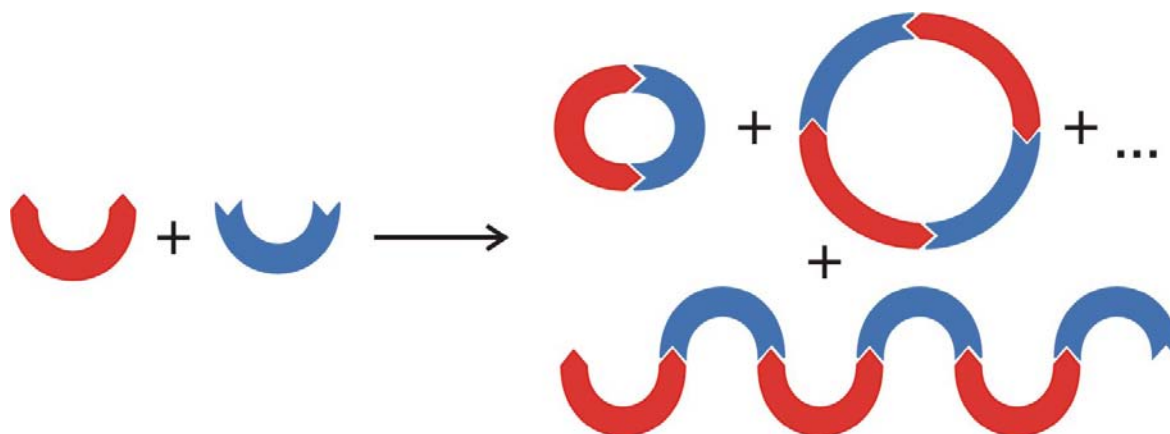


Abbildung C-53: Schematische Darstellung der Ringschlussreaktion von Bisfunktionalisierten Molekülen

Bei der Reaktion von zwei difunktionellen Molekülen ist prinzipiell nicht nur ein Ringschluss möglich, sondern auch eine Oligomerisierung oder gar Polymerisation (Abbildung C-53). Um die Produkte der einfachen Ringschlussreaktion zu erhalten, ist es notwendig, diese Reaktion über die Reaktionsbedingungen oder die Anpassung der Substrate zu bevorzugen. Letzteres kann erfolgreich über eine koordinierende Wirkung von Wasserstoffbrücken oder Metallen als Templatzentren geschehen. Als optimale Reaktionsbedingungen für schwierige Ringschlussreaktionen haben sich Reaktionen unter großer Verdünnung erwiesen. Diese Methode, auch Verdünnungsprinzip genannt, wurde bereits von *Karl Ziegler* 1933 angewendet²⁵⁵, wobei die von ihm vorgeschlagene Substratkonzentration ca. 1 mmol/ml beträgt. Entscheidender Nachteil ist die Herabsetzung der Umsatzgeschwindigkeit, was zu langen Reaktionszeiten führt. Eine Möglichkeit, die Konzentration nicht allzu stark abzusenken ohne eine vermehrte Bildung an Nebenprodukten in Kauf zu nehmen, ist die stetige gleichzeitige Zuführung der beiden Reaktanden. Die Konzentration an reaktionsfähigem Edukt wird durch die schnelle Reaktion zum Produkt stets gering gehalten. Bei den im Folgenden beschriebenen Ringschlussreaktionen sind beide Prinzipien angewandt worden: Die Konzentration der

²⁵⁵ K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, *Liebigs Annalen* **1933**, 504, 95.

Reaktanden überstieg in keinem Fall 3 mmol/l und die Zugabe erfolgte über kühlbare Präzisionstropftrichter in einen kühlbaren 1000 oder 2000 ml Rundkolben.

2.2.1 Ringschlussaminolyse mit 1,*n*-Diaminoalkanen

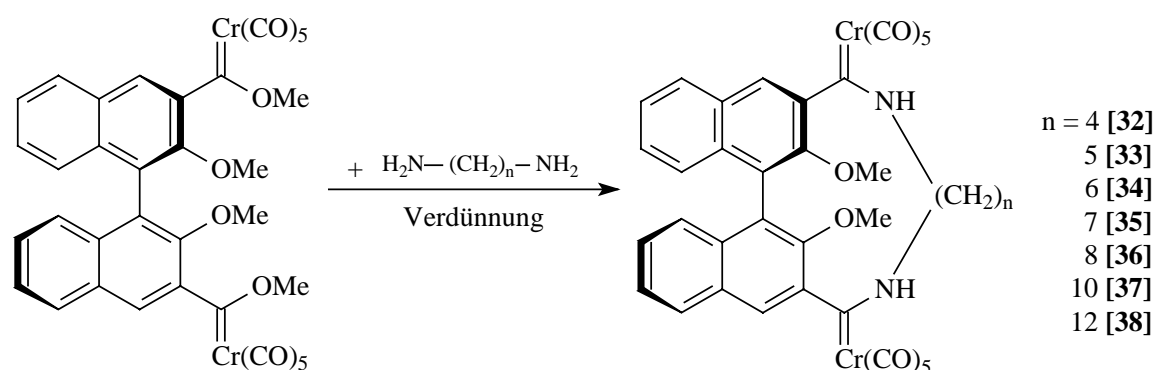


Abbildung C-54: Ringschlussaminolyse von [5b] mit verschiedenen Diaminoalkanen

Bringt man Diamine mit dem difunktionellen Biscarbenkomplex [5b] zur Reaktion, so gewinnt man neue Ringschlussprodukte, die zusätzlich zur metallorganischen Funktionalisierung eine axiale Chiralität aufweisen und die über die Variation der Länge der Alkylkette flexibel im Torsionswinkel der chiralen Binaphthyl-Einheit einstellbar sind. Die Quantifizierung von Chiralität stellt in Fachkreisen ein umstrittenes Thema dar²⁵⁶. Die Möglichkeit der gezielten Winkeländerung in diesen Binaphthylsystemen erlaubt es, direkt auf die Chiralität und der daraus resultierenden chiroptischen Eigenschaften Einfluss zu nehmen. Es wäre möglich, einen Zusammenhang zwischen diesen Strukturen und dem Ausmaß der Chiralität herzustellen und damit einen weiteren Diskussionsbeitrag zu leisten.

²⁵⁶ a) A. B. Buda, T. auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1012; b) M. Petitjean, *Entropy* **2003**, *5*, 271.

2.2.1.1 Präparative Ergebnisse

Die Aminolyse von **[5b]** ist mit 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooktan, 1,10-Diaminodecan und 1,12-Diaminododecan durchgeführt worden. Das Diamin (1.1 Äquivalente) und **[5b]** werden in je 40-80 ml Lösungsmittel (THF, Et₂O, TBME) aufgenommen und in einem Präzisionstropftrichter auf -20 °C gekühlt. Gerade bei den schwerlöslichen Aminen wie 1,10-Diaminodecan oder 1,12-Diaminododecan ist darauf zu achten, dass das Amin vollständig gelöst ist, da ansonsten mit erheblichen Ausbeuteeinbußen zu rechnen ist. Um eine vollständige Lösung zu erreichen, kann der Diaminsuspension auch ein gewisser Anteil an Methanol zugefügt werden. Beide Lösungen werden gleichmäßig und sehr langsam in eine gekühlte Vorlage mit reinem Lösungsmittel gegeben. Mit stetigem kräftigem Rühren kann verhindert werden, dass sich lokale Konzentrationsüberschüsse bilden. Übliche Zutropfzeiten betragen - je nach Menge der Substanz - zwischen ein und zwei Stunden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter langsamer Erwärmung auf 5 bis 15 °C noch weitere drei bis vier Stunden gerührt und gleichzeitig das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine Reaktionskontrolle ist aus den im Kapitel C2.1.1.1.1 beschriebenen Gründen nur über eine Beobachtung des Farbumschlags möglich. Die chromatographische Trennung erfolgt an Kiesegel A oder B mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester- (2:1 bis 4:1) oder Dichlormethan/Petrolether(40-60) (1:1) Lösungsmittelgemischen als mobiler Phase.

In Tabelle C—11 sind die Ausbeuten und das Verhältnis der jeweils entstehenden (*EE*)-, (*EZ*)- und (*ZZ*)-Isomeren aufgeführt. Es ist festzustellen, dass die (*EE*)-Isomeren aufgrund ihrer im Vergleich geringeren Ringspannung mit abnehmender Ringgröße immer stärker bevorzugt werden. In der Tat zeigt **[33]** nur 10% (*EZ*)-Isomer und gar kein (*ZZ*)-Isomer mehr. Das (*EZ*)-Isomer von **[33]** ist durch die große Ringspannung zusätzlich derart instabil, dass es nicht isoliert werden kann.

	n =	Temperatur [°C] (Temp. bei Entfernen des Lösungsmittels)	Lösungsmittel	Ausbeute [%]	(EE/EZ/ZZ)-Verhältnis
[32]	4	-78 (→ +10 °C)	THF	0	-
[33]	5	-78(→ +10 °C)	THF	60	90:10:0 ²⁵⁷
[34]	6	-78(→ +10 °C)	THF	87	53:47:0 ²⁵⁸
		-78(→ +10 °C)	Et ₂ O	42	-
[35]	7	-78(→ +15 °C)	THF	52	66:34:0 ²⁵⁸
[36]	8	-78(→ +10 °C)	THF	52	47:50:3 ²⁵⁸
[37]	10	-40(→ +10 °C)	TBME	6	-
		-40(→ +10 °C)	THF	48	24:73:3 ²⁵⁸
[38]	12	-40(→ +10 °C)	THF	34	20:73:7 ²⁵⁸

Tabelle C–11: Präparative Ergebnisse der Ringschlussaminolyse von [5b] mit Diaminoalkanen

Bei der Aminolyse mit 1,4-Diaminobutan zu [32] ist die Entfernung der beiden reaktiven Carbenzentren von [5b] für das kurze 1,4-Diamin für eine erfolgreiche Ringschlussaminolyse zu groß, was auch die ausschließliche Bildung von Nebenprodukten erklärt. Bei der Aminolyse mit 1,6-Diaminohexan konnte neben 87% [34] auch 9% offenkettiges 1:2-Bisaminolyseprodukt nachgewiesen werden. Auch bei dieser Reaktion hat sich THF abermals als günstigstes Lösungsmittel erwiesen.

Eine analytische HPLC-Trennung der Isomeren ist in allen Fällen möglich. Jedoch beobachtet man mit zunehmender Länge der Alkankette eine Angleichung der Retentionszeiten. Die Trennung von Substanzen ist auf semipräparativen HPLC-Säulen im Allgemeinen schlechter, was zur Folge hat, dass eine sinnvolle semipräparative Trennung nur für [34] und [35], nicht aber für [36], [37] oder [38] möglich ist (Abbildung C–55).

Die Isolierung der jeweiligen Isomere über eine säulenchromatographische Trennung ist aufgrund der geringen Unterschiede in den Retentionszeiten und dem schlechten Laufverhalten in verschiedenen Lösungsmittelgemischen nicht möglich.

²⁵⁷ Aus ¹H-NMR-Integration des Signals des NH-Protons und aus Röntgenstrukturanalyse.

²⁵⁸ Bestimmt über HPLC-Peak-Integration, Zuordnung nicht gesichert.

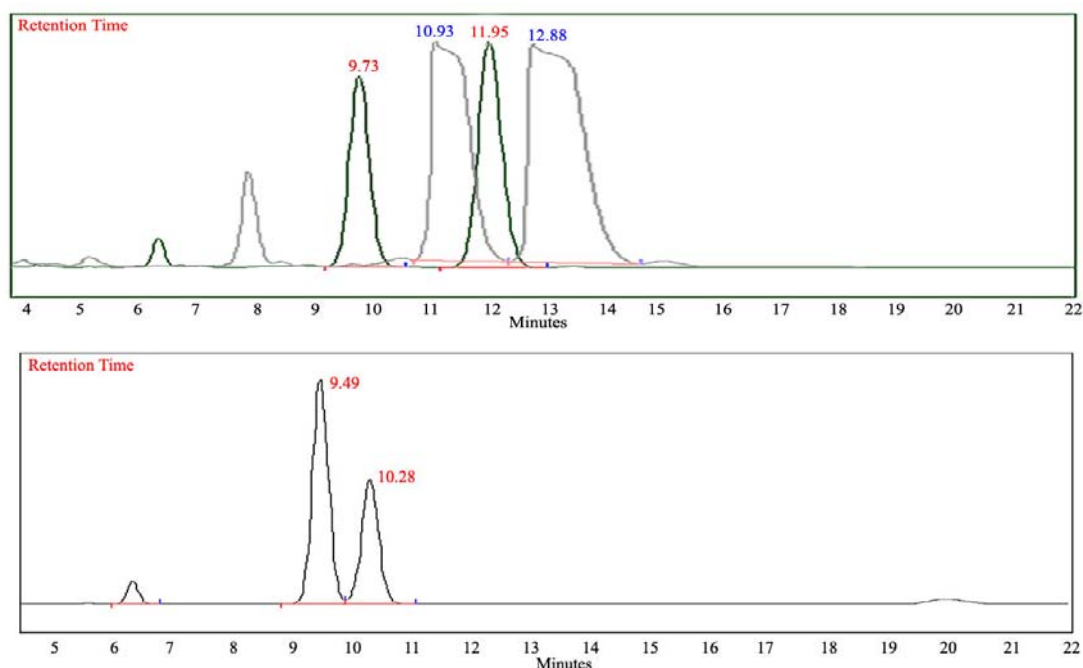


Abbildung C–55: HPLC-Trennungen: oben [35] - analytische Säule (rot)- präparative Säule (blau), unten [36] - analytische Säule.

Der Baseneinfluss wurde bei der Ringschlussaminolyse im Fall der Aminolyse mit 1,7-Diaminoheptan untersucht. Die Base wird vor der Zugabe des Diamins in THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ suspendiert. Tabelle C–12 zeigt, dass die Ausbeute an [35] stark von der Base abhängig ist. Natriumcarbonat zeigt eine erhebliche Ausbeutensteigerung unter den gegebenen Bedingungen, Cäsiumcarbonat bewirkt eine leichte Ausbeutensteigerung und Kalium-*tert*-butoxid hingegen bewirkt eine Zersetzung der Edukte. Die Produktbildung erfolgt unabhängig von der Basenzugabe stets in einem ungefähren 65:35 (*EE*)/(*EZ*)-Isomerenverhältnis.

Base	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] (Temp. bei Entfernen des Lösungsmittels)	Ausbeute an [35] [%]	(<i>EE</i>)/(<i>EZ</i>)-Verhältnis
Na_2CO_3	$-80(\rightarrow +15\text{ }^{\circ}\text{C})$	70%	65:35
Cs_2CO_3	$-80(\rightarrow +15\text{ }^{\circ}\text{C})$	42%	65:35
$\text{KO}t\text{Bu}$	$-80(\rightarrow +15\text{ }^{\circ}\text{C})$	Spuren	-

Tabelle C–12: Baseneinfluss bei der Ringschlussaminolyse mit 1,7-Diaminoheptan

2.2.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

2.2.1.2.1 Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren zeigen in Dichlormethan charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2054, 1970, 1930 \text{ cm}^{-1}$. Eine Abhängigkeit der Bandenlage von der Bis- oder Monosubstitution am Binaphthylgerüst oder von dessen Torsionswinkel ist nicht zu erkennen.

Die massenspektrometrische Untersuchung (FAB) zeigt für die Verbindungen [33] bis [38] die Molekülionenpeaks und die Abspaltungen einzelner Carbonylgruppen der Metallkomplexe. Der Fragmentionenpeak, der aus der Abspaltung von 5 Carbonylgruppen resultiert, zeigt meistens die stärkste Intensität.

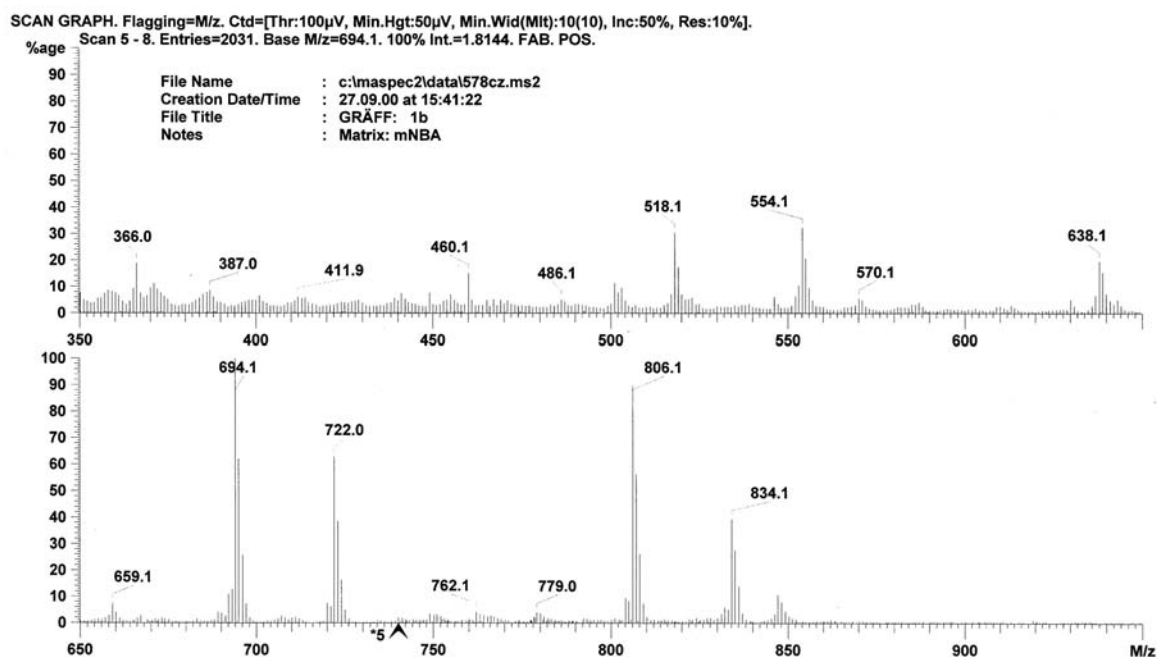


Abbildung C-56: Massenspektrogramm von [34]

2.2.1.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Interpretation der NMR-Spektren ist nur für [33], [34] und [35] möglich, da nur diese isomerenrein gewonnen und vermessen werden können²⁵⁹.

Alle Verbindungen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum die tieffeldverschobenen breiten Signale des Amidprotons bei ca. $\delta = 8.9$ ppm. Die genaue Lage ist stark vom Lösungsmittel und der Konfiguration der Carben-Stickstoff-Bindung abhängig. Bei den drei betrachteten Verbindungen ist eine Hochfeldverschiebung des (*Z*)-Amidprotons gegenüber dem (*E*)-Amidproton²⁶⁰ zu beobachten ($\Delta\delta = 0.2$ bis 0.7 ppm). Zwischen $\delta = 8.0$ und 7.0 ppm sind sämtliche aromatischen Protonen mit typischen Kopplungsmustern zu erkennen. Interessant sind ferner die Signale der Methoxygruppen um $\delta = 3.0$ ppm, die bei den symmetrischen (*EE*)-Isomeren eine Resonanz zeigen und bei den unsymmetrischen (*EZ*)-Isomeren dementsprechend zwei Signale. Die dem Stickstoff direkt benachbarten Methylengruppen zeigen ähnliche chemische Verschiebungen wie die Methoxygruppen und ein analoges Verhalten bezüglich der Symmetrie. Die restlichen Methylengruppen zeigen die den aliphatischen Protonen eigenen chemischen Verschiebungen zwischen $\delta = 2.1$ und 0.9 ppm.

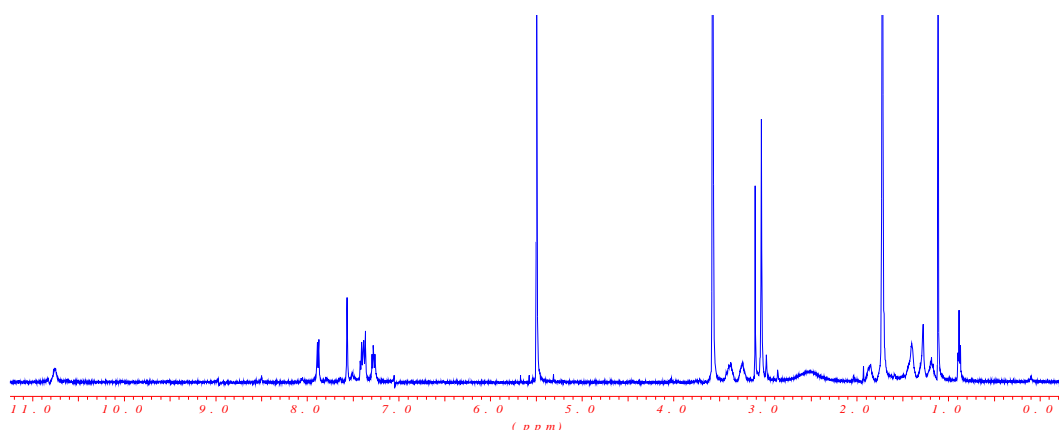


Abbildung C-57: ¹H-NMR-Spektrum von (*EE*)-[35] in *d*₈-THF ($\delta = 1.72$ & 3.57 ppm) mit restlichem CH2Cl2 ($\delta = 5.5$ ppm) und Methanol ($\delta = 3.1$ ppm)

²⁵⁹ Dennoch zeigen die ¹H-NMR-Spektren von [36], [37] oder [38] die charakteristischen Signale mehrerer Amidprotonen oder Methoxygruppen. Im ¹³C-NMR-Spektrum erkennt man bei [36], [37] oder [38] stets u.a. die Signale der Carbenkohlenstoffatome, der Carbonylgruppen und der Methoxygruppen.

²⁶⁰ Zuordnung siehe

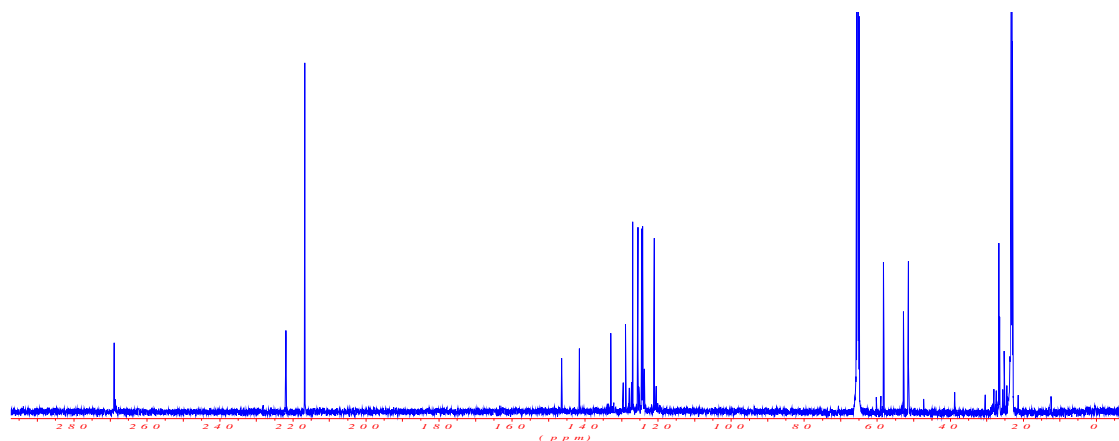


Abbildung C-58: ^{13}C -NMR-Spektrum von (EE)-[35] in d_8 -THF:

Fischer und Leupold haben bereits 1972 eine NMR-spektroskopische Methode vorgestellt, um (E)- und (Z)-Aminocarbenkomplexe zu unterscheiden^{83b}: Die Abschirmung bestimmter Protonen, wie z.B. einer (Z)-ständigen Methylengruppe, sollte in einem anisotropen Lösungsmittel eine kleinere Änderung der chemischen Verschiebung bei einem Wechsel zu einem isotropen Lösungsmittel erfahren als eine (E)-ständige Alkylgruppe (Abbildung C-59, obere Gleichung).

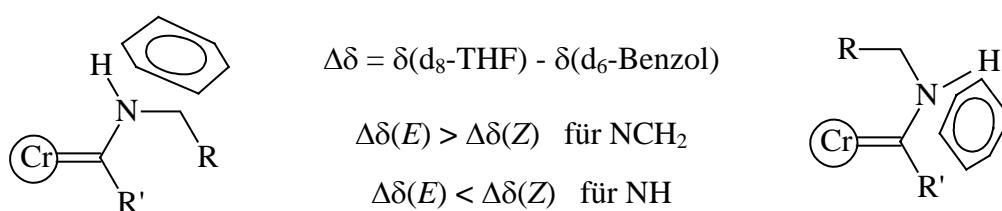


Abbildung C-59: Verhältnis der Änderung der chemischen Verschiebung in isotropen und anisotropen Lösungsmitteln und schematische Darstellung des Lösungsmiteleinflusses

Dieser empirisch vielfach bestätigte Effekt beruht auf der Tatsache, dass eine Koordination des Lösungsmittels bevorzugt am molekularen Dipol - hier dem Stickstoffatom als positiver Ladungsschwerpunkt - stattfindet und diese, je nach Lösungsmittel, direkte Auswirkung auf die Nachbargruppen und das Amidproton haben kann.

Sowohl das (*EE*)- wie das (*EZ*)-Isomer von [35] wurden jeweils in d_8 -THF und d_6 -Benzol vermessen. Abbildung C-60 zeigt das Signal des Amidprotons des (*EE*)-Isomers bei $\delta = 10.75$ ppm in d_8 -THF und bei $\delta = 8.8$ ppm d_6 -Benzol. Für $\Delta\delta(E)$ ergibt sich somit ein Wert von 1.95 ppm.

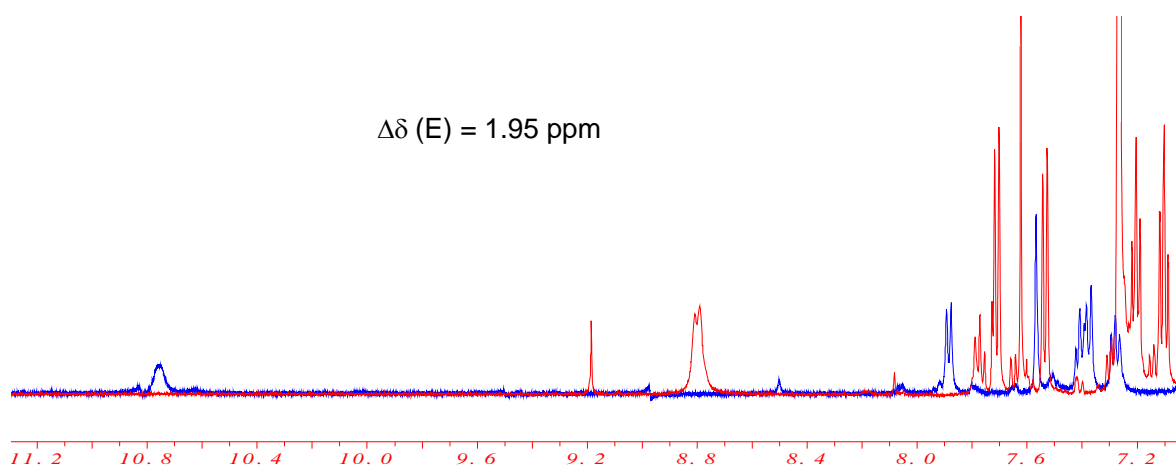


Abbildung C-60: ^1H -NMR-Spektrum von (*EE*)-[35]: Ausschnitt mit NH-Signalen in d_6 -Benzol und d_8 -THF

Abbildung C-61 zeigt die Spektren des (*EZ*)-Isomers. Der Ausschnitt beinhaltet die Signale der Amidprotonen bei $\delta = 10.74$ (*E*) und 9.98 (*Z*) ppm in d_8 -THF und bei $\delta = 8.8$ (*E*) und 8.2 (*Z*) ppm d_6 -Benzol. Für $\Delta\delta(E)$ ergibt sich somit ein Wert von 1.94 ppm und für $\Delta\delta(Z)$ ergibt sich somit ein Wert von 1.78 ppm.

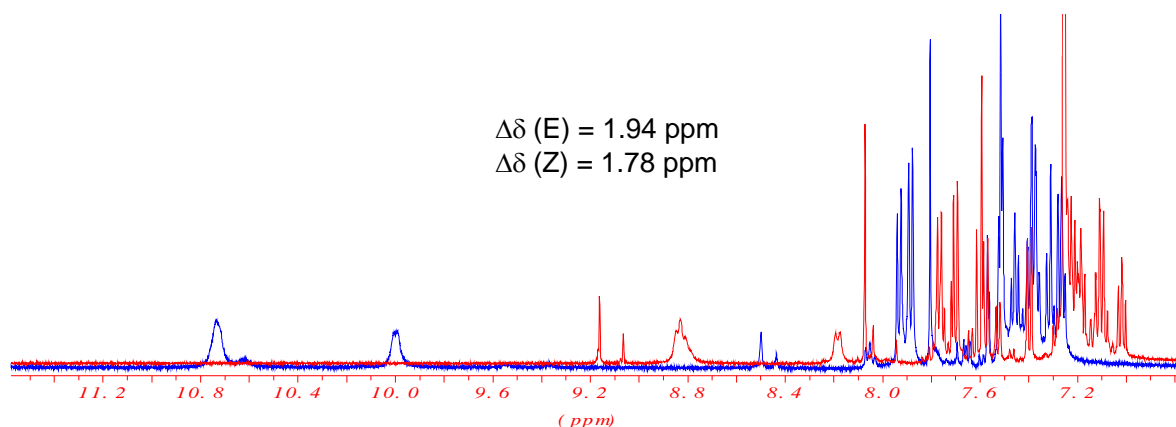


Abbildung C-61: ^1H -NMR-Spektrum von (*EZ*)-[35]: Ausschnitt mit NH-Signalen in d_6 -Benzol und d_8 -THF

Dies steht im Widerspruch zu dem in Abbildung C-59 beschriebenen Verhalten. $\Delta\delta(E)$ und $\Delta\delta(Z)$ unterscheiden sich zudem kaum ($\Delta\Delta\delta = 0.16$), was im Gegensatz zu den Ergebnissen von *J. Sültemeyer*²⁶¹ steht, der bei einfachen Alkenylaminocarbenkomplexen $\Delta\Delta\delta$ -Werte von bis zu 0.5 ppm beobachten konnte. Gründe für dieses Ergebnis können in der Verwendung von d_8 -THF als nicht ideal isotropem Lösungsmittel liegen²⁶². Trotz dieses Umstandes sollte d_8 -THF grundsätzlich andere Komplexierungseigenschaften haben als d_6 -Benzol und somit eine ähnliche Verschiebungsdifferenzierung bewirken. Als gravierendere Einschränkung kann eher die durch die konformationelle Starrheit begründete Zugangshinderung des Lösungsmittels angesehen werden. Der gehinderte Zugang würde sich für beide Lösungsmittel gleichermaßen auswirken und damit die beschriebenen Effekte verhindern.

In einem weiteren NMR-Experiment wurde (*EE*)-[**35**] in einem Druck-NMR-Röhrchen über mehrere Stunden in d_6 -Benzol auf 120 °C erhitzt um eine Isomerisierung zu erreichen.

Die (*E/Z*)-Isomerisierungsbarriere von Aminocarbenchromkomplexen ist von *Hegedus* auf 105 kJ^{64f} bestimmt worden. Die dieser Energie entsprechende Temperatur übersteigt 120°C und kann unter den bestehenden apparativen Voraussetzungen nicht erreicht werden. (*EE*)-[**35**] zeigt allerdings bereits unter 120°C eine stetige Zersetzung. Eine (*E/Z*)-Isomerisierung war bis 120°C nicht zu beobachten.

2.2.1.2.3 Röntgenspektroskopie

Die Produkte der Ringschlussaminolyse von [**5b**] und 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan und 1,7-Diaminoheptan erfordern mit ihren ansonsten schlecht kristallisierbaren - weil allzu flexiblen - Alkanketten spezielle Kristallisationsbedingungen. Es besteht der Widerspruch, dass einerseits eine langsame Kristallisation für die Gewinnung von röntgenkristallographisch geeigneten Kristallen unerlässlich ist,

²⁶¹ J. Sültemeyer, *Dissertation*, Universität Bonn, 2000.

²⁶² In $CDCl_3$ ist eine stetige allmähliche Zersetzung der Aminocarbenkomplexe im Verlauf der Messungen zu beobachten.

andererseits die Produkte keine unbegrenzte Haltbarkeit besitzen. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Bildung von Zersetzungsprodukten, die für eine gezielte Kristallisation hinderlich sind. Mehrere Versuche, eine Kristallisation über einen stetigen Temperaturgradienten (RT \rightarrow $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Diethylether, THF, *n*-Hexan) zu erreichen, schlugen fehl, da die Kristallisation entweder gar nicht oder zu schnell erfolgte und mikrokristalline Substanz lieferte. Auch die Diffusion des Lösungsmittels über ein Septum bei tiefer Temperatur als einfacher Konzentrationsgradient war nicht erfolgreich.

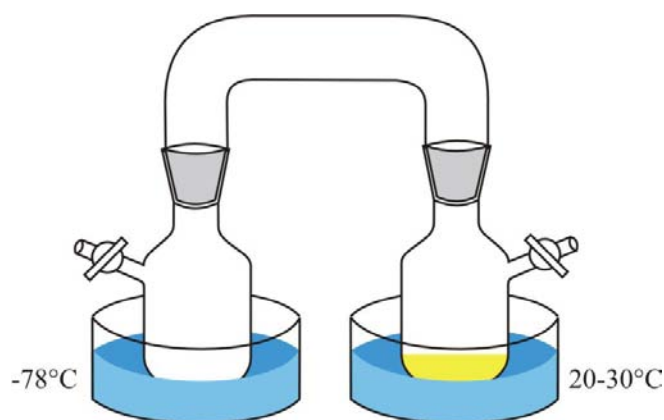


Abbildung C-62: Skizze des Aufbaus zur Kristallisation der Produkte der Ringschlussaminolyse

Erst die kombinierte Anwendung eines Polaritäts- und Konzentrationsgradienten lieferte geeignete Kristalle. Die Kristallisation erfolgt in einem *n*-Heptan/Aceton 3:1-Gemisch. Die Substanzen sind in Aceton sehr gut und in *n*-Heptan schlecht löslich. Über die in Abbildung C-62 skizzierte Apparatur erreicht man eine steuerbare, sehr langsame Diffusion der leichtflüchtigeren Komponente (in diesem Fall: Aceton) unter Schutzgas. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist zum einen über die Länge des U-Rohres, wie auch über den Temperaturunterschied der beiden Vorlagen zu steuern. Die Dauer der Kristallisationen beträgt ein bis drei Wochen. Als optimale Temperaturführung hat sich eine Kühlung der Lösungsmittelsammelvorlage (Abbildung C-62, links) auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine bei $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagerte Produktvorlage erwiesen, wobei diese Bedingungen während der gesamten Kristallisation ununterbrochen aufrecht erhalten werden sollten.

(±)-1,5-Ringschlussaminolyseprodukt [33]

Die Kristallisation von (±)-[33] liefert monokline racemische Kristalle der Raumgruppe C2/c Nr.15 (Abbildung C–63).

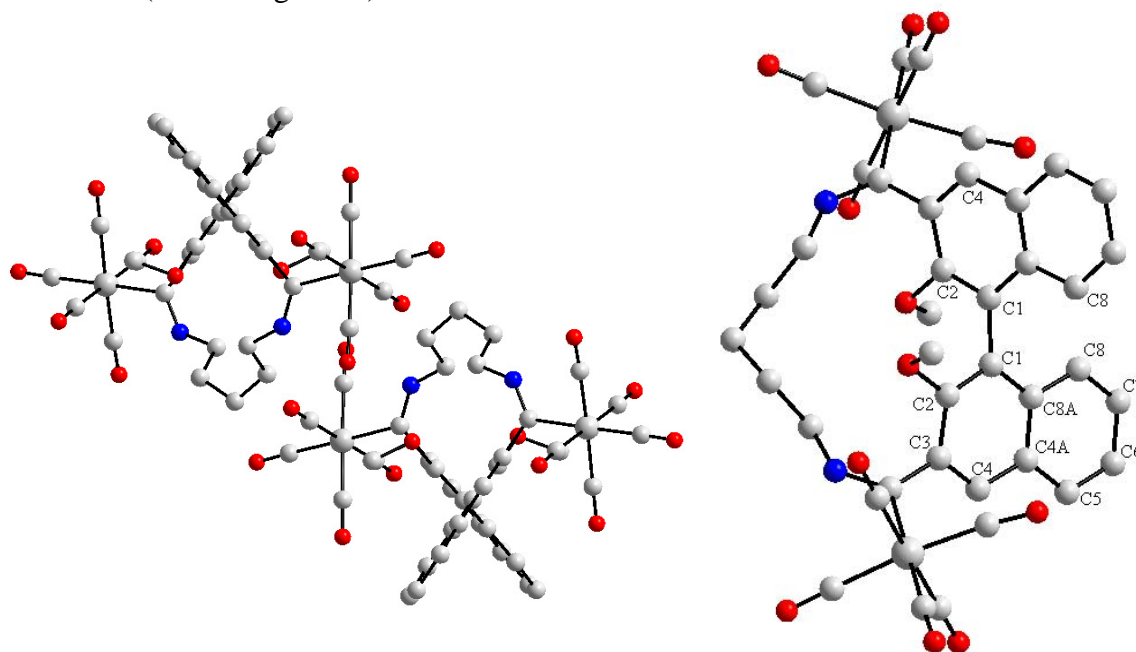


Abbildung C–63: Ansicht der Röntgenkristallstruktur von [33]

Der Torsionswinkel der beiden Naphthylebenen beträgt 70.7° (C2-C1-C1'-C2'). Dieser Winkel ist sicherlich einerseits auf die stets zu berücksichtigenden Packungseffekte zurückzuführen, wie andererseits auf zahlreiche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und letztendlich die Ringspannung (Tabelle C—13).

D-H...A *	d(D-H)	d(H...A)	\angle (DHA)
N10-H10...O _{Carbonyl} , ortho	0.88	2.82	131.1
C21-H21...O _{Carbonyl} , para	0.98	2.77	113.2
C21-H21...O _{Carbonyl} , ortho	0.98	2.65	111.5
C8-H8...O _{Carbonyl} , ortho	0.95	2.50	168.8
C6-H6...O _{Carbonyl} , ortho	0.95	2.57	169.3
C _{Methoxy} -H _{Methoxy} ...O _{Carbonyl} , ortho	0.99	2.51	177.9

Tabelle C—13: Wasserstoffbrückenbindungen in [33] in Å

Auffallend bei der Bewertung der Wasserstoffbrückenbindungen ist die Tatsache, dass alle Carbonylsauerstoffatome als Akzeptoren an mindestens einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind. Als Donoren treten neben der Amidgruppe auch die Methoxygruppe und sogar aromatische CH-Gruppen auf.

Analog zu der in Kapitel C1.2.3 beschriebenen Röntgenstruktur von [7b] ist auch bei dieser Struktur eine Abwinkelung der beiden Naphthylhälften gegeneinander festzustellen (Abbildung C-64). Diese sind mit 8.5° für die x-Abwinkelung und mit 10.5° für die y-Abwinkelung um ein Vielfaches größer als in [7b].

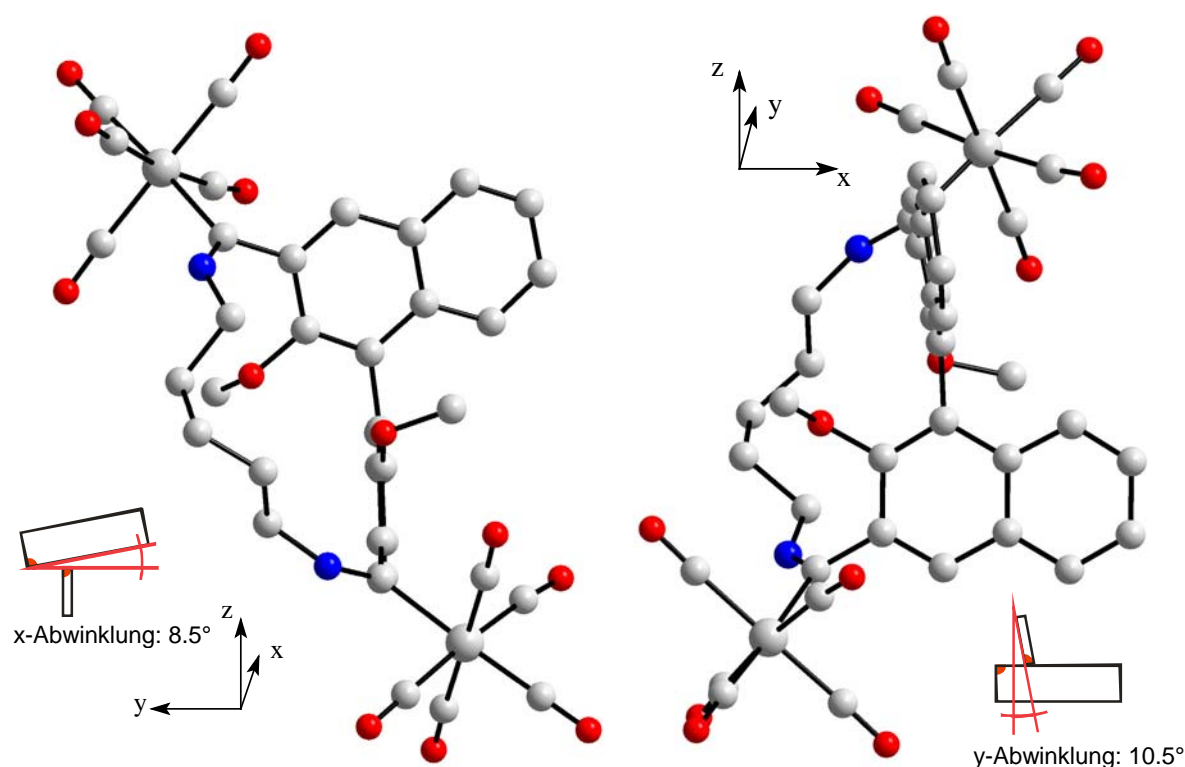


Abbildung C-64: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von [33] – links: x-Abwinkelung, rechts: y-Abwinkelung.

Position	x-Abwinkelung [$^\circ/2$]	Position	y-Abwinkelung [$^\circ$]
C4-C1-C1'	8.5	C8-C1-C4'	10.5
C4'-C1'-C1	8.5	C8'-C1'-C4	10.5

Tabelle C-14: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von [33]

Diese starken Verzerrungen (Tabelle C—14) gegenüber **[7b]** sind ein klarer Hinweis auf einen Ringspannungsabbau, der nicht nur durch eine Verkleinerung des relativ variablen Torsionswinkels der beiden Naphthylhälften stattfindet, sondern der bei der starken Spannung durch die kurze Pentanbrücke auch durch eine größtmögliche Dehnung in dem an sich starren Binaphthylsystem stattfindet.

In der Röntgenstruktur von **[7b]** stellt man eine Aufhebung der C_2 -Symmetrie durch nicht-planare Phenanthrensysteme fest. Die Naphthylsysteme von **[33]** sind im Vergleich zu **[7b]** weitestgehend planar und die Abwinklungen um die x- bzw. y-Achse symmetrisch. Dies bedingt einen Erhalt der C_2 -Symmetrie der beiden Enantiomere. Am Beispiel von **[33]** können die Bindungslängen und -winkel auch stellvertretend für die später beschriebenen Röntgenstrukturen diskutiert werden: Die aromatischen CC-Bindungslängen liegen zwischen 1.37 und 1.42 Å und zeigen damit - genauso wie die Winkel zwischen 118° und 121° - keine auffälligen Merkmale. Die aliphatischen CC-Bindungslängen liegen zwischen 1.48 und 1.58 Å. Die Bindung der Carbonylgruppen zum Metall zeigt Längen zwischen 1.141 und 1.157 Å, wobei die *trans*-ständige Carbonylgruppe aufgrund des *trans*-Effektes²⁶³ den größten Abstand zum Metall aufweist²⁶⁴. Dementsprechend ist auch der C-O-Abstand in den Carbonylgruppen im *trans*-CO-Liganden am längsten ($d_{C-O} = 1.141-1.157$ Å). Der Bindungsabstand zwischen Metall und Carbenkohlenstoffatom beträgt 2.095 Å und bewegt sich damit im üblichen Bereich für Chromcarbenkomplexe. Der partielle Doppelbindungscharakter der $C_{\text{Carben}}-N$ -Bindung wird eindeutig durch den Abstand der beiden Atome von 1.324 Å bestätigt. Die Länge der $C_{\text{Carben}}-C_{\text{Aryl}}$ -Bindung liegt, wie für eine Einfachbindung zu erwarten, bei 1.475 Å.

Bei der Betrachtung der Elementarzelle fällt weiterhin auf, dass (*S*)- und (*R*)-Enantiomer des Racemats stets paarweise beieinander ist (Abbildung C–65).

²⁶³ Durch die Metall-CO-Rückbindung wird Elektronendichte in das antibindende π^* -MO des Carbonylfragmentes übertragen. Dies bewirkt eine Schwächung, bzw. Verlängerung der CO-Bindung. Der *trans*-CO-Ligand steht aufgrund seiner Wechselwirkung mit ein und demselben Orbital am Metall mit dem auch der Carbenligand wechselwirkt unter einem direkten Einfluss des Carbenliganden. Dieser erhöht durch seine σ -Hinbindung zum Metall die Elektronendichte am Metall und somit auch dessen Donorfähigkeit speziell auf den *trans*-CO-Liganden. Die Auswirkungen des *trans*-Effektes bewirken auch die unterschiedliche chemische Verschiebung der Carbonylgruppen im NMR.

²⁶⁴ a) E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *24*, 407; b) siehe auch ^b.

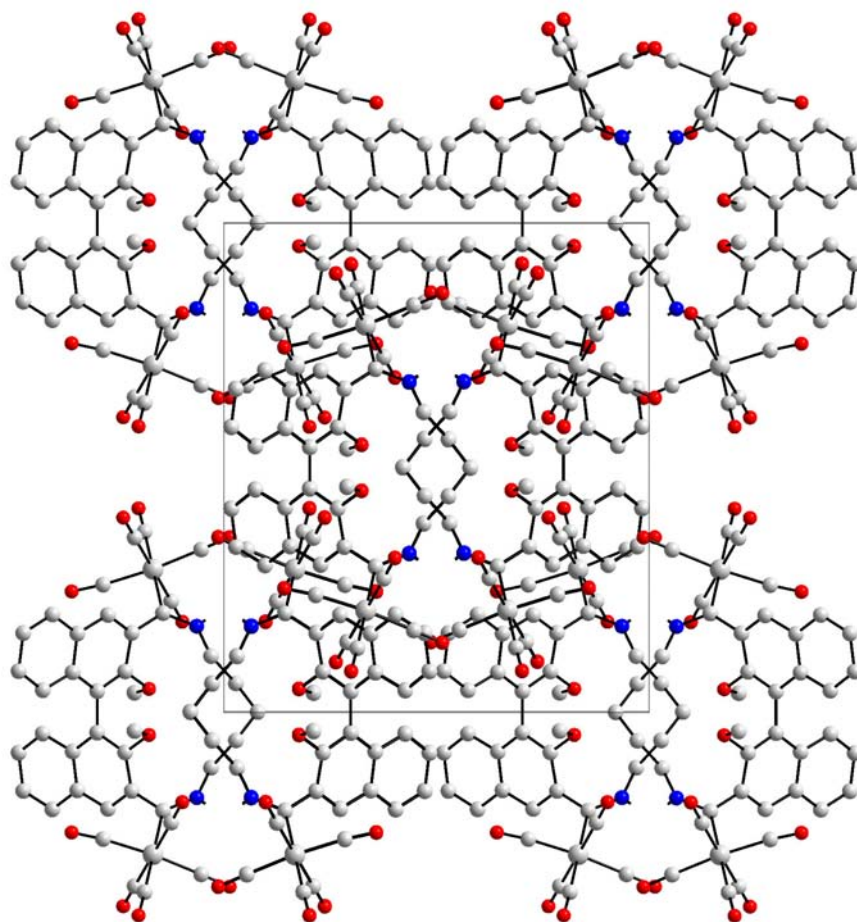


Abbildung C-65: Elementarzelle von [33]²⁶⁵

²⁶⁵ Drehung der Elementarzelle: x 0°, y -17.5201°, z 0°; Rotationsschwerpunkt: x 0.03125; y 0. Einige Molekülfragmente in der Elementarzelle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

(R)-1,6-Ringschlussaminolyseprodukt [34]

Die Kristallisation von (R)-[34] liefert orthorhombische enantiomerenreine Kristalle der Raumgruppe P2(1)2(1)2(1) Nr.19 (Abbildung C–66).

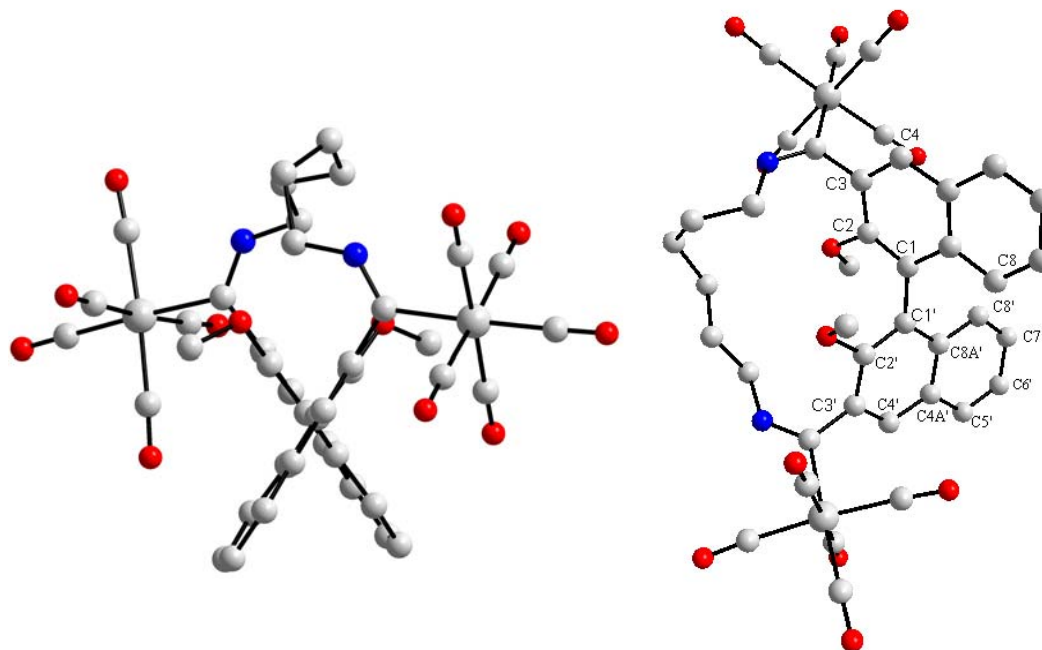


Abbildung C–66: Ansichten der Röntgenkristallstruktur von [34]

Die in Abbildung C–66 erkennbare Torsion der beiden Naphthylebenen der Verbindung [34] ist im Festkörper mit 65.66° der kleinste Winkel (C2-C1-C1'-C2') unter den in dieser Arbeit erhaltenen vergleichbaren Strukturen. Dieser Winkel ist auch hier (vgl. Struktur von [33]) zum einen auf die Ringspannung zurückzuführen, als auch auf Packungseffekte und Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle C–13).

D-H...A *	d(D-H)	d(H...A)	\sphericalangle (DHA)
N10-H10...O _{Aceton}	0.879(15)	2.297(16)	170.9(19)
C21-H21...O _{Carbonyl, ortho}	0.98	2.52	155.5

Tabelle C–15: Wasserstoffbrückenbindungen in [34] in Å

Die Anzahl der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen von [34] ist verglichen mit [33] sehr gering. Als stabilisierende Komponente kann man eingelagerte Acetonmoleküle des Aceton/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisches, aus dem die Substanz kristallisiert wurde, erkennen. Diese zeigen je Molekül [34] eine Wasserstoffbrückenbindung jeweils zu den beiden Amidwasserstoffatomen.

Die Abwinkelungen der beiden Naphthylhälften gegeneinander (Abbildung C-67) sind asymmetrisch und mit durchschnittlich 7° für die *x*-Abwinkelung und 8° für die *y*-Abwinkelung um ein Vielfaches größer als in [7b] aber kleiner als in [33].

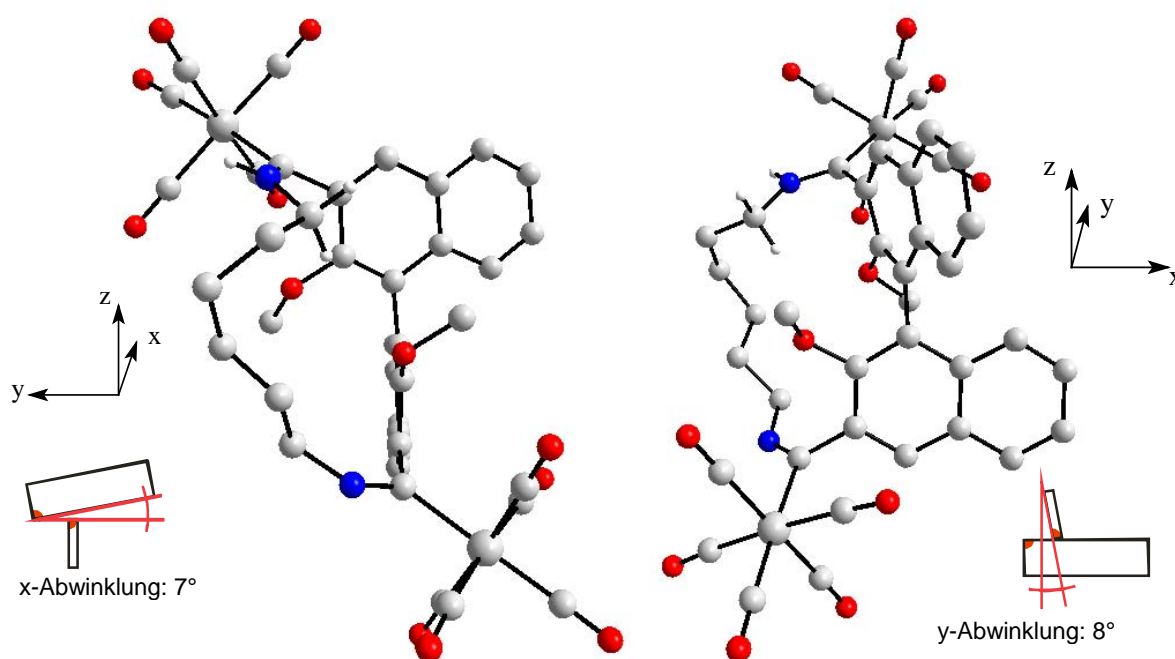


Abbildung C-67: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von [34] – links: *x*-Abwinkelung, rechts: *y*-Abwinkelung.

Position	<i>x</i> -Abwinkelung [$^\circ/2$]	Position	<i>y</i> -Abwinkelung [$^\circ$]
C4-C1-C1'	8.7	C8-C1-C4'	6.0
C4'-C1'-C1	6.2	C8'-C1'-C4	10.4

Tabelle C-16: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von [34]

Bei [34] findet der Abbau der Spannung, die durch die relativ kurze Länge der Alkankette des Diamins verursacht wird, ebenso wie bei [33] auch durch Deformationen des Gerüsts statt²⁶⁶. Unter Berücksichtigung der Deformation und der Kettenlänge ist es daher umso erstaunlicher, dass [34] dennoch den kleinsten Torsionswinkel aller untersuchter Strukturen zeigt.

Die Naphthylsysteme sind auch in dieser Struktur weitestgehend planar, jedoch ist aufgrund der beiden asymmetrischen Abwinklungen dennoch keine exakte C_2 -Symmetrie gegeben. Die aromatischen CC-Bindungen haben eine durchschnittliche Länge von $1.40 \pm 3 \text{ \AA}$ und zeigen damit keine auffälligen Merkmale. Die Winkel der Kohlenstoffatome im Aromaten weisen Werte bei $120^\circ \pm 2^\circ$ auf. Alle aliphatischen CC-Bindungen haben eine Bindungslänge zwischen 1.51 und 1.54 \AA . Die für [33] beschriebenen strukturellen Eigenschaften des Metallcarbonylcarbenfragmentes sind hier sinngemäß übertragbar. Abbildung C-68 zeigt die Elementarzelle von [34]. Gut zu erkennen sind die Acetonmoleküle in den Zwischenräumen der Moleküle und deren Nähe zu den Carbonylgruppen (Wasserstoffbrückenbindung).

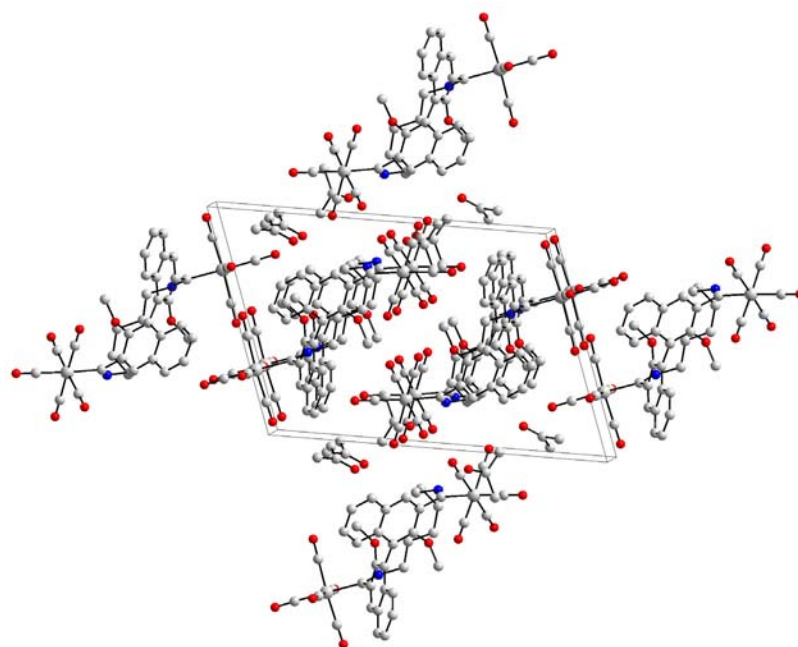


Abbildung C-68: Elementarzelle von [34]²⁶⁷

²⁶⁶ Die Abwinkelungen sind gegenüber [33] um ca. 20% kleiner.

²⁶⁷ Drehung der Elementarzelle: x -93.2852° , y -0.826854° , z 74.9417° ; Rotationsschwerpunkt: x 0.03125; y 0.03125.

(S)- und (R)-1,7-Ringschlussaminolyseprodukte [35]

Die Kristallisation von (R)-[35] liefert orthorhombische enantiomerenreine Kristalle der Raumgruppe P2(1)2(1)2(1) Nr.19 und die Kristallisation von (S)-[35] liefert monokline enantiomerenreine Kristalle der Raumgruppe P2(1) (No.4) (Abbildung C–66).

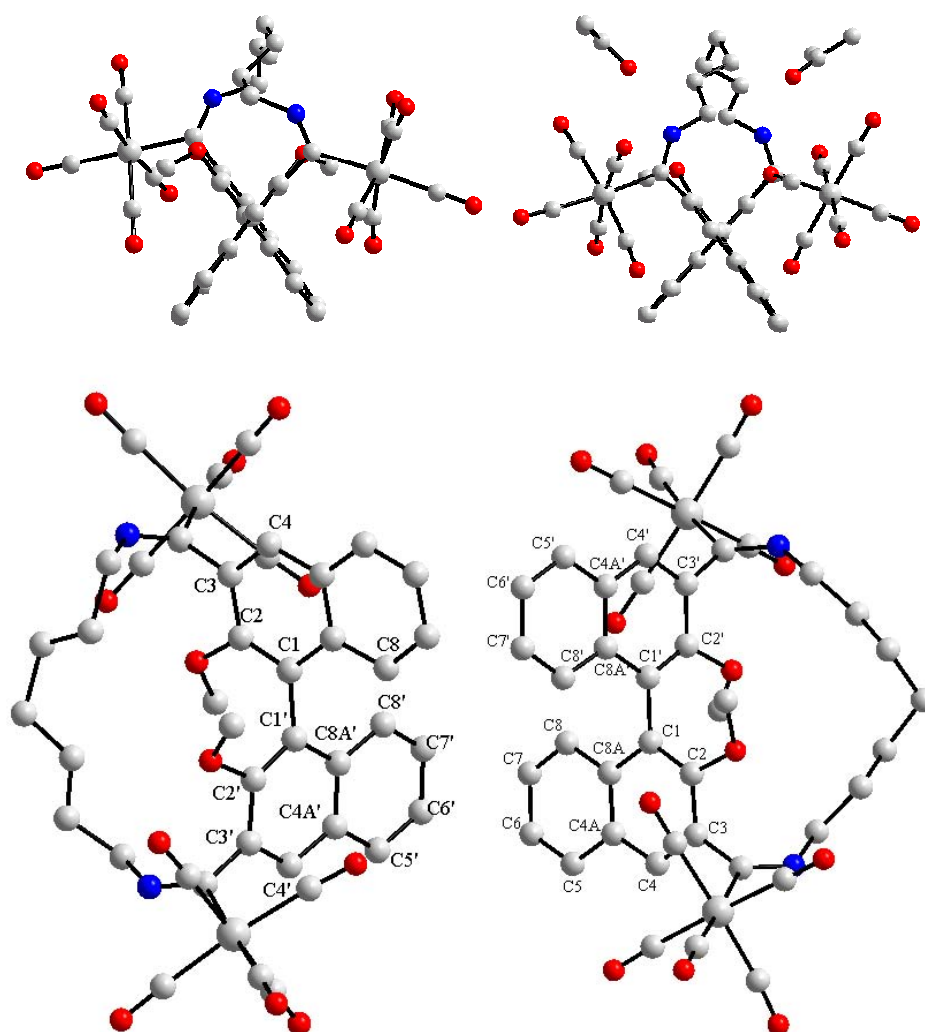


Abbildung C–69: Ansicht der Röntgenkristallstrukturen links von (R)-[35] und rechts von (S)-[35]

Abbildung C–69 zeigt die Röntgenstrukturen der beiden Enantiomere der Verbindung [35]. Aus nicht nachvollziehbaren Gründen hat das (S)-Enantiomer bei der Kristallisation Aceton eingelagert und das (R)-Enantiomer nicht. Dies bewirkt einen merklichen

Unterschied bei den Torsionswinkeln (C2-C1-C1'-C2') der jeweiligen beiden Naphthylebenen im Festkörper (71.36° für das (*R*)-Enantiomer und -75.66° für das (*S*)-Enantiomer. Dies ist ein anschauliches Beispiel für das relativ weiche Torsionspotential der Biarylbindung (C1-C1'), das die bereits erwähnten Einflüsse von Lösungsmitteln, Packungseffekten, Ringspannung und Wasserstoffbrückenbindungen erfährt.

D-H...A *	d(D-H)	d(H...A)	∠(DHA)
N10-H10...O _{Carbonyl, ortho}	0.88	2.39	154.0
N10-H10...O _{Carbonyl, ortho}	0.88	2.51	113.9
N18-H18...O _{Carbonyl, para}	0.88	2.32	142.1

Tabelle C—17: Wasserstoffbrückenbindungen in (*R*)-[35] in Å

D-H...A *	d(D-H)	d(H...A)	∠(DHA)
N10-H10...O _{Aceton}	0.870(17)	2.006(18)	165(2)
N18-H18...O _{Aceton}	0.883(17)	2.081(18)	166(2)
C _{Aceton} -H _{Aceton} ...O _{Carbonyl, para}	0.98	2.66	128.2
C _{Aceton} -H _{Aceton} ...O _{Carbonyl, ortho}	0.98	2.54	149.4
C _{Aceton} -H _{Aceton} ...O _{Carbonyl, ortho}	0.98	2.47	147.5
C6-H6...O _{Carbonyl, ortho}	0.95	2.44	127.9
C _{Aceton} -H _{Aceton} ...O _{Aceton}	0.98	2.65	160.7

Tabelle C—18: Wasserstoffbrückenbindungen in (*S*)-[35] in Å

In der Struktur von (*R*)-[35] sind nur wenige Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidwasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe zu erkennen (Tabelle C—17). Bei (*S*)-[35] hingegen zeigen die Amidwasserstoffatome genauso wie die Carbonylgruppen Wasserstoffbrückenbindungen zum Aceton statt untereinander (Tabelle C—18). (*S*)-[35] zeigt zusätzlich eine bereits aus der Struktur von [33] bekannte Wasserstoffbrückenbindung des aromatischen Wasserstoffatoms in pseudo-*para*-Position zu einer *ortho* Carbonylgruppe.

Die Unterschiede in den Abwinkelungen von (*R*)-[35] (Abbildung C–70) und (*S*)-[35] (Abbildung C–71) sind recht groß: (*S*)-[35] kommt der ungestörten Konformation von [7b] recht nahe, (*R*)-[35] hingegen eher der von [34].

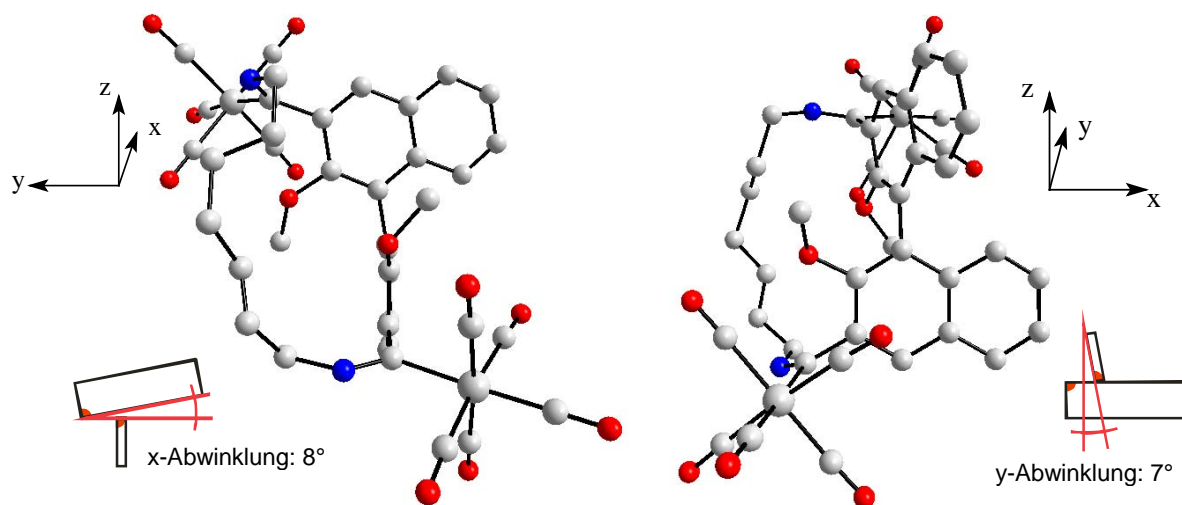


Abbildung C-70: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von (R)-[35] – links: x-Abwinkelung, rechts: y-Abwinkelung.

Position	x-Abwinkelung [$^{\circ}/2$]	Position	y-Abwinkelung [$^{\circ}$]
C4-C1-C1'	7.0	C8-C1-C4'	8.2
C4'-C1'-C1	8.6	C8'-C1'-C4	6.3

Tabelle C-19: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von (R)-[35]

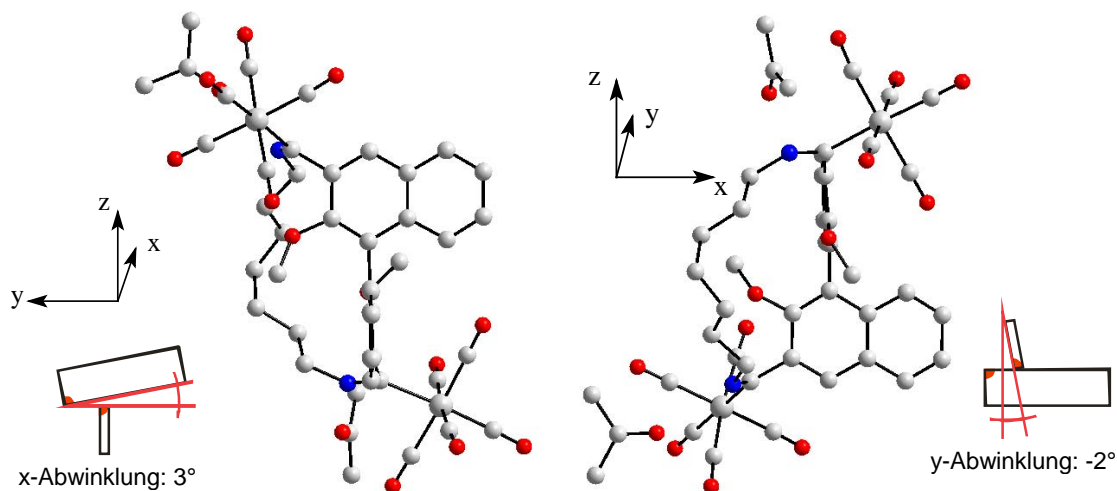


Abbildung C-71: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von (S)-[35] – links: x-Abwinkelung, rechts: y-Abwinkelung.

Position	x-Abwinkelung [$^{\circ}/2$]	Position	y-Abwinkelung [$^{\circ}$]
C4-C1-C1'	4.6	C8-C1-C4'	-4.2
C4'-C1'-C1	1.6	C8'-C1'-C4	-0.1

Tabelle C-20: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von (S)-[35]

Der Vergleich der beiden Strukturen zeigt eindrucksvoll, wie abhängig die Geometrie von äußeren Einflüssen ist. Die γ -Abwinkelung ist bei Anwesenheit des Lösungsmittels im Festkörper trotz ansonsten gleicher Ringspannung um 9° verringert.

Betrachtet man die aromatischen Systeme, so zeigen diese - wie die anderen vergleichbaren Systeme - eine weitgehende Planarität. Die Abwinkelungen sind abermals nicht C_2 -symmetrisch. Die aromatischen CC-Bindungen haben eine durchschnittliche Länge von $1.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$ und zeigen damit keine auffälligen Merkmale. Alle aliphatischen CC-Bindungen haben eine Bindungslänge zwischen 1.47 und 1.53 \AA . Die Winkel der Kohlenstoffatome im Aromaten haben Werte bei $120^\circ \pm 3^\circ$. Die für [33] beschriebenen strukturellen Eigenschaften des Metallcarbonylcarbenfragmentes zeigen keine auffälligen Änderungen. Abbildung C-72 zeigt die Elementarzellen von (*R*)-[35] und (*S*)-[35]. In der rechten Abbildung sind die Acetonmoleküle und deren Ausrichtung zu den NH-Wasserstoffatomen gut erkennbar.

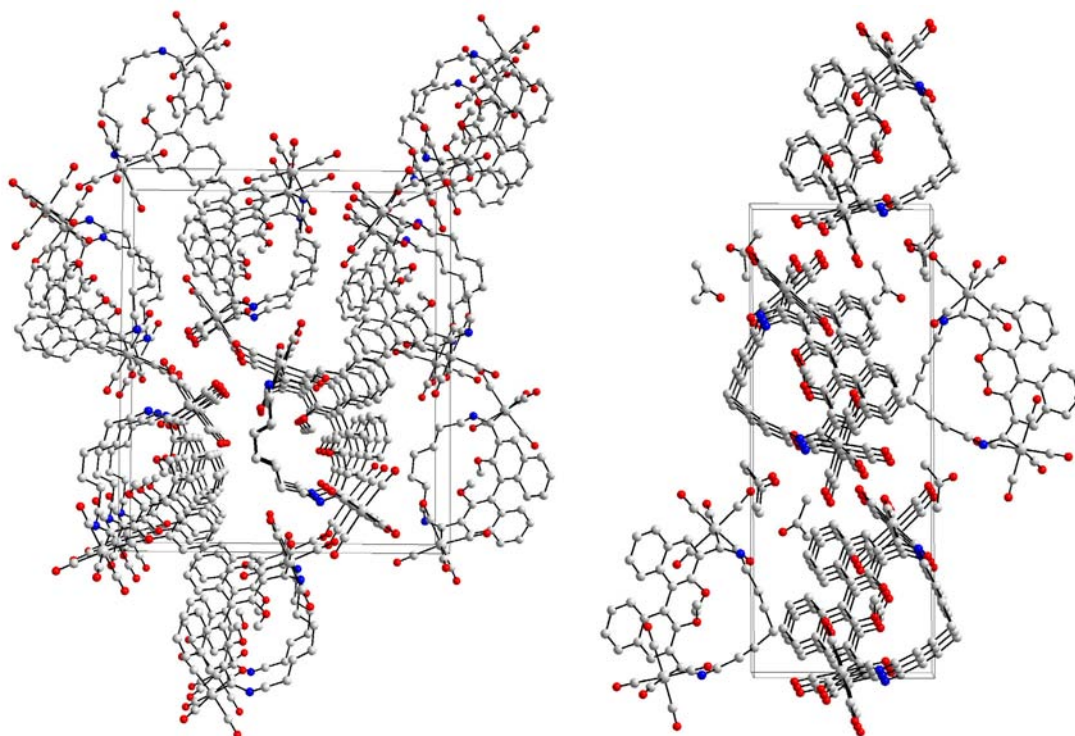


Abbildung C-72: links Elementarzelle von (*R*)-[35]²⁶⁸ und rechts Elementarzelle von (*S*)-[35]²⁶⁹

²⁶⁸ Drehung der Elementarzelle: x 10.2459° , y -86.7808° , z 100.737° ; Rotationsschwerpunkt: x -0.03125 ; y 0.4375 .

(R)-1,8-Ringschlussaminolyseprodukt [36]

Die Kristallisation von (R)-[36] liefert monokline enantiomerenreine Kristalle der Raumgruppe P2(1) Nr.4 (Abbildung C-66).

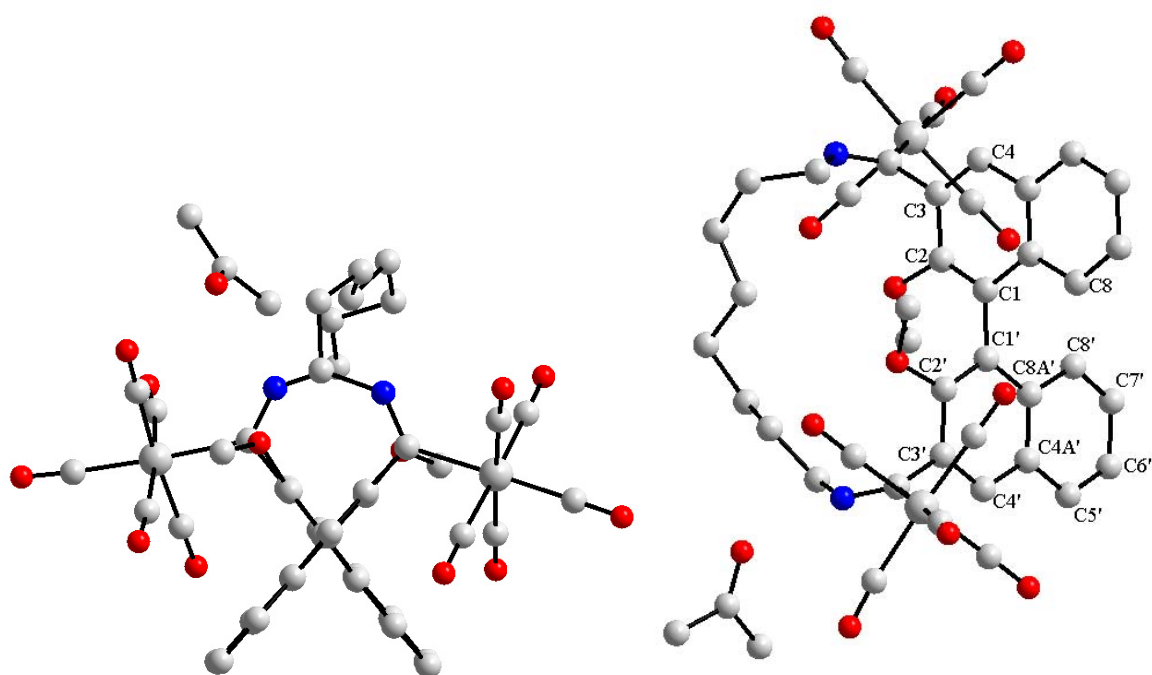


Abbildung C-73: Ansichten der Röntgenkristallstruktur von [36]

Bei Verbindung [36] beträgt die Torsion (C2-C1-C1'-C2') der beiden Naphthylebenen im Festkörper 75.40°. Dieser Wert ist mit dem der anderen Strukturen vergleichbar und unterliegt auch den gleichen Einflussgrößen.

D-H...A *	d(D-H)	d(H...A)	∠(DHA)
N10-H10...O _{Carbonyl, para}	0.890	2.292	165
N10-H10...O _{Aceton}	0.901	1.960	167
C _{Aceton} -H _{Aceton} ...O _{Carbonyl, ortho}	0.98	2.56	146.0

Tabelle C-21: Wasserstoffbrückenbindungen in [36] in Å

²⁶⁹ Drehung der Elementarzelle: x -63.4851°, y 87.5562°, z -116.748°; Rotationsschwerpunkt: x 0.125; y -0.90625.

Die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle C—21) bestehen abermals zwischen dem eingelagerten Lösungsmittel Aceton, den Amidwasserstoffatomen und den Carbonylgruppen.

Die Abwinkelungen der aromatischen Systeme (Tabelle C—22) sind asymmetrisch und mit durchschnittlich 4° für die x-Abwinklung und 3° für die y-Abwinklung recht klein.

Position	x-Abwinklung [$^\circ/2$]	Position	y-Abwinklung [$^\circ$]
C4-C1-C1'	4.2	C8-C1-C4'	2.1
C4'-C1'-C1	3.2	C8'-C1'-C4	3.6

Tabelle C—22: Winkel zwischen den Naphthylsystemen von [36]

Die asymmetrische Verzerrung bewirkt auch bei diesem System eine Aufhebung der C_2 -Symmetrie. Alle aromatischen und aliphatischen CC-Bindungen sowie die strukturelle Beschaffenheit des Metallcarbonylcarbenfragmentes zeigen keine außergewöhnlichen Merkmale. Abbildung C–68 zeigt die Elementarzelle von [36]. Gut zu erkennen sind die Acetonmoleküle und deren Ausrichtung zum Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen.

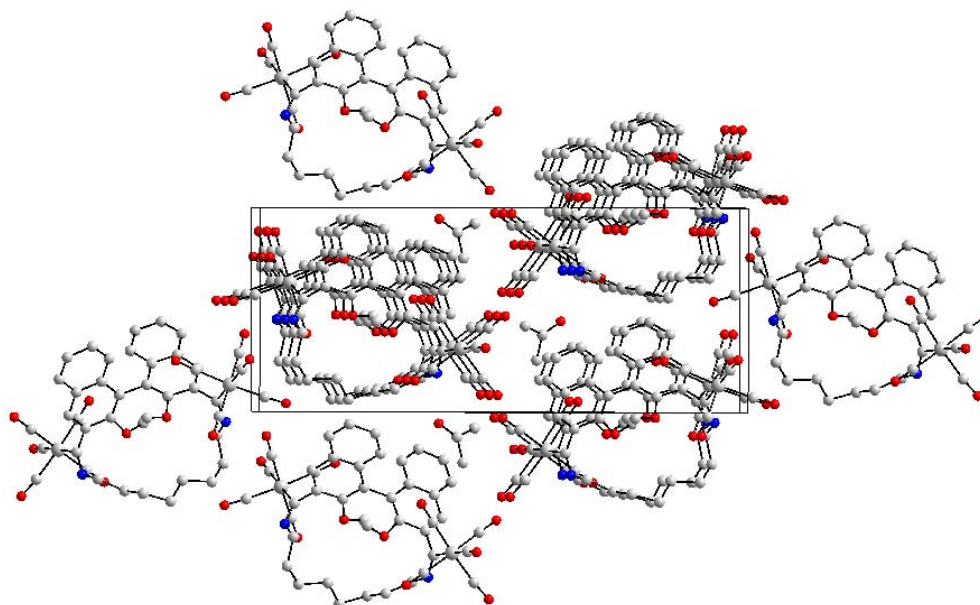


Abbildung C–74: Elementarzelle von [36]²⁷⁰

²⁷⁰ Drehung der Elementarzelle: x -93.2852° , y -0.826854° , z 74.9417° ; Rotationsschwerpunkt: x 0.03125; y 0.03125.

Vergleich der Strukturdaten der Ringschlussaminolyseprodukte:

Beim Vergleich der Strukturen (Tabelle C—23) fällt auf, dass keine eindeutige Korrelation von Torsionswinkel und Länge der ringschließenden Alkylkette gegeben ist. Die Winkel befinden sich allesamt an der unteren Grenze der für Binaphthylsysteme üblichen Werte von 60 bis 130.²⁷¹ Die durch eine Verkürzung der Länge der Kette aufgebaute Ringspannung wird vielmehr auch über die Änderung der Geometrie des jeweiligen Moleküls abgebaut. Vergleichend können zwei Winkel betrachtet werden (Drehung eines aromatischen Naphthylsystems um die x- oder y-Achse gegenüber dem anderen). Der Vergleich zeigt, dass diese beiden Winkel eine Korrelation zur Ringspannung zeigen: desto kürzer die Kettenlänge, desto stärker die Abwinklung.

Diese Aussage ist jedoch unter der Einschränkung der Effekte, die von dem im Kristall eingelagerten Lösungsmittel Aceton ausgehen, zu betrachten. Diese bewirken zum einen völlig unterschiedliche Packungseffekte und zum anderen werden durch Aceton die intermolekularen Wechselwirkungen fast vollständig unterbunden.

	[33]	[34]	(R)-[35]	(S)-[35]	[36]
Kristallform	monoklin	orthorhomb.	orthorhomb.	monoklin	monoklin
Torsionswinkel	70.7	65.66	71.36	75.66	75.40
x-Abwinklung	8.5	7.5	7.8	3.1	3.7
y-Abwinklung	10.5	8.2	7.3	-2.1	2.9
O(2)-N(10)	2.918	2.961	3.293	3.032	3.185
O(2)-O(2')	3.261	3.215	3.442	3.437	3.513
N(2)-N(2')	6.270	6.501	7.587	7.710	7.828
O(2)-C(13)	4.213	4.116	3.574	4.188	4.193

Tabelle C—23: Vergleich der kristallographischen Daten der Ringschlussaminolyseprodukte

Die Ringgröße nimmt, wie aus den interatomaren Abständen in Tabelle C—23 zu entnehmen ist, in grober Abhängigkeit mit der Kettenlänge des ringschließenden Diamins, stets zu.

²⁷¹ H.-J. Deussen, E. Hendrickx, C. Boutton, D. Krog, K. Clays, K. Bechgaard, A. Persoons, T. Bjørnholm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6841.

2.2.2 Ringschlussaminolyse mit monoheteroatomsubstituierten Diaminoalkanen

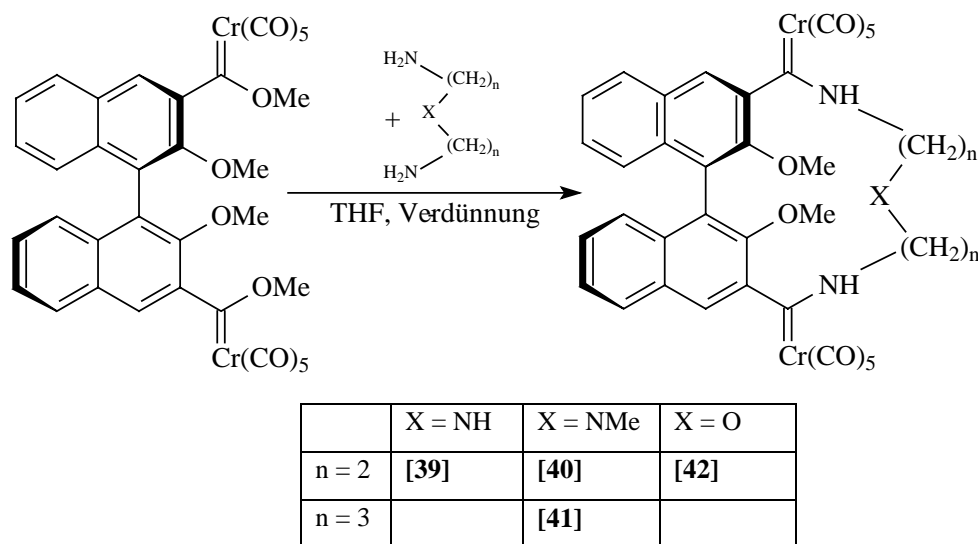


Abbildung C-75: Aminolyse von [5b] mit heteroatomsubstituierten Diaminoalkanen

Entsprechend dem erfolgreichen Einsatz von Diaminen bei der Ringschlussaminolyse von [5b], ist es möglich, die Aminolyse statt mit Diaminoalkanen auch mit heteroatomsubstituierten Diaminen durchzuführen. Auf diesem Wege gelangt man zu den metallorganischen Analoga der von *D. J. Cram*, *J. M. Lehn* oder *I. O. Sutherland* entwickelten axial-chiralen BINOL-Azakronenether²⁷². Dieses und das folgende Kapitel behandeln die Aminolyse mono- und diheteroatomsubstituierten Alkyldiamine. Der Anzahl der Heteroatome sind grundsätzlich keine Grenzen gesetzt. Als Heteroatom sind in dieser Arbeit Sauerstoff oder Stickstoff untersucht worden²⁷³. Letzterer kann in Form eines sekundären oder tertiären Amins eingesetzt werden. Als weitere einsetzbare Heteroatome sind u.a. auch die verbleibenden Chalkogene sowie Phosphor oder Silizium denkbar.

²⁷² a) B. Dietrich, J. M. Lehn, J. Simon, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 443; b) E. P. Kyba, J. M. Timko, L. J. Kaplan, F. De Jong, G. W. Gokel, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4555; c) J. M. Lehn, J. Simon, A. Moradpour, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2407; d) D. P. J. Pearson, S. J. Leigh, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1979**, 3113; f) D. J. Chadwick, I. A. Cliffe, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1984**, 1707; g) P. Wimmer, G. Klintschar, M. Widhalm, *Heterocycles* **1995**, *41*, 2745; h) D. T. Gryko, P. Piatek, J. Jurczak, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7957; i) A. V. Lobach, O. N. Leus, N. Y. Titova, N. G. Luk'yanenko, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1037 & 1042; j) siehe auch ^{a,b}.

²⁷³ Review über macrocyclische tri- und pentadentate Liganden mit Stickstoff und Sauerstoff als Heteroatome: R. Bhula, P. Osvath, D. C. Weatherburn, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *91*, 89.

2.2.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Verbindungen [39] bis [42] sind nach der bereits in Kapitel C2.2.1.1 vorgestellten Vorschrift darstellbar. Als Diamine werden zur Synthese von [39] Diethylentriamin, von [40] 2,2'-Diaminodiethylmethylamin [43], von [41] 2,2'-Diaminodipropyl-methylamin und von [42] 2,2-Oxydiethylamin-hydrochlorid eingesetzt. [43] wurde nach Literaturvorschriften²⁷⁴ aus Methyl-bis(2-chlorethyl)-amin und Kaliumphthalamid in einer zweifachen Gabriel-Synthese hergestellt. Die Umsetzung des Hydrochlorids findet in Anwesenheit von zehn Äquivalenten Natriumcarbonat als suspendierte Base statt.

	n =	X =	Temperatur [°C] (Temp. bei Entfernen des Lösungsmittels)	Ausbeute [%]	(<i>EE/EZ</i>)-Verhältnis im ¹ H-NMR ²⁷⁵
[39]	2	NH	-78 (→ +10)	27	100:0
[40]	2	NMe	-40 (→ 0)	23	100:0
[41]	3	NMe	-40 (→ +10)	73	58:42
[42]	2	O	-60 (→ 0)	35	100:0

Tabelle C—24: Präparative Ergebnisse bei der Ringschlussaminolyse von [5b] mit heteroatomsubstituierten Diaminen

Im Einklang mit den Ausbeuten für Aminolysen mit kurzen Diaminoketten wie [33] sind auch hier die Ausbeuten an [39], [40] und [42] recht gering und enthalten ausschließlich das (*EE*)-Isomer. Zusätzlich lässt sich auch die bereits bei [25] und [26] beobachtete Instabilität der freien Amine bei [39] erkennen. Auch bei Lagerung bei 3 °C erfolgt eine langsame stetige Zersetzung, die sich bei Raumtemperatur wesentlich beschleunigt. Dies ist besonders bei präparativen HPLC-Trennungen und spektroskopischen Untersuchungen hinderlich. Analytische HPLC-Untersuchungen sind dennoch bei allen vier Verbindungen möglich und bestätigen ebenfalls die erwartungsgemäße Bildung eines Isomers für [39], [40] und [42] bzw. zweier Isomere für [41]. Letztere ist die einzige Verbindung, deren (*EE*)- und (*EZ*)-Isomere sich aufgrund hinreichend unterschiedlicher Retentionszeiten und

²⁷⁴a) G. H. Searle, S. F. Lincoln, S. G. Teague, D. G. Rowe, *Aust. J. Chem.* **1979**, 32, 519; b) D. F. Houston, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 517.

²⁷⁵ nach chromatographischer Aufarbeitung.

eines guten Trennverhaltens säulenchromatographisch gut separieren lassen. Dieser Eigenschaft wegen ist das (*EE*)-Isomer von [41] bestens für die später beschriebenen Untersuchungen der Komplexbildungsfähigkeit mit Kationen geeignet.

In diesem Zusammenhang wurde zusätzlich die Aminolyse mit 2,2'-Oxydianilin untersucht: Die mangelnde Umsetzung dieses Diamins ist möglicherweise durch die zu kurzen Abstände der beiden Aminogruppen und der bekanntermaßen geringen Reaktivität von aromatischen Aminen begründet.

2.2.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die Verbindungen [39] bis [42] besitzen im Vergleich zu den bisher besprochenen Aminolyseprodukten keine außergewöhnlichen spektrochemischen Eigenschaften.

Die Banden der CO-Schwingungen in den IR-Spektren der einzelnen Verbindungen in Dichlormethan als Lösungsmittel liegen üblicherweise bei ca. $\tilde{\nu} = 2052, 1969, 1928 \text{ cm}^{-1}$. Die FAB-Massenspektren zeigen zwar nicht immer den Molekülionenpeak, aber dennoch stets das für Pentacarbonylchromkomplexe kennzeichnende Abspaltungsmuster der Carbonylgruppen. Die Peaks mit der stärksten Intensität sind meistens die Fragmentionenpeaks $[M-5CO]^+$ und $[M-10CO]^+$.

[41] ist eingehend mittels eines FT-ICR-Massenspektrometers untersucht worden. Die Darstellung der Ionen findet in sehr schonender Weise über die ESI-Methode²⁷⁶ statt. Bei dieser Methode wird eine gelöste Probe an einer Düse fein zerstäubt. Die Tröpfchen tragen an der Oberfläche positive oder negative Ladungen, die sie bei Verdampfung des Lösungsmittels und letztendlicher Kollabierung auf die Probe übertragen. Die ICR-Massenspektrometrie bietet nicht nur die hervorragende Möglichkeit, Molekülionen in großer Zahl zu generieren und zu untersuchen, sondern auch selektiv Molekülionen oder

²⁷⁶ a) S. Chapman, *Phys. Rev.* **1937**, *10*, 184; b) M. Dole, L. L. Mack, R. L.; Hines, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240; c) L. L. Mack, P. Kralik, A. Rheude, M. Dole, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 4977; d) M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451; e) C. K. Meng, M. Mann, J. B. Fenn, *Zeitschr. f. Physik D* **1988**, *10*, 361; f) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, G. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64; g) P. Kabarle, *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 804; h) J. C. Traeger, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 387; i) R. D. Smith, Y. Shen, K. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 269.

einzelne Fragmentionen zu isolieren und diese dann in einem zweiten Schritt in einer Energieübertragung durch Kollision mit neutralen Teilchen oder durch Laserlichteinstrahlung zu einem weiteren Zerfall anzuregen.

Verbindung [41] zeigt in Acetonitril als Lösungsmittel sowohl im positive-Ionen-Modus wie im negative-Ionen-Modus Molekülionenpeaks ($m/z = 864$ und 862), die in ihren Isotopenmustern bis auf eine vernachlässigbare Kalibrierungsabweichung von 0.02 Masseneinheiten exakt den berechneten Mustern entsprechen (Abbildung C-76). Diese Übereinstimmung ist ebenfalls bei den Fragmentionenpeaks nachvollziehbar. In Methanol als Lösungsmittel konnte nur der Molekülionenpeak im negative-Ionen-Modus beobachtet werden ($m/z = 862$). Da Methanol eigentlich ein besserer Protonenspender als Acetonitril sein sollte, ist dieses Verhalten nicht erklärbar.

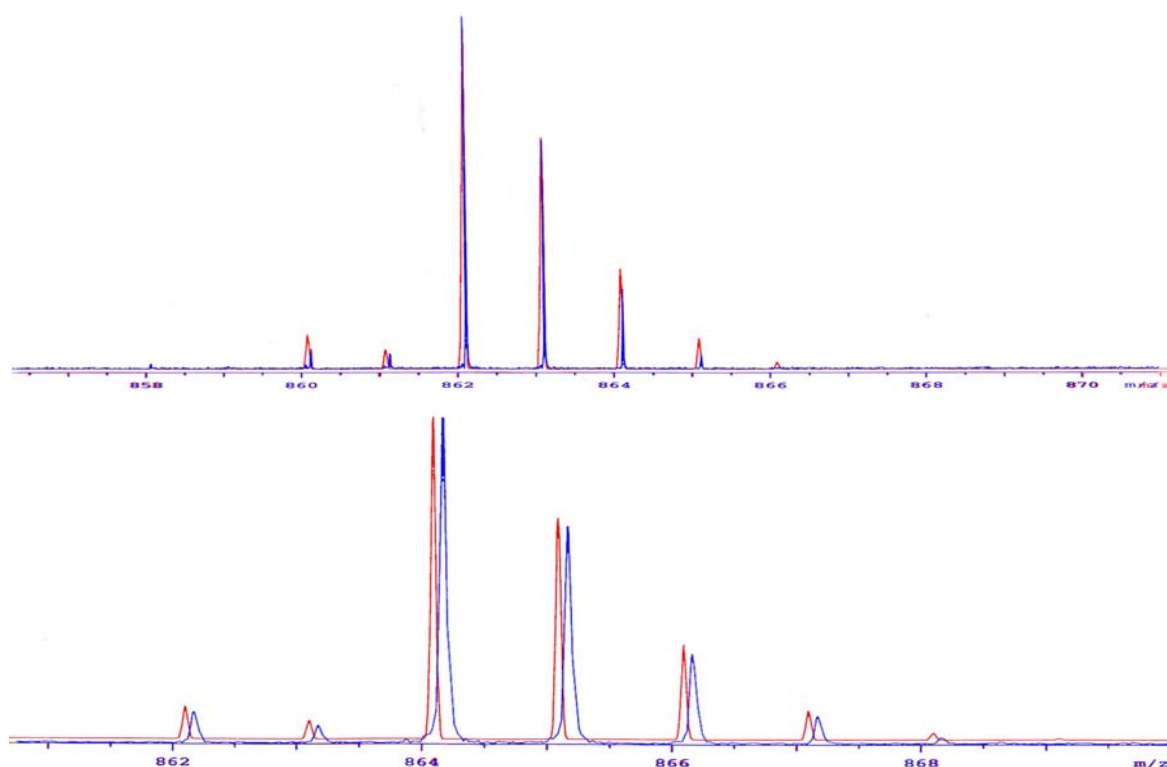


Abbildung C-76: ESI-Massenspektren von Verbindung [41]: oben negative-Ionen-Modus, unten positive-Ionen Modus, blaue Kurve - gemessen, rote Kurve - berechnet.

Das im Hochvakuum isolierte Molekülion mit $m/z = 864$ zeigt bei der Kollision mit Argonatomen ein typisches Zerfallsmuster (Abbildung C-77). Dieses ist durch die

aufeinander folgende Abspaltung einzelner Carbonylfragmente geprägt. Ein etwaiges gleichzeitiges Abspalten von zwei Carbonylfragmenten kann auch durch eine entsprechende Messanordnung bei der FT-ICR-massenspektrometrischen Untersuchung nachweislich ausgeschlossen werden. Da insgesamt im Biscarbenkomplex zehn Carbonylgruppen vorhanden sind, ist $[M - 10 \text{ CO} + \text{H}]^+$ auch der Fragmentionenpeak mit der geringsten Masse, der aus den Carbonylabspaltungen resultiert.

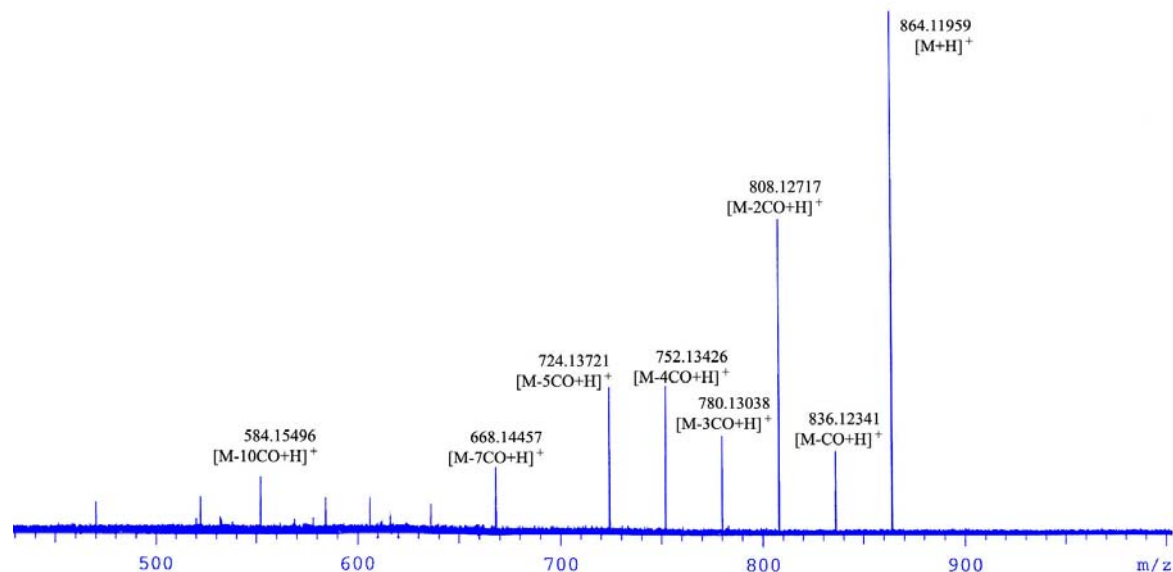


Abbildung C-77: MSMS-Experiment mit $[M+H]^+$ von **[41]** (Da $[M+H]^+$ eine definierte Isotopenzusammensetzung hat, sind bei seiner Isolierung und Fragmentierung auch nur die daraus resultierenden Fragmentionenpeaks ohne Isotopenverteilung zu sehen).

Ungeklärt ist bisher das Intensitätsmuster der Fragmentionenpeaks. Es ist auch in FAB-Massenspektren oft zu beobachten, dass z. B. der $[M - 5\text{CO}]^+$ -Fragmentionenpeak regelmäßig eine höhere Intensität aufweist als z.B. die Fragmentionenpeaks, die aus der Abspaltung von 4 oder 6 Carbonylgruppen resultieren.

In den ^1H -NMR-Spektren stechen abermals die stark tieffeldverschobenen NH-Protonen mit δ -Werten um 10.5 ppm in d_8 -THF oder 8.8 ppm in d_6 -Benzol hervor. Im Aromatenbereich sind die Resonanzen von zehn Wasserstoffatomen als symmetrischer Signalsatz deutlich mit den jeweiligen Kopplungen sichtbar. Kennzeichnend für **[39]** ist die Resonanz des Protons des sekundären Amins bei $\delta = 3.2$ ppm (in d_8 -THF). Die ^1H -NMR-Spektren von **[40]** und **[41]** zeigen dieses Signal in d_8 -THF nicht, aber dafür das Signal der Methylgruppen des tertiären Amins bei $\delta = 2.4$ (**[40]**) bzw. 2.2 ppm (**[41]**).

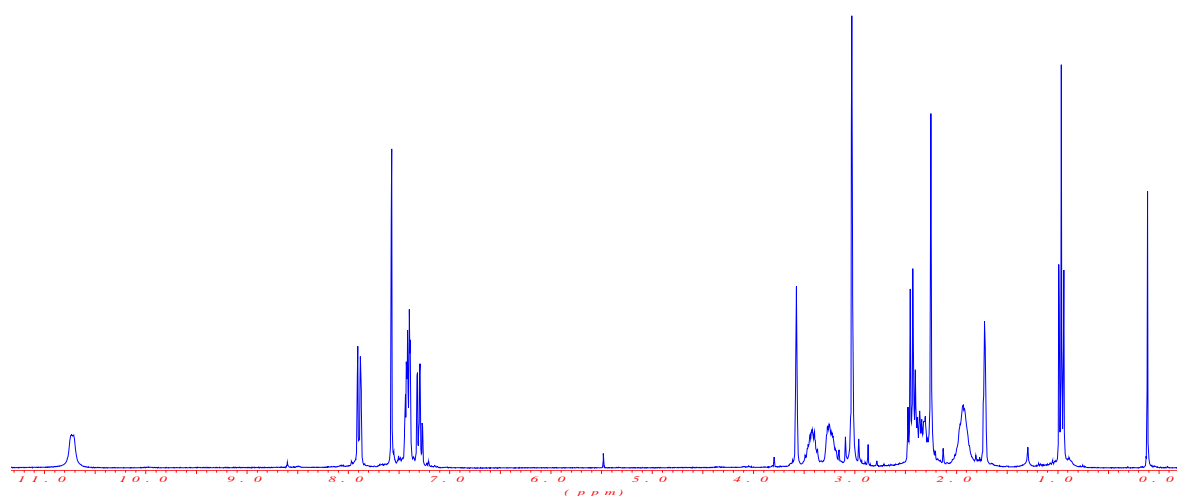


Abbildung C-78: ^1H -NMR-Spektrum von (EE) -[41] in d_8 -THF

Diese typischen Merkmale sind ergänzend im ^{13}C -NMR-Spektrum für die jeweilige Substanz ebenfalls erkennbar. Zusätzlich gehen aus den Spektren in d_8 -THF die charakteristischen Signale der Carbenkohlenstoffatome ($\delta = 277 \pm 2$ ppm) und der Carbonylgruppen ($\delta = 223$ und 218 ppm) hervor. Die Methoxygruppen zeigen die erwartete chemische Verschiebung um $\delta = 61$ ppm. (EZ) -[41] zeigt aufgrund seiner fehlenden Symmetrie nicht den halben sondern den vollen Signalsatz, wobei ebenfalls keine besonderen Signalverschiebungen auftreten.

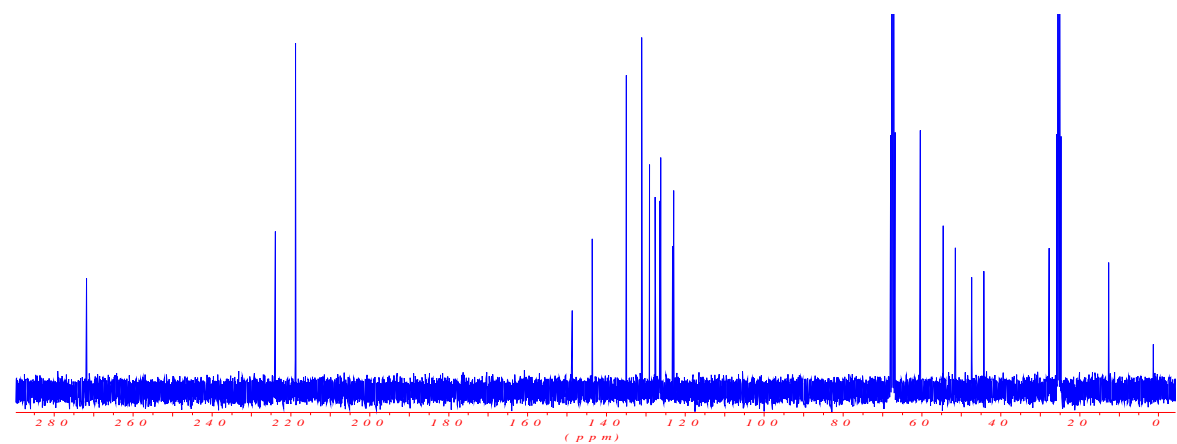


Abbildung C-79: ^{13}C -NMR-Spektrum von (EE) -[41] in d_8 -THF

2.2.3 Ringschlussaminolyse mit diheteroatomsubstituierten Diaminoalkanen

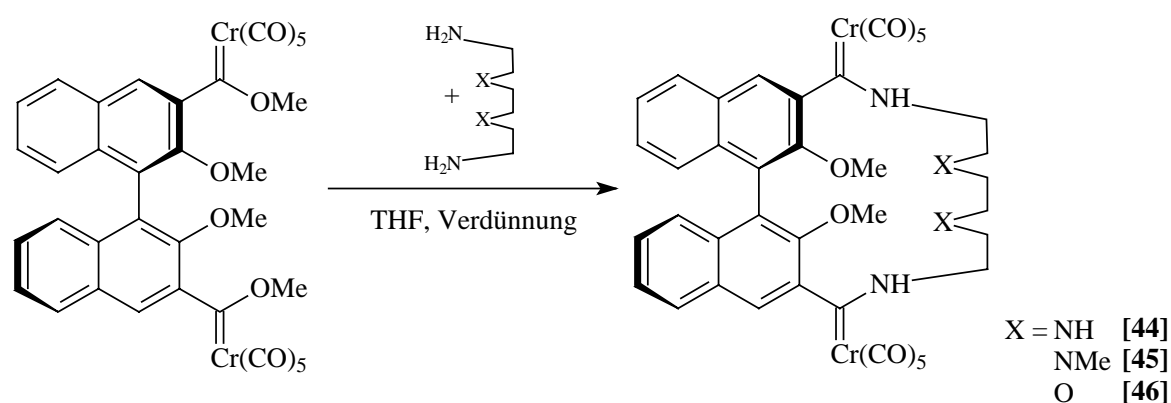


Abbildung C-80: Aminolyse von [5b] mit diheteroatomsubstituierten Diaminen

2.2.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Verbindungen [44] bis [46] sind ebenfalls nach der bereits in Kapitel C2.2.1.1 vorgestellten Vorschrift darstellbar. Als Diamine werden zusammen mit [5b] zur Synthese von [44] Triethyltetraamin, von [45] 1,8-Diamino-3,6-dimethyl-3,6-diazaoctan-tetrahydrochlorid [47] und von [46] 2,2'-(Ethyldioxy)-diethylamin eingesetzt. [47] muss vor der Zugabe zur Vorlage vollständig gelöst sein. Da dies in geringen Volumina an reinem THF nicht möglich ist, bedarf es eines Zusatzes an Methanol (THF/MeOH 80:20). [47] wurde nach Literaturvorschriften²⁷⁷ aus N-(2-Bromoethyl)phthalimid und N,N'-Dimethylethyldiamin synthetisiert. Die Umsetzung des Hydrochlorids [47] in der Aminolysereaktion findet unter Anwesenheit von zehn Äquivalenten Natriumcarbonat als suspendierte Base statt.

²⁷⁷a) C. Jiwen, J. Myrczek, H. Chun, I. Bernal *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4155; b) N.N. *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 2045.

	X =	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	EE/EZ/ZZ-Verhältnis
[44]	NH	-40	Spuren	-
[45]	NMe	-40	60	64:36:0 ²⁷⁸
[46]	O	-40	0	-

Tabelle C—25: Präparative Ergebnisse der Aminolyse von [5b] mit diheteroatoms substituierten Diaminen

Die Aminolysereaktion mit diheteroatoms substituierten Alkyldiaminen ist, wie aus Tabelle C—25 zu entnehmen, nur mit 1,8-Diamino-3,6-dimethyl-3,6-diazaoctan-tetrahydrochlorid [47] mit 60% Ausbeute erfolgreich. [44] zeigt eine, der Verbindung [39] ähnliche, rasche Zersetzung, die zu einem fast vollständigen Verlust des Produktes nach der zweiten chromatographischen Aufarbeitung führt. Die Umsetzung zu [46] führte unter den untersuchten Bedingungen zu keinem Erfolg. Unter Umständen ist dies aber auch ein Einfluss des zugesetzten Methanols, das das Reaktionsgleichgewicht eher zur Seite der Edukte verschiebt. Die einzelnen Isomere von [45] sind über die säulenchromatographische Aufarbeitung nicht erhältlich, da auch in diesem Fall keine ausreichende Retentionszeitendifferenz gegeben ist. Eine analytische HPLC-Untersuchung bestätigt, dass es sich bei [45] um ein Gemisch zweier Isomere im Verhältnis 64:36 handelt.

2.2.3.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die IR-Spektren der Verbindungen [45] ($\tilde{\nu} = 2053, 1971, 1930 \text{ cm}^{-1}$) zeigen in Dichlormethan, genauso wie die IR-Spektren der Reaktionskontrolle von [44] ($\tilde{\nu} = 2053, 1970, 1928 \text{ cm}^{-1}$) oder von [46] ($\tilde{\nu} = 2055, 1970, 1928 \text{ cm}^{-1}$), die charakteristischen Banden für Aminochromcarbenkomplexe. Bei [46] sind allerdings auch deutlich die Banden des Methoxychromcarbenkomplexes sichtbar, was auf eine nicht vollständige Umsetzung der Edukte schließen lässt.

²⁷⁸ Zuordnung nicht gesichert.

Das FAB-Massenspektrum von Verbindung [45] zeigt den Molekülionenpeak und die charakteristischen Fragmentationenpeaks, die aus der aufeinander folgenden Abspaltung der zehn Carbonylgruppen entstehen und letztendlich dem Fragmentationenpeak der metallfreien Moleküls.

Die NMR-Spektren des Isomerengemisches [45] beinhalten bei ihrer Interpretation dieselbe Problematik wie die NMR-Spektren von [36]: Sie entziehen sich aufgrund der Vielzahl der Signale einer genauen Zuordnung und Interpretation. Dennoch sind die charakteristischen Signale, wie die Amidprotonen in (*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration oder die Methoxygruppen im ^1H -NMR, erkennbar. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man zwei Signalsätze mit Signalen von Carbenkohlenstoffatomen, Carbonylgruppen, Methoxygruppen, aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffatomen.

2.2.4 Diskussion

Die Aminolyse der Methoxychromcarbenkomplexe [5a] und [5b] mit primären aliphatischen Aminen ist eine vielseitige Methode, um einfach, schonend und schnell eine Derivatisierung zu erreichen. Die Gegenüberstellung zur Amidknüpfung in der klassischen Synthese ist über das Isolobalanalogieprinzip herleitbar. Vergleichend liegt jedoch in diesem Fall bereits eine „aktivierte Carbonsäure“ vor, so dass keine weitere Aktivierung vor der Zugabe des Amins notwendig ist. Dies ist der große Vorteil, der bei der Ringschlussaminolyse erfolgreich ausgenutzt werden kann. [38] konnte z.B. in 34% Ausbeute ohne Verlust des Metallcarbonylfragments oder Zersetzung des Carbens gewonnen werden.

Die bereits bekannten Effekte, dass tiefe Temperaturen und Basenzugabe die Reaktion begünstigen können, sind auch in dieser Arbeit bestätigt worden.

Die Grenzen dieser Aminolysen liegen in den Eigenschaften der Produkte: Diese beinhalten eine stickstoffsubstituierte Carbeneinheit, die eine (*E/Z*)-Isomerie aufweist und für metallorganische Verbindungen verhältnismäßig stabil ist. Dennoch weisen die Aminolyseprodukte eben nicht - wie klassische Kronenether - vollständige Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff oder Säuren auf. Diese Empfindlichkeit ist insbesondere bei den

Verbindungen [28], [39] und [44] mit freier sekundärer Aminfunktionalität zu beobachten. Erschwerend kommt die teilweise präparativ nicht durchführbare Isomerentrennung hinzu.

2.3 [2+2]-Ringschlussaminolyse zu viergliedrigen Ringen

In Kapitel 2.2 wurde der einfache Ringschluss von zwei difunktionellen Molekülen beschrieben ([1+1]-Ringschlussaminolyse). Als Nebenprodukt wurde dort bereits die Entstehung von mehrgliedrigen höheren Ringschlussprodukten angedeutet. Ziel kann es jedoch auch sein, genau diese Nebenprodukte gezielt zu synthetisieren. Um dies zu erreichen, sind zwei Methoden denkbar:

Die erste Methode ermöglicht es, zuvor ein Ringglied mit einem großen Überschuss des komplementären Ringgliedes umzusetzen und somit die Wahrscheinlichkeit eines Ringschlusses weitestgehend zu unterdrücken (Abbildung C–81, Methode A). Das hergestellte Produkt enthält erneut zwei reaktive Funktionalitäten, die abermals eine klassische Ringschlussreaktion eingehen können.

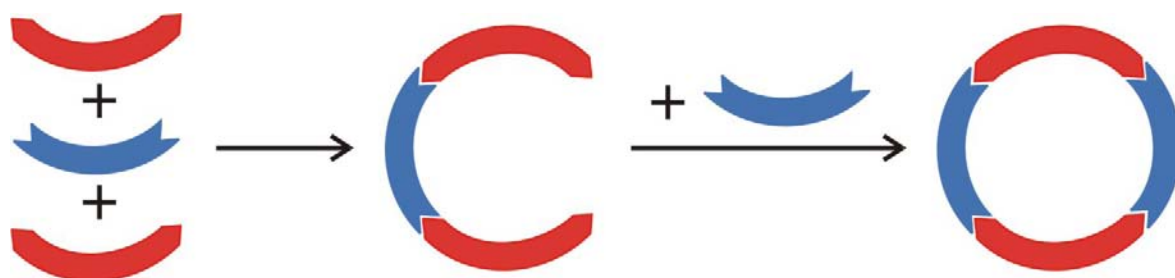


Abbildung C–81: Doppelte Aminolyse von Binaphthylbiscarbenkomplexen und Diaminen - Methode A

Die andere Methode macht sich geometrische Faktoren zunutze. Ist ein Glied in seiner Geometrie, sprich dem Winkel und der Entfernung der beiden reaktiven Zentren voneinander festgelegt, so muss sich für einen einfachen Ringschluss ein dafür passendes Diamin finden. Dies wurde eingehend in Kapitel 2.2 untersucht. Ist das Diamin dazu nicht in der Lage, so wird automatisch ein Ringschluss begünstigt, der diese Restriktion umgeht, indem Ringe mit mindestens vier Kettengliedern ausgebildet werden. (Abbildung C–82, Methode B). Anders ausgedrückt kann aufgrund der zu kurzen Länge von z.B. 1,4-Diaminobutan bei der Ringschlussaminolyse von [5b] auf keinen Fall ein [1+1]-

Ringschluss stattfinden. Als nächster Schritt ist die Bildung des [2+2]-Ringschlussproduktes vorhersagbar.

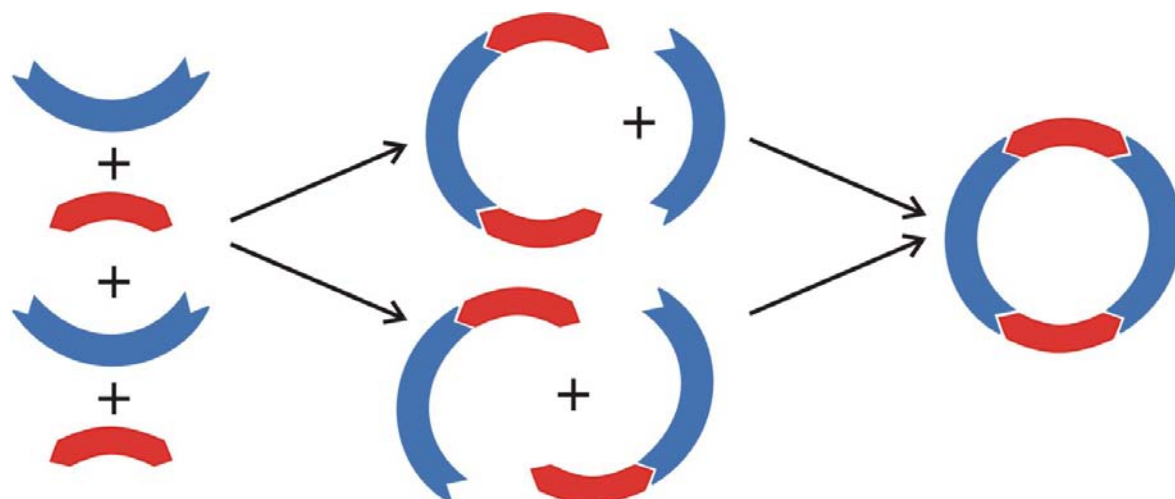


Abbildung C-82: Doppelte Aminolyse von Binaphthylbiscarbenkomplexen und Diaminen - Methode B

[5b] ist unter Ausnutzung dieser beiden Methoden mit 1,2-Ethylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,5-Diaminopentan umgesetzt worden (Abbildung C-83).

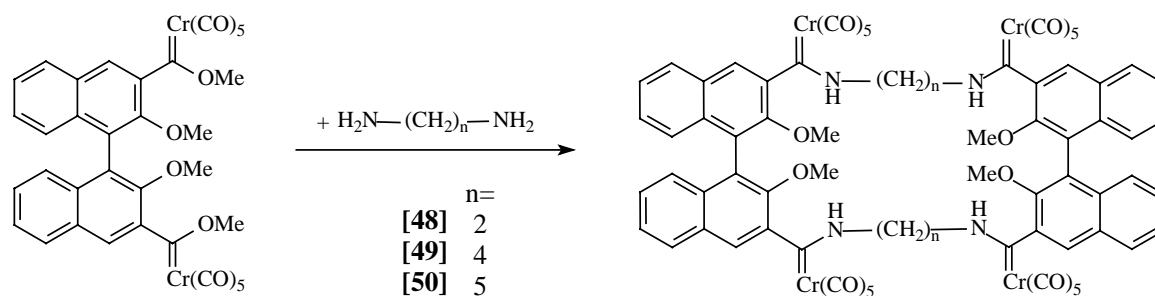


Abbildung C-83: Umsetzung von [5b] mit Diaminen in einer [2+2]-Ringschlussaminolyse

2.3.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Aminolyse von [5b] zu [48] oder zu [50] nach Methode A werden 0,5 Äquivalente an enantiomerenreinem [5b] bei 0 °C zu einer Vorlage des Diamins innerhalb eines Zeitraumes von 15 Min. unter Rühren zugetropft. Die Vorlage enthält das 1,2-Ethylendiamin in 20-fachem Überschuss in wenigen ml THF oder reines 1,5-

Diaminopentan. Das Gemisch wird nach der Zugabe noch weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach diesem ersten Aminolyseschritt muss das überschüssige Diamin destillativ entfernt werden. Ethylendiamin ist mit einem Siedepunkt bei 118 °C / 760 Torr relativ leichtsiedend und kann bei Raumtemperatur im Hochvakuum leicht entfernt werden. Vor der Entfernung des 1,5-Diaminopentans wurde eine Reaktionskontrolle über die IR- und FAB-MS-Spektroskopie durchgeführt.

Beide Analysemethoden haben die Anwesenheit des Bisaminolyse-Zwischenproduktes bestätigt. 1,5-Diaminopentan hat mit 178-180 °C / 760 Torr einen wesentlich höheren Siedepunkt als 1,2-Ethylendiamin, was zur Folge hat, dass das Reaktionsgemisch zur Entfernung des Diamins für vier Stunden bei 45 °C im Hochvakuum getrocknet werden muss. Dabei ist eine allmähliche Farbänderung des Reaktionsgemisches von gelb nach grünbraun aufgetreten. Dies und die Tatsache, dass anschließend die Banden des Aminocarbenkomplexes im IR-Spektrum wesentlich schwächer sind, sprechen für die Tatsache, dass bei diesem Schritt ein erheblicher Anteil an Zersetzung der [2+2]-Aminolysezwischenprodukte stattfindet. Trotzdem wurden beide Rohgemische abermals in THF aufgenommen und unter den üblichen Verdünnungsbedingungen bei 0 °C mit 0.5 Äquivalenten an enantiomerenreinen **[5b]** (in THF gelöst) versetzt. Die Reaktionslösungen werden noch für eine weitere Stunde gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung hat keine der gesammelten Fraktionen, weder in der massenspektrometrischen Untersuchung noch im NMR-Spektrum, Hinweise auf eine Bildung von **[48]** bzw. **[50]** geliefert.

	n =	Methode	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
(S)- [48]	2	A	Amin	0	0
(±)- [49]	4	B	THF	-20	2
(R)- [49]	4	B	THF	-20	0
(S)- [50]	5	A	Amin/THF	-15	0

Tabelle C—26: präparative Ergebnisse der Ringschlussaminolyse zu viergliedrigen Ringen

Unter Verwendung der Methode B wird 1,4-Diaminobutan in THF mit einer, im Gegensatz zu früheren Ringschlussaminolysen unter Verdünnungsbedingungen, wesentlich höheren Konzentration von 0.1 mmol/ml bei -20 °C vorgelegt und eine Lösung von [5b] in THF wird ($c = 0.05$ mmol/ml) über einen Zeitraum von zwei Stunden unter Rühren hinzugegeben. Anschliessend erwärmt man innerhalb von weiteren 2 h auf 10 °C und entfernt währenddessen das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Während der Zugabe des Diamins ist die typische gelbe Farbe der Aminolyseprodukte zu beobachten. Der trockene orangefarbene Rückstand wird mehrmals säulenchromatographisch gereinigt. Bei den Rohprodukten der jeweiligen Ansätze erkennt man im Dünnschichtchromatogramm eine Vielzahl an Aminolyseprodukten, von denen allerdings nur eine Fraktion aus der Umsetzung mit (\pm)-[5b] ein dem Produkt [49] entsprechenden Molekülionenpeak im FAB-Massenspektrum aufweist. Die IR-Spektren der verschiedenen Fraktion belegen, dass es sich bei allen gesammelten Fraktionen um Aminocarbenkomplexe handelt. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute von 2% konnte keine aussagekräftige NMR-Untersuchung an (\pm)-[49] vorgenommen werden.

2.3.2 Diskussion

In den klassischen Kronenethersynthesen sind die [2+2]-Ringschlussprodukte stets nur mit einer mäßigen bis schlechten Ausbeute erhältlich. Betrachtet man die Modelle in Abbildung C-84 oder in Abbildung C-85 so erkennt man schnell, dass die sterischen Ansprüche durchaus nicht gering sind. Bei [48] ist die sterische Überfrachtung wahrscheinlich derart groß, dass die Oligomerisierung bevorzugt wird. Für [49] kann man erwarten, dass das sterisch günstigere (\pm)-[49] eine bessere Bildungschance hat als (*R*)-[49].

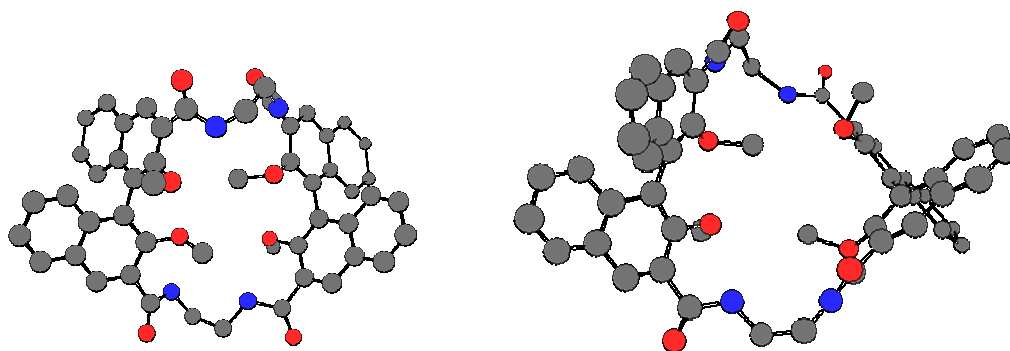


Abbildung C-84: Modellierungen der Diastereomere von Meso-[48] (links) und (S,S)-[48] (rechts)

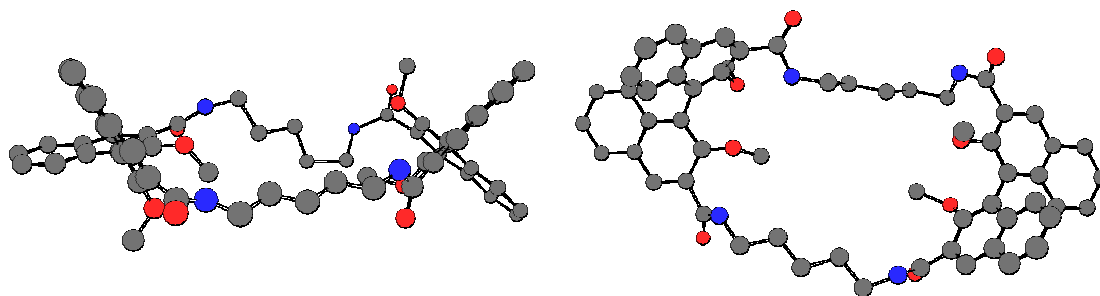


Abbildung C-85: Modellierungen der Diastereomere von Meso-[50] (links) und (S,S)-[50] (rechts)

Berücksichtigt man jedoch die Entropieverluste und die ungünstigen statistischen Reaktionswahrscheinlichkeiten, so ist eine Ausbeute von 2% nicht erstaunlich. Dies gilt ebenso bei der versuchten Herstellung von [50]. Hinzu kommen in diesem Fall die Nachteile der Herstellungsmethode, die einen hohen Aminüberschuss bedingt, der vermutlich zu Ligandenaustauschreaktionen und in Folge zu Zersetzungserscheinungen führt. Dies gilt insbesondere, wenn die Reaktionslösung zur Entfernung des überschüssigenamins (die ebenfalls nicht unbedingt eine verbleibende Restmenge an Diamin ausschließt) zu lange und zu stark erhitzt werden muss.

2.4 CD-Spektroskopie und UV-Spektroskopie von Methoxy- und Aminobinaphthyl(bis)carbenkomplexen

CD-Spektroskopie²⁷⁹ und UV-Spektroskopie beruhen auf der Wechselwirkung von Materie und Licht. Licht im umgangssprachlichen Sinne kann als elektromagnetische Schwingung mit einer Frequenz zwischen 380 und 780 nm aufgefasst werden. Unmittelbar unterhalb von 380 nm schließt sich der UV-Bereich an und über 780 nm der IR-Bereich. Trifft ein Lichtstrahl auf eine Probe und tritt dieser durch die Probe hindurch, so finden Wechselwirkungen zwischen diesen beiden statt. Es können Elektronen in der Probe angeregt und die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes oder dessen Schwingungsebene verändert werden. Eine Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit bewirkt das Phänomen der Lichtbrechung beim Durchtritt durch ein Medium mit unterschiedlicher Dichte.

Handelt es sich bei der Probe um eine chirale Verbindung, so treten charakteristische chiroptische Effekte auf. Um diese zu erklären, ist es von Nutzen, zunächst die Eigenschaften von elektromagnetischer Strahlung (auch als elektromagn. Wellen bezeichnet) zu erläutern.

Elektromagnetische Strahlung beinhaltet bereits in der Bezeichnung eine wichtige Eigenschaft: sie setzt sich zusammen aus einem magnetischen Feldvektor und einem elektrischen Feldvektor, die senkrecht zueinander in Phase schwingen (Abbildung C-86).

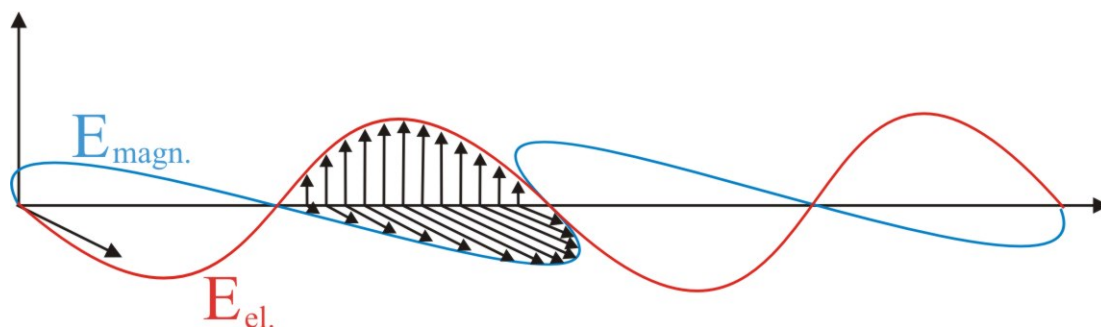


Abbildung C-86: Elektromagnetische Strahlung - Elektrischer und magnetischer Feldvektor

²⁷⁹ N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, *Circular Dichroism - Principles and Applications*, 2nd Edition, Wiley-Verlag, New York, 2000.

Die Ausrichtung der Schwingungsebenen ist bei normalem sichtbarem Licht statistisch verteilt, man spricht von isotropem Licht. Ist diese Verteilung nicht mehr zufällig, so unterscheidet man zwischen anisotropem Licht und circular polarisiertem Licht. Bei anisotropem Licht sind alle Schwingungsebenen des Lichtstrahls gleich ausgerichtet und konstant (Abbildung C–87).

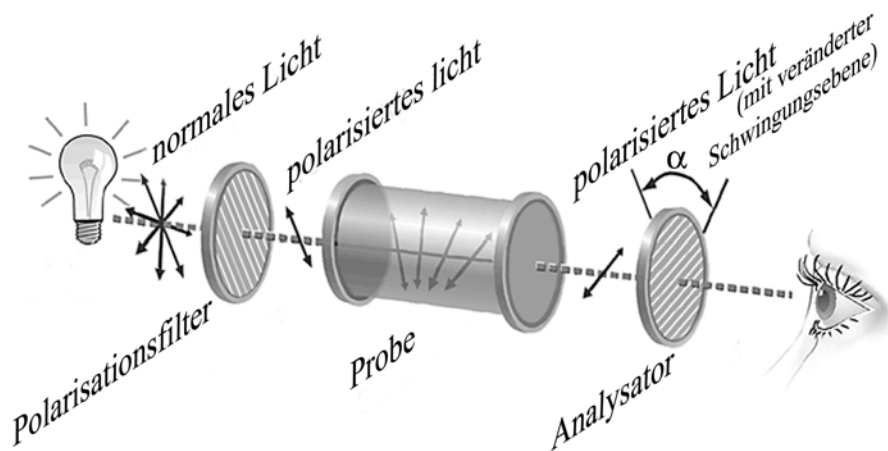


Abbildung C–87: linear polarisiertes Licht (anisotrope Wellen)

Bei circular polarisiertem Licht sind die Ebenen ebenfalls gleich ausgerichtet, jedoch haben die elektrische und die magnetische Welle eine definierte Phasenverschiebung gegeneinander. Der momentane Polarisationszustand einer circularen Welle ist über die Projektion des resultierenden Feldvektors auf eine Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung charakterisierbar. Je nach Amplitude und Phasenunterschied erhält man so circular (Phasenverschiebung entspricht einer halben Wellenlänge bei gleichen Amplituden, Abbildung C–88) oder elliptisch polarisiertes Licht (Phasenverschiebung nicht gleich, Amplituden u. U. auch unterschiedlich).

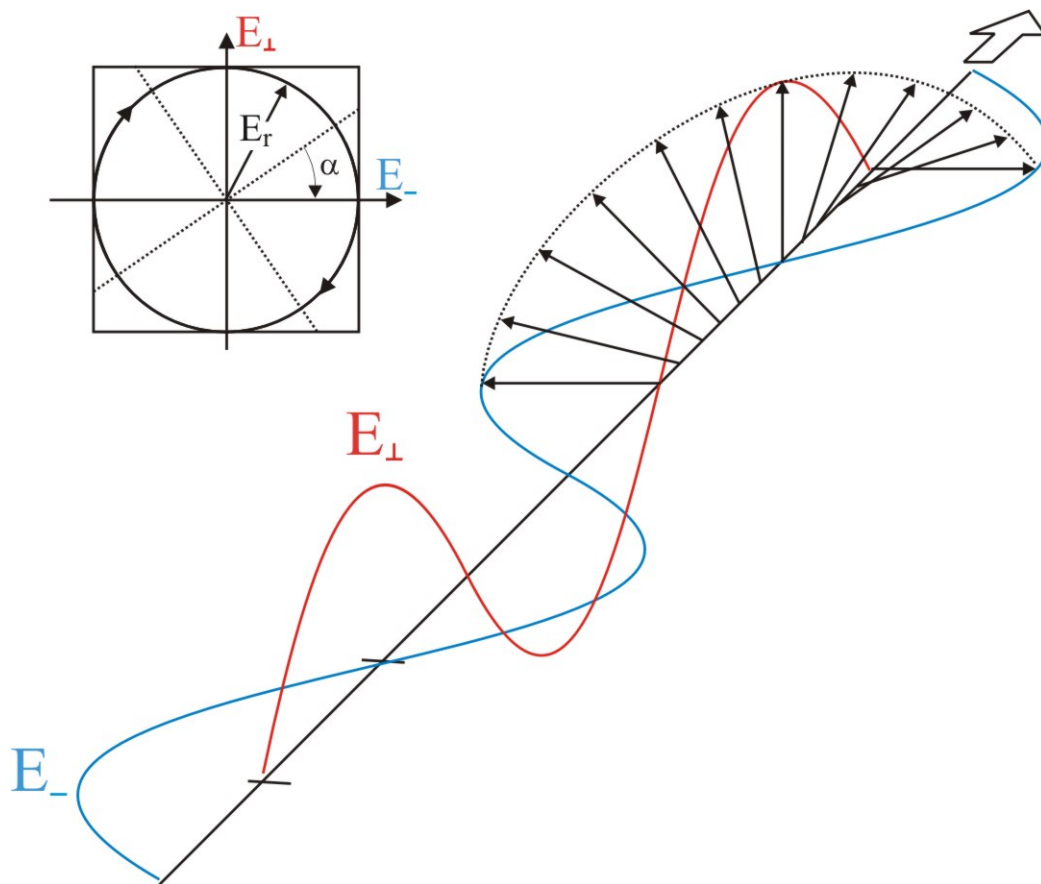


Abbildung C-88: Elliptisch polarisiertes Licht durch Superposition von elektromagnetischen Wellen

Eine wichtige Eigenschaft von Wellen ist, dass sie als solche überlagerbar sind. Führt man eine Superposition von zwei entgegengesetzten circularen Wellen (rechts- und linksdrehend) durch, so erhält man durch Addition Feldvektoren, die dem des linear polarisierten Lichtes entsprechen.

Verläuft die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie über das sich ändernde elektrische Feld, so werden Ladungs- bzw. Dipolmomente in der Elektronenhülle der Moleküle angeregt. Durch die erzwungene (gedämpfte) Schwingung²⁸⁰ nimmt die Wellenlänge und damit die Ausbreitungsgeschwindigkeit sowie die Amplitude der Strahlung ab, während die Frequenz konstant bleibt. Die Summe über diese molekularen Dipolmomente, das makroskopische Dipolmoment von Materie, wird als elektronische Polarisation bezeichnet und ist aufgrund der statistischen räumlichen Orientierung in Lösung gleich Null. Tritt linear polarisiertes Licht in Wechselwirkung mit einer optisch

²⁸⁰ Die Dämpfung ist der Absorption ε gleich zu setzen. Diese Messgröße wird in der UV-Absorptionsspektroskopie und in der CD-Spektroskopie bestimmt.

aktiven Substanz, so macht sich eine Unterscheidung in der Brechung und der Absorption der linkscircularen und der rechtscircularen Komponente bemerkbar. Dies führt im Resultat zu einer asymmetrischen Addition der beiden Komponenten (elliptische Polarisierung) und somit zur Drehung der Ebene der resultierenden Feldvektoren um einen stoffspezifischen Winkel, dem so genannten Drehwert und zu einer unterschiedlichen Absorption ε .

Vergleichende Drehwert- und Absorptionsmessungen werden stets bei einer definierten messtechnisch vorgegebenen Wellenlänge durchgeführt. Dies ist notwendig, da sowohl Drehwert wie Absorption einer chiralen Substanz nicht wellenlängenunabhängig sind. Wird die Wellenlänge gegen den molaren absoluten Drehwert $\Delta\Phi$ aufgetragen, so erhält man Optische-Rotations-Dispersions-Spektren (ORD-Spektren, Abbildung C–90, links). Trägt man die Wellenlänge gegen $\Delta\varepsilon^{281}$ auf, so erhält man Circular-Dichroismus-Spektren (CD-Spektren, Abbildung C–89, rechts).

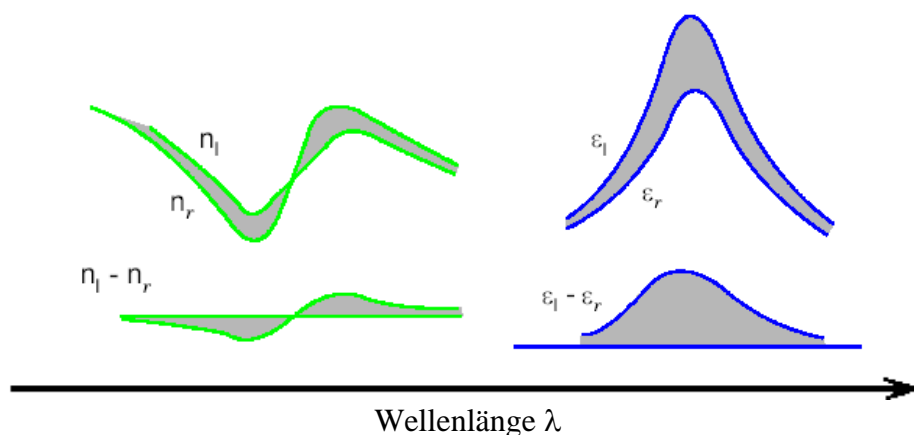


Abbildung C–89: Differenzspektren der wellenlängenspezifischen Brechung (linkes Bild) bzw. Absorption (rechtes Bild) von links- und rechtscircular polarisiertem Licht

Man beobachtet im Allgemeinen, dass $\Delta\Phi$ mit zunehmender Wellenlänge abnimmt, außer man misst in der Nähe von UV-Absorptionsmaxima.

²⁸¹ ε bezeichnet die molare Extinktion (auch Absorption oder Elliptizität genannt).

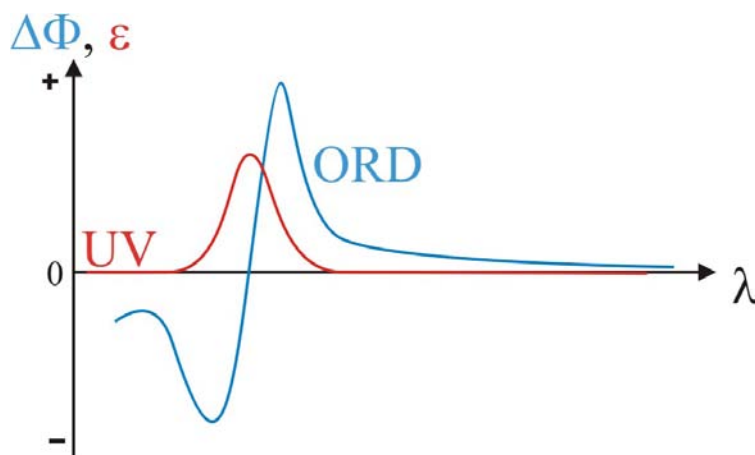


Abbildung C-90: UV- und ORD-Spektrum mit positivem Cotton-Effekt

In Abbildung C-90 ist ein anomaler Nulldurchgang der ORD-Kurve zu erkennen, der meistens in der Wellenzahl mit den entsprechenden Maxima im UV-Absorptionsspektrum übereinstimmt. Dies bedeutet, dass man bei dieser Wellenlänge einen Vorzeichenwechsel des spezifischen Drehwertes beobachten kann. Man bezeichnet die Maxima im ORD-Spektrum je nach Form als positiven *Cotton-Effekt* ($\Delta\Phi$ nimmt erst zu, mit abnehmender Wellenlänge dann ab) oder als negativen *Cotton-Effekt* ($\Delta\Phi$ nimmt erst ab, mit abnehmender Wellenlänge dann zu).

Besonders groß ist die Änderung von $\Delta\Phi$ in der Nähe von Absorptionsbanden des Atoms, das sich im Asymmetriezentrum befindet (inhärent dissymmetrische Chromophore) bzw. von Chromophoren in dessen Nähe. In letzterem Fall wird das Elektronensystem eines eigentlich symmetrischen Substituenten durch die chirale Umgebung beeinflusst (inhärent symmetrisch, aber dissymmetrisch gestörte Chromophore). Im Wellenlängenbereich solcher Absorptionsbanden wird die normale ORD-Kurve von einem S-förmigen Anteil überlagert (anomale ORD-Kurve). Dadurch können reale Rotationsdispersionsspektren oder CD-Spektren relativ komplex sein.

Biaryle sind sowohl für die UV- wie auch für die CD-Spektroskopie geeignete Substanzen, da sie zwei ausgedehnte UV-aktive π -Systeme haben, die miteinander koppeln können und im Falle von Metallkomplexen zusätzlich noch charakteristische MLCT-Banden (Metal-to-Ligand-Charge-Transfer) aufweisen. Die beiden Chromophore sind identisch und chiral

zueinander angeordnet, was eine Beschreibung nach dem Exciton-Coupling-Modell²⁸² erlaubt. Dieses Modell geht von zwei interagierenden dipol-anregbaren Chromophoren (Oszillatoren) aus und stellt eine Beziehung zwischen dem Winkel der beiden Chromophoren, den Übergangsdipolmomenten (bei der ¹B-Bande auf der Längsachse der jeweiligen Naphthylebene liegend) und der Größe der beiden daraus resultierenden Cotton-Effekte her (Abbildung C–91).

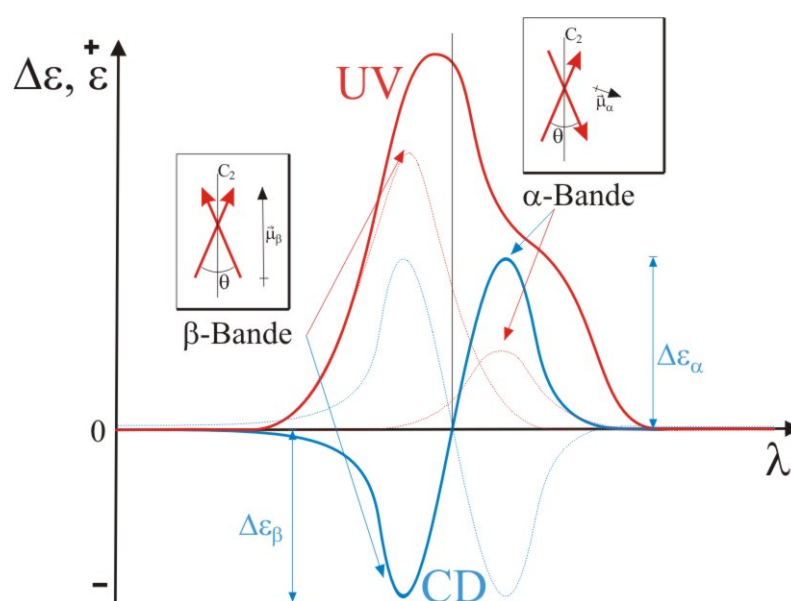


Abbildung C–91: Schematischer Zusammenhang zwischen UV-Spektrum und CD-Spektrum am Beispiel der ¹B-Bande ($\lambda \approx 230 \text{ nm}$) bei Binaphthylen

Der erste längerwellige Cotton-Effekt des Beispiels in Abbildung C–91 wird im Folgenden als α -Bande und der zweite kürzerwellige als β -Bande bezeichnet. Die Abhängigkeit der relativen Intensitäten der beiden Banden im CD-Spektrum vom Torsionswinkel θ ist in Tabelle C—27 dargestellt. Der Vorzeichenwechsel findet nicht wie bei Biphenylen bei 90° statt, sondern aufgrund der Dissymmetrie der Dipolmomente der α -Bande bei 110° ²⁸³.

²⁸² a) W. Kuhn, R. Rometsch, *Helv. Chim. Acta* **1944**, 27, 1080 & 1346; b) H. DeVoe, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 393; *ibid.* 1965, 43, 3199; c) S. F. Mason, R. H. Seal, D. R. Roberts, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1671; d) N. Harada, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 230; e) N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy: Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, USA, **1983**; f) C. Rossini, P. Salvadori, M. Zandomenighi, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, 4, 545.

Winkel θ	Übergangsdipolmomente	Intensität von α - und β -Bande
$0^\circ < \theta < 110^\circ$	$\overset{\rightarrow}{\mu}_\alpha > \overset{\rightarrow}{\mu}_\beta$	α -Bande $>$ β -Bande
$\theta = 110^\circ$	$\overset{\rightarrow}{\mu}_\alpha = \overset{\rightarrow}{\mu}_\beta$	α -Bande = β -Bande
$110^\circ < \theta < 180^\circ$	$\overset{\rightarrow}{\mu}_\alpha < \overset{\rightarrow}{\mu}_\beta$	α -Bande $<$ β -Bande

Tabelle C—27: Zusammenhang zwischen dem Winkel θ , Übergangsdipolmoment, Intensität von α - und β -Bande und $\Delta\Delta\varepsilon$

Bei den chiralen Biarylen ist allerdings nicht nur der Winkel zwischen den Chromophoren interessant, sondern auch die absolute Konfiguration. Diese ist aus dem CD-Spektrum ebenfalls durch eine Bewertung der Cotton-Effekte bzw. in diesem Fall der α - und β -Bande möglich. Aus dem Vorzeichen der Differenz $\Delta\Delta\varepsilon$ ($\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_\alpha - \Delta\varepsilon_\beta$) ist eine qualitative Definition der Chiralität herleitbar (Tabelle C—28). Ist $\Delta\varepsilon_\alpha$ der α -Bande positiv und $\Delta\varepsilon_\beta$ der β -Bande negativ, so ergibt sich ein positiver $\Delta\Delta\varepsilon$. Ist $\Delta\varepsilon_\alpha$ der α -Bande hingegen negativ und $\Delta\varepsilon_\beta$ der β -Bande positiv, so ergibt sich ein negativer $\Delta\Delta\varepsilon$. Positive und negative $\Delta\Delta\varepsilon$ entsprechen den beiden Konfigurationen (hier als positive und negative Chiralität bezeichnet) des Biaryls. Andererseits bietet die Größe von $\Delta\Delta\varepsilon$ ein gutes Maß für den Enantiomerenüberschuss bei skalemischen Mischungen.

Qualitative Konfiguration ²⁸⁴	Cotton-Effekte	$\Delta\Delta\varepsilon$
„Positive Chiralität“	$\Delta\varepsilon_\alpha$ pos & $\Delta\varepsilon_\beta$ neg	positiv
„Negative Chiralität“	$\Delta\varepsilon_\alpha$ neg & $\Delta\varepsilon_\beta$ pos	negativ

Tabelle C—28: Zusammenhang zwischen der Chiralität, Anordnung der Cotton-Effekte und $\Delta\Delta\varepsilon$

Um eine absolute Zuordnung von „positiver Chiralität“ und „negativer Chiralität“ zu den jeweiligen (*R*)- oder (*S*)-Enantiomer treffen zu können, ist es notwendig, den Winkel der Vorzugskonformation (größer oder kleiner 110°) des jeweiligen Enantiomeren in Lösung

²⁸³ H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1, 573; b) Y. Chen, C. Chen, X. F. Xi, *Chirality* **1998**, 10, 661.

²⁸⁴ Die Bezeichnungen positiv und negativ sind willkürlich definiert und sollen nur anschaulich die Unterschiede im Drehwert der beiden Enantiomere darstellen.

zu bestimmen, um daraus einen Rückschluss auf das Vorzeichen von $\Delta\Delta\varepsilon$ des jeweiligen Enantiomers zu ziehen. Die Informationen über die absolute Konfiguration müssen daher berechnet²⁸⁵ oder über andere Methoden wie die Röntgenkristallographie²⁸⁶ oder der Messung der Rotationsstärke in nematischen flüssig-kristallinen Lösungsmitteln²⁸⁷ gewonnen werden.

2.4.1 UV-Spektroskopische Ergebnisse

Alle Spektren werden in THF als Lösungsmittel aufgenommen. Die Konzentrationen variieren dabei zwischen 10^{-5} und 10^{-7} mM und der untersuchte Wellenlängenbereich reichte von 190 bis 700 nm. Beim Ansetzen der Maßlösung musste aufgrund der begrenzt verfügbaren Menge an Probensubstanz sehr kleine Mengen eingewogen werden (5-20 mg), was zu einer Erhöhung des Fehlerbereiches²⁸⁸ führt.

Es wurden folgende Verbindungen untersucht: (R)-[2], (R)-[5a], (\pm)-[5a], (S)-[5a], (R)-[5b] (Abbildung C-93 und Abbildung C-94); [33], (EE)-[34], (EZ)-[34], [35], [36] (Abbildung C-95 und Abbildung C-96); (EE)-[41], (EZ)-[41], [39], [28] (Abbildung C-97 und Abbildung C-98).

Vergleicht man die UV-Spektren dieser Substanzen, so fällt auf, dass bei allen die ¹B-Bande bei 234 ± 2 nm dominierend ist. Sie ist den addierten Übergangsdipolmomenten der einzelnen Naphthyleinheiten zuzuordnen und ist im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Art des Carbensubstituenten.

²⁸⁵ C. Rosini, S. Superchi, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 61.

²⁸⁶ Die Röntgenkristallographie ist aufgrund der schlechten Vergleichbarkeit von der Struktur im Festkörper und der Struktur in Lösung nur bedingt einsetzbar.

²⁸⁷ a) G. Gottarelli, M. Hilbert, B. Samori, G. Solladié, G. P. Spada, R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7318; b) G. Solladié, G. Gottarelli, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1425; c) B. Suchod, A. Renault, J. Lajzerowicz, G. P. Spada, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1992**, 1839; d) C. Rosini, I. Rosati, G. P. Spada, *Chirality* **1995**, *7*, 353; e) G. Gottarelli, G. Proni, G. P. Spada, D. Fabbri, S. Gladiali, C. Rosini, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2013.

²⁸⁸ Aufgrund des Wägefehlers von ± 0.3 mg wird der gesamte Fehler auf ± 6 % geschätzt.

Literaturangaben zufolge sind bei größeren Wellenlängen als weitere LF-Banden²⁸⁹ die 1L_a -Bande zwischen 250 und 300 nm, die 1L_b -Bande zwischen 300 und 350 nm und darüber hinaus nur CT-Banden zwischen 350 und 450 nm²⁸⁹ zu beobachten. Diese Übergänge ergeben sich aus folgenden Übergängen - 1L_a : $b_2 \rightarrow 3a_1$, 1L_b : $b_2 \rightarrow 2a_1$, CT: $b_2 \rightarrow 2b_1$ (Abbildung 127).²⁹⁰

Die beschriebene Einteilung ist sehr gut auf die Methoxycarbenkomplexe **[5a]** und **[5b]** übertragbar (Abbildung C–93).

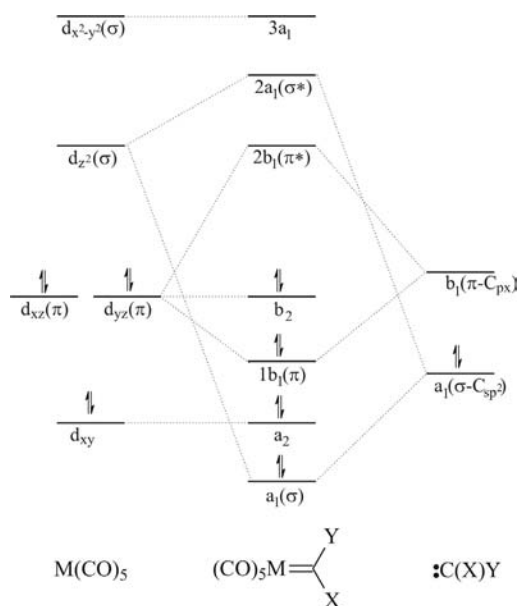


Abbildung 127: vereinfachtes MO-Modell für $(CO)_5M=CX(Y)$

Betrachtet man die Kurven der Monomethoxycarbenkomplexe **[5a]** in Abbildung C–94 genauer, so ist ein auffälliges Bandenmuster (282, 295, 325, 337 nm) im LF-Bereich erkennbar, das bei den Bismethoxycarbenkomplexen **[5b]** nur andeutungsweise erkennbar ist.

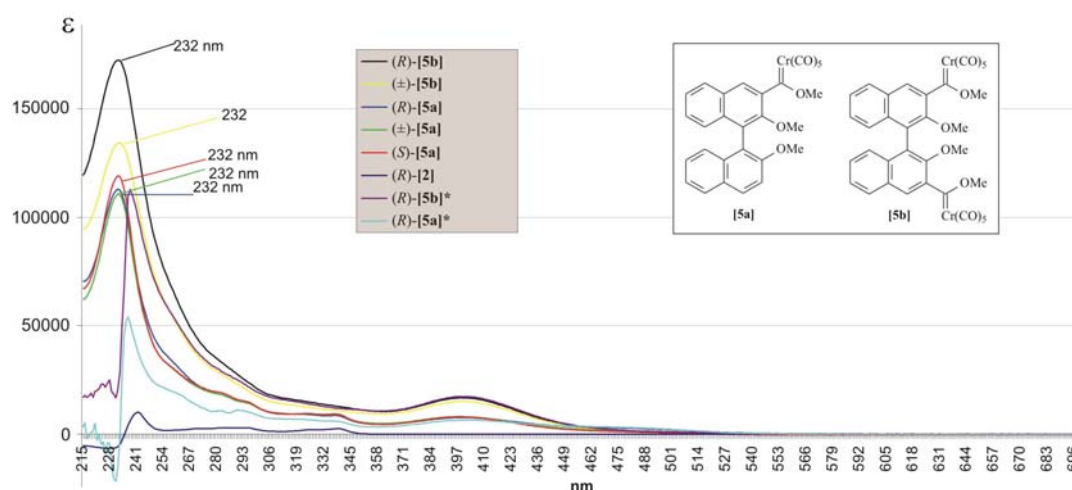


Abbildung C–93: UV-Spektren der Methoxycarbenkomplexe **[5a]** und **[5b]** sowie BINOME **[2]**

²⁸⁹ a) S. Suzuki, T. Fujii, H. Baba, *J. Mol. Spectroscopy* **1973**, *47*, 243; b) S. Czarniecki, *J. Mol. Structure* **1978**, *47*, 365; d) H.-F. Chow, M.-K. Ng, *Tetrahedron Asymmetry* **1996**, *7*, 2251; e) s. a. ^b.

²⁹⁰ H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targos, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064.

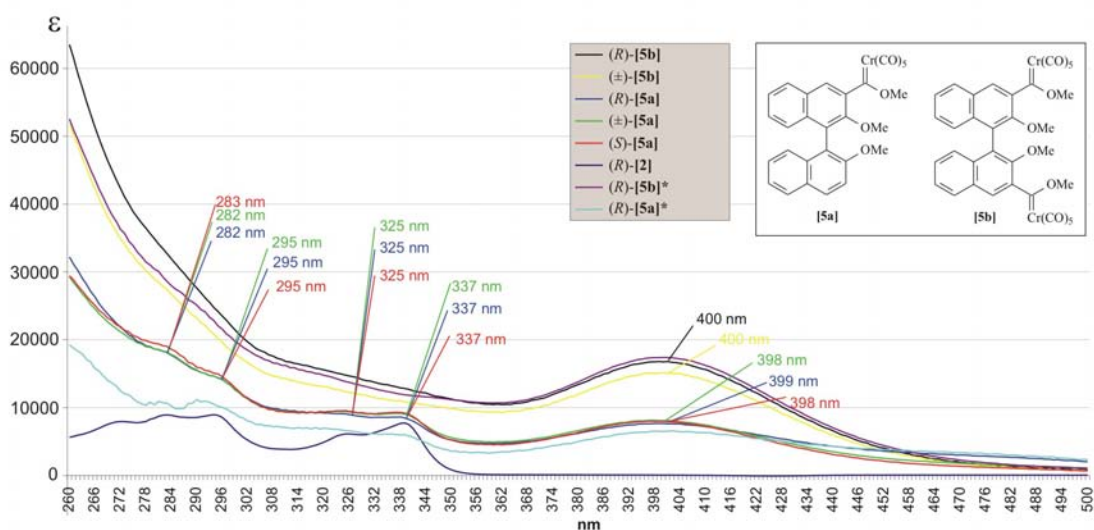


Abbildung C-94: UV-Spektren (Ausschnitt) der Methoxycarbenkomplexe **[5a]** und **[5b]** sowie BINOME **[2]** (BINOME **[2]** dreifach vergrößert)

Interessant ist auch, dass unter Verwendung von molaren Extinktionskoeffizienten nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Aussage möglich ist: Als zweiten Chromophor enthalten **[5a]** und **[5b]** einen Chromcarbenkomplex, der mit einer Methoxygruppe als Substituenten eine charakteristische MLCT-Bande bei 399 ± 1 nm zeigt. Die Intensität dieser Bande ist proportional zu der Anzahl der Chromophoren; d.h., die Bande zeigt für die Biscarbenkomplexe **[5b]** eine verdoppelte Intensität im Vergleich zu den Monocarbenkomplexen **[5a]**. Es sei erwähnt, dass die Kurven der unterschiedlichen Enantiomere oder des Racemates sich erwartungsgemäß nicht unterscheiden.

Die Aminocarbenchromkomplexe aus der Ringschlussaminolyse weisen außer der Lage der MLCT-Bande ähnliche UV-Spektren auf wie die Bismethoxycarbenchromkomplexe (Abbildung C-95). Die Bereiche der LF-Übergänge (350-250 nm) sind typischerweise für Biscarbenkomplex schwach ausgeprägt (Abbildung C-96).

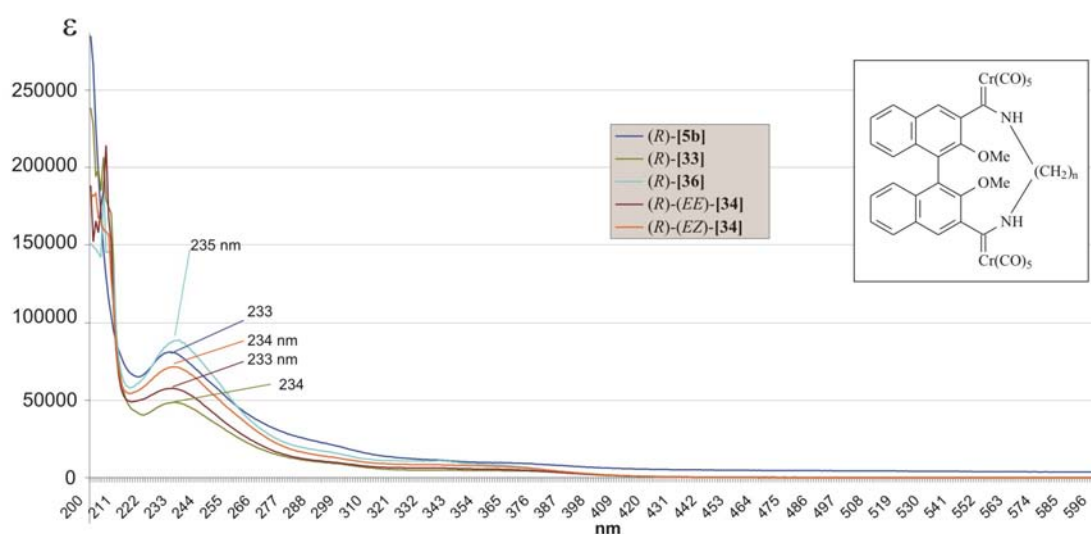


Abbildung C-95: UV-Spektren der Aminocarbenkomplexe [33], (EE)-[34], (EZ)-[34], [35] und [36].

Die MLCT-Bande der Aminocarbenchromkomplexe zeigt im Vergleich zu dem UV-Spektrum von [5b] eine charakteristische hypsochrome²⁹¹ Verschiebung auf 360 ± 3 nm. Dies ist durch die veränderte Bindungssituation zwischen Carben und Metall zu begründen. Stickstoff kann das Carben besser stabilisieren und bewirkt somit eine Abschwächung der π -Rückbindung des Metalls zum Carben, was auch zur Folge hat, dass die MLCT-Anregung höhere Energie erfordert.

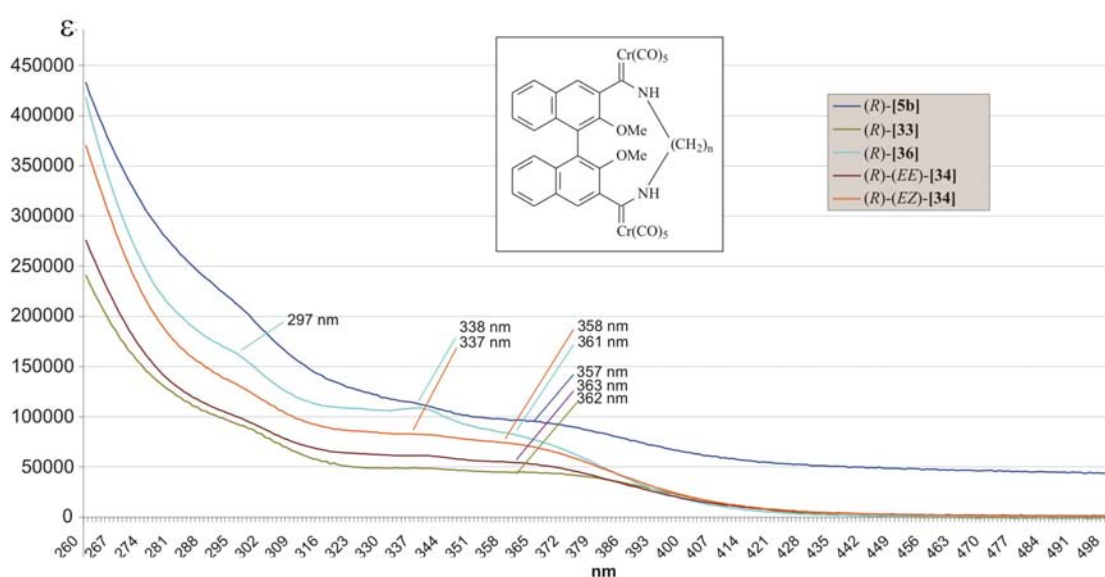


Abbildung C-96: UV-Spektrenausschnitt der Aminocarbenkomplexe [33], (EE)-[34], (EZ)-[34], [35] und [36]

²⁹¹ hypsochrom: hypso = hoch; Blauverschiebung hin zu kürzeren Wellenlängen.

Untersucht wurde ebenfalls der Einfluss des Torsionswinkels auf die Spektren. Als Beispiel dienen die (*EE*)- und (*EZ*)-Isomere von [34]. Der Torsionswinkel ist hier bei konstantem äußerem Umfeld als unterschiedlich anzunehmen und es sollte sich auch ein Unterschied in der Intensität der Absorption bemerkbar machen. Im Rahmen der Messgenauigkeit von $\pm 6\%$ ist aber dennoch kein markanter Unterschied der Spektren erkennbar (Abbildung C–96, orange und violette Kurve). Bei [33], [35] und [36] ist ebenso kein auffälliger Unterschied in der Bandenintensität zu erkennen.

Die UV-Spektren von (*EE*)-[41], (*EZ*)-[41], [39], [28] zeigen die bereits beschriebenen Merkmale der Bis- und Mono-Substitution am Binaphthylsystem durch Carbene und die für Aminocarbenkomplexe charakteristische MLCT-Bande bei 360 ± 3 nm (Abbildung C–97 und Abbildung C–98).

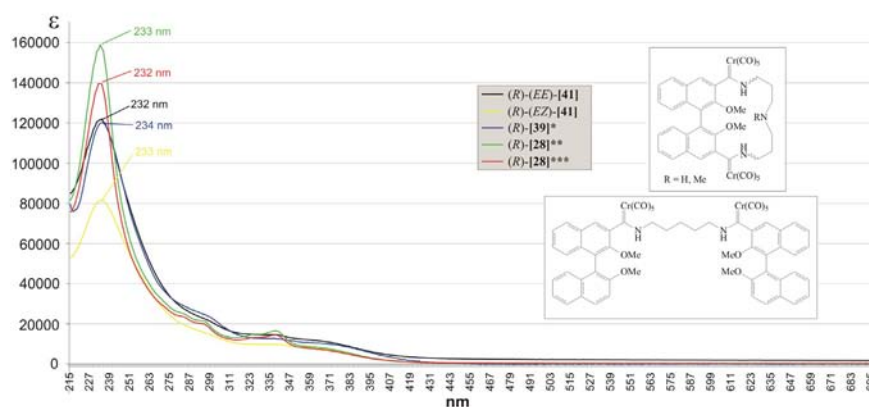


Abbildung C–97: UV-Spektren der Aminocarbenkomplexe (*EE*)-[41], (*EZ*)-[41], [39], [28]
* 3-fach vergrößert. **erste Fraktion. ***zweite Fraktion.

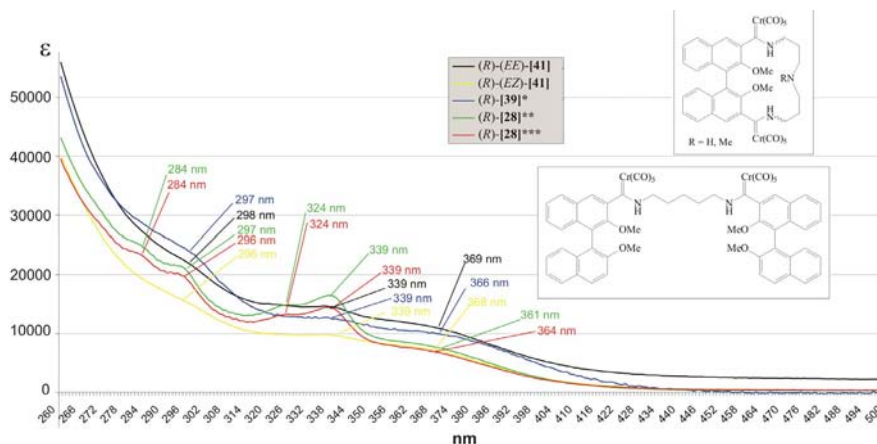


Abbildung C–98: UV-Spektrenausschnitt der Aminocarbenkomplexe (*EE*)-[41], (*EZ*)-[41], [39], [28].
* 3-fach vergrößert. **erste Fraktion. ***zweite Fraktion.

2.4.2 Diskussion der UV-Spektroskopischen Ergebnisse

Ziel der UV-spektroskopischen Untersuchung der Chromcarbenkomplexe war die Aufklärung der Bandenlage als Grundlage für die folgende CD-Spektroskopie und die Erkundung der Abhängigkeit der chiroptischen Eigenschaften dieser Systeme vom Torsionswinkel der beiden Naphthylebenen. Ersteres ist durch die eindeutige Identifizierung der ¹B- und der MLCT Bande gelungen. Die Identifizierung und Interpretation der L-Banden ist hingegen aufgrund der Komplexität nicht mit genügender Sicherheit möglich.

Eine Winkelabhängigkeit der verschiedenen UV-Spektren ist wider Erwarten nicht erkennbar. Die Effekte sollten dem Exciton-Coupling-Modell zufolge vorhanden sein. Jedoch sind sie u.U. derart gering, dass sie die Fehlergrenze unterschreiten.

2.4.3 CD-Spektroskopische Ergebnisse

Alle Spektren wurden in Methanol als Lösungsmittel aufgenommen. Die Konzentrationen variierten dabei zwischen 10^{-5} und 10^{-7} mM und der untersuchte Wellenlängenbereich wurde aufgrund der Erkenntnisse aus den UV-Spektren auf 195 bis 500 nm eingeschränkt. Die Herstellung der Maßlösung musste aufgrund der begrenzt verfügbaren Menge an Probensubstanz mit sehr kleinen Mengen erfolgen (5-20 mg), was zu nicht zu vernachlässigenden Fehlabweichungen führt.

E. W. Meijer^{219, 285} und *S. F. Mason*^{282c} haben einen Zusammenhang zwischen Ringgröße und chiroptischen Effekten beschrieben: je kleiner der Torsionswinkel in Biarylsystemen, desto größer sind die addierten Übergangsdipolmomente und damit auch die Intensität der Cotton-Effekte oder die Drehwerte.

Zuerst werden jeweils die (*EE*)-Isomeren von (*R*)- und (*S*)-[**34**] CD-spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich, dass beide Enantiomere, wie zu erwarten, komplementäre Kurvenverläufe haben. Beide Enantiomere zeigen vier Maxima bei 221, 250, 316 und

362 nm mit Nulldurchgängen, bei 235 (¹B-Bande) und 305 nm (¹L-Bande). Das (*S*)-Enantiomer hat im Bereich der ¹B-Bande eine negative Chiralität ($\Delta\Delta\varepsilon = \text{neg.}$) und eine etwas intensivere α -Bande, die auf einen Torsionswinkel unter 110° schließen lässt. Die Kurvenform entspricht in etwa den literaturbekannten Spektren von **[2]**²⁸⁵.

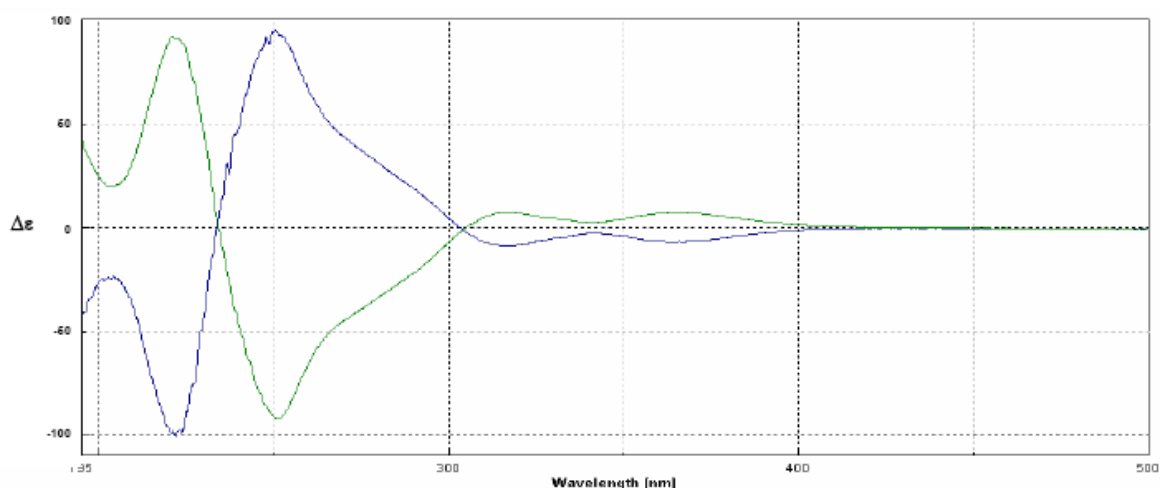


Abbildung C-99: CD-Spektrenvergleich vom (*S*)- und (*R*)-Enantiomer des *EE*-1,6-Ringaminolyseproduktes **[34]**

Die CD-Spektren der einzelnen (*EE*)- und (*EZ*)-Isomere von (*R*)-**[34]** zeigen einen fast gleichen Kurvenverlauf. Die Maxima und Nulldurchgänge stimmen mit kleinen Abweichungen untereinander und mit dem Isomerengemisch überein.

Der Theorie nach sollten kleinere Torsionswinkel, wie vermutlich beim (*EZ*)-Isomer oder bei den gespannteren Ringsystemen, auch stärkere Cotton-Effekte zeigen (von 110 bis 55° ist ein steigendes $\Delta\varepsilon_{\text{max}}$ des niederenergetischen Anteils der ¹B-Bande bei vergleichbaren Systemen in Abhängigkeit vom Winkel berechnet worden). Betrachtet man allerdings die Spektren in den Abbildung C-100 Abbildung C-101, so scheint dies nicht der Fall zu sein. Man kann dies für die Kurven in Abbildung C-100 so deuten, dass das (*EE*)-Isomer in seiner Konformation in Lösung nicht unbedingt mit der im Festkörper übereinstimmen muss. Als wahrscheinlich ist aber eher anzusehen, dass es sich hierbei um einen

Konzentrationsfehler handelt, der durch die Zersetzung der Probensubstanz im Verlauf der Messung entstanden ist²⁹².

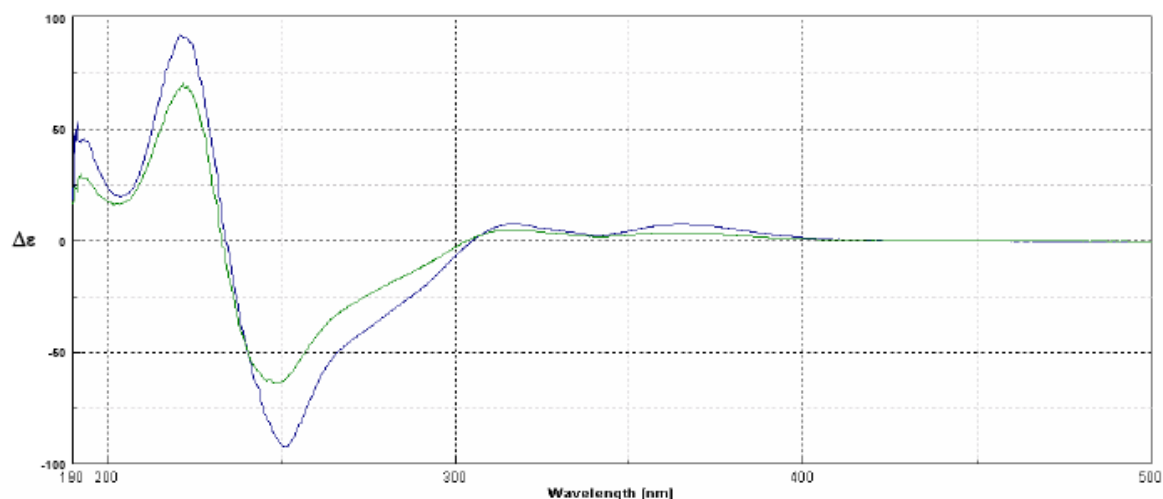


Abbildung C–100: CD-Spektrenvergleich vom (EE)- und (EZ)-Isomer des (R)-1,6-Ringaminolyseproduktes [34]

Die Kurven in Abbildung C–101 zeigen sehr unterschiedliche Absorptionsintensitäten, die nicht allein über eine Änderung des Torsionswinkels begründbar sind.

Aus den in Kapitel C2.2.1.2.3 beschriebenen Röntgenstrukturanalysen ergeben sich die Torsionswinkel für [33] mit 70.7° , für [34] mit 65.66° und für [35] mit 71.36° . Ein Vergleich, unter Vorbehalt mit den in Abbildung C–101 gezeigten CD-Spektren der (EE)/(EZ)-Gemische, zeigt, dass eine selbst eine grobe Übereinstimmung der Intensitäten mit dem Torsionswinkel kaum gegeben ist. [34] zeigt als Verbindung mit dem kleinsten Festkörpertorsionswinkel auch relativ betrachtet die höchste Intensität. [35] zeigt relativ zu [33] intensivere Banden, was mit dem fast gleichen Festkörpertorsionswinkel nicht übereinstimmt. Die Kurven zeigen allesamt sehr unterschiedliche absolute Absorptionsintensitäten, die nicht allein über eine Änderung des Torsionswinkels begründbar sind. Auch hier ist die Voraussetzung einer exakten Konzentration höchstwahrscheinlich nicht gegeben, da alle Proben zersetzungsanfällig sind.

²⁹² Deutlich zu erkennen durch eine leichte Eintrübung der Maßlösung.

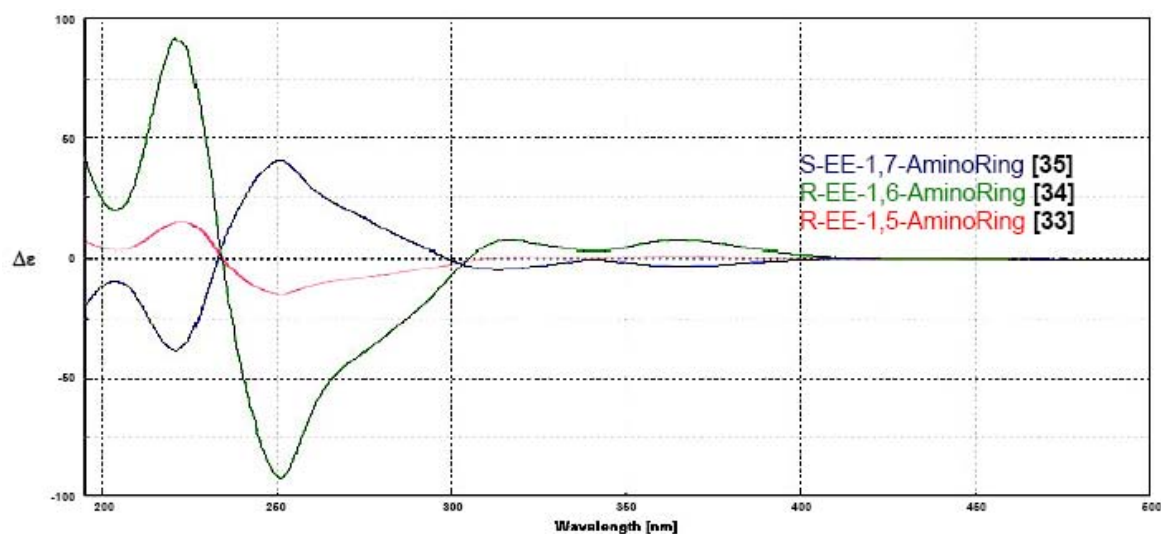


Abbildung C-101: Vergleich von drei Aminolyseprodukten mit unterschiedlicher Ringgröße

Eine vergleichende qualitative Betrachtung der CD-Spektren (*EE*)-Isomeren von [33], [34] und [35] zeigt jedoch, dass die Kurvenverläufe sich in ihrer Bandenlage und ihren Nulldurchgängen kaum voneinander unterscheiden.

2.4.4 Diskussion der CD-Spektroskopischen Ergebnisse

Die aus der CD-spektroskopischen Vermessung verschiedener Ringschlussaminolyseprodukte erhaltenen Spektren konnten nicht alle Vorhersagen bestätigen. Ein Vergleich zweier Enantiomere hat durch den komplementären Verlauf der CD-Kurven gezeigt, dass die stereochemische Information während des gesamten Syntheseweges erhalten bleibt. Eine quantitative Aussage ist jedoch nur mit großer Unsicherheit verbunden: Die Proben zeigen im Verlauf der Messungen deutliche Zersetzungserscheinungen (u.a. auch durch UV-Titrationen belegt - folgendes Kapitel) was eine Interpretation sehr erschwert. Es ist daher aufgrund dieser Daten nicht möglich, eine sichere Korrelation von Torsionswinkel und chiroptischen Eigenschaften der jeweiligen Substanz zu treffen.

2.5 Titrations von [41] mit Metallkationen

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Verbindungen sind metallorganisch modifizierte Podanden und Kronenether. Somit ist es von großem Interesse, festzustellen ob diese Verbindungen ein den bekannten Systemen analoges Verhalten gegenüber Gästen wie z.B. Metallkationen zeigen. Für das Komplexierungsverhalten konventioneller Kronenether und Podanden sind eine Vielzahl an spektroskopischen und analytischen Verfahren zur Detektion und Charakterisierung entwickelt worden. Unter anderem haben Kalorimetrie, Konduktometrie, NMR-Spektroskopie, NMR-Heterokern-Spektroskopie²⁹³, Massen-spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse²⁹⁴, Extraktionsverfahren, CD-Spektroskopie, UV-Spektroskopie, Potentiometrie und auch Molecular-Mechanics-Berechnungen zur Aufklärung von supramolekularen Strukturen entscheidend beigetragen. Bei der Untersuchung der in dieser Arbeit synthetisierten Coronanden und Podanden ist die Temperatur- und Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen bei der Analyse zu berücksichtigen.

Zur Erkundung der Komplexierungseigenschaften der synthetisierten metallorganisch modifizierten Aza-Kronenether ist Verbindung [41] exemplarisch ausgewählt worden. Diese Verbindung bietet sich aus folgenden Gründen an: Sie ist die einzige, die direkt über eine säulenchromatographische Trennung isomerenrein erhältlich ist. Es erscheint für die Erkundung eines möglichen Komplexierungsverhaltens sinnvoll, eine reine Verbindung und kein Isomerengemisch zu verwenden, bei dem die einzelnen Isomere unterschiedliche Stabilitäten aufweisen können. Das (*EE*)-Isomer von [41] ist zusätzlich bei Raumtemperatur und Luftkontakt für eine gewisse Zeit stabil und handhabbar. Nachteilig an [41] ist die geringe Anzahl an bindungsfähigen Heteroatomen und eine erkennbar nicht optimale Koordinationsgeometrie (Tabelle C—29 und Abbildung C–102).

	HN-O	MeN-	O-O	HN-NH	HN-CH ₂ *
--	------	------	-----	-------	----------------------

²⁹³ W. Offermann, E. Weber, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 234.

²⁹⁴ Oft stellt die Röntgenstrukturanalyse die einzige Möglichkeit dar verlässliche Aussagen über die Struktur von Wirt-Gast-Komplexen zu erhalten - siehe z.B.: I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6049.

		O			
Abstand	3.03 Å	4.86 Å	3.44 Å	7.71 Å	5.00 Å

Tabelle C—29: Interatomare Abstände aus der Kristallstruktur von [35] (analog zu [41])

* gemeint ist die zur NMe-Gruppe entsprechende Methylengruppe

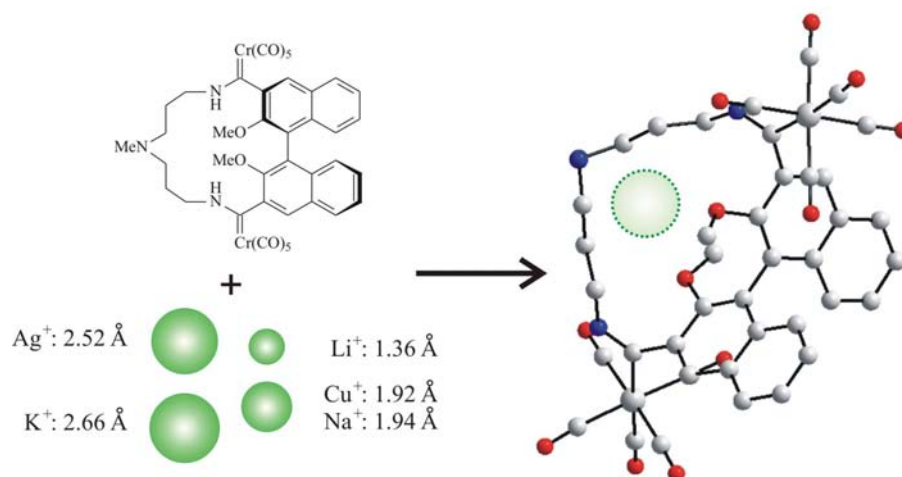


Abbildung C-102: Komplexierungsmodell von [41] und verschiedenen Kationen

Nachfolgend wird ebenfalls das Komplexierungsverhalten von [41] gegenüber verschiedenen Kationen späterer Übergangsmetalle beschrieben. Als geeignete analytische Detektionsverfahren sind, dem Beispiel von *C. Piguet* und *G Hopfgartner*²⁹⁵ folgend, die NMR-, die UV- und die ESI-FT-ICR-MS-Spektroskopie ausgewählt worden.

C. Piguet und *G. Hopfgartner* konnten auf eindrucksvolle Weise über diese drei Methoden eine Komplexierung von nonadentaten tripodalen Liganden und dreiwertigen Lanthanidkationen nachweisen und charakterisieren (Abbildung C-138).

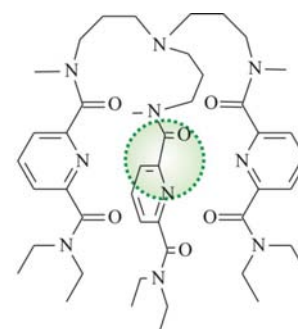


Abbildung C-103

Die bevorzugte Wahl der Kationen der späteren Übergangsmetalle wie Kobalt, Nickel, Silber, Quecksilber oder Europium ist zum einen in deren ausreichend großem Kationenradius (Tabelle C—30), als auch in deren, im Vergleich zu harten Kationen wie die der Alkalimetalle, bekanntermaßen höheren Affinität

zu Stickstoff begründet²⁹⁶. Von den genannten Kationen ist das Europiumkation am ehesten als „hart“ einzustufen. Bei bereits untersuchten Europium-Kronenether- bzw. Europium-Podand-Komplexen²⁹⁷ hat sich gezeigt, dass bei ihnen der entropische Energiegewinn am größten ist, da diese Kation eine stark geordnete Solvatationshülle hat, die durch die Komplexbildung aufgebrochen wird. Der bei den Solvens-Koordinationsbrüchen auftretende enthalpische Energieverlust ist aber in jedem Fall kleiner als der Energiegewinn.

	Li ⁺	Co ²⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	K ⁺	15K5	18K6
Durchmesser	1.36 Å	1.64 Å	1.94 Å	2.52 Å	2.54 Å	2.66 Å	1.7-2.2 Å	2.6-3.2 Å

Tabelle C—30: Effektive Durchmesser verschiedener Kationen und Durchmesser von 15K5 und 18K6

2.5.1 NMR-Titrationsen

Bildet sich zwischen einem Wirt und einem Gast der Wirt-Gast-Komplex, so ist dieser Prozess über die NMR-Spektroskopie grundsätzlich verfolgbare. Durch die Komplexbildung werden zwar keine direkten kovalenten Bindungen geknüpft, jedoch erfährt die Umgebung eines betrachteten Kerns, die für die chemische Verschiebung seines Resonanzsignals im NMR-Spektrum verantwortlich ist, durchaus eine Änderung. Im ¹H-NMR-Spektrum kann dies Signalverlagerungen von bis zu 2 ppm bewirken.

Mit [41] als Wirt wurden mehrere Titrationsen NMR-spektroskopisch in d₃-Acetonitril als Lösungsmittel verfolgt. Als Salze standen Lithiumrhodanit, Silbertriflat, Cobalt-(II)-perchlorat, Nickel-(II)-perchlorat, Quecksilber-(II)-acetat und Europiumtriflat zur Verfügung.

²⁹⁵ F. Renaud, C. Decurnex, C. Piguet, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1863.

²⁹⁶ F. Vögtle, A. Siebert, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1556.

²⁹⁷ a) V. K. Manchanda, P. K. Mohapatra, C.-Y. Zhu, R. M. Izatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1583;
b) H. C. Aspinall, N. Greeves, E. G. McIver, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10453.

Die Titrationsen erfolgten nach zwei Verfahren: entweder durch Zugabe einer hochkonzentrierten Lösung eines Salzes in d_3 -Acetonitril oder durch Zugabe von zwei Äquivalenten eines Salzes als Feststoff zu 0.7 ml einer Lösung von [41] in d_3 -Acetonitril. Im ersten Verfahren variierten die Zugabemengen zwischen 10 bzw. 25% der equimolaren Menge an [41]. Dagegen musste die Probe im zweiten Verfahren zwischen den Messungen filtriert werden, da keine vollständige Lösung der Salze erreicht werden konnte. Das zweite Verfahren ermöglichte ein schnelleres Screening verschiedener Metalle, da die Salze direkt nacheinander zugegeben werden konnten. Die Zeitspanne zwischen den Zugaben betrug je nach durchgeführter NMR-Messung ca. 10 (^1H -NMR) oder 40 Minuten (^1H - und ^{13}C -NMR). Die Messungen erfolgten allesamt nicht unter Schutzgas, was die beobachtbaren Zersetzungserscheinungen erklären kann.

Lithium ist zwar mit seinem Kationendurchmesser von 1.36 Å recht klein und deswegen kein idealer Kandidat für einen stabilen Wirt-Gast-Komplex mit [41]. Dennoch bietet [41] mehrere Koordinationsstellen und kann damit zeigen, ob überhaupt eine oder zwei, wenn auch dann nicht sonderlich stabile Koordinationen stattfinden. Es wäre möglich, dass die Koordination nicht unbedingt symmetrisch aus der C_2 -Achse, sondern unter Umständen auch in asymmetrischer Form zwischen NH und den Methoxygruppen erfolgt. Auf jeden Fall sollte eine Koordination sich auf die chemische Verschiebung des NH-Protons oder der NCH_2 -Protonen auswirken.

Die Titrationskurven der Lithiumrhodanit-Zugabe zu [41] sind in Abbildung C-104 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die chemische Verschiebung der hier beispielhaft ausgewählten Methoxyprotonen bis zum Erreichen der äquivalenten Zugabemenge an Lithiumrhodanit keine nennenswerte Änderung erfährt. Erst bei Überschreitung dieser Menge ist eine kleine Änderung der chemischen Verschiebung zu beobachten, was jedoch eher auf Konzentrationseffekte als auf Komplexierungseffekte zurückzuführen ist.

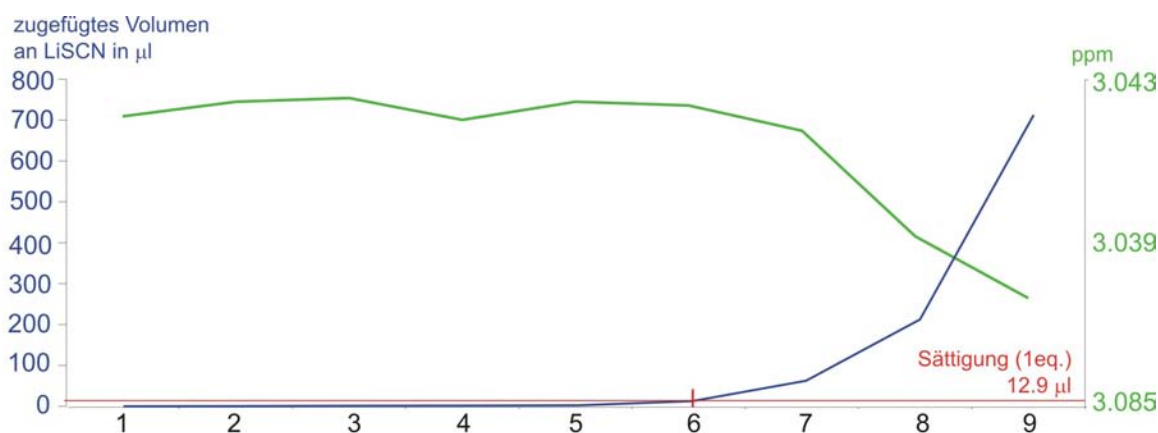


Abbildung C-104: Änderung der chemischen Verschiebung der Methoxyprotonen von [41] in ppm

Andere Signale, wie die des NH-Protons, der NCH_2 -Protonen oder der NCH_3 -Protonen zeigen ein identisches Bild in ihren Titrationskurven ($\Delta\delta_{\text{max}} = 0.002\text{-}0.006$ ppm).

In einem weiteren NMR-Titrationsversuch wurde nach dem oben beschriebenen zweiten Verfahren der Lösung von [41] in d_3 -Acetonitril nacheinander Silbertriflat, Cobalt-(II)-perchlorat und Quecksilber-(II)-acetat zugefügt. Die Spektren nach der Silbersalzzugabe zeigten keine Veränderungen zu den Originalspektren von [41].

Bei der Zugabe von Cobalt-(II)-perchlorat hingegen änderte sich die Farbe der NMR-Probe von gelb nach grün. Dies kann zum einen aus der Tatsache herrühren, dass Cobalt-(II)-perchlorat eine tiefviolette Färbung in Acetonitril besitzt und dies in Kombination mit der gelben Farbe von [41] eine grüne Färbung ergibt, zum anderen kann diese Farbänderung aber auch aus der Bildung eines Komplexes entstehen. Die Resonanzsignale, sowohl im ^1H -NMR wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum, zeigen merkliche Änderungen der chemischen Verschiebungen einzelner Signale. Es ist deutlich eine Aufspaltung und Tieffeld-Verschiebung des NH-Protonensignals zu erkennen (Abbildung C-105).

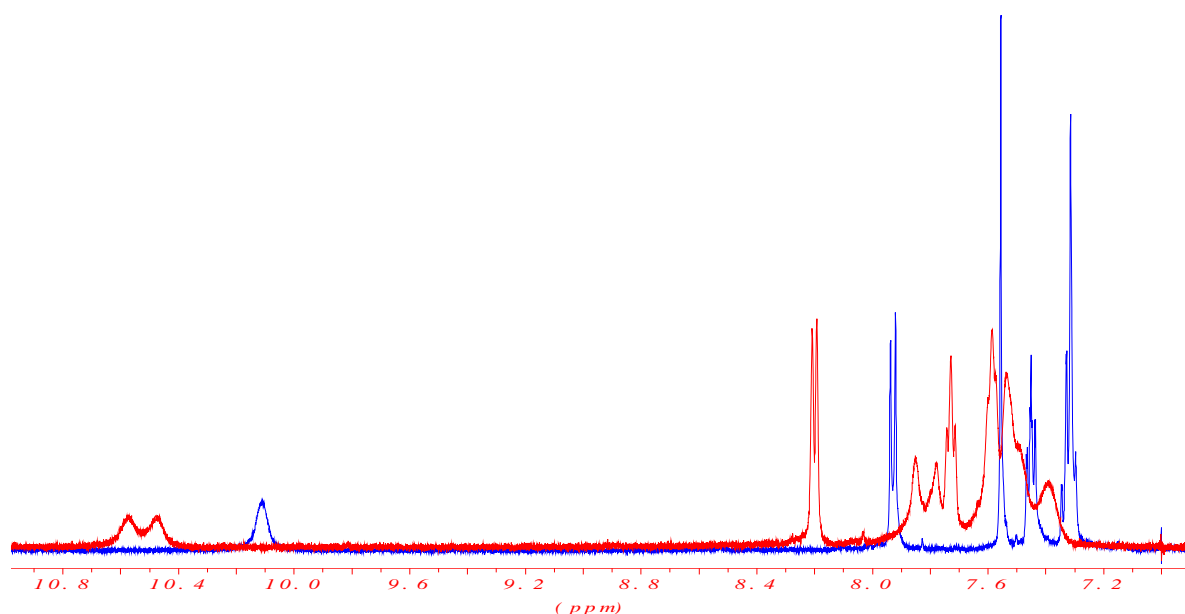


Abbildung C-105: Spektren von [41] vor (blaue Spur) und nach (rote Spur) der Zugabe von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$

Die Interpretation dieser Tatsache ist jedoch auch hier nicht ohne weiteres möglich, da Kobalt gewisse paramagnetische Eigenschaften aufweist, die einen Einfluss auf die gesamte Kalibrierung und die relativen chemischen Verschiebungen einzelner Signale haben. Dies spiegelt sich u.a. auch in einer erschwerten Einstellung der technischen Parameter bei der Durchführung des NMR-Experimentes wider.

Die anschließende Zugabe von Quecksilber-(II)-acetat bewirkte eine sofortige Entfärbung und einen Niederschlag in der Probe. Nach der Filtration hat die Probe keine verwertbaren Signale mehr gezeigt. Das gleiche kann man bei der Zugabe von Europium-(III)-triflat zu einer frischen Probe von [41] feststellen.

Nickel-(II)-perchlorat ist aufgrund der im Vergleich zu Kobalt noch größeren paramagnetischen Anteile für eine NMR-Titration als ungeeignet anzusehen.

Aufgrund der ersten Beobachtungen bei der äquivalenten Zugabe von Cobalt-(II)-perchlorat zu [41] wurde eine zweite Titration zur Verifizierung durchgeführt. Die Zugabe der Lösung in d_3 -Acetonitril erfolgte schrittweise bis hin zu einer doppelt äquivalenten Menge (Abbildung C-106).

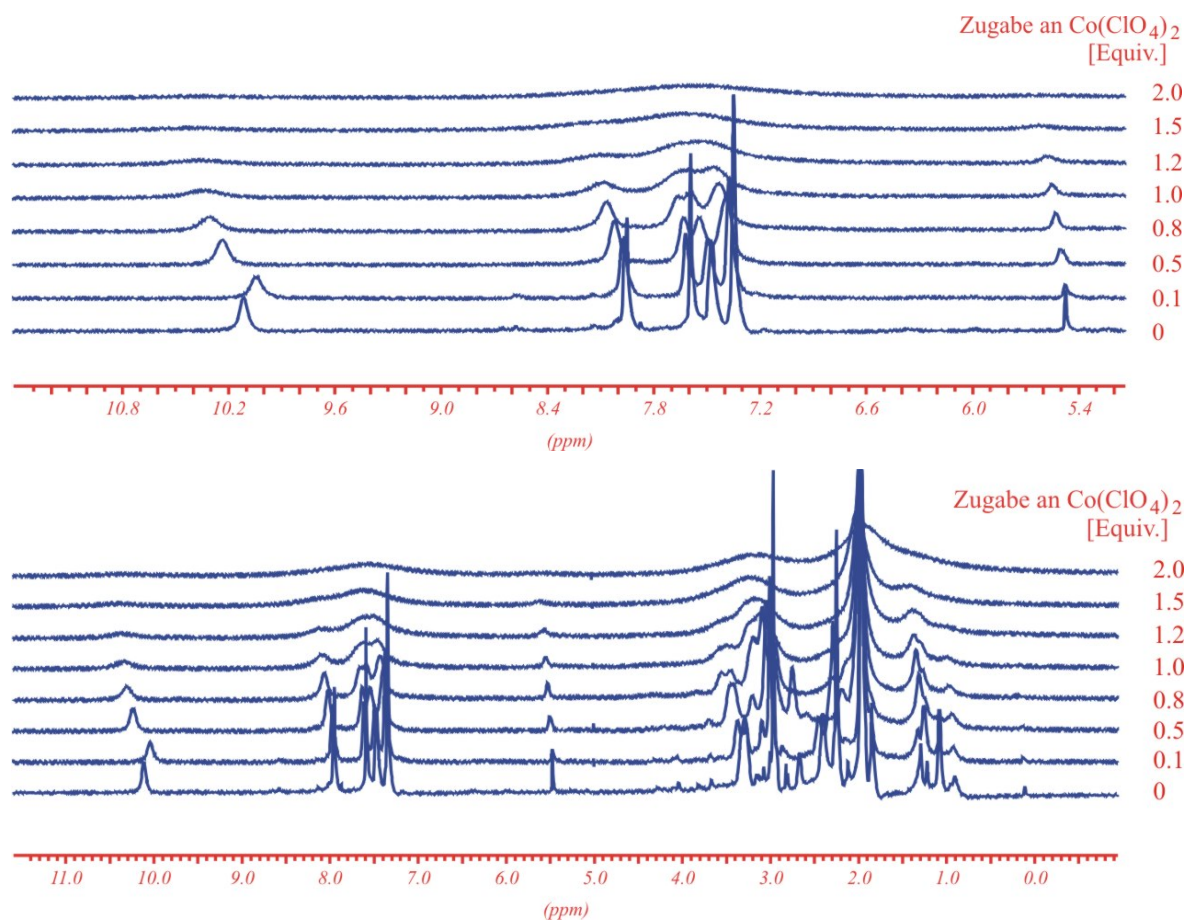


Abbildung C-106: Titration von [41] mit Cobalt-II-perchlorat in d_3 -Acetonitril

Auffallend bei der Betrachtung der Titrationsergebnisse ist die Konstanz der chemischen Verschiebung aller betrachteten Kerne, unabhängig von der Zugabemenge an Cobalt-(II)-perchlorat. Gut sichtbar ist ebenso der zunehmende Einfluss des mit der Zugabemenge korrelierenden, paramagnetischen Effekts des Cobalts, der eine starke Linienverbreiterung bewirkt. Die Gründe für die vorher beschriebenen Signalverschiebungen sind unter diesem Hintergrund nicht mehr nachvollziehbar.

Insgesamt ist den vorgestellten Ergebnissen nach festzustellen, dass keine der durchgeführten NMR-Titrations einen hinreichenden Beleg für eine stabile Komplexierung geliefert hat.

2.5.2 UV-Titrationen

Die UV-Spektroskopie ist wie die NMR-Spektroskopie sehr gut zur Verfolgung von Komplexierungsreaktionen geeignet. Zahlreiche Publikationen verwenden diese Methode zur Beschreibung von Coronaten²⁹⁸. Findet zwischen Kronenether und Kation eine stabile Komplexierung statt, so ist bei UV-Titrationen unter Umständen ein Verschwinden der Banden des Kronenethers und das Erscheinen neuer Banden des Komplexes beobachtbar. Mit [34] und [41] als Kronenetheranaloga wurde zwei UV-Titrationen mit Cobalt-(II)-perchlorat versucht (Abbildung C-107 & Abbildung C-108) und eine mit Europium-(III)-triflat (Abbildung C-109)

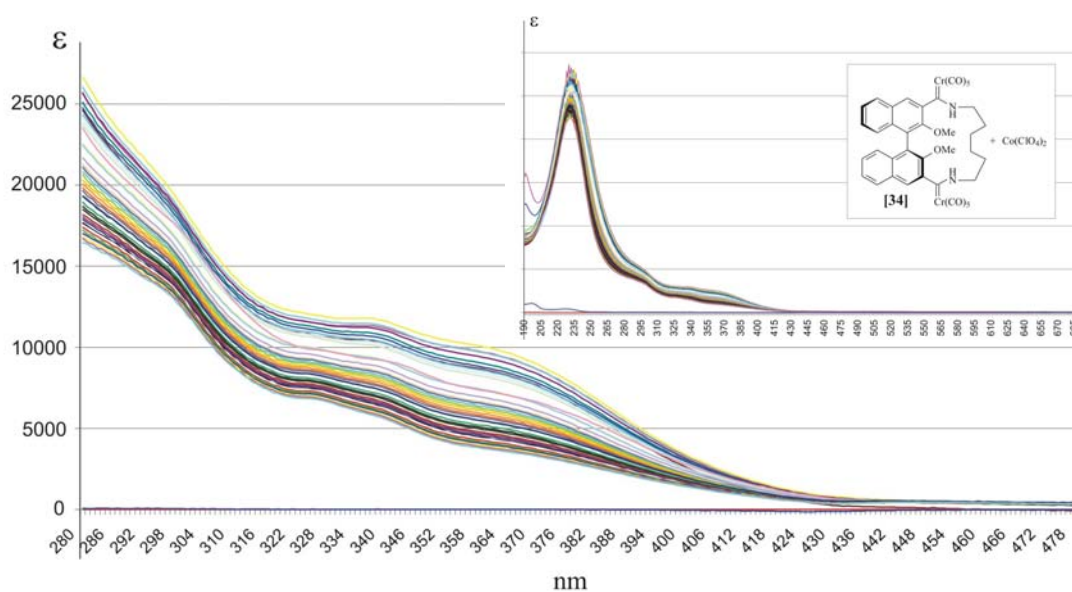


Abbildung C-107: UV-Titration von [34] mit Cobalt-II-perchlorat in Acetonitril
(unteren beiden Kurven: Rot – Lösungsmittel rein, Blau – Lösungsmittel mit Cobalt-(II)-perchlorat)

²⁹⁸ a) M. Takagi, in *Cation Binding by Macrocycles*, Hrsg. Y. Inoue, G. W. Gokel, Dekker Verlag, New York, 1991, S. 465; b) siehe auch .

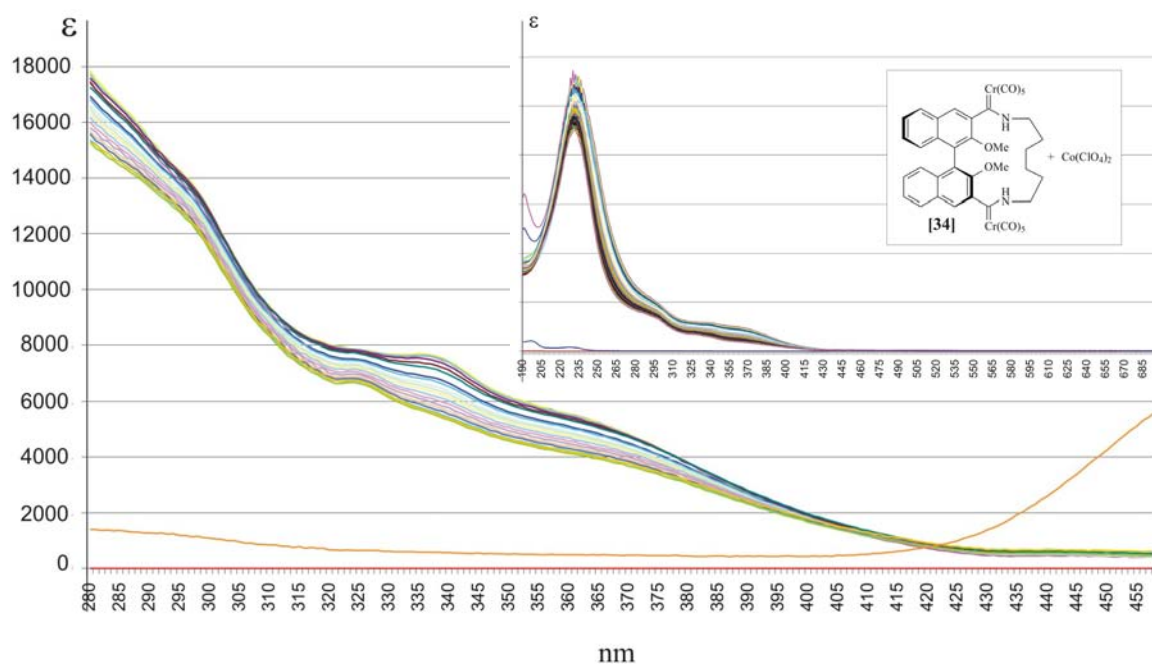


Abbildung C-108: UV-Titration von [41] mit Cobalt-II-perchlorat in Acetonitril
(unteren beiden Kurven: Rot – Lösungsmittel rein, Orange – Konzentrierte Cobalt-(II)-perchlorat-lösung)

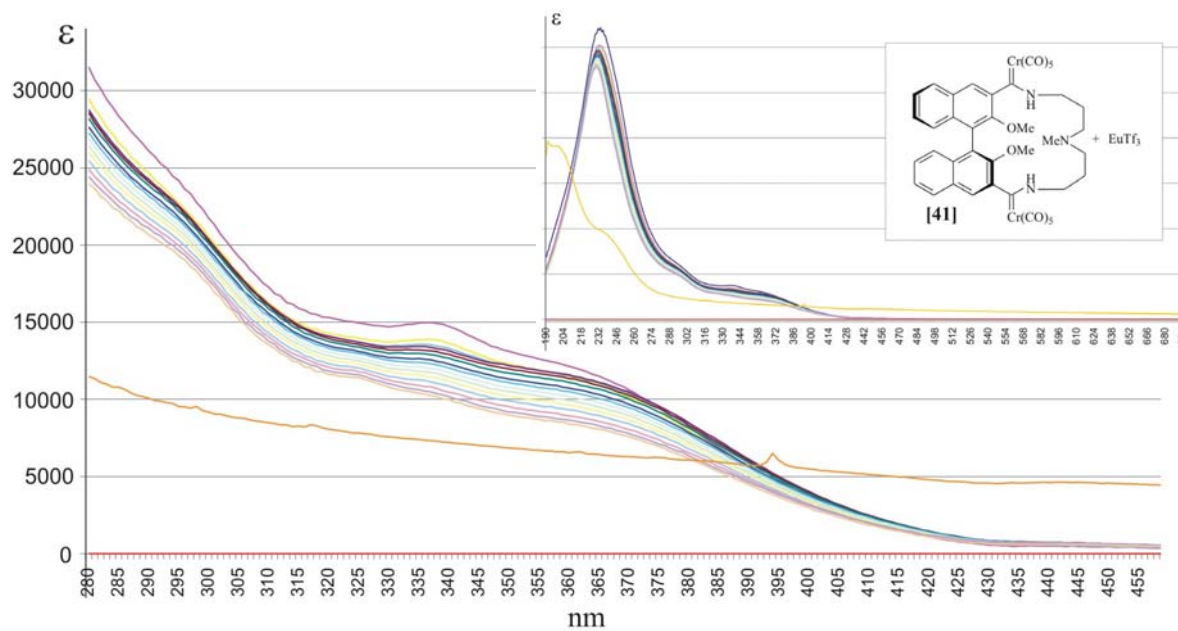


Abbildung C-109: UV-Titration von [41] mit Europium-III-triflat in Acetonitril
(unteren beiden Kurven: Rot – Lösungsmittel rein, Orange – Konzentrierte Cobalt-(II)-perchlorat-lösung)

Die Titrationsen erfolgten durch Zugabe einer konzentrierten Lösung des jeweiligen Salzes in Acetonitril zu 100 ml einer Lösung von [34] oder [41] in Acetonitril. Die Zugabemengen variierten zwischen 5 bzw. 10% der equimolaren Menge an [34] oder [41]. Die maximale Gesamtzugabemenge an Salz betrug 3 Äquivalente. Die Zeitspanne zwischen den Zugaben betrug ca. 5 Minuten. Bei allen drei Titrationsen war die Probe nach der gesamten Messung eine sichtbar getrübe oder entfärbte Lösung. Die Messungen erfolgten allesamt nicht unter Schutzgas, was die Zersetzungserscheinungen erklärt.

Betrachtet man die Ergebnisse der UV-Titrationsen, so ist leicht ersichtlich, dass keine Änderung der Bandenlagen stattgefunden hat. Eine Sättigungskurve ist ebenfalls nicht erkennbar. Man bemerkt einzig einen kontinuierlichen Abfall der Intensitäten (erste Messungen obere Kurven, untere Kurven letzte Messungen) der einen spektroskopischen Nachweis des Zerfalls des Chromophoren der Probe liefert.

Abschließend kann gefolgert werden, dass diese zwei Proben keine UV-spektroskopischen Nachweise einer stabilen Komplexierung mit Cobalt-II-perchlorat bzw. Europium-III-triflat geliefert haben.

2.5.3 ESI-FT-ICR-Titration

Durch die schonende Ionisierungsmethode ist die ESI-Massenspektrometrie zur Charakterisierung von Kronenetherkomplexen bestens geeignet und bereits vielfach erfolgreich eingesetzt worden²⁹⁹.

In dieser Arbeit wurde versucht, einen Nachweis der Komplexierung über die ESI-FT-ICR-Massenspektrometrie zu erbringen. (EE)-[41] wurden Kobalt-, Nickel- und

²⁹⁹ a) S. R. Wilson, Y. Wu, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 596; b) R. Colton, S. Mitchell, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 1995; c) D. S. Young, H. Y. Hung, L. K. Liu, *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 432; d) T. Oshima, F. Matsuda, K. Fukushima, H. Tamura, G. Matsubayashi, R. Arakawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1998**, 145; e) W. Shou, R. F. Browner, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3365; f) E. C. Kempen, J. S. Brodbelt, R. A. Bartsch, Y. Yang, J.S. Kim, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 5493; g) S. M. Williams, J. S. Brodbelt, A. P. Marchand, D. Cai, K. Mlinaric-Majerski, *Anal. Chim.* **2002**, *74*, 4423.

Silberkationen in Form von Perchloratsalzen zur Komplexbildung in Acetonitril, Kobalt-(II)-acetat in Methanol bzw. (*R*)- & (*S*)-1-Phenylethylammoniumhydrochlorid und (*R*)-1-Phenylethylammonium-jodid in Acetonitril angeboten. Die Zugabemengen an Salz waren stets equimolar oder zusätzlich teilweise auch doppelt equimolar.

Die Massenspektren im positive-Ionen-Modus zeigten jedoch keine Hinweise auf eine Kationenkomplexbildung. Zu erkennen ist lediglich die Verbindung **[41]** mit ihrem bekannten Zerfallsmuster. Ein Grund für dieses Ergebnis kann die Protonierung des tertiären Stickstoffs der Alkylkette sein. Dies bedingt, dass eine entscheidende Bindungsstelle für das Metall verloren geht und somit ein eventuell vorhandener Metall-Wirt-Gast-Komplex nicht mehr stabil ist.

Im negative-Ionen-Modus ist prinzipiell eine Kationenkomplexbildung schwer vorstellbar, dahingegen aber eine Anionenkomplexbildung. Die Peaks bei $m/z = 898.1278$ und 990.0650 sind nachweislich den Fragmentationen $[M+Cl]^-$ und $[M+I]^-$ zuzuordnen bzw. der Peak bei $m/z = 962.0603$ dem Fragmentation $[M+ClO_4]^-$. Das Auftreten dieses Peaks stellt einen Hinweis auf eine Komplexbildung dar, die aber u. U. ein reines Phänomen dieser massenspektrometrischen Methode ist. Eine Verifizierung im Experiment ist nicht möglich, da wie bereits beschrieben die Komplexbildung eine positive Ladung am Gast erfordert, der selber aber schon bei Anwesenheit von Säurespuren Zersetzungserscheinungen zeigt. Wie in Kapitel C2.5.1 und C2.5.2 beschrieben zeigen NMR-Titration und UV-Titration keine Effekte, was im Widerspruch zu einer stabilen Anionenkomplexbildung des Neutralteilchens steht.

2.5.4 Diskussion

Die hergestellten axial-chiralen Ringschlussaminolyseprodukte [34] bis [46] sind metallorganische Analoga der eingehend untersuchten chiralen BINOL-Aza-Kronenether. Es bietet sich daher an, diese ebenso, wie bereits bei den klassischen Kronenethern geschehen, auf ihre potentielle Eigenschaft als Ionophore zu untersuchen.

Bisher ist es jedoch zu keinem direkten Nachweis einer stabilen Komplexierung gekommen. Unter den hergestellten Produkten ist einzig Verbindung [41] für erste Komplexierungsversuche geeignet, da es das einzige präparativ isomerenrein erhältliche Ringschlussaminolyseprodukt ist. Dessen (*EE*)-Isomer ist auch demnach in Kombination mit einer Auswahl an Kationen in Titrationsversuchen, dem Beispiel von *Piguet* und *Hopfgartner* folgend, über NMR-, UV- und ESI-FT-ICR-MS-Spektroskopie analytisch untersucht worden. Es ist bekannt, dass Aza-Kronenether aufgrund der günstigeren HSAB-Wechselwirkungen Metallkationen der späteren Übergangsmetalle bevorzugen. Die Auswahl der Metallkationen fiel daher auf die auch bei klassischen Systemen eingesetzten Kationen der Metalle Cobalt, Nickel, Silber, Quecksilber oder Europium. Bei der Wahl des Salzes bzw. des Gegenions ist die Löslichkeit des Salzes in organischen Lösungsmitteln zu beachten, was zur Folge hat, dass nur Perchlorate oder Triflate, die sich in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Methanol lösen, in Frage kommen. Acetonitril und Methanol selber sind aber auch gute Donoren, die ein Kation mit Sicherheit sehr gut solvatisieren und stabilisieren können und somit als Konkurrenzliganden zu [41] auftreten. Eine Möglichkeit diese Konkurrenz in den Hintergrund zu drängen, wären Extraktionsuntersuchungen in Zweiphasen-Systemen, wobei immer die Stabilität der metallorganischen Verbindung berücksichtigt werden muss.

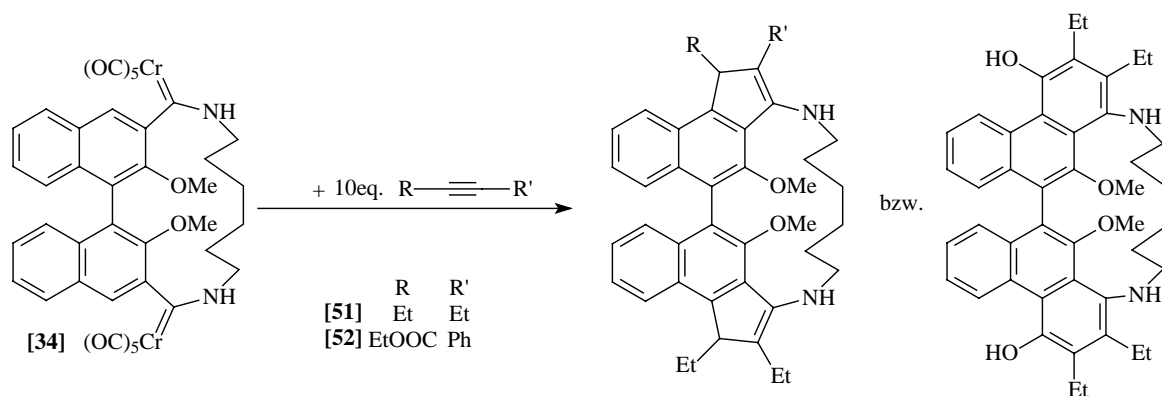
Die Vorteile klassischer Kronenether, die diesen Zielkonflikt ebenso aufweisen, ist der Chelateffekt und die nahezu optimale Geometrie der Wirte, die zusammengenommen eine energetisch günstigere Kationenstabilisierung zu gewährleisten vermögen, als dies die Lösungsmittelmoleküle des Salzes könnten. Beispielweise stehen bei [18]-K6 sechs ethylenverbrückte Sauerstoffatome als Donoren zur Verfügung. [41] weist jedoch nur zwei

relativ schlecht donierende Amidstickstoffatome auf, ein über möglicherweise zu flexiblen Propylenbrücken verbundenes tertiäres Stickstoffatom und zwei Methoxygruppen.

Zumal kann man der zu [41] analogen Struktur von [35] entnehmen, dass diese Donoratome nicht in einer optimalen Geometrie angeordnet sind. Dies und die Tatsache, dass unterschiedliche Heteroatome die Koordination des Gastkations übernehmen sollen, ist womöglich eine Begründung für den fehlenden Nachweis einer stabilen Komplexierung von [41] und späten Übergangsmetallkationen.

2.6 Benzanellierungen und Cyclopentanellierungen

Eingangs ist die Benzanellierung bzw. Cyclopentanellierung von Aminochromcarbenkomplexen mit ihren Vor- und Nachteilen beschrieben worden. Bei [34] handelt es sich um einen prinzipiell anellierungsfähigen Pentacarbonylchromkomplex. Es soll daher untersucht werden, ob [34] eine Umsetzung, sei es mit 3-Hexin oder mit elektronenarmen Alkinen wie Phenylpropioisäureethylester, eingeht.



2.6.1 Präparative Ergebnisse

Die Benzanellierung wurde nach der für [6b] bekannten Vorschrift durchgeführt: [34] wird in THF oder DMF gelöst und bei Raumtemperatur mit zehn Äquivalenten des

entsprechenden Alkins (3-Hexin oder Phenylpropioisäureethylester) versetzt. Das Gemisch wird bei der in Tabelle C—31 angegebenen Temperatur für einen Zeitraum bis zu 6 h gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigt, dass auch nach dieser Zeit in allen Versuchen noch Edukt vorhanden ist. Nach der chromatographischen Aufarbeitung (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1) kann dieses in der Tat auch im Falle von **[51]** in 65% Ausbeute zurückgewonnen werden. Es erfolgt in jedem Fall die Bildung einer Vielzahl an unterschiedlichen Produkten. Neben dem Edukt können zwei weitere Fraktionen mit mehreren Produkten grob isoliert werden.

	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]
[51]	THF	75	1	0
		95	2	
[52]	THF	75	4.5	0
		DMF	125	

Tabelle C—31: Präparative Ergebnisse der Benzanellierung von **[34]** mit verschiedenen Alkinen

2.6.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die IR-Spektren der beiden Produktfraktionen zeigen keine Banden des Edukts, aber ebenfalls keine Banden, die einen Rückschluss auf eine gezielte Produktbildung erlauben würden.

Die massenspektrometrische Untersuchung ist indessen sehr hilfreich: Die Massenspektren des Rohgemisches der Umsetzung zu **[52]** zeigen eindeutig mehrere Fragmentationenpeaks mit Abständen von $m/z = 174$ und 28 ($m/z = 1175.5, 1147.6, 1001.5, 973.5, 827.5, 799.5$), was eindeutig auf eine mehrfache Insertion des Alkins mit oder ohne CO-Insertion schließen lässt. Daraus lässt sich plausibel schließen, dass der Cyclisierungsschritt nicht stattfindet und es ausschließlich zur Mehrfachalkinininsertion (die ansonsten nur als Nebenreaktion auftritt) kommt. Die Gründe hierfür liegen unter Umständen in der auf den Übergangszustand einwirkenden Ringspannung des Systems, die eine räumliche Nähe der

Alkyliden- bzw. der Vinylketen-Funktion zum aromatischen Proton in Position 4 verhindert.

2.6.3 Diskussion

Eine Umsetzung des Ringschlussaminolyseproduktes **[34]** in einer Benzanellierungsreaktion mit Alkinen hat zu keinen gezielten Benzanellierungsprodukten, sondern lediglich zu diversen Mehrfachinsertionsprodukten¹¹⁴ geführt. Eine Benzanellierung ist aufgrund der den Systemen eigenen Geometrien und Koordinationsfähigkeiten mit großer Wahrscheinlichkeit grundsätzlich nicht möglich.

3 Multifunktionelle Bi(Phenanthrenchinon)-Katalysatoren

Das Dihydroxy-bi(phenanthrenchinon) [7b] ist bereits in früheren Arbeiten²⁰⁶ auf seine Eignung als chiraler Ligand in der asymmetrischen Katalyse untersucht worden. Untersucht wurde die stereoselektive Katalyse einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion nach K. Maruoka und H. Yamamoto³⁰⁰. Es hat sich herausgestellt, dass der Katalysator mit [7b] als axial-chiralem Liganden zwar eine gewisse Stereokontrolle bei dieser Katalyse zeigt, aber leider eine äußerst unzufriedenstellende katalytische Aktivität besitzt.

Daran anknüpfend sollte als weiteres Testsystem die stereoselektive katalytische Henry-Reaktion (auch als Nitroaldolreaktion bezeichnet) nach M. Shibasaki³⁰¹ mit [7b] als axial-chiralem Ligand untersucht werden (Abbildung C-110).

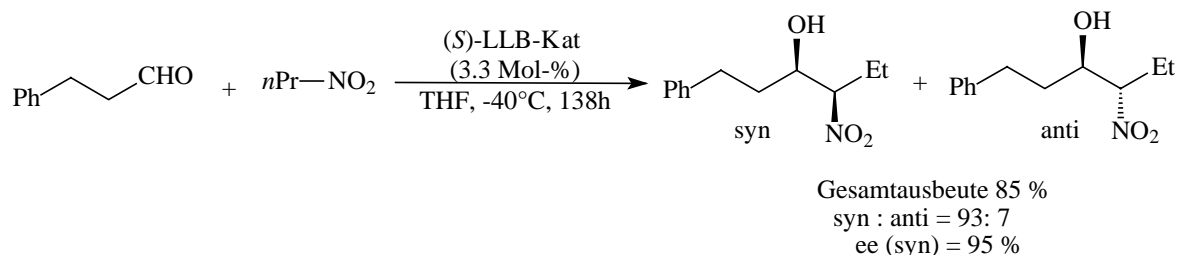


Abbildung C-110: Stereoselektive Nitro-Aldol-Reaktion mit LLB-Katalysatoren

Das Wirkungsprinzip der von Shibasaki patentierten Hetero-Bimetall-Katalysatoren ($M\text{LnB} \equiv M_3[\text{Ln}(\text{BINOL})_3] \Rightarrow \text{LLB} \equiv \text{Lanthan-Lithium-BINOL}$)³⁰² wurde eingangs bereits erläutert (Kapitel B4.2). Als chiralen Liganden setzt Shibasaki in der asymmetrischen Katalyse enantiomerenreine Alkalimetall-BINOLate ein, und als Zentralmetall dienen

³⁰⁰ K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 310.

³⁰¹ Übersichtsartikel Shibasaki: a) M. Shibasaki, *Enantiomer* **1999**, *4*, 513; b) M. Shibasaki, H. Groger, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 199; c) M. Shibasaki, K.-I. Yamada, N. Yoshikawa, *Lanthanide Lewis Acid Catalysis - Lewis Acids in Organic Synthesis*, Vol. 2, Hrsg. H. Yamamoto, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2000**; d) S. Matsunaga, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Adv. Synth. Cat.* **2002**, *344*, 3; e) siehe auch ^{a,b,c,d}.

Neuere Entwicklungen: C. Christensen, K. Juhl, K. A. Jørgensen, *Chem. Comm.* **2001**, 2222.

³⁰² M. Shibasaki, H. Sasai, Chisso Corp., US5336653, **1994**.

wegen einer verbesserten Verfügbarkeit immer öfter eingesetzte Seltenerdmetalle³⁰³ wie Lanthan oder Europium.

Der Katalysator konnte über die MALDI-Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse³⁰⁴ charakterisiert werden: Es handelt sich um ein dreifach BINOL-chelatisiertes Seltenerdkation, bei dem die einzelnen Liganden untereinander über die Alkalimetallkationen verbrückt sind. Es konnte nachgewiesen werden, dass ein Wassermolekül als Ligand am Seltenerdkation entscheidend für die sehr gute Aktivität des Katalysators ist. In Abbildung C–111 sind zwei Wege aufgezeigt, nach denen *Shibasaki* den Katalysator synthetisiert hat³⁰⁵. Ein dritter eng verwandter Weg ermöglicht auch die Synthese von alkalimetallfreien³⁰⁶ Ln-BINOL-Komplexen, die in asymmetrischen Katalysen von *Michael*-Reaktion oder Epoxidierungen eingesetzt werden können.

In dem Katalysezyklus erfüllt das Alkalimetall-BINOLat die Funktion der Brønstedt-Säure und deprotoniert das Nitroalkan. Ergänzend dazu stellt das Zentralmetall die *Lewis*-saure Funktionalität zur Koordination und Aktivierung des Aldehyds (Abbildung C–111 - rechts).

³⁰³ Reviews: a) H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573; b) H. B. Kagan, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 3; c) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29; c) I. E. Marko, G. R. Evans, *Synlett* **1994**, *6*, 431; d) F. T. Edelmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 247; e) S. Kobayashi, *Lanthanides in Aqueous-Phase Catalysis - Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Hrsg. B. Cornils, W. A. Herrmann, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**; f) A. G. M. Barrett, C. D. Braddock, R. D. G. Cooper, J. P. Henschke, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8313; g) K. Mikami, M. Terada, H. Matsuzawa, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3704; h) H. C. Aspinall, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1807; i) R. Anwender, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Band 2, 2^{te} Auflage, Hrsg. B. Cornils, W. A. Herrmann, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**; j) R.-F. Chen, C.-T. Qian, *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 407; k) J. Inanaga, H. Furuno, T. Hayano, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2211.

³⁰⁴ a) H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, K. Tanaka, T. Date, K. Okamura, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10372; b) E. Takaoka, N. Yosikawa, Y. M. A. Yamada, H. Sasai, *Heterocycles* **1997**, *46*, 157; c) H. C. Aspinall, J. L. N. Dwyer, N. Greeves, A. Steiner, *Organometallics* **1999**, *18*, 1366; d) H. C. Aspinall, J. F. Bickley, J. M. L. Dwyer, N. Greeves, R. V. Kelly, A. Steiner, *Organometallics* **2000**, *19*, 5416.

³⁰⁵ a) H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 851; b) H. Sasai, S. Watanabe, M. Shibasaki, *Enantiomer* **1996**, *2*, 267.

³⁰⁶ a) H. Sasai, T. Arai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1571; b) T. Nemoto, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9569; c) T. Nemoto, T. Ohshima, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2725.

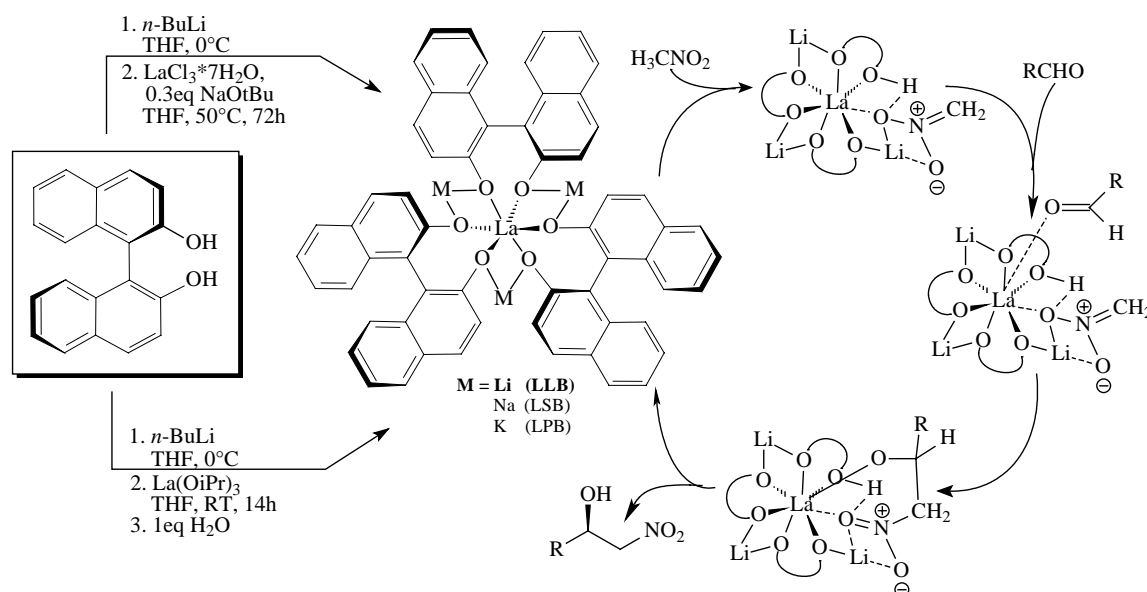


Abbildung C–111: Darstellung und vorgeschlagener Katalysecyclus von LnMB-Katalysatoren nach M. Shibasaki (H_2O als Ligand am Lanthankation nicht miteingezeichnet)

Diese asymmetrische Katalyse der Nitro-Aldol-Reaktion hat nach eigener Aussage von M. Shibasaki den Schwachpunkt, dass die Umsetzungsgeschwindigkeiten sehr klein sind. Dies wirkt sich in einer extrem langen Reaktionszeit (trotz recht hohen Mengen an benötigtem Katalysator - bis zu 10 mol%!) negativ aus. Gerade bei diesem gravierenden Nachteil der Katalyse ist es von Interesse gewesen, die Auswirkung der veränderten elektronischen Situation bzw. der erhöhten Lewis-Acidität³⁰⁷ im Bi(phenanthrenchinon) [7b] im Gegensatz zum BINOL zu untersuchen.

M. Shibasaki hat 1997 u.a. auch Gallium-Lithium-BINOL-Katalysatoren³⁰⁸ zur erstmaligen katalytischen asymmetrischen Öffnung von *Meso*-Epoxiden vorgestellt (Abbildung C–112, links). Diese Katalysatoren können ebenfalls zur Klasse der Heterodimetallkatalysatoren gezählt werden, da sie ein als Lewis-saures Zentrum und eine nahe liegende Naphthoxid-Funktion haben, die als Brønstedt-Base wirkt.

³⁰⁷ S. Kobayashi hat durch die Erhöhung der Lewis-Acidität von 3,3'-Diiodo-1,1'-BINOL beachtliche Ausbeuten- und Selektivitätssteigerungen bei enantioselektiven Aldolreaktionen erreichen können: Y. Yamashita, H. Ishitani, H. Shimizu, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3292.

Eine zusätzliche Stabilisierung des Liganden, die zu wesentlich verbesserten Ausbeuten führte, konnte durch eine von den *Cram*'schen Kronenethern³⁰⁹ inspirierte Verbrückung der beiden BINOL-Einheiten (Abbildung C–112, rechts) erreicht werden³¹⁰.

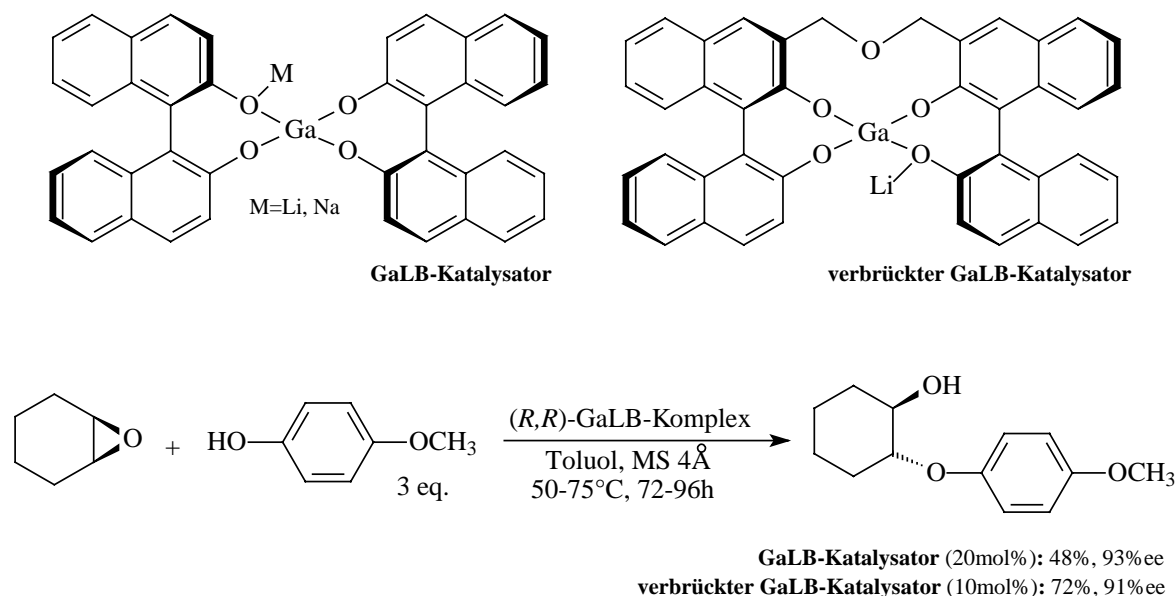


Abbildung C–112: Asymmetrische Meso-Epoxid-Öffnung mit Gallium-BINOL-Komplexen nach M. Shibasaki

Auch bei dieser Katalyse soll der Ligand **[7b]** bzw. **[10]** zusammen mit Gallium als Zentralmetall erprobt werden.

Bedauerlicherweise war eine Übertragung der Katalysator-Darstellungsmethoden nach *Shibasaki* auf die analogen Bi(phenanthrenchinone) **[7b]** in den vorangegangenen Arbeiten nicht erfolgreich (Abbildung C–113), da sich die intermediären Lithium- und Natrium-Alkalimetallsalze von **[7b]** als außerordentlich stabil und unreaktiv gegenüber Lanthansalzen und Galliumsalzen³¹¹ erwiesen haben.

³⁰⁸ a) T. Iida, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4783; b) T. Iida, N. Yamamoto, S. Matsunaga, H.-G. Woo, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2383; c) S. Matsunaga, J. Das, J. Roels, E. M. Vogl, N. Yamamoto, T. Iida, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2252.

³⁰⁹ R. C. Helgesson, T. L. Tarnowski, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2538.

³¹⁰ S. Matsunaga, T. Oshima, M. Shibasaki, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 3.

³¹¹ Gallium-(III)-chlorid sollte mit seinem geringeren Kationendurchmesser und der wesentlich höheren Elektronegativität im Vergleich mit Lanthan-III-chlorid eigentlich reaktiver sein.

Ziel ist es, im Folgenden die Gründe für die unerwartet hohe Stabilität der Alkalimetallsalze zu erforschen.

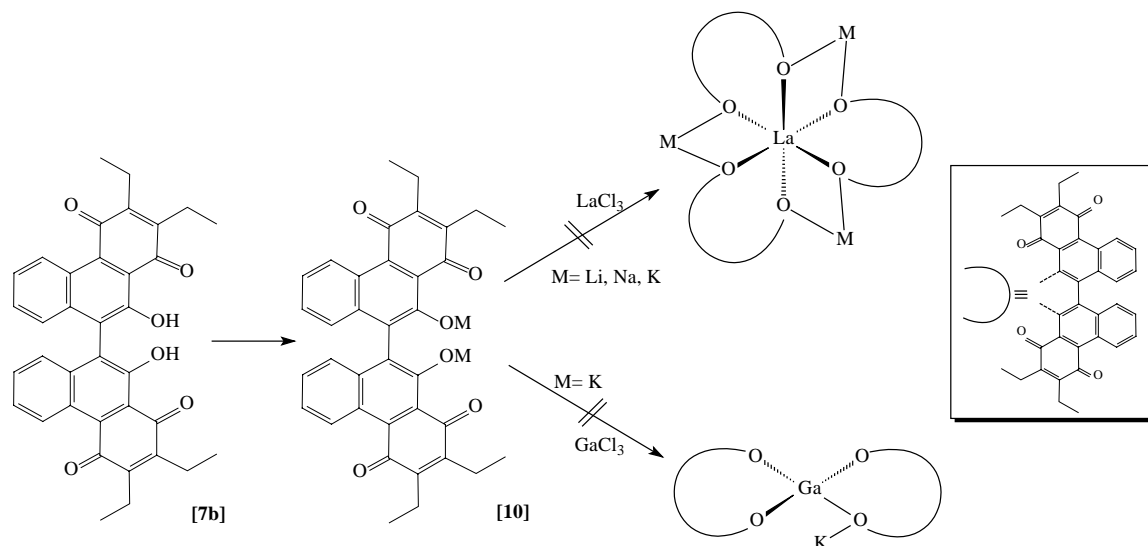


Abbildung C-113: Versuchte Darstellung von Heterodimetall-bi(phenanthrochinon)-Katalysatoren

3.1 Versuchte Darstellung von Heterobimetallbi(phenanthrochinon)-Katalysatoren

Der erste Schritt zur Herstellung von Heterobimetallbi(phenanthrochinon)-Katalysatoren ist stets die Deprotonierung der Hydroxygruppen in [7b] mit Basen wie *n*-Butyllithium oder Natriumhydrid. Die Umsetzungen zum Li-Salz [10a] und zum Na-Salz [10b] sind bereits beschrieben. [10a] und [10b] zeigten keine gezielte Umsetzung mit Lanthan-(III)-chlorid zu den gewünschten Katalysatoren. Es schien daher viel versprechend, mit dem Ziel eines leichteren Kationenaustausches Alkalimetallkationen mit noch größerem Ionenradius einzusetzen. Kaliumkationen haben einen Ionenradius von 1.33 Å und sollten somit allein aus sterischen Gründen eine stabilisierende Aggregation der Produkte zurückdrängen.

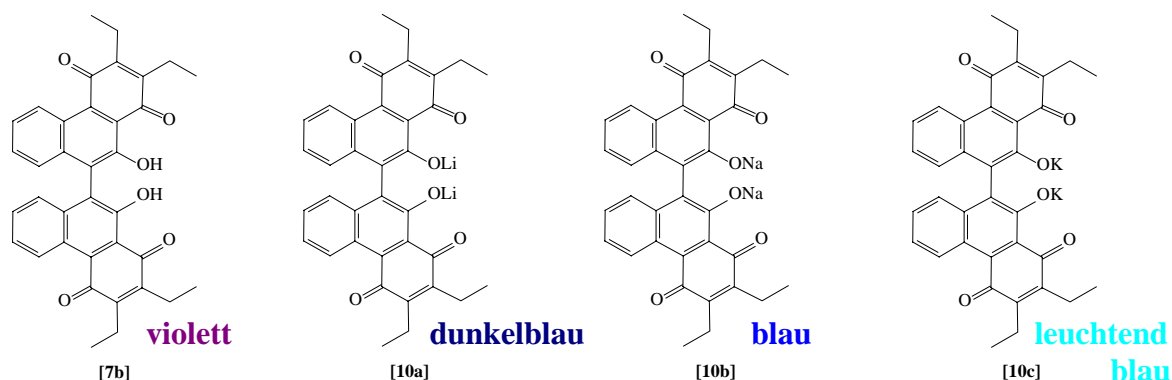


Abbildung C-114: [7b] und entsprechende Alkalimetallsalze³¹²

3.1.1 Präparative Ergebnisse

Die Darstellung von [10a] und [10b] wurde nach bekannten Literaturvorschriften²⁰⁶ durchgeführt. Anschliessend wurden beide Produkte mit Lanthanchlorid-heptahydrat und wasserfreiem Lanthanchlorid in THF oder DMF umgesetzt. Mit wasserhaltigem Lanthansalz findet, wie bereits beschrieben, eine Hydrolyse unter Rückbildung von [7b] statt. Das wasserfreie Lanthanchlorid bleibt hingegen ungelöst und unumgesetzt als Feststoff in der Suspension.

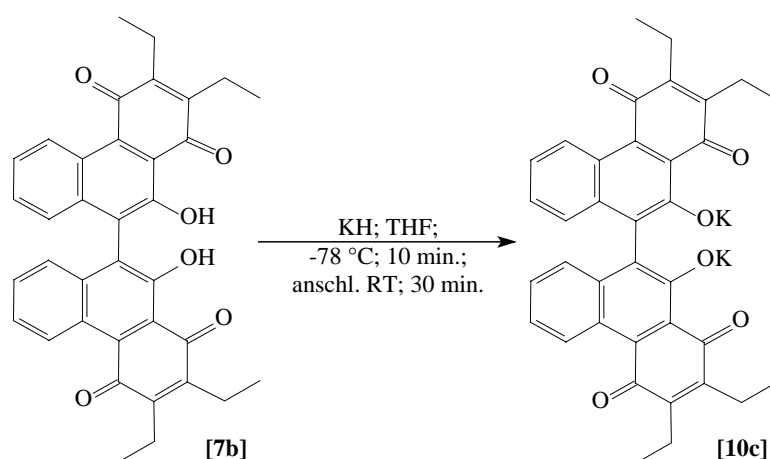


Abbildung C-115: Darstellung des Kaliumsalzes des Bi(phenanthrenchinons)

³¹² Zur Diskussion der Farbigeit der Salze siehe

Das Kaliumsalz **[10c]** wird durch die Zugabe von Kaliumhydrid **[7b]** in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Ähnlich wie beim Natriumsalz **[10b]** zeigt **[10c]** in THF beim Aufwärmen auf Raumtemperatur eine charakteristische hellblaue Farbe. Es ist relativ stabil an Luft (vollständige Zersetzung nach einem Tag) und hydrolysiert bei Zugabe von Wasser langsam zum Edukt **[7b]**. Der Zusatz einer geringen Menge an verdünnter Säure (Salzsäure, Trifluoressigsäure) bewirkt eine sofortige Hydrolyse, wobei der sofortige Farbumschlag zur charakteristisch violetten Farbe von **[7b]** auftritt. Verwendet man als Lösungsmittel statt THF leicht alkalisches Dimethylformamid, das die Deprotonierung unterstützen könnte, so beobachtet man nur Zersetzungsprodukte. Eine chromatographische Aufarbeitung ist nicht möglich, da sich das Salz auf Chromatographiematerialien jeglicher Art sofort zersetzt. Alle Versuche, von den Verbindungen **[10a/b/c]** Kristalle für die Röntgenkristallographie zu erhalten, waren nicht erfolgreich.

Die Umsetzung von **[10c]** mit LaCl_3 oder $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in THF zeigte bei Raumtemperatur oder bei Siedetemperatur keine gezielte Umsetzung zu einem Heterobimetallbi(phenanthrenchinon)komplex.

Ebenso wie bei **[10a]** oder **[10b]** wurde auch hier zusätzlich die Zugabe von Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) oder Tetramethylethyldiamin (TMEDA), sei es bereits bei der Darstellung von **[10c]**, wie auch bei der Umsetzung mit LaCl_3 oder $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, vorgenommen, ohne dass eine erhöhte Aktivierung der Edukte resultierte.

Auch eine direkte Deprotonierung von **[7b]** (mit oder ohne Natrium-*tert*-Butoxid als Base) unter Anwesenheit von LaCl_3 bzw. $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in THF bei verschiedenen Temperaturen zeigte selbst nach drei Tagen nicht die gewünschten Ergebnisse.

Die Umsetzung mit GaCl_3 mit **[10c]** oder **[7b]** in THF führte ebenfalls nicht zu einem gezielten Produkt, sondern ausschließlich zu Zersetzungsprodukten im Fall von **[10c]** und keiner Umsetzung im anderen Fall. Auch die Zugabe von 10 mol% Natrium-*tert*-butoxid als Base bei der Umsetzung mit **[7b]** führte außer der Bildung von Natriumchlorid nicht zur gewünschten Umsetzung. Praktische Schwierigkeiten bei der Reaktionsführung sind durch die schlechte Dosierbarkeit und die extreme Empfindlichkeit gegenüber Luft bzw.

Feuchtigkeit von GaCl₃ gegeben, die aber dennoch keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion haben sollten.

3.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die Löslichkeit von [10c] in organischen Lösungsmitteln ist noch schlechter als die der Li- bzw. Na-Salze [10a/b]. Infolgedessen kann eine ausreichende Konzentration der Verbindung in d₈-THF, d₆-Benzol oder d₆-DMF nicht erreicht werden. Somit ist eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht möglich.

Im IR-Spektrum von [10c] (in Kaliumbromid als Pressling) sind zwei Banden bei 1612 und 1919 cm⁻¹ erkennbar. Sie sind vermutlich der Valenzschwingung von CC-Doppelbindungen zuzuordnen. Bei 1634 cm⁻¹ ist die Bande der Valenzschwingung der (C=O)-Gruppe zu erkennen. Die zweite CO-Bande ist bei 1653 cm⁻¹ zu erkennen. Auch hier ist die Änderung der Wellenzahlen beider Carbonylgruppen gegenüber [7b] relativ gering: $\Delta\tilde{\nu} = -2 \text{ cm}^{-1}$ und 2 cm^{-1} . Daraus lassen sich keine verlässlichen Schlussfolgerungen über den Einfluss der Kationen auf die Carbonylgruppen der Chinone ziehen.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen [10a/b/c] ist über die Elektronenstoßionisations- oder das Fast-Atom-Bombardement-Verfahren nicht möglich, da eine Überführung der unzersetzten Moleküle in die Gasphase nicht möglich ist. Die Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation (MALDI) Massenspektrometrie bietet gerade für große Moleküle jedoch eine sehr schonende Verdampfungs- und Ionisierungsmethode. Mit dieser Methode gelingt es, Massenspektren von allen drei Salzen zu erhalten (Abbildung C-116).

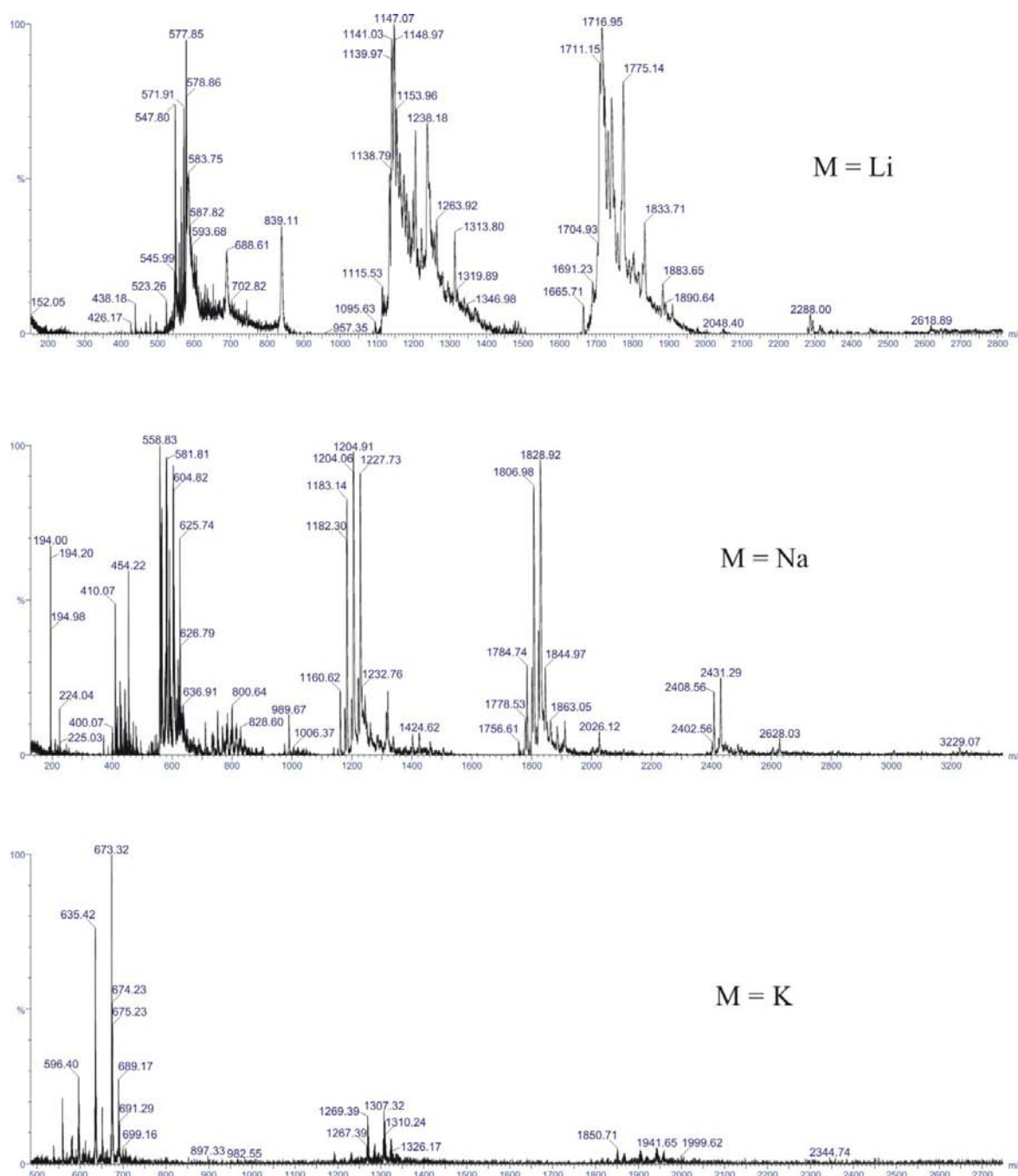


Abbildung C-116: MALDI-Massenspektren der Verbindungen [10a/b/c]

Die Spektren zeigen deutlich die jeweiligen $[M^+]$ -Peaks bei $m/z = 572$ für [10a], 604 für [10b] und 635 für [10c]. Weiterhin sind die jeweiligen Molekülionenpeaks plus jeweiliges Alkalimetallion sichtbar: $m/z = 579$ für [10a], 626 für [10b] und 673 für [10c]. Die Abspaltung der beiden jeweiligen Kationen ist ebenfalls für alle Salze deutlich erkennbar

(Tabelle C—32). Die geringen Verunreinigungen durch Zersetzungsprodukte entstehen bei der präparativ nicht einfachen Probenvorbereitung: Die Anmischung der Matrix und der Substanz muss, genauso wie der gesamte Transport des fertigen Targets, aus der Glove-Box in das Massenspektrometer, unter Schutzgas erfolgen.

Verbindung	[M ⁺] m/z	[M ⁺ + Met] m/z	[M ⁺ - Met] m/z	[M ⁺ - 2 Met] m/z
[7b]	558	-	-	-
[10a]	572	579	565	558
[10b]	604	626	581	558
[10c]	635	673	597*	558

Tabelle C—32: MALDI-Massenpeaks der Verbindungen **[7b]** und **[10a/b/c]**. (* ist der [M⁺+H]-Peak).

Das MALDI-Spektrum von dem entschützten Bi(phenanthrenchinon) **[7b]** (Abbildung C–117) zeigt außer dem Molekülionenpeak bei m/z = 558 und den Isotopenpeaks in dessen unmittelbarer Nähe, im Vergleich keine weiteren relevanten Aggregationenpeaks

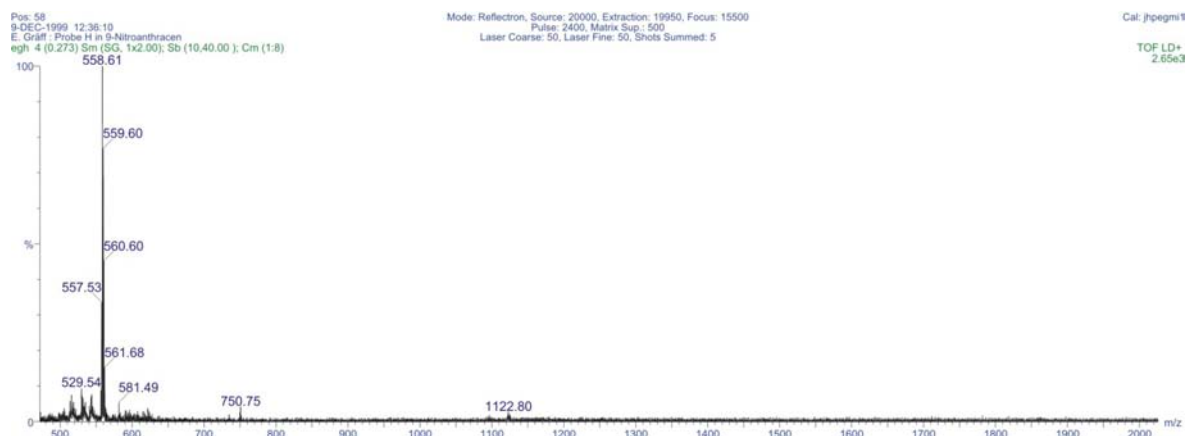


Abbildung C–117: MALDI-Spektrum des entschützten Bi(phenanthrenchinons) **[7b]**

Vergleicht man das MALDI Spektrum von **[7b]** mit den MALDI-Spektren der Salze **[10a/b/c]**, so fällt auf, dass im Spektrum von **[7b]** Peaks mit der zweifachen und der dreifachen Masse des Molekülionenpeaks auftreten (Tabelle C—33), die jeder für sich wieder die jeweils charakteristischen Alkalkationenmuster zeigen. Die Peaks, die aus der

Di- und Trimerenbildung hervorgehen, sind besonders für **[10a]** und **[10b]** stark ausgeprägt. Im Fall von **[10c]** lässt sich aber aus der schwachen Intensität dieser Peaks nicht der umgekehrte Schluss ziehen, dass diese in Lösung oder im Festkörper nur in geringer Menge vorhanden sind, da auch im MALDI-Zerfallsreaktionen stattfinden können, die mit einhergehender Steigerung der Größe des Moleküls auch immer wahrscheinlicher werden. In den Spektren von **[10a]** und **[10b]** kann man zusätzlich auch die Bildung eines Tetramers bei $m/z = 2280$ bzw. 2408 beobachten. Ob dies allein durch MALDI-massenspektrometrische Effekte oder durch einen realen, wenn auch geringen, Anteil in der Probe bewirkt wird, muss ungeklärt bleiben.

Verbindung	[M ⁺] m/z	[2 M ⁺] m/z	[2M ⁺ + Met] m/z	[3M ⁺] m/z	[3M ⁺ + Met] m/z	[4M ⁺] m/z
[7b]	558	-	-	-	-	-
[10a]	572	1144	1151	1716	1723	2280
[10b]	604	1208	1231	1812	1835	2408
[10c]	635	1270	1309	1905	1944	-

Tabelle C—33: Doppelte, dreifache und vierfache MALDI-Moleüilionenpeaks der Verbindungen **[10a/b/c]**.

Um eine weitere Bestätigung zu erlangen, dass mit Lanthanchlorid keine Komplexbildungsreaktion stattfindet, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt, in dem direkt auf das Target wasserfreies Lanthanchlorid aufgetragen wurde. Die MALDI-Spektren dieser Probe zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu den in Abbildung C–116 gezeigten Spektren.

3.2 Diskussion

Die Selbstaggregation von Liganden mit Metallkationen, die die Rolle der Templatsteuerung übernehmen, ist in der supramolekularen Chemie seit langem bekannt und anhand zahlreicher Beispiele dokumentiert³¹³. Ebenso ist die Selbstaggregation

³¹³ a) U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem* **1999**, 111, 312; b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3457.

entscheidend für unzählige Katalysatoren, die auf den Metall-Ligand-Wechselwirkungen beruhen. Capó et. al. beschrieben neulich einen chiralen trinuclearen helicalen trimeren Lithium- bzw. Natrium- Komplex³¹⁴. Hierin werden drei BINOL-*N*-Oxid-Liganden über eine verbrückende Koordination der Alkalimetalle Lithium oder Natrium zu einem supramolekularen Aggregat zusammengefügt. Der Templateffekt der Alkalimetallkationen führt in diesem Beispiel zusätzlich zu einer Chiralitätsinduktion durch die einzelnen Liganden auf die supramolekulare Struktur, indem sich eine chirale helicale Suprastruktur ausbildet.

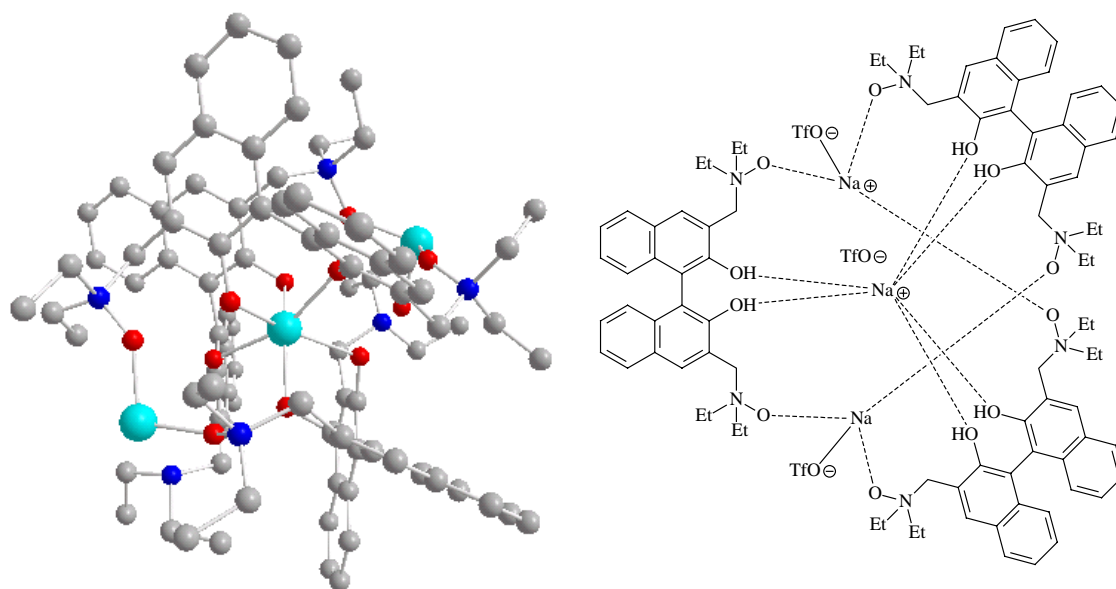


Abbildung C-118: BINOL-Metall-Selbstaggregation - chirale trinucleare Tripelhelix³¹⁵

Überträgt man dieses Beispiel auf die Bi(phenanthrenchinon)-alkalimetallsalze **[10a]** und **[10b]**, so kann man sich vorstellen, dass die durch die MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesenen Trimere eine ähnliche helicale Struktur (Abbildung C-119) aufweisen könnten.

Dies erklärt die unerwartet hohe Stabilität dieser Salze: Die reaktiven Metall-Sauerstoff-Bindungen liegen demnach allesamt im Inneren der supramolekularen Struktur und sind den großen Lanthan-(III)-kationen nicht zugänglich. Eine intermolekulare hypervalente

³¹⁴ M. Capó, J. M. Saá, A. Alvarez, *Chem. Comm.* **2002**, 1982.

³¹⁵ Cambridge Structure Database Code: XONQAS & XONQEW.

Konjugation der einzelnen Alkalimetalle sollte ebenfalls erheblich zu einer Stabilisierung der trimeren Struktur gegenüber der Hydrolyse beitragen.

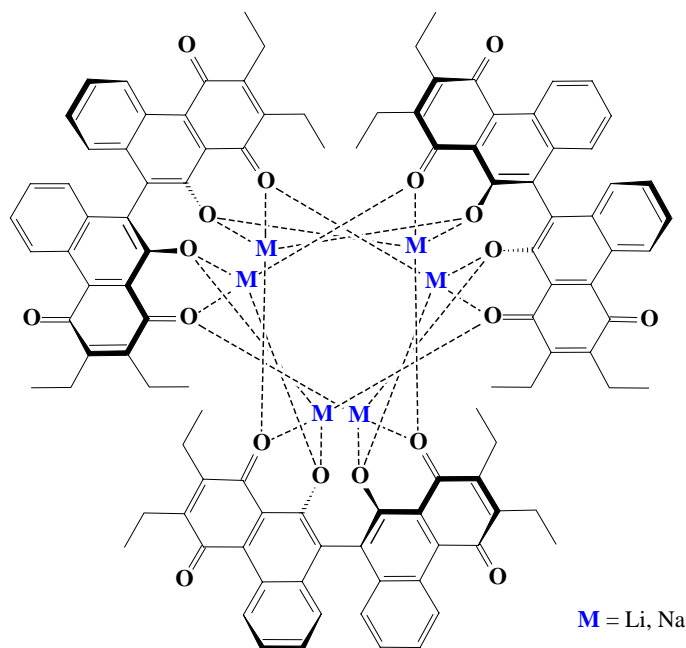


Abbildung C-119: Strukturvorschlag eines Trimers unter Berücksichtigung des von den Alkalimetallkationen ausgehenden Templateffektes

Voraussetzung für ein solches Trimer ist allerdings, dass im Inneren dieser Struktur genügend Freiraum für die sechs Kationen vorhanden ist. Das Kaliumsalz **[10c]** zeigt im MALDI-Massenspektrum kaum Aggregation. Stellt man sich vor, dass im Inneren sechs Kationen mit jeweils einem Durchmesser von 2.66 Å Platz finden müssten, so ist leicht ersichtlich, warum keine Trimerisierung stattfinden kann. Dass **[10c]** dennoch keine Reaktivität zusammen mit Lanthanchloriden zeigt, kann nur durch die anscheinend immer noch zu gute Chelatisierung des Alkalimetallkations durch die Chinoncarbonylfunktion erklärt werden.

4 Axial-chirale Bi(phenanthrenchinone) als Liganden in der asymmetrischen Katalyse

Neben den in Kapitel C3 beschriebenen Lanthankomplexen kann das Bi(phenanthrenchinon) [7b], analog zu den bekannten BINOL-Katalysatoren, als axial-chiraler Ligand mit oxophilen Metallen wie Aluminium, Titan oder Zirkonium als katalytisch aktivem Zentrum Bestandteil von weiteren enantioselektiven Katalysatoren sein.

4.1 Aluminium als Zentralmetall in Methyl-Bi(phenanthrenchinon)-Komplexen

Aluminium als Zentralmetall ist in einer Vielzahl an asymmetrischen Katalysen in Verbindung mit chiralen Liganden wie BINOL³¹⁶, VAPOL³¹⁷, DABN³¹⁸, Salen³¹⁹ oder Peptiden³²⁰ als chirale Lewis-Säure, chirales Alkylierungsmittel oder chirales Reduktionsmittel verwendet worden. Unter den stereoselektiven BINOL-Aluminium-Reduktions-Katalysatoren ragt vor allem das von R. Noyori 1980 beschriebene BINAI-H³²¹ durch einen inzwischen weit verbreiteten Einsatz mit hervorragenden Ausbeuten und Selektivitäten hervor (Abbildung C–120).

³¹⁶ a) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3129; b) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *1106*, 6709; c) R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *1106*, 6717; d) H. Nöth, A. Schlegel, M. Suter, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 231.

³¹⁷ J. Bao, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814; b) J. Bao, W. D. Wulff, J. B. Dominy, M. J. Fumo, E. B. Grant, A. C. Rob, M. C. Whitcomb, S.-M. Yeung, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3392; c) D. P. Heller, D. R. Goldberg, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *119*, 10551.

³¹⁸ D. A. Evans, J. M. Janey, N. Magomedov, J. S. Tedrow, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1936.

³¹⁹ a) M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7420; b) J. K. Myers, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8959; c) S. N. Goodman, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 953; d) M. Bandii, M. Fagioli, P. Melchiorre, A. Melloni, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5843.

³²⁰ H. Deng, M. P. Isler, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1051.

³²¹ a) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3129; b) R. Noyori, Ono Pharmaceutical Co., Japan, US4284581, **1980**; c) R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2315.

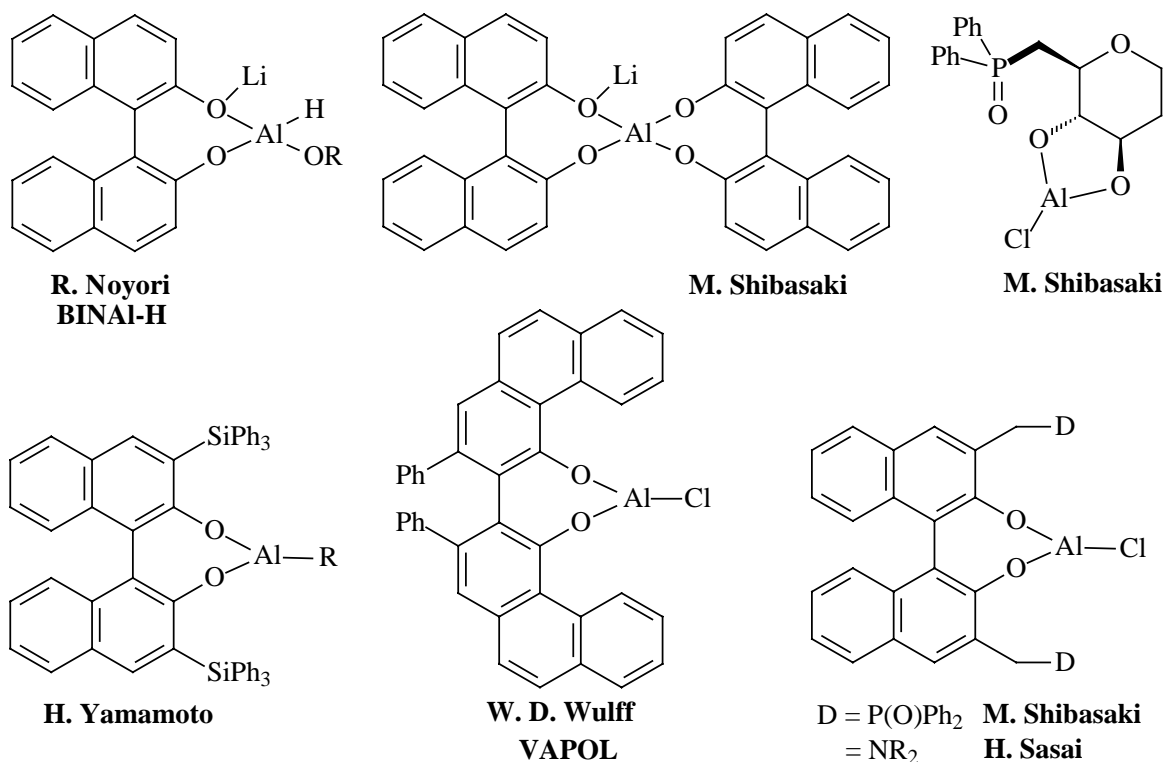


Abbildung C-120: chirale Aluminium-Katalysatoren³²²

Die elektronische Situation, und damit die Wirkungsweise des einzelnen Katalysators, wird in entscheidender Weise von den Liganden (Liganden-tuning) beeinflusst: Die Lewis-Säurestärke am Metall variiert von den relativ schwach Lewis-sauren ALB-Katalysatoren über Aluminiumchlorid-Katalysatoren bis hin zu den stark Lewis-sauren Aluminiumalkyl-Katalysatoren. Die chirale Induktion erfolgt einerseits mit Hilfe des Templateffektes in den Hetero-Bimetall-Katalysatoren und andererseits über die sterischen Wechselwirkungen sperriger Seitengruppen, die die enantiotope Seitendifferenzierung bewirken.

³²² a) K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1561; b) J. Casas, C. Nájera, J. M. Sansano, J. M. Saá, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2589; c) A. Baeza, J. Casas, C. Nájera, J. M. Sansano, J. M. Saá, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3251.

4.1.1 Umsetzungen von [7b] mit Lithiumaluminiumhydrid zum Katalysator [11] und Erprobung in asymmetrischen Michael-Additionen

M. Shibasaki hat mit Aluminium-Alkalimetall-BINOL-Verbindungen (ALB) als Hetero-Bimetall-Katalysatoren stereoselektiv *Michael*-Additionen und Tandem-*Michael*-*Aldol*-Reaktionen³²³ (Abbildung C-121) sowie *Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion*³²⁴ und Nitro-*Mannich*-Reaktionen³²⁵ mit sehr guten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen durchgeführt. Besonders die Domino-Reaktion, in der das im ersten Schritt entstandene *Michael*-Addukt, ein Aluminium-Enolat, unmittelbar durch eine Carbonylverbindung stereoselektiv abgefangen wird, ist präparativ von großem Interesse.

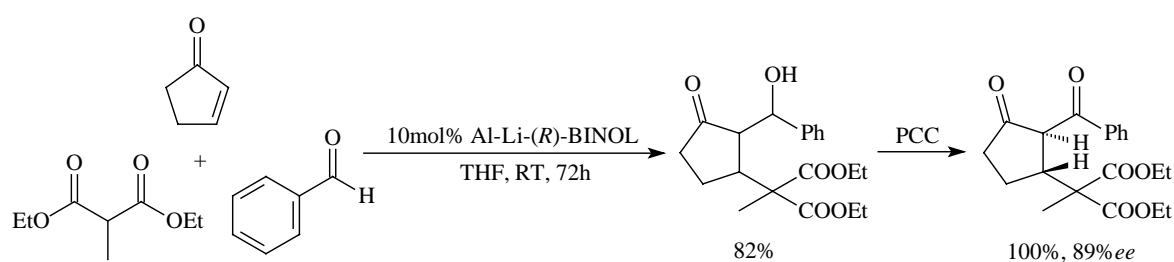


Abbildung C-121: Tandem-*Michael*-*Aldol*-Reaktion mit ALB

Es scheint daher lohnenswert zu untersuchen, ob der Ligand [7b] ebenfalls in einer Komplexierungs-/Reduktionsreaktion mit Lithiumaluminiumhydrid (Abbildung C-122) einen geeigneten Katalysator für eine stereoselektive *Michael*-Addition oder eventuell sogar für eine stereoselektive Domino-*Michael*-*Aldol*-Addition darstellt.

³²³ a) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6709; b) T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 103; c) K.-I. Yamada, T. Arai, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3666; d) E. Emori, T. Iida, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5318; e) H. Sasai, T. Arai, S. Watanabe, M. Shibasaki, *Catalysis Today* **2000**, *62*, 17; f) S. Takizawa, H. Somei, D. Jayaprakash, H. Sasai, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5889; g) siehe auch ^a.

³²⁴ T. Arai, H. Sasai, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 441.

³²⁵ N. Tsuritani, K.-I. Yamada, N. Yoshikawa, M. Shibasaki, *Chem. Lett.* **2002**, 276.

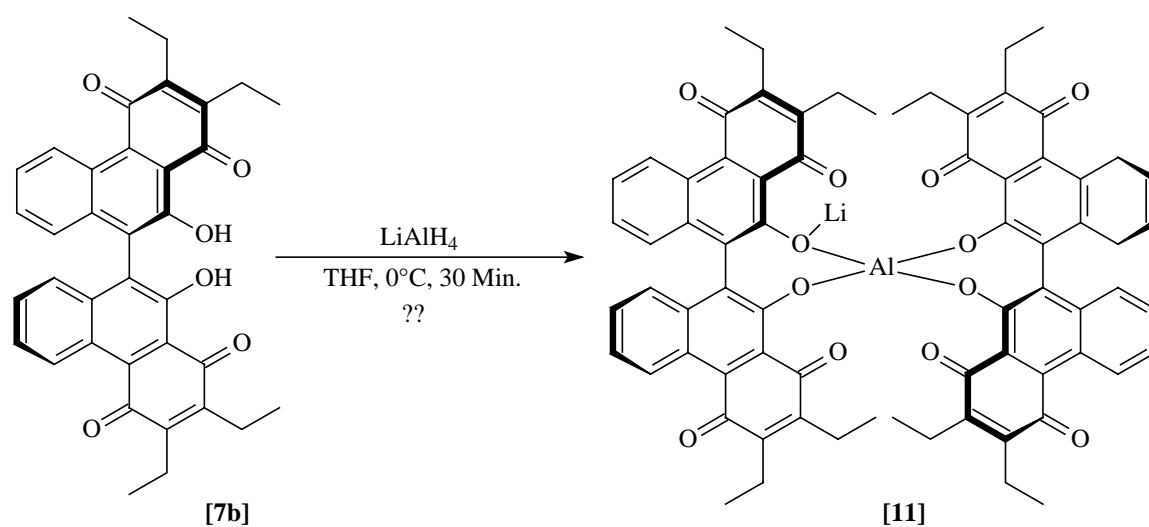


Abbildung C-122: Umsetzungen von [7b] mit Lithiumaluminiumhydrid

4.1.1.1 Präparative Ergebnisse

Suspendiert man 4 eq. Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemperatur in einer Umkehrfritte in THF und fügt eine Lösung des Bi(phenanthrenchinons) [7b] in THF bei Raumtemperatur langsam hinzu, so kann man einen schlagartigen Farbumschlag der violetten Lösung aus [7b] zu grau-gelb und eine starke Gasentwicklung beobachten. Die Suspension wird über zwei Stunden gerührt, anschließend filtriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Man erhält einen gelben, extrem luftempfindlichen Feststoff. Die gelbe Farbe ist ein starker Hinweis auf eine Reduktion des Chinons, da dies die für hydrochinoide Systeme charakteristische Farbe ist.

Aufgrund dessen wurde die Menge an Lithiumaluminiumhydrid von 4 auf 3 bzw. 0.5 Äquivalente herabgesetzt. Auch mit substöchiometrischen Mengen an LiAlH_4 konnte ausschließlich ein gelber Feststoff gewonnen werden. Die so erhaltene Substanz wird, wie in den Originalvorschriften von *M. Shibasaki*, ohne weitere Aufarbeitung direkt in die Testkatalysen eingesetzt.

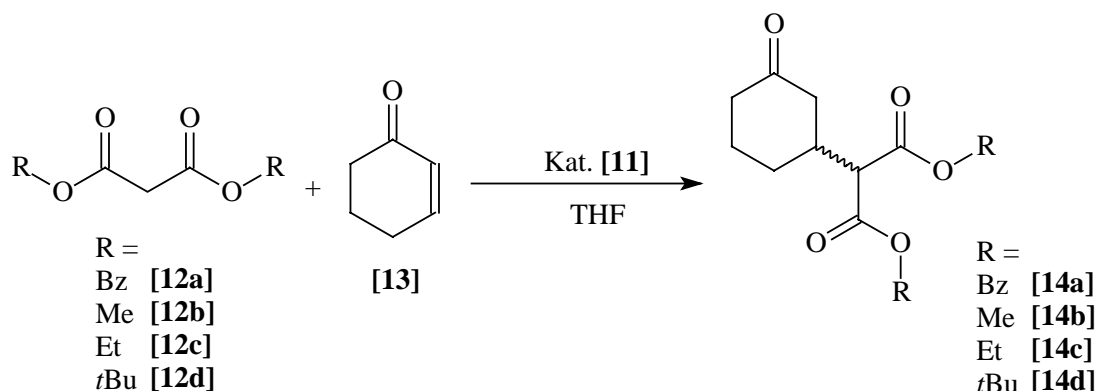


Abbildung C–123: Asymmetrische Michael-Addition von Malonsäuredialkylestern

Als katalytische Testreaktionen dienten die asymmetrische *Michael*-Addition von Malonsäurediarylester [12a] oder Malonsäuredialkylestern [12b–d] an Cyclohexenon [13] (Abbildung C–123) sowie die Addition von Malonsäuredinitril [15] an Cyclohexenon [13] (Abbildung C–124) (vgl. Tabelle C–34).

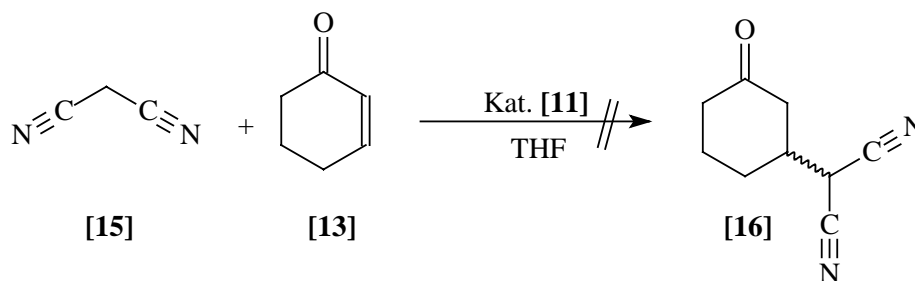


Abbildung C–124: Asymmetrische Michael-Addition von Malonsäuredinitril

Edukt	Produkt	Reaktionszeit [h]	Reaktionstemperatur [°C]	Ausbeute	Nebenprodukte / Edukte in GCMS	ee über HPLC [%]
[12a]	[14a]	72	RT	98%	Keine	0
[12b]	[14b]	72	RT	82%	Keine	0
[12c]	[14c]	72	RT	77%	Keine / [12c]	0
[12c]	[14c]	96	0 °C	61%	Keine / [12c]	0
[12d]	[14d]	72	RT	86%	Keine / [12d], [13]	0
[15]	[16]	72	RT	Spuren	Polymer / [15], [13]	-

Tabelle C–34: Stereoselektive katalytische Michael-Addition

Der potentielle Katalysator [11] wird bei Raumtemperatur in THF (1 ml/mmol) vorgelegt (aufgrund der unbekanntenen Struktur und Ausbeute von [11] max. 20mol% bei quantitativer Umsetzung) und die Edukte werden in Folge hinzugefügt. Während der Reaktionszeit von 72 h beobachtet man nach einem Tag einen Farbumschlag von gelb nach grau. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und anschließend chromatographisch gereinigt (Aceton / *n*-Hexan 1:3). Man erhält aus sämtlichen Umsetzungen mit Alkylmalonsäureestern farblose Produkte in guten Ausbeuten. Einzig die Reaktion von [15] und [13] führte zu keinem gezielten, sondern lediglich zu einem orangeroten, nicht weiter untersuchten polymeren Produkt.

Um die Retentionszeiten der Enantiomeren auf dem chiralen Säulenmaterial der HPLC zu identifizieren, wurde eine racemische Probe von [14c] nach einer Vorschrift von da Silva hergestellt³²⁶. Bei der Untersuchung der Proben aus den Umsetzungen mit [11] als Katalysator konnte in keinem Fall ein Enantiomerenüberschuss festgestellt werden.

Da katalytische Reaktionen stets unter kinetischer Kontrolle verlaufen, ist ein Versuch bei verringerter Temperatur und verlängerter Reaktionszeit durchgeführt worden. Dies bewirkte allerdings, außer einer Minderung der Ausbeute um 16% (Tabelle C—34, Zeile 4), keine Veränderung hinsichtlich der Stereoselektivität der Reaktion.

Ein Kontrollexperiment, das mit [12c] und [13] unter gleichen Bedingungen, nur ohne Katalysator, durchgeführt wurde, zeigte keine Hinweise auf eine Bildung von [14c].

4.1.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die spektroskopischen Daten der Produkte [14a-d] stimmten mit denen aus der Literatur überein.

Da eine katalytische Aktivität offensichtlich vorhanden ist, aber keine Stereoselektivität zu verzeichnen ist, ist es nahe liegend, die ausschließliche Bildung von [11] anzuzweifeln.

³²⁶ F. M. da Silva, A. Kniaseff-Gomez, J. Jones Jr., *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 624.

Aufgrund der Empfindlichkeit von **[11]** wurde die Darstellung des Katalysators in einer Glove-Box direkt in deuteriertem THF nach dem in C4.1.1.1 beschriebenen präparativen Verfahren durchgeführt und direkt im Anschluss NMR- und MALDI-massenspektrometrisch vermessen.

Das MALDI-Massenspektrum von **[11]** (Abbildung C–125) zeigt ebenso wie das FAB-Massenspektrum mehrere Peaks in der Nähe eines berechneten Molekülpeaks von $m/z = 1147.1$, wobei der Molekülpeak selber mit einer Intensität von ca. 4% im Vergleich zu den umgebenden Peaks mit ca. 10% recht klein ist. Die Zuordnung der Peaks bei $m/z = 1134.5$ und $1134.5+Li$ zu einer bestimmten Verbindung ist nicht möglich. Ein Peak des Edukts mit $m/z = 558.6$ ist nicht erkennbar.

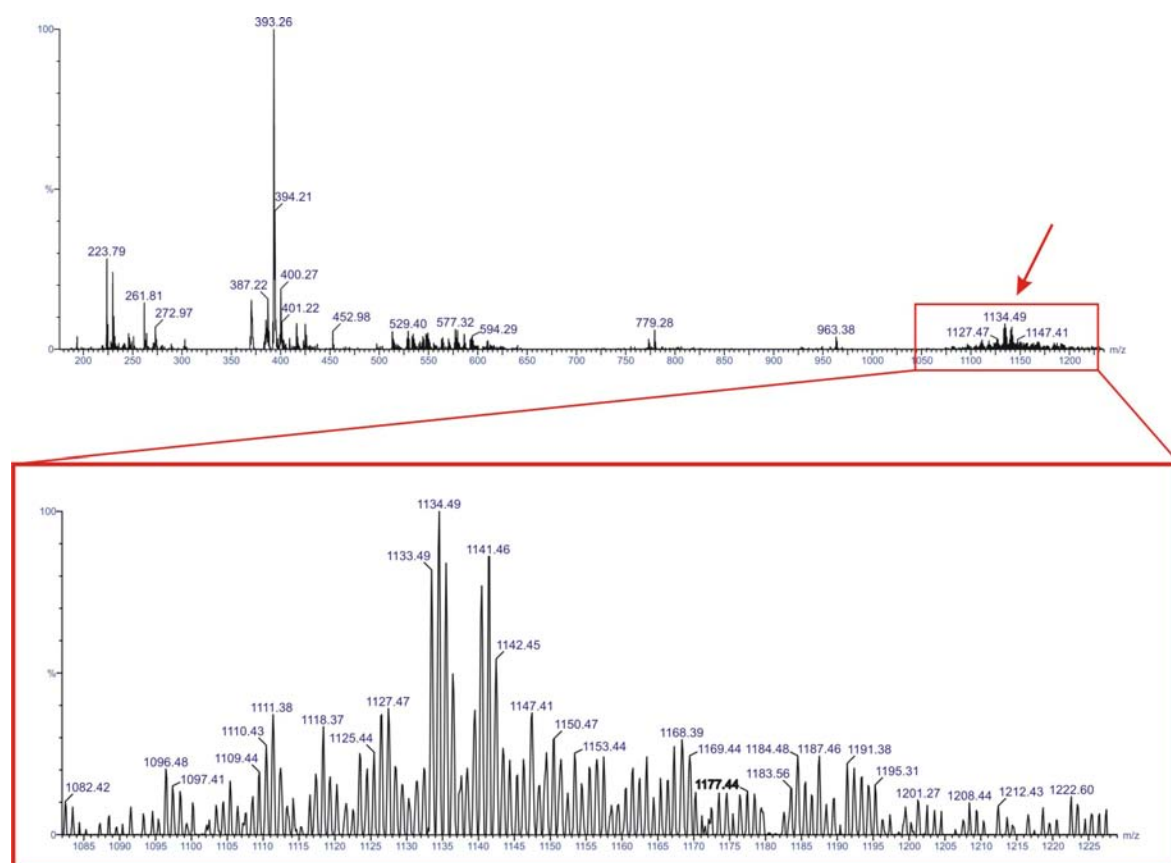


Abbildung C–125: MALDI-Massenspektrum von Verbindung **[11]**

Grundsätzlich eignen sich Aluminium-³²⁷ und Lithiumatomkerne³²⁸ auch für Hetero-NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Das Aluminiumisotop ²⁷Al hat eine Häufigkeit von 100%, aber einen Kernspin von 5/2 und somit ein starkes Quadrupolmoment (146.6 mbarn). Dies führt u. U. in Verbindung mit einer asymmetrischen Umgebung zu einer starken Linienverbreiterung (bis zu 2000 Hz). Lithium hat zwei NMR-kompatible Isotope: ⁶Li und ⁷Li. Ersteres hat eine Häufigkeit von 7.42% und einen Kernspin von 1 (Quadrupolmoment Q = -0.808 mbarn). ⁷Li hingegen ist mit 92.58% wesentlich häufiger, hat aber einen Kernspin von 3/2 und damit den Nachteil eines größeren Quadrupolmomentes (-40.1 mbarn). Die Vermessung von ⁶Li ist aufgrund der geringen Häufigkeit und einer ca. um den Faktor 10³ verringerten Rezeptivität gegenüber Wasserstoffkernen nicht ohne Anreicherung möglich.

Das ²⁷Al-NMR-Spektrum von [11] in d₈-THF (Abbildung C-126, links) zeigt Resonanzen bei δ = 63.2 (scharfes Signal) und δ = 98.4 ppm (breites Signal). Die chemischen Verschiebungen im ²⁷Al-Spektrum sind ein eindeutiger Hinweis auf ein in THF solvatisiertes dreifach geladenes Aluminiumkation. In der Literatur wird für AlCl₃(THF)₂ ein breites Resonanzsignal (240-500 Hz) mit einer chemischen Verschiebung von 64 ppm und ein scharfes Resonanzsignal (102 Hz) für AlCl₃(THF) bei δ = 94 ppm angegeben.

Im ⁷Li-NMR-Spektrum von [11] in d₈-THF (Abbildung C-126, rechts) ist ein scharfes Signal bei δ = -0.67 ppm zu beobachten. Ein Vergleich mit den chemischen

³²⁷ a) H. Nöth, R. Rurlaender, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1062; b) J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**; c) M. C. Lefebvre, B. E. Conway, *J. Electroanalyt. Chem.* **1998**, 448, 217; d) H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, I. Krossing, W. Ponikvar, T. Seifert, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2191; e) J. D. Kubicki, D. Sykes, S. E. Apitz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 903; f) A. Samadi-Maybodi, S. Naser Azizi, H. Naderi-Manesh, H. Bijanzadeh, I. H. McKeag, R. K. Harris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 633.

³²⁸ a) B. Lindman, S. Forsen, *NMR and the Periodic Table - Chapter 6: The Alkali Metals*, Hrsg. R. K. Harris, B.E. Mann, Academic Press, London, **1979**; b) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 308; c) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685; d) E. M. Arnett, F.J. Fisher, M. A. Nichols, A. A. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 801; e) A. Edelmann, J. W. Gilje, F. T. Edelmann, *Polyhedron* **1992**, 11, 2421; e) H. Günther, *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, Hrsg. M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer, Wiley Verlag, New York, **1996**; f) R.K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Hrsg. D. M. Granty and R. K. Harris, Vol. 5, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1996**; g) P. Pyykkö, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 1617.

Verschiebungen analoger Verbindungen wie Lithiumphenolat in Gegenwart von HMPA³²⁹ ($\delta = 0.014$ bis -0.122 ppm, je nach Aggregation und Äquivalenten an HMPA) legt durchaus nahe, dass es sich hierbei um ein Alkoholatkation handeln kann, das zusätzlich durch eine Carbonylfunktion des Chinons chelatisiert ist (eine Bindung an das Carbonylsauerstoffatom sollte eine leichte Abschirmung und somit eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Lithiumphenolat-HMPA-System bewirken). **[11]** enthält also den ²⁷Al- und ⁷Li-NMR-Spektren zufolge, wie gefordert, dreifach geladene Aluminiumkationen und Lithiumkationen, die wiederum von organischen Phenanthrenchinonoxidliganden koordiniert sind.

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind allerdings außer den Lösungsmittelsignalen keine weiteren Signale erkennbar, was auf eine zu geringe Konzentration des organischen Liganden zurückzuführen ist. Die gelbe Farbe von **[11]** muss dennoch im Zusammenhang mit dem organischen Liganden stehen, da ansonsten keine Chromophoren vorhanden sind. Eine Zuordnung des unerwarteten Peaks bei $\delta = 230$ ppm im ¹³C-NMR-Spektrum ist nicht möglich. Unter Umständen handelt es sich bei diesem Peak um ein Artefakt, das durch messtechnische Probleme verursacht wird.

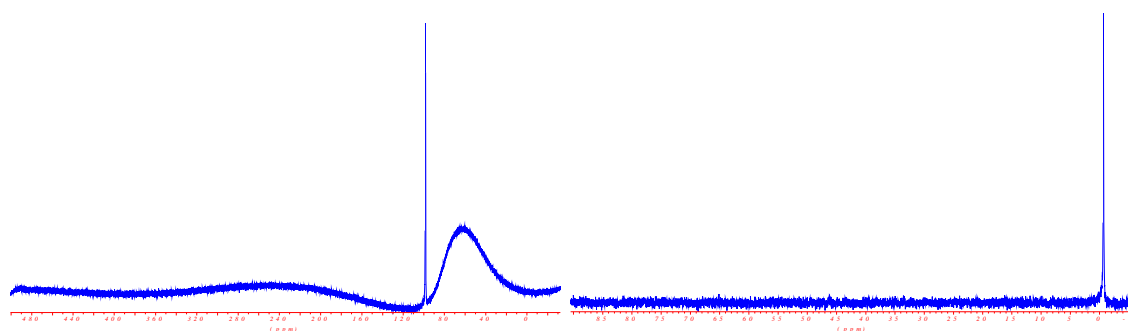


Abbildung C-126: ²⁷Al-(links) und ⁷Li-NMR-Spektrum (rechts) von Verbindung **[11]** in d₈-THF

Um dennoch an ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zu gelangen und die nicht allzu große Löslichkeit von **[11]** in d₈-THF zu umgehen, wurde die gleiche Probe nach Entfernung des Lösungsmittels in d₆-DMSO aufgenommen und zusammen mit dem ebenfalls in d₆-DMSO

³²⁹ L. M. Jackman, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 403.

aufgenommenen Rest aus der ursprünglichen Probenvorbereitung erneut vermessen (Abbildung C–127 & Abbildung C–128).

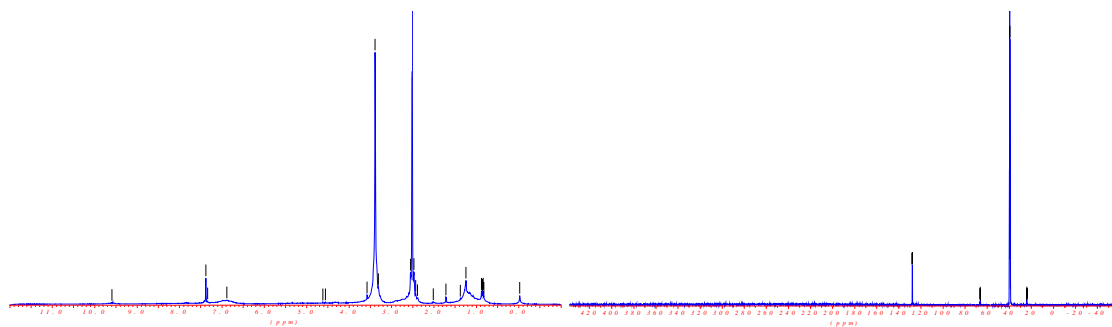


Abbildung C–127: ^1H - (links) und ^{13}C -NMR-Spektrum (rechts) von Verbindung [11] in d_6 -DMSO

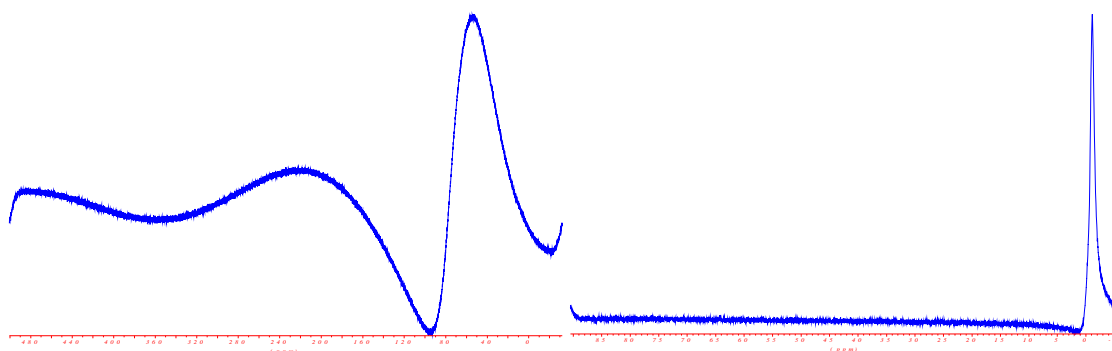


Abbildung C–128: ^{27}Al - (links) und ^7Li -NMR-Spektrum (rechts) von Verbindung [11] in d_6 -DMSO

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung [11] in d_6 -DMSO zeigen leider ebenfalls keine auswertbaren Signale des organischen Liganden, da die Konzentration an [11] vermutlich immer noch zu gering ist. Interessant ist dennoch das ^{27}Al -NMR-Spektrum, das - außer messtechnischen Verzerrungen - keine Signale zeigt. Dies bedeutet, dass eine Solvation von Aluminiumkation in DMSO nicht, aber in THF sehr gut möglich ist.

Bei der Probe von [11] in d_6 -DMSO ist ein langsamer und stetiger Zersetzungsprozess bei Raumtemperatur zu beobachten, der vermutlich bereits merklichen Einfluss auf die Messung hatte. Die Probe ist nach den Messungen sichtlich dunkler und hatte nach einem Tag trotz Lagerung bei 7°C einen dunkelbraunen Farbton angenommen. Die Zersetzung ist höchstwahrscheinlich auf das geringe, aber dennoch bedeutsame Oxidationspotential von d_6 -DMSO zurückzuführen.

4.1.1.3 Diskussion

Das Bi(phenanthrenchinon) **[7b]** sollte als chiraler Ligand in einem Hetero-Bimetall-Katalysator wirken. Zur Katalyse der asymmetrischen *Michael*-Addition von Malonsäuredialkylestern **[12a-d]** an Cyclohexenon **[13]** (Abbildung C–123) hat sich Aluminium bei den asymmetrischen Katalysen nach *Shibasaki* als *Lewis*-sures Zentralatom bereits bewährt. Die Brønstedt-Basen-Funktion wird bei diesen Systemen, wie bereits beschrieben, von der Alkalimetallnaphthoxidfunktion übernommen.

Die analoge Herstellung des Katalysators **[11]** erfolgt ebenfalls durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid. Als potentielle Folgereaktion ist in diesem Fall die Reduktion der Chinonfunktion zu berücksichtigen. Der Farbumschlag zur charakteristischen gelben Farbe der Hydrochinone zeigt, dass die Reduktion auf jeden Fall stattfindet. Dies muss sich allerdings nicht unbedingt negativ auf die katalytischen und stereoselektiven Eigenschaften auswirken, da die chelatisierende Koordination des Aluminiumkations an O10 und O10' durch den flexiblen Bisswinkel der beiden Phenanthreneinheiten immer noch günstiger sein sollte als beispielsweise eine O1-O4-Koordination. Der vermutete Aufbau des Katalysators wird durch die Ergebnisse der Heterokern-NMR-Experimente und der MALDI-Massenspektrometrie bestätigt. In der Tat ist Verbindung **[11]**, wie in Tabelle C—34 gezeigt, katalytisch aktiv. Eine Stereoselektivität bei der Produktbildung ist jedoch nicht zu erkennen. Dies lässt schließen, dass **[11]** entgegen der obigen Annahme keine einheitliche Struktur hat und deshalb auch keine Übertragung der stereochemischen Information stattfinden kann.

4.1.2 Stereoselektive reduktive Cyanosilylierungen von Aldehyden mit Trimethylsilylcyanid unter Aluminiumkatalyse

Der erfolgreiche Einsatz von Heterodimetallkatalysatoren in der Katalyse von *Michael*-Aldol-Tandem-Reaktion durch *M. Shibasaki* wurde im vorhergehenden Kapitel beschrieben. Die Bifunktionalität muss jedoch nicht unbedingt durch eine *Lewis*-Säure- und eine *Brønstedt*-Base-Funktion gegeben sein, sondern kann auch durch eine *Lewis*-

Säure und eine *Lewis*-Base-Funktion hergestellt werden³³⁰. Es gilt dabei zu beachten, dass beide Funktionalitäten eine auf die Reaktion abgestimmte Acidität und Basizität haben und dass eine interne Koordination nicht möglich sein sollte. Aluminiumchlorid-Katalysatoren mit einem in 3,3'-Position methylenyldiphenylphosphinoxid-substituierten chiralen Binaphthylliganden (Abbildung C-129) erfüllen die Anforderungen nachhaltig.

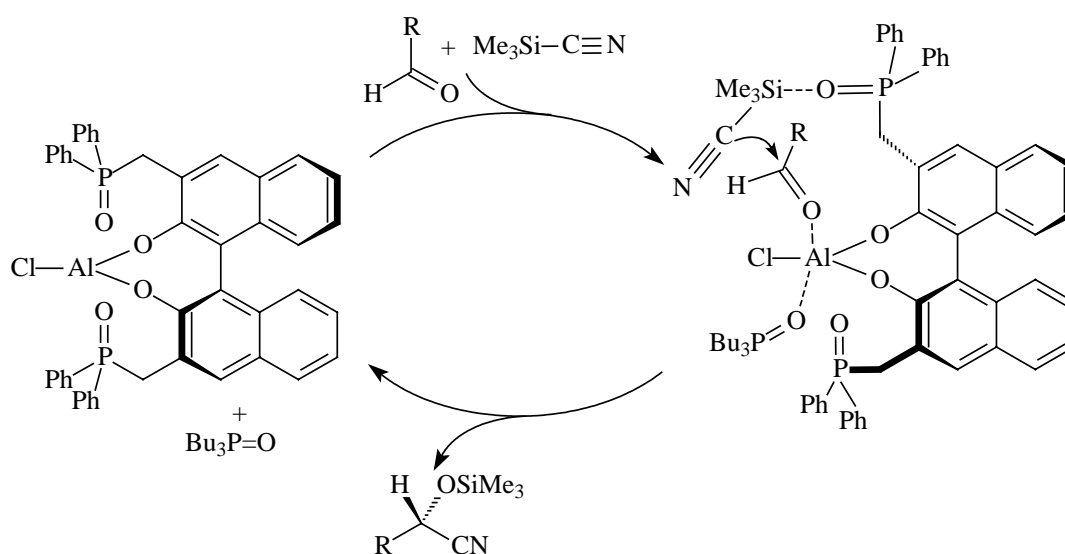


Abbildung C-129: Katalytische Cyanosilylierung

Dieser Katalysator liefert gute Umsätze mit hohen Enantiomerenüberschüssen in der asymmetrischen Cyanosilylierung³³¹ von Aldehyden mit TMS-CN³³² (Abbildung C-130). Die so gewonnenen Cyanohydrine sind wertvolle synthetische Intermediate, die einfach zu α -Hydroxycarbonylen oder β -Aminoalkoholen umgesetzt werden können.

³³⁰ a) Y. Hamashima, D. Sawada, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2641.

³³¹ a) D. A. Evans, J. M. Hoffman, L. K. Tuesdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5822; b) D. Hwang, D.-R. Hwang, B.-J. Uang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6762; c) D. E. Ward, M. Sales, M. J. Hrapchak, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1775; d) S.-K. Tian, R. Hong, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9900; e) Y. Shen, X. Feng, Y. Li, G. Zhang, Y. Jiang, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 129; f) J.-M. Brunel, I. P. Holmed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2810; g) D.-H. Ryu, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8106; g) Y. N. Belokon, M. North, V. I. Maleev, N. V. Voskoboev, M. A. Moskalenko, A. S. Peregudov, A. V. Dmitriev, N. S. Ikonnikov, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4177.

³³² TMS-CN wird u. a. auch als hypervalentes Nucleophil bei der Epoxidöffnung oder bei der palladiumkatalysierten Cyanierung von Halogenaromaten verwendet: J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, *Adv. Silicon Chem.* **1991**, *1*, 65; b) M. Sundermeier, S. Mutyala, A. Zapf, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 50; c) C. Zhu, F. Yuan, W. Gu, Y. Pan, *Chem. Comm.* **2003**, 692; d) H. Konno, E. Toshiro, N. Hinoda, *Synthesis* **2003**, *14*, 2161.

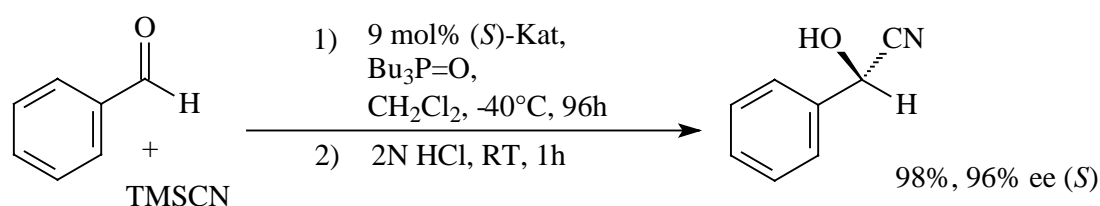


Abbildung C-130: Stereoselektive Cyanosilylierung unter BINOL-Aluminium-Katalyse

U. a. hat *M. Shibasaki* auch eine Totalsynthese von Epothilon A und B veröffentlicht³³³, in der diese Katalyse einen wichtigen Schritt in der Syntheseabfolge darstellt. Verwandte Reaktionen, die ebenfalls durch diesen Katalysator ermöglicht wurden, sind die Umsetzung von Iminen und TMSCN in der für die Herstellung von α -Aminosäuren bedeutsamen asymmetrischen *Strecker*-Reaktion³³⁴ oder die Umsetzung von Chinolinen oder Isochinolinen und TMSCN in asymmetrischen *Reissert*-Reaktionen³³⁵.

[**6b**] hat durch seine Chinonfunktion ebenfalls eine *Lewis*-basische Koordinationsstelle, die durch das starre Phenanthrengerüst keine interne Koordination an ein Metall in 10,10'-Position erlaubt. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Entschützung von [**6b**] durch Aluminiumtrichlorid zu [**7b**] bereits beschrieben ist und intermediär ein *Shibasaki*-analoger Katalysator gebildet werden könnte.

Die anfängliche Schwachstelle dieses ersten *Shibasaki*-Katalysators ist die geringe Aktivität, die sich in langen Reaktionszeiten und hohen Katalysatorkonzentrationen widerspiegelt. Im Verlauf dieser Arbeit sind von *Shibasaki*³³⁶ selbst und den Arbeitsgruppen von *Deing* und *Jiang* bedeutsame Verbesserungen in Bezug auf die Reaktivität erreicht worden.

³³³ a) D. Sawada, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 215; b) D. Sawada, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10521.

³³⁴ a) A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, *75*, 27; b) T. Lindel, *Nachr. a. d. Chemie* **2000**, *48*, 790; c) M. Takamura, Y. Hamashima, H. Usuda, M. Kanai, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1716; d) M. S. Sigman, P. Vachal, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1336; e) H. Ishitani, S. Komiyama, Y. Hasegawa, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 762; f) N. S. Josephson, K. W. Kuntz, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11594; g) H. Gröger, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2795.

³³⁵ a) A. Reissert, *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 1603; b) M. Takamura, K. Funabashi, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6327; *ibid.* *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6801.

³³⁶ a) Y. Hamashima, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7412; b) Y. Hamashima, M. Shibasaki, K. Motumo, Japan Government, JP, WO02002668, **2002**; c) N. Kato, M. Suzuki, M. Kanai, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3153.

4.1.2.1 Präparative Ergebnisse

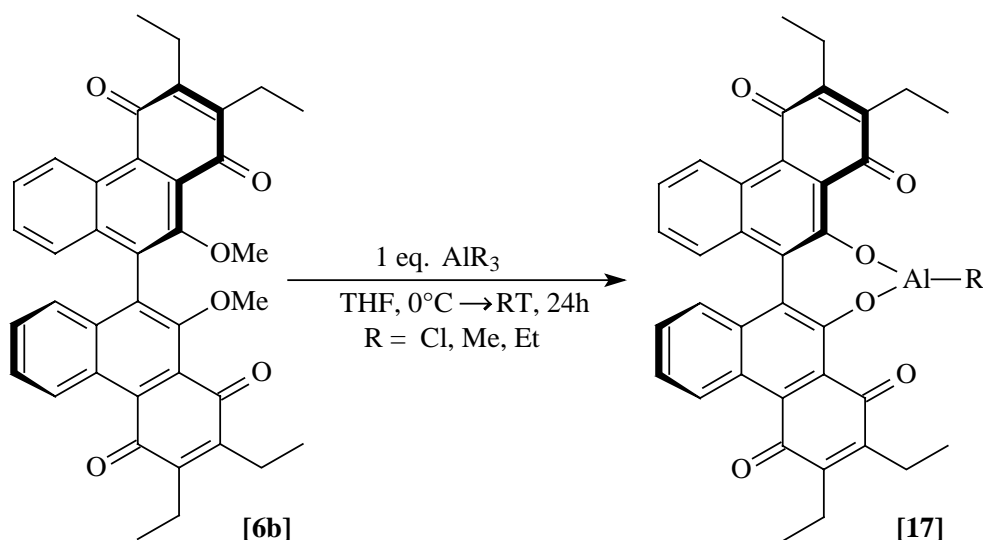


Abbildung C–131: Umsetzung von [6b] mit stöchiometrischen Mengen an Aluminium-(III)-chlorid bzw. Aluminium-(III)-organyle

Führt man die Entschützung des Bi(phenanthrenchinons) [6b] nicht mit einem Überschuss an AlCl_3 in Dichlormethan als Lösungsmittel, sondern mit einem Äquivalent AlCl_3 in Tetrahydrofuran durch (Abbildung C–131), so stellt man einen sofortigen Farbumschlag von orange nach graugrün fest (bei vollständiger Entschützung ist die Lösung tiefschwarz). Das Reaktionsgemisch mit dem chiralen Katalysator wird ohne Aufarbeitung direkt in der katalytischen Umsetzung von Benzaldehyd mit TMSCN eingesetzt (Abbildung C–132). Die Entschützung ist nicht nur mit Aluminiumtrichlorid möglich, sondern auch mit Trialkylaluminiumverbindungen wie Trimethyl- oder Triethylaluminium oder Diethylaluminiumchlorid (Abbildung C–131)³³⁷. Die Farbänderung der Reaktionslösung neigt in diesen Fällen dann eher zu einem Dunkelgrün.

Problematisch bei der Verwendung von Aluminiumorganyle ist deren extreme Empfindlichkeit: Eine Zersetzung von AlR_3 in Lösung ist auch bei Lagerung unter

³³⁷ chirale Aluminiumalkyl-BINOLat-Katalysatoren haben ebenfalls gute Ergebnisse gezeigt: a) A. Mori, H. Ohno, H. Nitta, K. Tanaka, S. Inoue, *Synlett* **1991**, 563; b) H. Ohno, H. Nitta, K. Tanaka, A. Mori, S. Inoue, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6778.

Inertbedingungen unvermeidbar. Die Bestimmung einer korrekten Molarität der Lösung und die exakt equimolare Zugabe sind daher schlecht möglich. Da es auf jeden Fall gilt, einen Überschuss zu vermeiden, wurde die equimolare Zugabemenge trotzdem auf Grund einer 2M-Lösung berechnet, was zur Folge haben kann, dass stattdessen tatsächlich nur eine substöchiometrische Menge hinzugefügt wird.

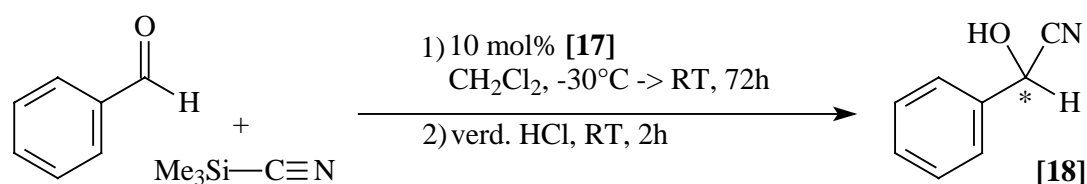


Abbildung C–132: Katalytische Umsetzung von Benzaldehyd mit TMSCN

TMSCN und Benzaldehyd werden in einer Glove-Box langsam zu der Katalysatorlösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Wegen der Gefahr der Bildung von Blausäure ist die Handhabung von TMSCN bei absolutem Feuchtigkeitsausschluss unerlässlich. Das Reaktionsgemisch zeigt nach drei Tagen keinerlei farbliche Änderung. Die Hydrolyse erfolgt unter Rühren durch Zugabe von verdünnter Salzsäure innerhalb von zwei Stunden. An der leichten violetten Färbung kann man die Rückbildung des geschützten Bi(phenanthrenchinons) **[7b]** erkennen. Im Dünnschichtchromatogramm der Rohproduktmischung sind neben den Edukten und einem Produkt sowohl **[7b]** wie restliches **[6b]** sichtbar. Die Aufarbeitung erfolgt durch Extraktion und Chromatographie (Petrolether/Diethylether 3:1).

[17] aus [6b] + ...	Additiv	Ausbeute [%] an [18]	Masse m/z =	ee über HPLC [%]
AlCl ₃	-	Edukt	-	-
AlEt ₂ Cl	-	Spuren	133 [M ⁺]	-
AlMe ₃	-	Spuren	133 [M ⁺]	-
AlEt ₃	-	26%	133 [M ⁺]	0
AlEt ₃	MePh ₂ P=O	24%	133 [M ⁺]	0

Tabelle C–35: Asymmetrische Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit TMSCN mit **[17]** als Katalysator

Der Versuch mit reinem Aluminiumtrichlorid (Tabelle C–35, erster Eintrag) zeigte keine Umsetzung. Die Dünnschichtchromatogramme der Umsetzungen von **[6b]** mit

Alkylaluminiumverbindungen zeigten hingegen in einigen Fällen Spuren vom Mandelsäurenitril [18]. Bei dem Einsatz von AlEt_3 als *Lewis*-Säure ließen sich 26% Cyanhydrinprodukt [18] isolieren. Bei der Verwendung von AlMe_3 konnte [18] dagegen nur in Spuren isoliert werden, was vermuten lässt, dass die extrem empfindliche Trimethylaluminiumlösung bereits zu einem größeren Teil zersetzt war. Der Zusatz einer *Lewis*-Base ($\text{MePh}_2\text{P}=\text{O}$, Tabelle C–35, letzter Eintrag) in Verbindung mit AlEt_3 erbrachte keine den Literaturangaben analoge Ausbeuten- oder Selektivitätensteigerung. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgt über HPLC mit chiraler stationärer Phase. Zum Vergleich dient eine Probe von racemischem Mandelsäurenitril.

4.1.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die spektroskopischen Daten von Mandelsäurenitril stimmen mit den literaturbekannten Daten³³⁸ überein.

Die NMR-Spektroskopische Untersuchung des Katalysatorgemischs, das aus der Umsetzung von [6b] mit AlCl_3 resultiert, zeigt eindeutig, dass die Umsetzung bzw. die Entschützung nicht vollständig ist. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung C–133, oben) ist ein dreifacher Signalsatz im Vergleich zu dem ^1H -NMR-Spektrum von [6b] im Aromatenbereich und für die Methoxygruppen zu erkennen. Der Signalsatz mit den durchschnittlich kleineren Integralen zeigt exakt die Verschiebungen von [6b]. Hydroxyprotonensignale bei $\delta = 12.4$ ppm, die charakteristisch für [7b] als Hydrolyseprodukt wären, sind nicht sichtbar.

³³⁸ T. Watahiki, S. Ohba, T. Oriyama, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2679.

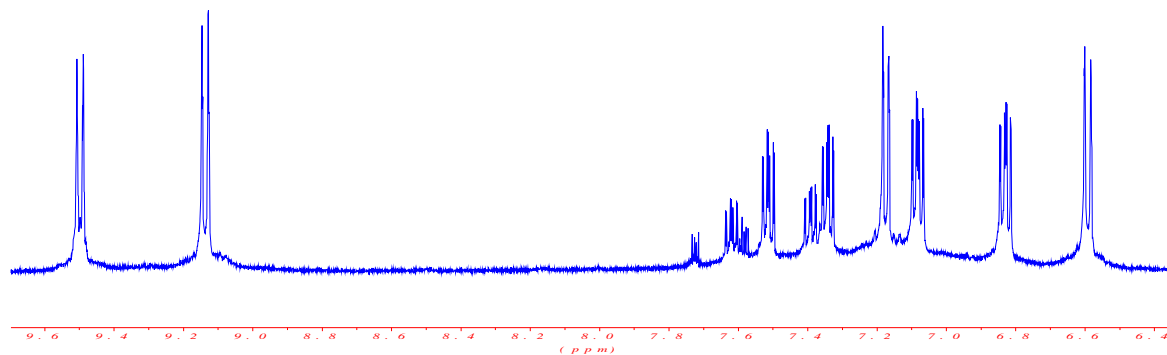
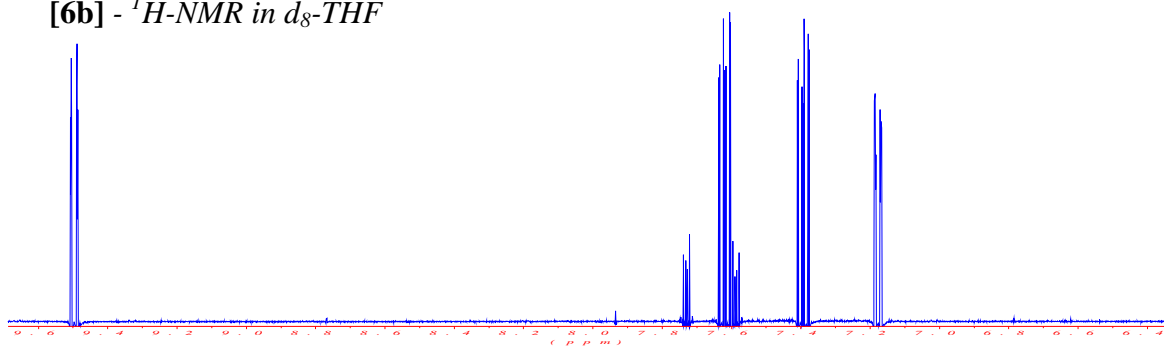
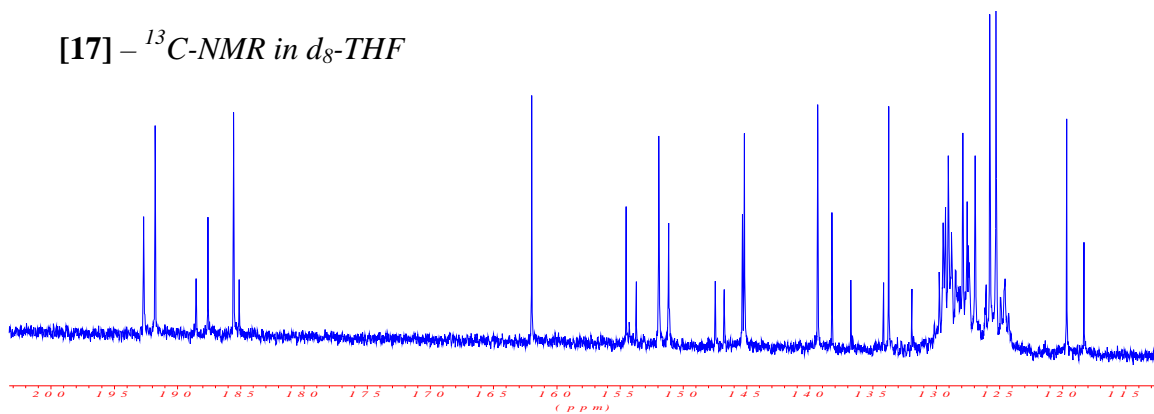
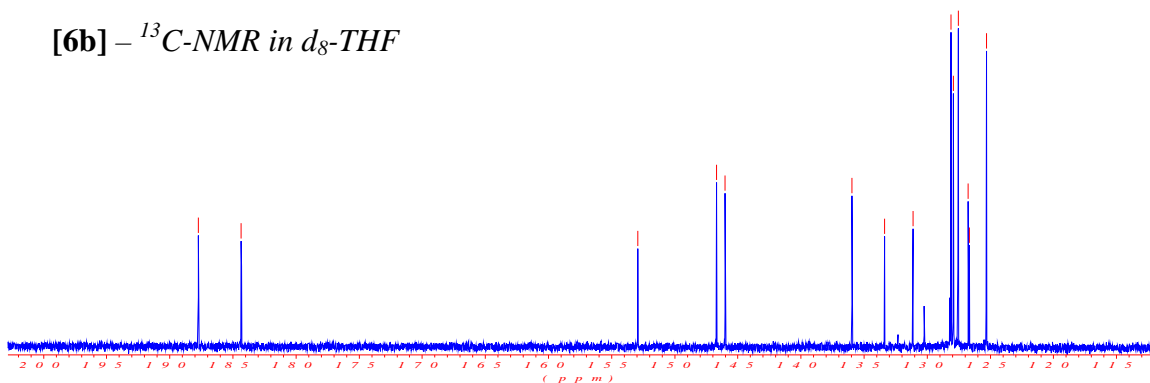
[17] - $^1\text{H-NMR}$ in $d_8\text{-THF}$ **[6b]** - $^1\text{H-NMR}$ in $d_8\text{-THF}$ **[17]** - $^{13}\text{C-NMR}$ in $d_8\text{-THF}$ **[6b]** - $^{13}\text{C-NMR}$ in $d_8\text{-THF}$ 

Abbildung C-133: Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **[17]** & **[6b]** – Ausschnitte aus dem Aromatenbereich

Da die Integrale der anderen beiden Sätze weitgehend identisch sind, keine Aussage darüber möglich, ob die Symmetrie im Molekül aufgehoben ist oder ein zweites symmetrisches Produkt in äquivalenter Menge entsteht. Dennoch ist das exakte Gleichverhältnis ein tendenzieller Hinweis auf eine einseitige bzw. asymmetrische Komplexierung und nicht auf zwei unterschiedliche symmetrische Komplexierungen durch das Metall.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung C-133, drittes Spektrum von oben) zeigt ebenfalls einen komplexen dreifachen Satz an Signalen im aromatischen Bereich. Bei $\delta = 54.3$ und 61.7 ppm zeigen sich noch die Signale zweier Methoxygruppen, die aber im Vergleich zu den anderen in ihrer Intensität recht klein sind. Das Resonanzsignal bei $\delta = 61.7$ ist dem Signal der Methoxygruppen in Verbindung mit **[6b]** zuzuordnen.

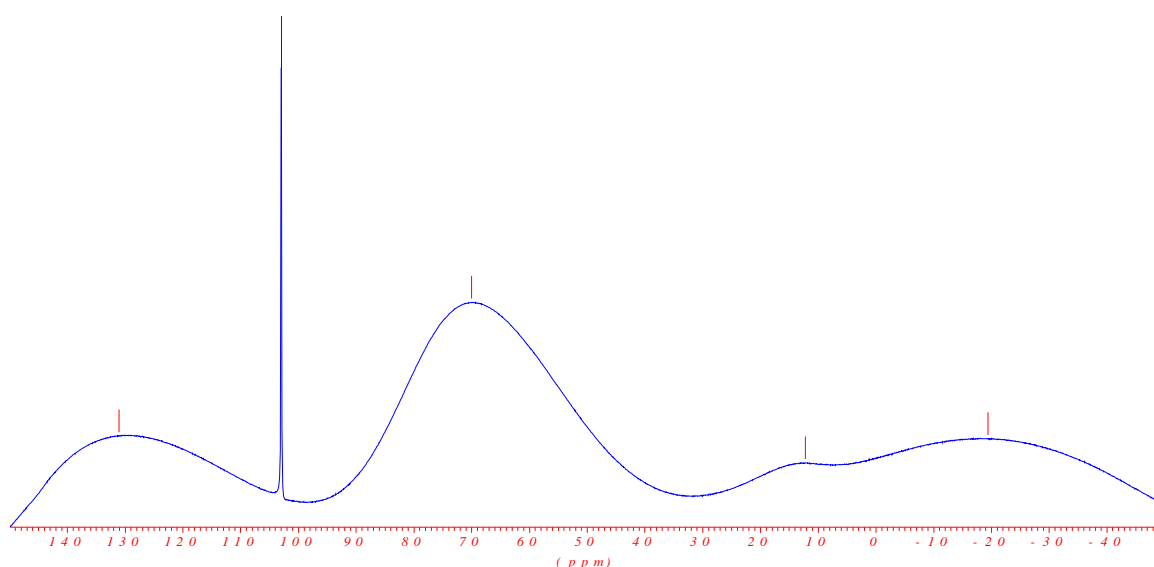


Abbildung C-134: ^{27}Al -NMR von Verbindung **[17]** in d_8 -THF

Betrachtet man das ^{27}Al -NMR-Spektrum, so ist eine Ähnlichkeit zu den Spektren von Verbindung **[11]** in Abbildung C-126 festzustellen. Es ist ein sehr scharfes Signal bei $\delta = 103$, ein breites bei 69.0 und eine Schulter bei 12.2 ppm zu erkennen. Diese Signale stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit von AlCl_4^- (Lit.: $\delta = 102$ ppm, Signalbreite >2 Hz), $\text{AlCl}_3(\text{THF})_2$ ($\delta = 64$ ppm, Signalbreite 240-500 Hz) und $\text{AlCl}_2(\text{THF})_4^+$ ($\delta = 19$ ppm). Bei den zwei Signalen bei $\delta = 131.0$ und -19.4 ist wiederum nicht sicher, ob es sich um

wirkliche Resonanzen oder um Artefakte die aus einer messtechnisch bedingten Grundlinienverformungen herrühren.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Alkylaluminiumkatalysatoren war nicht erfolgreich, da es nicht gelang, die Katalysatoren ohne schnelle Zersetzung der Untersuchung zuzuführen.

4.1.2.3 Diskussion

Das ^{27}NMR -Spektrum liefert eindeutige Hinweise darauf, dass trotz unvollständiger Umsetzung in THF AlCl_3 unkoordiniert vorliegt. Wäre der Komplex aus AlCl_3 oder AlEt_2Cl und **[6b]** in der Katalyse der Cyanosilylierung nicht inaktiv, so wäre das Ergebnis aufgrund der Anwesenheit der achiralen katalytisch aktiven *Lewis*-Säuren in Lösung dennoch mit Sicherheit ein racemisches Produktgemisch. Die Ausbeute von 24% zeugt von einer katalytischen Aktivität, die freilich im Vergleich zu den bekannten Ergebnissen mit sehr guten Stereoselektivitäten nicht befriedigend ist. Es kann angenommen werden, dass die Gründe für die nicht vorhandene Stereokontrolle in der ungenau definierten Komplexierung der Aluminiumalkylverbindung mit dem geschütztem Bi(phenanthrenchinon) **[6b]** liegen. Dies mag an einem ungünstigen Winkel der Ligandendonatorome als auch an der Tatsache, dass die Chinonsauerstoffe zusätzliche vier Koordinationsmöglichkeiten bieten. Eine genaue Analyse der Zusammenhänge und somit eine Optimierung des vorliegenden Katalysatorsystems ist nicht möglich, da die hierzu benötigten kinetischen Kontrollexperimente aufgrund der unbestimmten Katalysatorstruktur nicht möglich sind. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass es zur Ausbildung mehrerer katalytisch aktiver Aluminiumverbindungen kommt, von denen die gewünschte, hoch enantioselektive aufgrund geringerer Geschwindigkeitskonstanten nicht zum Zuge kommt.

Ein zusätzlicher schwer zu kontrollierender Faktor ist die Redoxchemie von Chinonen.

4.2 Titan oder Zirkonium als Zentralmetall in Bi(phenanthrenchinon)-Komplexen

Das Übergangsmetall Titan ist schon in der Einleitung im Zusammenhang mit der *Sharpless-Katsuki*-Epoxidierung erwähnt worden. Es findet Anwendung in einer Vielzahl an stereoselektiven katalytischen Reaktionen, wie den oben bereits behandelten Cyanosilylierungen^a und den *Strecker*-Reaktionen^f, und auch bei *Diels-Alder*-Reaktionen³³⁹, *En*-Reaktionen³⁴⁰, *Aldol*-Reaktionen³⁴¹, Alkylierungen³⁴² und Allylierungen³⁴³. Zirkonium ist in der vierten Nebengruppe das höhere Homologe vom Titan. Mit seiner Stellung im Periodensystem gehen eine leicht geringere Elektronegativität und damit auch eine etwas geringe *Lewis*-Acidität einher. Gerade dies ist der Vorteil, der in einigen stereospezifischen Katalysen³⁴⁴, wie z. B. bei der Hydroaminierung von inaktivierten Alkenen³⁴⁵, der Polymerisierung von α -Olefinen³⁴⁶ oder bei der Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion³⁴⁷, zum Tragen kommt.

³³⁹ a) S. J. Danishefsky, M. P. DeNinno, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 15; b) K. Narasaka, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 889; c) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007; d) A. Whiting, *Adv. Asymm. Synth.* **1996**, 126; e) S. Kobayashi, K. A. Jørgensen, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2002**; f) siehe auch²³.

³⁴⁰ a) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 1984, *96*, 840; b) K. Mikami M. Kaneko, T. Yajima, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4841;

³⁴¹ a) K. Mikami, S. Matusukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7039; b) S. E. Denmark, R. A. Stavenger, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 432; c) R. Krauss, U. Koert, *Org. Synth. Highlights IV*, **2000**, *144*; d) M. Shibasaki, N. Yoshikawa, S. Matsunaga, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Supplement, **2004**, *1*, 135; e) siehe auch²⁴.

³⁴² a) A. Aoki, K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1783; b) K. Soai, T. Shibata, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Supplement, **2004**, *1*, 95; c) K. Hatanaka, H. Yamamoto, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Supplement, **2004**, *1*, 107.

³⁴³ neueste Reviews zur Allylierung: a) S. E. Denmark, J. Fu, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2763; b) J. W. J. Kennedy, G. H. Dennis, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4880; c) O. Belda, C. Moberg, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 159.

³⁴⁴ a) E.-I. Negishi, D. Y. Kondakov, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 417; b) H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323; c) S. Yamasaki, M. Kanai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4066; d) I. Salem, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **2003**, *45*, 205; e) siehe auch⁸.

³⁴⁵ I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935.

³⁴⁶ K. Schmidt, A. Reinmuth, U. Rief, J. Diebold, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1997**, *16*, 1724.

³⁴⁷ a) D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 954; b) Y. Yamashita, S. Saito, H. Ishitani, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3793.

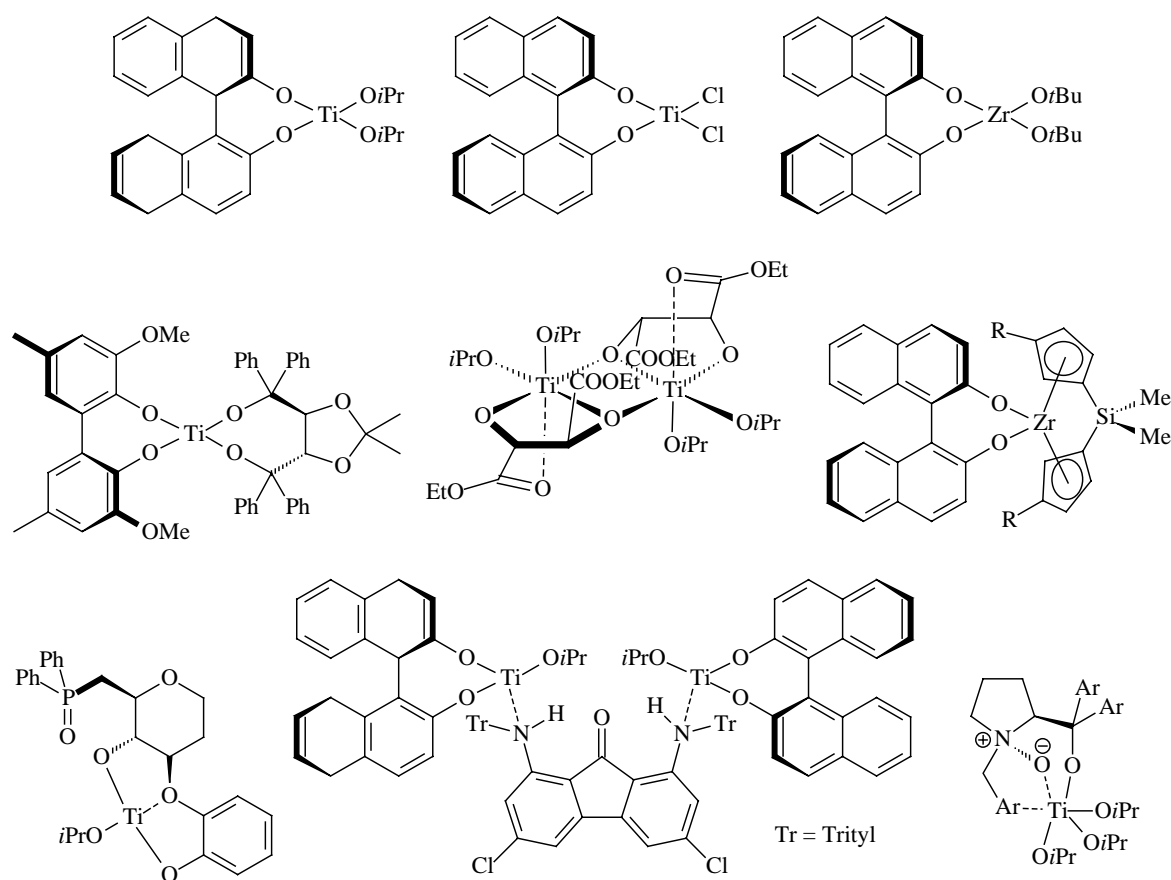


Abbildung C-135: verschiedene chirale Liganden und Katalysatoren mit Metallen der 4. Gruppe

Bemerkenswert sind die BIPOLat-TADDOLat-Systeme³⁴⁸ von *K. Mikami*, in denen der achirale BIPOLat-Ti Präkatalysator eine chirale Aktivierung (liganden-beschleunigte Katalyse) durch die Einführung von katalytischen Mengen an TADDOL erfährt³⁴⁹, und die von *K. Maruoka*³⁵⁰ vorgestellten, sehr effizienten bidentaten (BINOLat-Ti)₂-Katalysatoren, in denen eine Diaminverbrückung die Koordination der beiden Einheiten übernimmt.

³⁴⁸ M. Ueki, Y. Matsumoto, J. J. Jodry, K. Mikami, *Synlett* **2001**, 1889.

³⁴⁹ K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, J. J. Jodry, M. Yamanaka, *Synlett* **2002**, 1561.

³⁵⁰ a) S. Kii, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1935; b) H. Hanawa, S. Kii, K. Maruoka, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 57; H. Hanawa, T. Hashimoto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1708; d) S. Kii, K. Maruoka, *Chirality* **2003**, 15, 68.

4.2.1 Stereoselektive Allylierung von Benzaldehyd mit Allyltributylzinn unter Ti-BINOLat-Katalyse

Allyltributylzinn³⁵¹ wurde von *K. König* erstmals 1967 als nützliches Reagenz zur unkatalysierten Allylierung von Carbonylverbindungen eingesetzt³⁵². *Maruyama* und *Sakurai* entwickelten 1979 unabhängig voneinander eine katalytische Variante unter Nutzung von Bortrifluoridetherat als *Lewis*-Säure. Seitdem hat diese Reaktion, die in vielen Fällen eine hohe Diastereo- bzw. Enantioselektivität aufweist, ein reges Forschungsinteresse erfahren und gehört inzwischen zum Standardrepertoire³⁵³ in der präparativen organischen Chemie. Diese Rolle spiegelt sich u.a. in der Anwendung der stereoselektiven Allylierung unter Substratkontrolle als Schlüsselschritt in der ersten Totalsynthese von Bryostatin 2 mit $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ als *Lewis*-Säure von *D. A. Evans*³⁵⁴ wider.

Zur Durchführung von asymmetrischen Varianten der *Lewis*-Säure-katalysierten Allylierung haben unabhängig voneinander *G. E. Keck*³⁵⁵ und *Umani-Ronchi/Tagliavini*³⁵⁶ 1993 eine sehr erfolgreiche Anwendung von BINOL als chiraalem Ligand in Kombination

³⁵¹ Die σ - π -Wechselwirkung ist in Allylzinnverbindungen größer als in den vergleichbaren Allylsiliziumverbindungen. Dementsprechend ist die Reaktivität von $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SnBu}_3$ gegenüber $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiBu}_3$ erhöht.

³⁵² a) *K. König*, *W. P. Neumann*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 495; b) *A. Hosomi*, *H. Iguchi*, *M. Endo*, *H. Sakurai*, *Chem. Lett.* **1979**, 977; c) *Y. Naruta*, *S. Ushida*, *K. Maruyama*, *Chem. Lett.* **1979**, 977; d) *R. W. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 569; e) *Y. Yamamoto*, *H. Yatagai*, *Y. Ishihara*, *N. Maeda*, *K. Maruyama*, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2239; f) *Y. Nishigaichi*, *A. Takuwa*, *Y. Naruta*, *K. Maruyama*, *Tetrahedron*, **1993**, 7395; g) *R. L. Marshall*, *Sci. Synth.* **2003**, 5, 573.

³⁵³ a) *W. R. Roush*, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2, Hrsg.: *B. M. Trost*, *I. Fleming*, Pergamon Press Verlag, Oxford, **1991**; b) *E. J. Thomas*, in *Houben Weyl – Methods of Organic Chemistry*, Vol E. 21, **1995**, 1052.

³⁵⁴ *D. A. Evans*, *P. H. Carter*, *E. M. Carreira*, *A. B. Charlette*, *J. A. Prunet*, *M. Lautens*, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2526.

³⁵⁵ *S. E. Denmark*, *J. Fu*, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2763.

³⁵⁶ *A. L. Costa*, *M. G. Piazza*, *E. Tagliavini*, *C. Trombini*, *A. Umani-Ronchi*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7001.

mit der schwachen *Lewis*-Säure Titan-tetraisopropoxid (BITIP-Katalysator) veröffentlicht (Abbildung C-136)³⁵⁷.

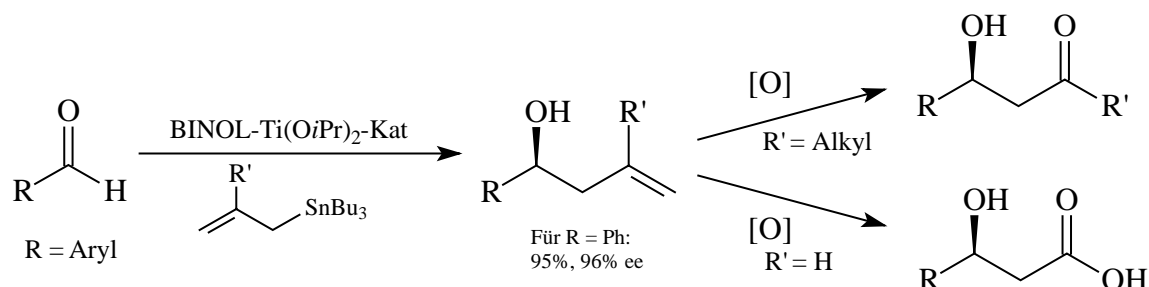


Abbildung C-136: Asymmetrische Allylierung mit einem BINOL-Ti(OiPr)₂-Katalysator

Zu dem Mechanismus der Reaktion und zur Strukturaufklärung des Katalysators sind zahlreiche Untersuchungen vorgenommen worden. Es gibt Hinweise auf eine Bildung von Allyltitanverbindungen durch Transmetallierung der Allylalkylzinnverbindungen, die die eigentliche katalytisch aktive Spezies sind³⁵⁸. Die BINOLat-Titan-Katalysatoren, die zusätzlich die Funktion der *Lewis*-Säure-Carbonylaktivierung haben, sind vermutlich nicht mononuclear, sondern neigen zur Dimerisierung, was die beobachteten nicht-linearen Effekte³⁵⁹ erklären könnte³⁶⁰. Bei der von Keck vorgestellten Katalyse bleibt weiterhin die Rolle der Zusätze (Molsieb und/oder Trifluoressigsäure) unklar, die, je nach Art der eingesetzten Edukte, zu einer Verbesserung oder einer Verschlechterung von Ausbeute bzw. Enantioselektivität führen.

³⁵⁷ a) G. E. Keck, M. B. Andrus, S. Castellino, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8136; b) G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467; c) G. E. Keck, L. S. Geraci, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7827; d) G. E. Keck, D. Krishnamurthy, M. C. Grier, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6543; e) G. E. Keck, D. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2363; f) G. E. Keck, D. Krishnamurthy, X. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8323; g) G. E. Keck, D. Krishnamurthy, *Org. Synth.* **1997**, *75*, 12; h) G. E. Keck, T. Yu, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 289; i) H. Doucet, M. Santelli, *Tetrahedron Asymmetry* **2000**, *11*, 4163.

³⁵⁸ a) G. E. Keck, D. E. Abott, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1883; b) Y. T. Krämer, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7037.

³⁵⁹ a) C. Puchot, O. Samuel, E. Dunach, S. Zhao, C. Agami, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2353; b) D. Guillaneux, S.-H. Zhao, O. Samuel, D. Rainford, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9430; c) C. Bolm, *Adv. Asymmetry Synth.* **1996**, *9*; d) C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088; e) D. R. Fenwick, H. B. Kagan, *Top. Stereochem.* **1999**, *22*, 257; f) H. B. Kagan, *Synlett* **2001**, 888.

³⁶⁰ a) T. J. Boyle, D. L. Barnes, J. A. Heppert, L. Morales F. Takusagawa, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1112; b) T. J. Boyle, N. W. Eilerts, J. A. Heppert, F. Takusagawa, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2218; c) J. W. Faller, D. W. I. Sams, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1217.

K. Mikami hat als Lewis-Säure Zirkoniumtetra-*tert*-butoxid in Verbindung mit (*R*)-(+)- α -Methyl-(2-naphthyl)methanol (MNM) als produktähnlichen Aktivator eingesetzt³⁶¹ (Abbildung C-137). Leider wird von *K. Mikami* für diese Katalyse keine genaue Erklärung zur Wirkungsweise des Aktivators angegeben.

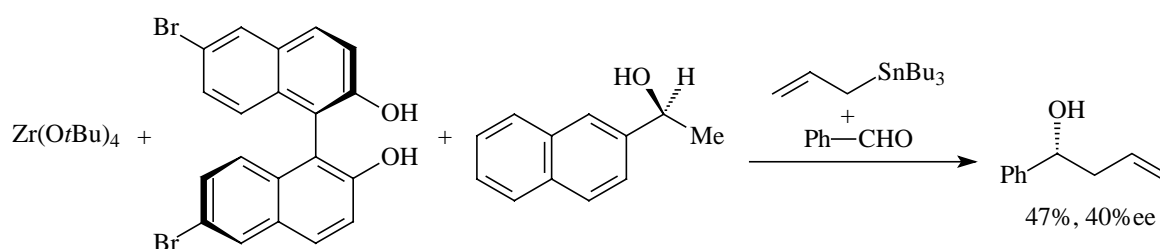


Abbildung C-137: BINOLat-Zirkonium katalysierte asymmetrische Allylierung

Die Untersuchungen zur Anwendung des Biphenanthrenchinons **[7b]** als chiralen Liganden in Zirkonium- oder Titan-katalysierten Allylierungen (Abbildung C-138) soll im Folgenden vorgestellt werden.

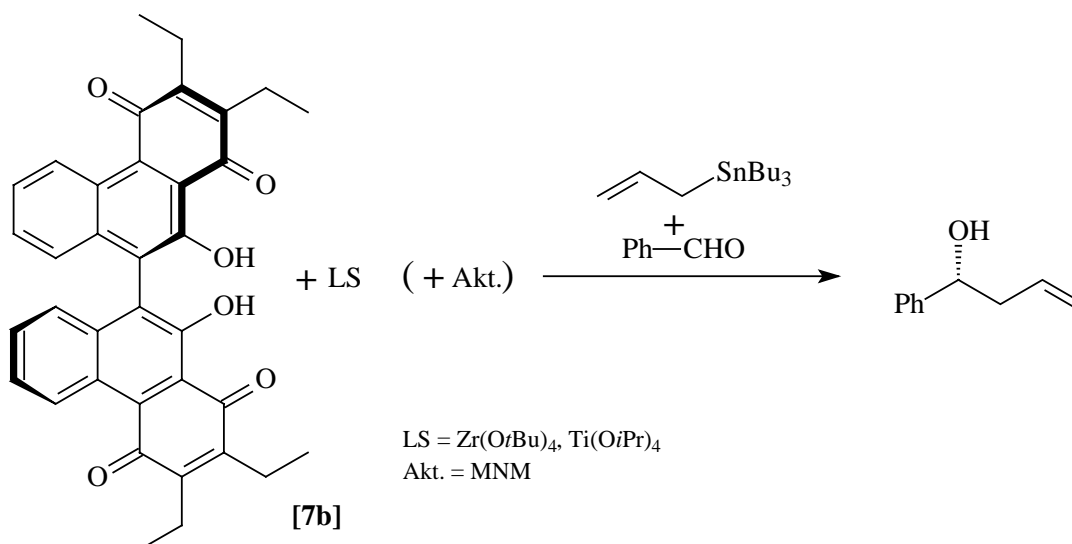


Abbildung C-138: Einsatz von **[7b]** als Ligand in der katalytischen asymmetrischen Allylierung

³⁶¹a) M. Terada, Y. Matsumoto, Y. Nakamura, K. Mikami, *Chem. Comm.* **1997**, 281; b) T. Volk, T. Korenaga, S. Matsukawa, M. Terada, K. Mikami, *Chirality* **1998**, *10*, 717.

4.2.1.1 Präparative Ergebnisse

Die präparative Vorgehensweise richtet sich nach den in ^{c, d} angegebenen Vorschriften: Das entschützte Bi(phenanthrenchinon) **[7b]** wird jeweils in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Den violetten Lösungen wird im Fall der Katalyse mit Titan (**[19t]**) das Molsieb 4Å und/oder Trifluoressigsäure und das Metallalkoxid nacheinander zugeführt. Da aus der Literatur nicht hervorgeht, in welcher Form das Molsieb zugegeben wurde, ist ein Versuch mit pulverisiertem und für 36 h bei 280 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ Torr getrocknetem Molsieb (Variante A) durchgeführt worden. Ein weiterer Versuch ist mit pulverisiertem und für 15 Min. im erhitzten Schlenk unter Vakuum getrocknetem Molsieb (Variante B) und ein letzterer mit pulverisiertem, frisch aus der Verpackung genommenem, vermutlich stark wasserhaltigen Molsieb (Variante C) durchgeführt worden. Bei der Zirkonkatalyse (**[19z]**) wird zuerst das Metallalkoxid zugegeben und 20 Min. gerührt und danach das MNM zugegeben. In beiden Fällen findet nach der Zugabe des Metallalkoxids eine sofortige tiefblaue Verfärbung der Reaktionslösung statt (Abbildung C-139). Die so gewonnenen Substanzen **[19t/z]** sind unter Kühlung über längere Zeiträume unzersetzt lagerbar. Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung beider Lösungen zeigt, dass eine vollständige Umsetzung von **[7b]** stattgefunden hat.

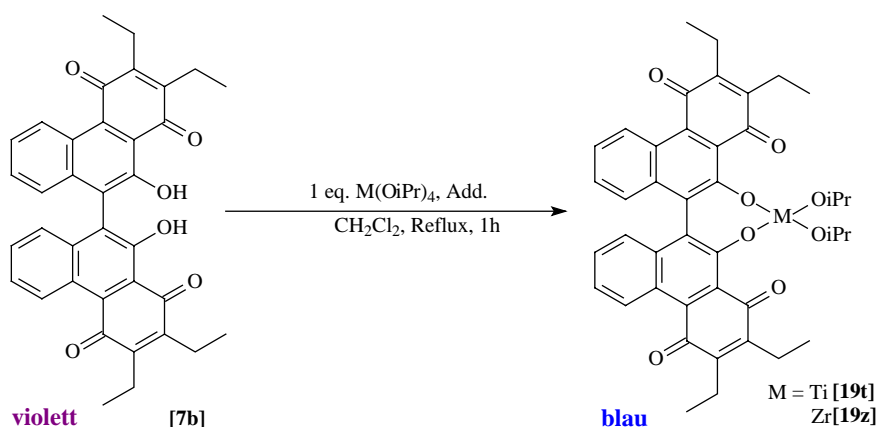


Abbildung C-139: Darstellung des Katalysatoren **[19t]** und **[19z]**

Nach 1 h Rühren bei Rückflusstemperatur (**[19t]**) bzw. Raumtemperatur (**[19z]**) werden die Reaktionslösungen auf -78 °C (**[19t]**) bzw. -23 °C (**[19z]**) gekühlt und der Reihe nach 10

Äquivalente (bezogen auf die Menge an **[7b]**) an Benzaldehyd und Allyltributylzinn hinzu gegeben (Abbildung C–140). Die Reaktionslösungen werden nach der Zugabe für drei Tage bei $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Gefrierschrank aufbewahrt.

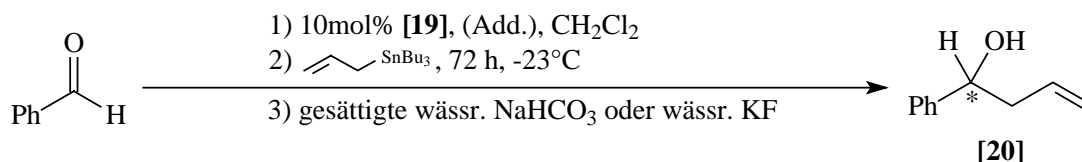


Abbildung C–140: Asymm. Allylierung von Benzaldehyd mit Allyltributylzinn unter Katalyse von **[19]**

Die Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgt durch Hydrolyse über die Zugabe einer gesättigten wässrigen Lösung von Natriumcarbonat (**[19t]**) oder einer 1 molaren wässrigen Kaliumfluoridlösung (**[19z]**). Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird eine Verfärbung zu der für **[7b]** typischen violetten Farbe beobachtet. Die Gemische werden über Celite filtriert und über MgSO_4 getrocknet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel A mit einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton 17:3. Zur Gewinnung von racemischem **[20]** als Vergleichssubstanz für die HPLC wurde ein weiterer Versuch mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Lewis-Säure nach der in ³⁶² angegeben Literaturvorschrift durchgeführt.

Kat =	Mol % an Kat	Additiv - MS hergestellt nach Variante (n)	Bedingungen	Ausbeute an [20] [%]	ee über HPLC [%]
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	100	-	$-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2h \rightarrow RT, 2h	83 %	0
[19t]	10	MS 4Å (A)	$-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 72 h	Nicht bestimmt	<5
[19t]	10	MS 4Å (B)	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 72 h	Edukte	-
[19t]	10	MS 4Å (C), TFA	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 72 h	Edukte	-
[19z]	25	(<i>R</i>)-MNM	$-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 72 h	Nicht bestimmt	0

Tabelle C–36: Präparative Ergebnisse der asymmetrischen Allylierung von Benzaldehyd mit Allyltributylzinn unter Katalyse von **[19]**

³⁶² a) Y. Naruta, S. Ushida, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1979**, 919; b) P. H. Lee, D. Seomoon, K. Lee, Y. Heo, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2510.

Tabelle C—36 zeigt die Ausbeuten der asymmetrischen Allylierung mit [19t/z] als chirale Katalysatoren. Keine der Katalysen liefert zufrieden stellende Ausbeuten, wobei in zwei Fällen, neben dem mit bis zu 40% reisolierten [7b], ausschließlich die Edukte zurückgewonnen werden konnten (Zeilen 3 und 4 in Tabelle C—36). Bei der Katalyse mit [19t] und dem absolut wasserfreien Molsieb konnte eine minimale Menge an 4-Phenyl-1-buten-4-ol [20] isoliert werden. Eine Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels HPLC mit chiraler stationärer Phase (unter Bezugnahme zu den Retentionszeiten des Racemates) ergibt, dass [20] im Rahmen der Messgenauigkeit einen Enantiomerenüberschuss von maximal 5% (Zeile 2 in Tabelle C—36), bzw. 0% (Zeile 5 in Tabelle C—36) aufweist. Eventuelle Nebenreaktionen, die zu einer Vergiftung des Katalysators führen können, wie die Reduktion des Liganden oder die Allylierung an den Carbonylfunktionen der Chinoneinheiten, konnten nicht festgestellt werden.

Zur Verifizierung der experimentellen Vorgehensweise wurden die Allylierungen mit BINOL als Liganden exakt der Literatur gemäß nachvollzogen. Die Allylierung nach *G. E. Keck* konnte mit BINOL, wie auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet³⁶³, nicht nachvollzogen werden. Hingegen erbrachte die Allylierung nach *K. Mikami* mit BINOL den veröffentlichten Werten vergleichbare Ergebnisse.

4.2.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die EI-Massenspektren zeigen bei allen asymmetrisch durchgeführten Katalysen große Mengen an unumgesetzten Edukten. Der Molekülionenpeak $[M^+ + H]$ bei $m/z = 149$ ist sehr klein oder teilweise gar nicht erkennbar. Die GCMS Untersuchung bestätigt die Ergebnisse der Massenspektrometrie: Die Peaks der Edukte dominieren jedes Produktchromatogramm. Der gleiche Befund ist für die Spektren aus den NMR- und IR-Untersuchungen festzustellen.

³⁶³ Eine schwierige bis unmögliche Reproduzierbarkeit der Katalyse mit BINOLat-Ti-Katalysatoren zusammen mit Molsieb 4 Å wird von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben: a) S. Weigand, R. Brückner, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1077; b) S. Yamago, M. Furukawa, A. Azuma, J. Joshida, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3783; c) siehe auch ¹.

4.2.1.3 Diskussion

Die katalytischen asymmetrischen Allylierungen mittels **[19t]** oder **[19z]** waren nicht erfolgreich. Es konnten nur minimale katalytische Aktivitäten und Enantioselektivitäten festgestellt werden. Die Allylierung nach *Keck* konnte selbst mit unsubstituiertem BINOL als Liganden nicht nachvollzogen werden. Vermutlich kommt dem Molsieb eine entscheidende Rolle in dieser Katalyse zu. Da keine näheren Angaben zu dessen Präparation, Anwendung und Wirkungsweise angegeben sind, und angesichts der ebenfalls schlechten Ergebnisse der mit Zirkonium und **[7b]** durchgeführten Katalyse, wurden hier keine weiteren Optimierungsexperimente vorgenommen.

4.2.2 Stereoselektive Katalyse von En-Reaktionen mit Titankatalysatoren

Die bei einer (in Kapitel C4.2.1 beschriebenen) Allylierung von Carbonylverbindungen mit Allyltributylstannanen bzw. -silanen hergestellten γ,δ -ungesättigten Alkohole sind prinzipiell auch über eine En-Reaktion von einem Carbonyl mit einem Alken erhältlich (Abbildung C–141).

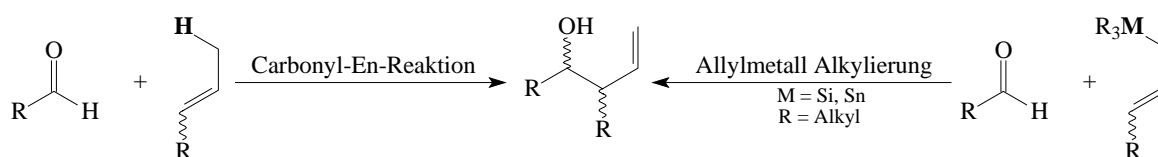


Abbildung C–141: Strategien zur Darstellung von γ,δ -ungesättigten Alkoholen

Unter den Kriterien des Atomökonomie-Konzeptes von *B. M. Trost*³⁶⁴ ist die En-Reaktion³⁶⁵ im Vergleich zur metall-vermittelten Allylierung eine effizientere Reaktion, da

³⁶⁴ a) B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471; b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 285; c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 695.

³⁶⁵ a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 597; b) B. B. Snyder, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 426; c) K. Mikami, M. Terada, M. Shimizu, T. Nakai, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1990**, 48, 292; d) K. Mikami, M. Shimizu, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1021; e) K. Mikami, *Adv. Asymmetry Synth.* **1995**, 1, 1; f) L. C. Dias, *Curr. Org. Chem.* **2000**, 4, 305; g) W. Adam, O. Krebs, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4131.

alle in den Edukten beteiligten Atome in das Produkt übertragen werden und somit keine Abfallprodukte entstehen. Die ersten asymmetrischen Varianten wurden 1986 von *H. Yamamoto*³⁶⁶ und *K. Mikami*³⁶⁷ entwickelt. Beide nutzten zur Übertragung der Chiralität axial-chirale Binaphtholliganden (Abbildung C-142).

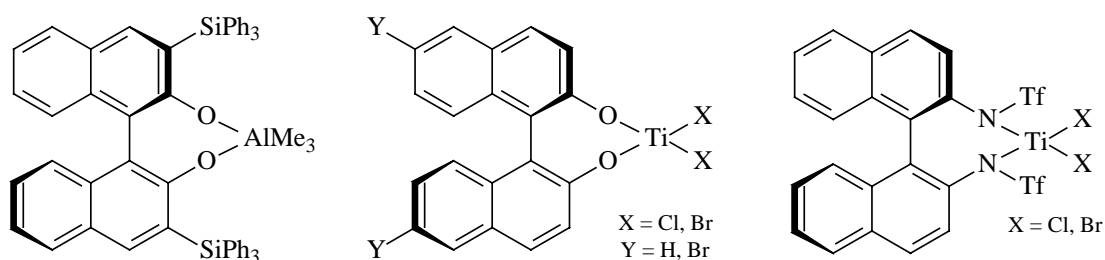


Abbildung C-142: Chirale Liganden für die En-Reaktion - links *H. Yamamoto*, mitte und rechts *K. Mikami*³⁶⁸

Beispielhaft ist in Abbildung C-143 eine Glyoxylat-En-Reaktion unter BINOLat-Titan-Katalyse mit ausgezeichneter Ausbeute und Stereoselektivität gezeigt.

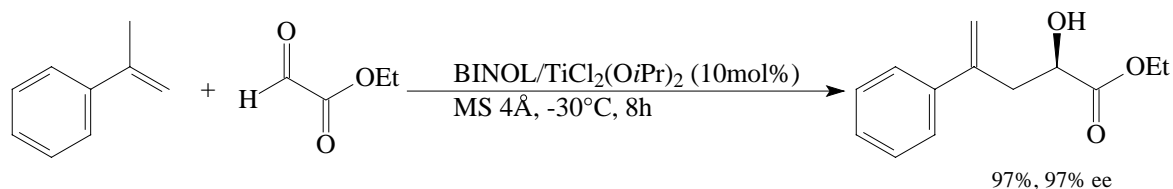


Abbildung C-143: Glyoxylat-En-Reaktion mit α -Methyl-Styrol³⁶⁹

Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen und der Katalysatorstrukturen ist allerdings bei dieser Reaktion ebenfalls nicht vollständig. Auch bei dieser Reaktion wird ein recht starker positiver Nicht-Linearer-Effekt³⁷⁰ beobachtet. Es wird vorgeschlagen, dass die

³⁶⁶ K. Maruoka, Y. Hoshino, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3967.

³⁶⁷ a) K. Mikami, M. Terada, S. Narisawa, T. Nakai, *Synlett*, **1992**, 255; b) K. Mikami, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 639.

³⁶⁸ a) M. Terada, Y. Motoyama, K. Mikami, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6693; b) K. Mikami, Y. Motohama, M. Terada, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 71.

³⁶⁹ a) K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1940; b) K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3949.

³⁷⁰ a) M. Terada, K. Mikami, T. Nakai, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1623; b) K. Mikami, M. Terada, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5671; c) siehe auch .

katalytisch aktive Spezies ein Monomer ist und dieses bei einem skalemischen Gemisch alleinig enantiomerenrein vorliegt, da das Heterodimer katalytisch inaktiv und vergleichsweise stabil ist. Mit anderen Worten: die Konzentration an nicht gewünschtem katalytisch aktivem monomerem BINOL-Enantiomer ist in Lösung stets sehr gering, was die überproportional hohen Enantiomerenüberschüsse erklärt. Allerdings wurden auch Katalysen mit ähnlich guten Ergebnissen durchgeführt, die als Katalysator ein μ_2 -Oxo-Titan-BINOLat-Dimer³⁷¹ oder ein μ_3 -Oxo-Titan-BINOLat-Trimer³⁷² hatten, woraus man schließen kann, dass die Katalyse nicht unbedingt ausschließlich über einen einheitlichen Reaktionsmechanismus verlaufen muss.

Die Rolle des Molsiebs ist ebenfalls intensiv untersucht worden³⁷³. Ohne den Zusatz von Molsieb bleiben die Ausbeuten relativ konstant, die Enantiomerenüberschüsse hingegen fallen stark ab. Der achirale Präkatalysator $\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$ ist als solcher in geringem Maße eigenständig katalytisch aktiv, was dafür spricht, dass ohne Molsieb dieser und nicht der BINOLat-Titan-Komplex katalysiert. Molsieb scheint demzufolge für den Alkoxy-Ligand-Austausch und damit für die Bildung des chiralen Katalysators essentiell zu sein. In Molsieb eingelagertes Wasser scheint in Zusammenhang mit der Temperatur ebenfalls eine entscheidende Rolle auf die letztendliche Struktur zu haben, da von diesem der Einfluss auf die Bildung der oben erwähnten μ -Oxo-Titan-BINOLat-Spezies auszugehen scheint. *K. B. Sharpless* und *H. Kagan* haben die wichtige Rolle von Wasser in μ -Oxo-Titan-Spezies eingehend dokumentiert³⁷⁴.

Die katalytische En-Reaktion mit BINOLat-Titan-Katalysatoren hat bereits Anwendung in einigen Naturstoffsynthesen, wie der des A-Ringes von Vitamin A³⁷⁵ oder der von Isocarbacyclinen³⁷⁶, gefunden.

³⁷¹ M. Terada, K. Mikami, *Chem. Comm.* **1994**, 833.

³⁷² M. Terada, Y. Matsumoto, Y. Nakamura, K. Mikami, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 296, 267.

³⁷³ M. Terada, Y. Matsumoto, Y. Nakamura, K. Mikami, *Chem. Comm.* **1997**, 281.

³⁷⁴ a) *K. B. Sharpless*, *S. S. Scott*, *M. G. Finn*, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1823; b) *J. M. Brunel*, *H. B. Kagan*, *Synlett* **1996**, 4, 404; c) *J. M. Brunel*, *P. Diter*, *M. Duetsch*, *H. B. Kagan*, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8086; d) siehe auch^{3c,d}.

³⁷⁵ *K. Mikami*, *A. Osawa*, *A. Isaka*, *E. Sawa*, *M. Shimizu*, *M. Terada*, *N. Kubodera*, *K. Nakagawa*, *N. Tsugawa*, *T. Okano*, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3359.

³⁷⁶ *K. Mikami*, *A. Yoshida*, *Synlett*, **1995**, 29.

Auch hier ist das Bi(phenanthrenchinon) [7b] als potenzieller chiraler Ligand untersucht worden (Abbildung C-144).

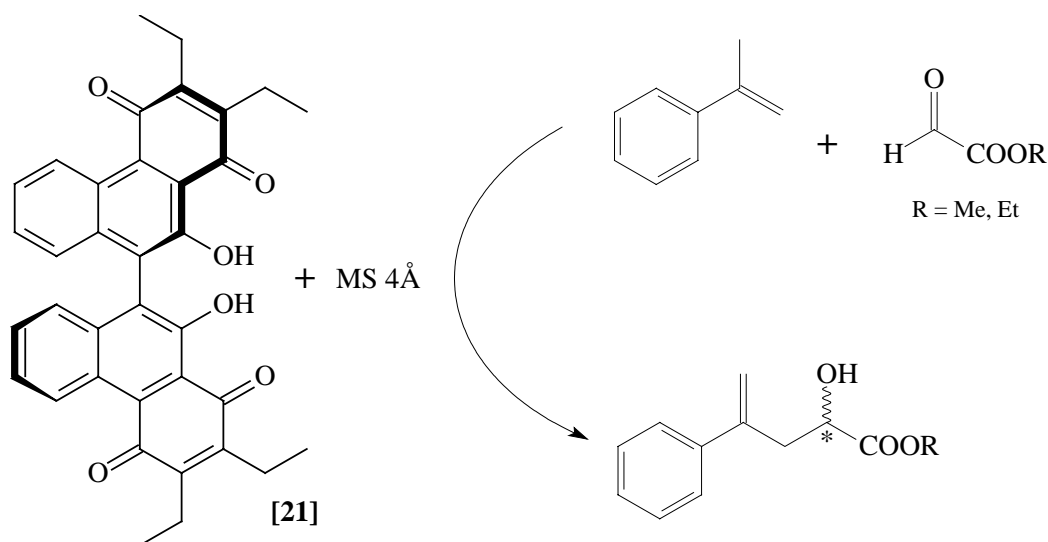


Abbildung C-144: En-Reaktion von α -Methylstyren mit Glyoxalsäurealkylester unter Katalyse von [21]

4.2.2.1 Präparative Ergebnisse

Der Präkatalysator Di-*iso*-propoxytitan-(IV)-dichlorid [23] ist kommerziell nicht erhältlich und muss daher nach der Gleichung in Abbildung C-145 aus Titan-(IV)-chlorid und Tetra-*iso*-propoxytitan-(IV) hergestellt werden.

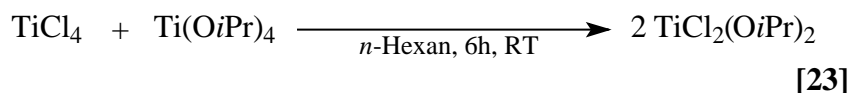


Abbildung C-145: Darstellung von Di-*iso*-propoxytitan-(IV)-dichlorid

Die präparative Vorgehensweise richtet sich nach den in ^{b, b} angegebenen Vorschriften: Titan-(IV)-chlorid und Titan-(IV)-*iso*-propoxid werden bei Raumtemperatur in *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach 6 h Standzeit filtriert man das farblose Präzipitat ab und erhält nach der Umkristallisation reines [23] in 67% Ausbeute. [23] ist sehr hydrolyseempfindlich, kann aber unter Schutzgas unzersetzt aufbewahrt werden.

Das entschützte Bi(phenanthrenchinon) **[7b]** wird jeweils in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Eine Katalysetestreaktion wird mit **[23]** als *Lewis*-Säure in Kombination mit Molsieb (4Å) durchgeführt und eine weitere ausschließlich mit der *Lewis*-Säure **[23]**. Die Zugabe erfolgt unmittelbar in die Reaktionslösung bei Raumtemperatur. Das verwendete Molsieb wurde zuvor 36 h bei 280 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ Torr getrocknet. Bei beiden Reaktionslösungen findet nach der Zugabe der *Lewis*-Säure eine langsame grüne Verfärbung der Reaktionslösung statt. Die Zugabe der Edukte der En-Reaktion erfolgt nach 2 h ohne weitere Aufarbeitung von **[21]** bei -78 °C direkt in die Reaktionslösungen. Werden die Gemische bei -30 °C für 72 h stehen gelassen, so wird bereits nach kurzer Zeit eine grauschwarze Färbung beobachtet. Da beim Quenchen der Katalysen durch Zugabe von gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung die violette Farbe von **[7b]** nicht zu erkennen ist, wird zusätzlich verd. 1M Salzsäure hinzugefügt.

Die Dünnschichtchromatogramme der Produktlösungen in den abgetrennten organischen Phasen zeigen allerdings, außer den für den Liganden **[7b]** charakteristisch violetten Spot und den Spots der Edukte, keine weiteren Spots. Ebenso lassen sich weder bei einer Analyse im EI-Massenspektrometer noch im GCMS Nachweise für eine Produktbildung finden (Tabelle C—37).

Katalysator	Additiv	Ausbeute an [22] in [%]	[M ⁺] in GCMS oder EI	ee über HPLC [%]
[21]	-	Edukt (DC)	-	-
[21]	MS 4Å ^{a)}	Edukt (DC)	-	-

Tabelle C—37: Ergebnisse der Katalyse der En-Reaktion mit **[7b]** und $\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$

4.2.2.2 Diskussion

Auch bei dieser Katalyse stellt der Einsatz von Molsieb einen Unsicherheitsfaktor dar, da weder dessen exakte Wirkungsweise feststeht noch die Beschaffenheit gut reproduzierbar ist. Die falsche Anwendung des Molsiebs mag ein Grund für das Nichtgelingen der Katalyse der En-Reaktion sein. Andererseits zeigt der Farbwechsel bei der Herstellung des

Katalysators eine chemische Umsetzung an. Im Allgemeinen ist die Farbigkeit der Verbindung ein guter Indikator für die elektronische Situation am aromatischen System. Ist dieses elektronenreich, so tritt, wie bei den gut charakterisierten Alkalimetallsalzen [10a/b/c], eine bathochrome Änderung der Farbabsorption ein und die Substanzen erscheinen in Farben von grün bis blau. Dennoch scheint die Umsetzung in diesem Fall nicht zu einem wirksamen Katalysator zu führen. Im Gegenteil: sogar die, wenn auch geringere, aber dennoch vorhandene katalytische Aktivität von $\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ wird vollständig unterdrückt.

4.3 Abschließende Diskussion zur Katalyse mit Bi(phenanthrenchinonen)

Die Biphenanthrenchinone [6b] und [7b] sind als axial-chirale Liganden in vier verschiedenen asymmetrischen Katalysen eingesetzt worden: der *Michael*-Addition (Kap. C4.1.1), der Cyanosilylierung (Kap. C4.1.2), der Allylierung von Carbonylverbindungen (Kap. C4.2.1) und der En-Reaktion (Kap. C4.2.2). Die verwendeten Metalle waren Aluminium, Titan und Zirkonium. In allen untersuchten Katalysen sollte der neue Ligand, den etablierten BINOL-Systemen analog, das Metall C_2 -symmetrisch chelatisieren und somit eine Übertragung der chiralen Information gewährleisten. Die durch die Chinonsubstitution veränderten Eigenschaften (erhöhter sterischer Anspruch, höhere Acidität der Hydroxygruppen, zusätzliche Koordinationsstellen) von [6b] und [7b] sollten zu höheren Ausbeuten bzw. Selektivitäten führen.

Abschließend ist jedoch festzustellen, dass nur die *Michael*-Addition zufrieden stellende katalytische Umsätze lieferte, die jedoch ohne jegliche Stereoselektivität verliefen. Die anderen Katalysen zeigten keine bis sehr geringe Umsätze und ebenso keine selektive Bevorzugung eines Produktenantiomers.

Die Gründe für diese Ergebnis sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die inhärenten Nachteile des Liganden zurückzuführen: Durch die Erhöhung der Koordinationsmöglichkeiten ist auch die Wahrscheinlichkeit einer nicht einheitlichen

Metallkoordinierung vergrößert, zumal mit den Chinoncarbonylfunktionen eine Koordinationsstelle äußerst ungünstig an Position 4 bzw. 4' liegt. Trotz dieses anfänglich bekannten Nachteils kann man annehmen, dass der Chelateffekt der Positionen 1,1',10,10' überwiegt und damit eine Metallkoordination an der „Vorderseite“ bewirkt, was aber offensichtlich trotzdem nicht zum gewünschten Resultat geführt hat. Es kommt hinzu, dass die Geometrie der Positionen 1,1',10,10' aufgrund der starren Phenanthreneinheiten, die nur im ihrem Winkel zueinander flexibel sind, keine optimale Koordinationsgeometrie des Metalls auf der C₂-Achse bietet. Denkbar wäre deshalb auch eine Koordination der Metallkationen ausschließlich an jeweils ein Phenanthrensystem in den Positionen 10 und 1. Ein derart koordiniertes Metall könnte die chirale Information kaum übertragen. Zusätzlich müsste das Kation zur Ladungsabsättigung weitere Liganden aufweisen, die entweder von anderen Bi(phenanthrenchinonen) gestellt werden (Gefahr einer unspezifischen Oligomerisierung) oder von achiralen Liganden, die u. U. einen vollständigen Verlust der chiralen Information bewirken.

Ein weiterer gewichtiger Nachteil der Bi(phenanthrenchinone) **[6b]** und **[7b]** ist ihre Redoxaktivität, die einen zusätzlichen schwer zu kontrollierenden Faktor darstellt. In der Tat sind außer in Oxidationsreaktionen, in denen Chinone als Sauerstoffüberträger wirken, wie z.B. in den Bäckvall'schen Systemen³⁷⁷, keine bekannten asymmetrischen Katalysen unter Beteiligung von Liganden mit Chinonfunktionalität publiziert worden. Weitere Untersuchungen mit 3,3'-chinonsubstituierten oder 6,6'-chinonsubstituierten BINOL-Derivaten, die ebenfalls aus Benzanellierungsreaktionen erhalten wurden, lieferten zwar bessere, aber dennoch nicht an das BINOL-Originalsystem heranreichende Ergebnisse³⁷⁸.

³⁷⁷ Bäckvall; a) J.-E. Bäckvall, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 335; b) J.-E. Bäckvall, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 429; c) J.-E. Bäckvall, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 661; d) H. Grennberg, K. Bergstad, J.-E. Bäckvall, *J. Mol. Cat.* **1996**, *113*, 355; e) T. Yokota, S. Fujibayashi, Y. Nishiyama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Mol. Cat. A* **1996**, *114*, 113; f) S. Fujibayashi, K. Nakayama, M. Hamamoto, S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Mol. Cat. A* **1996**, *110*, 105; g) J.-E. Bäckvall, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 535; h) A. Thoransen, A. Palmgren, K. Itami, J.-E. Bäckvall, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8541; i) A. Aranyos, K. S. Szabo, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2523; j) R. C. Verboom, B. Persson, B. Anders, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3102.

³⁷⁸ A. Minatti, unveröffentlichte Ergebnisse, **2004**.

D ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt in vier Abschnitten die Synthese und die Einsatzmöglichkeiten von enantiomerenreinem oder racemischem [2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]-(pentacarbonyl)chrom(0) **[5b]**. Im einleitenden Kapitel C1 ist die Synthese von **[5b]** beschrieben. Es wird zudem eine genaue Untersuchung der Nebenreaktionen und der daraus resultierenden Produkte **[5a]** und **[5c]** diskutiert (Abbildung D-1).

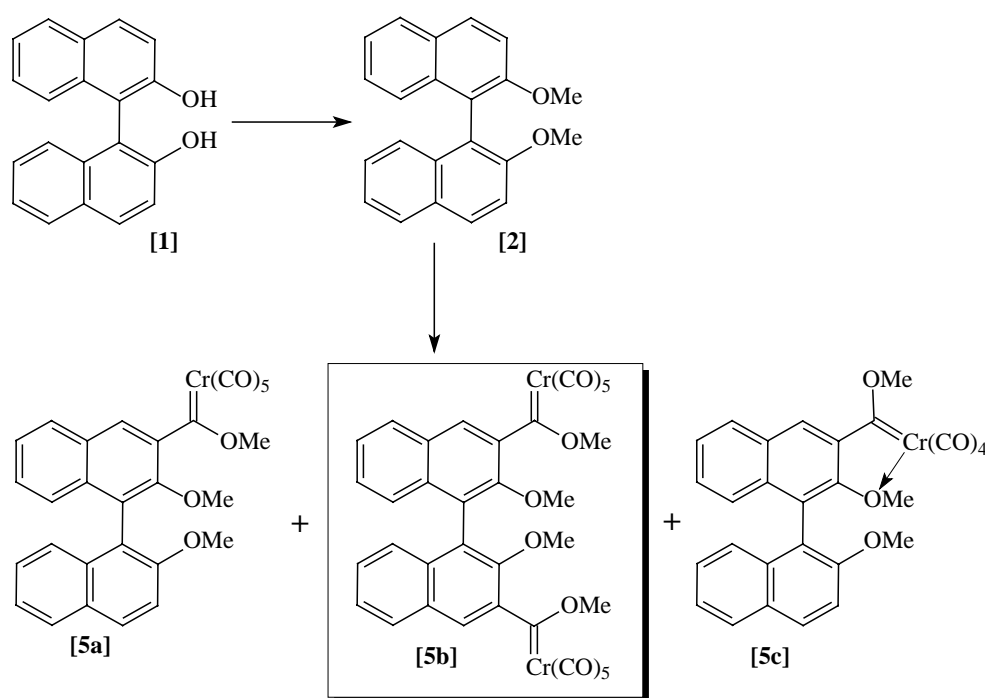


Abbildung D-1: Darstellung von Binaphthylchromcarbenkomplexen

Ausgehend von geschütztem BINOL ist es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Syntheseroute für Pentacarbonylchromcarbenkomplexe nach *Fischer* möglich

selektiv zur Bildung eines dieser drei Produkte unter Erhalt der stereochemischen Information zu gelangen.

Ausgehend von den Naphthylchromcarbenkomplexen **[5]** ermöglicht die Sequenz aus Benzanellierung und anschließender Oxidation den produktiven Zugang zu den entsprechenden geschützten **[6]** oder entschützten Phenanthrenchinonsystemen **[7]**. Im Fall der oxidativen Dekomplexierung wurde ein starker Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Produktausbeute bzw. auf den Anteil an Nebenproduktbildung detektiert. Bei den beobachteten Nebenreaktionen handelt es sich hauptsächlich um aromatische Substitutionen, bei denen ein aromatisches Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe ausgetauscht wird. Zur Entschützung der Methoxygruppen hat sich Aluminiumtrichlorid mit bis zu 97% Ausbeute an **[7b]** als sehr praktikabel erwiesen. Die Ausbeute an **[7a]** beträgt hingegen nur 16%. Das Hauptprodukt der Entschützung ist nicht das gewünschte Produkt **[7a]**, sondern stattdessen **[7a']** in 66% Ausbeute. Somit gelingt durch das Fehlen der zweiten Chinon-Koordinationsgruppe die Differenzierung der jeweiligen Methoxygruppen auf der Stufe ihrer Entschützung.

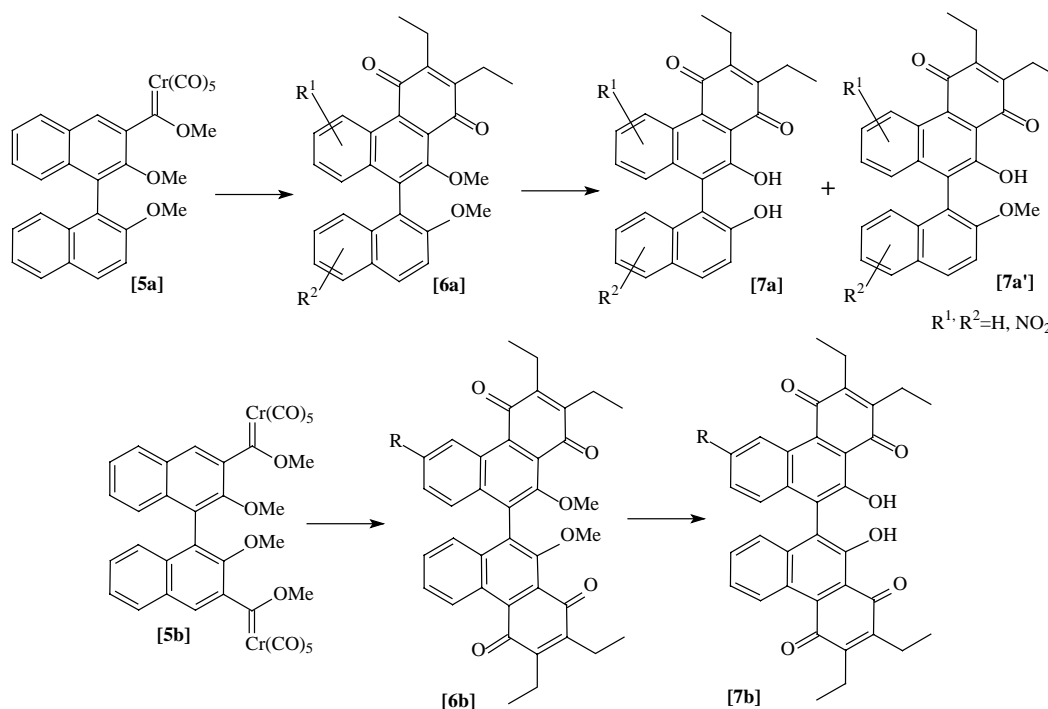


Abbildung D-2: Benzanellierung von Naphthylchromcarbenkomplexen

Im dritten Kapitel des speziellen Teils (Kapitel C-4) ist die Aminolyse von **[5a]** und **[5b]** mit mono-, di- und trifunktionellen Aminen beschrieben. Die Aminolyse von Methoxycarbenchromkomplexen ist seit *E. O. Fischer* eine bekannte Reaktion, die sich durch eine einfache Reaktionsführung und gute Umsätze auszeichnet. Die Aminolysereaktion ist in dieser Arbeit erstmals zur Herstellung von chiralen Pentacarbonylchrom-(0) funktionalisierten Binaphthylringsystemen eingesetzt worden. Enthält das verwendete Amin, außer den zwei zur Aminolyse benötigten primären Aminofunktionen, noch weitere sekundäre oder tertiäre Aminofunktionalitäten, so gewinnt man in der Aminolyse von **[5b]** den Azakronenethern analoge, axial-chirale Ringsysteme mit definierter metallorganischer Funktion.

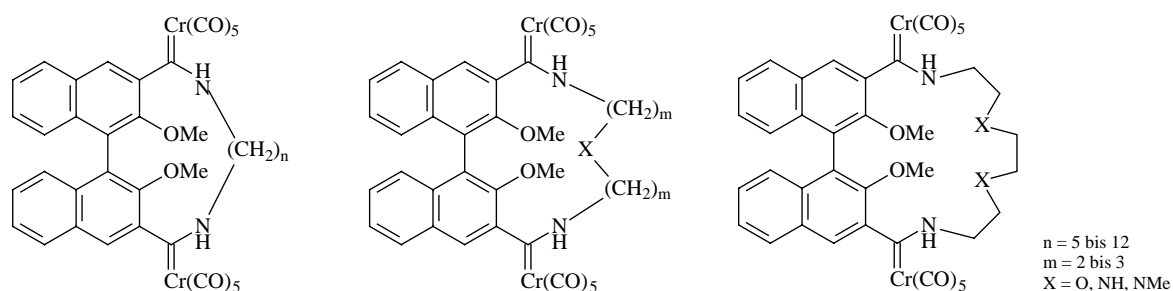
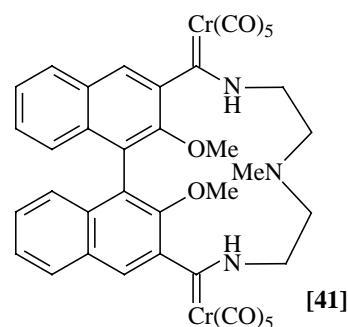


Abbildung D-3: Produkte der Ringschlussaminolyse von Bis-(methoxy(naphthyl)carben)-pentacarbonylchrom-komplexen

Es konnte gezeigt werden, dass bei diesen Reaktionen Temperatur, Lösungsmittel und Basenzusätze einen starken Einfluss auf den Verlauf der Reaktion haben. Über diese Methode der Ringschlussaminolyse lässt sich mit der Länge des Diamins auch unmittelbar der Torsionswinkel der Naphthylebenen einstellen. Die Auswirkungen der Winkeländerung auf die chiroptischen Eigenschaften sind in vergleichenden Untersuchungen einiger Röntgenkristallstrukturen in Verbindung mit UV- und CD-spektroskopischen Messungen untersucht worden. Näherungsweise zeigte sich, dass kleinere Torsionswinkel auch kleinere CD-Effekte zur Folge haben.

Verbindung **[41]** ist in mehreren Titrations mit Übergangsmetallsalzen eingesetzt worden. Leider hat sich herausgestellt, dass **[41]** in keinem Fall eine stabile



Komplexierung mit einem Metallkation ermöglicht. Dies liegt vermutlich an der ungünstigen Koordinationsgeometrie von [41], die in Konkurrenz zum Lösungsmittel nicht den gewünschten makrocyclischen Komplexierungseffekt zeigt.

Der Einsatz der Systeme [6b] und [7b] als axial-chirale BINOL-analoge Liganden in mehreren stereoselektiven Katalysen (Abbildung D-4) ist in den Kapiteln C-3 und C-4 beschrieben worden.

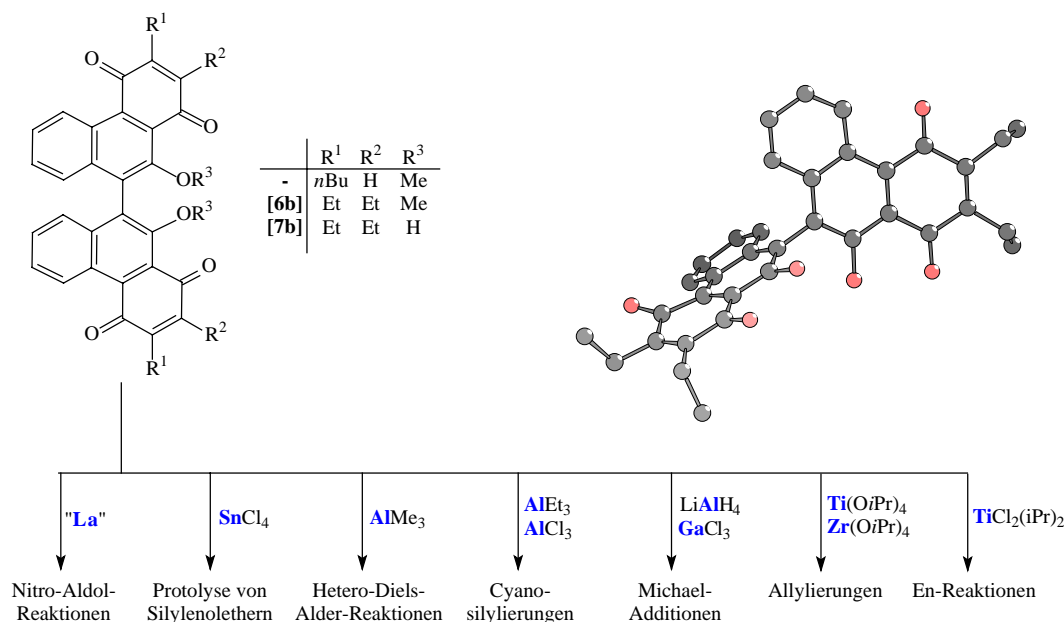


Abbildung D-4: Übersicht der mit Bis(phenanthrochinonen) als Liganden durchgeführten asymmetrischen Katalysen

Zusammenfassend ist festzustellen, dass einige Liganden zufriedenstellenden Katalysatoraktivitäten gezeigt haben. Leider ergaben sich bei keiner Anwendung der neuen Liganden verwertbare Stereoselektivitäten. Die Gründe für die geringen Induktionen können zum einen in einer unspezifischen Koordination der Metalle liegen, womit eine Übertragung der stereochemischen nicht möglich ist, wie auch in einer ungünstigen Geometrie der Koordinationsstellen zueinander, was ebenfalls eine gute Chelatisierung des Metalles erschwert. Ein zusätzlicher Faktor der selektiv gesteuert werden muss, ist die Redoxchemie der Chinoneinheiten, die auch maßgeblichen Einfluss auf die Koordinationsfähigkeit hat.

2 Ausblick

Die supramolekulare Chemie hat sich in den letzten dreißig Jahren von den ersten Kronenetherkomplexen zu einem heute weit verzweigten Forschungsfeld entwickelt. Über die Synthese von Catenanen, Dendrimeren, Calixarenen oder Rotaxanen hin zu neuesten Produkten wie molekularen Maschinen und Schaltern bietet die supramolekulare Chemie ein enormes Entwicklungspotential. Gerade die Möglichkeit, verschiedenste Strukturen mit einander selektiv zu verknüpfen, stellt einen Kernpunkt für dieses Potential dar.

Die metallorganische Chemie hat ebenfalls einen Entwicklungsstand erreicht, in dem es möglich ist, Strukturen mit sehr guten Ausbeuten selektiv zu synthetisieren. Dies schließt den Bereich der Katalyse mit ein, die sowohl in ihrer achiralen wie stereoselektiven Form heute ein unverzichtbares Werkzeug für Hochschul- wie Industriesynthesen darstellt.

Hier bietet sich auch ein Verknüpfungspunkt dieser beiden großen Fachgebiete: Durch metallorganische Modifikationen entstehen nicht nur neue Strukturen mit ihren spezifischen Eigenschaften, sondern auch die Möglichkeit, die Vorteile wie z.B. die gegenüber traditionellen Methoden verbesserte Bindungsknüpfung zu nutzen. Gerade die Aminolyse von Chromcarbenkomplexen stellt hier ein gutes Beispiel dar, wie trotz ungünstiger Ringgrößen dennoch gute Ausbeuten erreicht werden können. In dieser Arbeit ist ausschließlich die Synthese von chiralen Makrozyklen behandelt, jedoch ist eine Ausweitung auf eine Vielzahl an supramolekularen Systemen denkbar. Abbildung D-5 zeigt beispielsweise eine chirale Funktionalisierung eines Calix[4]arens mit BINOME über eine Amidknüpfung³⁷⁹. Auch in diesem Beispiel ist es durchaus denkbar die Amidknüpfung, die über eine Säurechloridaktivierung mit 33% Ausbeute verläuft, über eine metallorganische Funktionalisierung entscheidend zu verbessern.

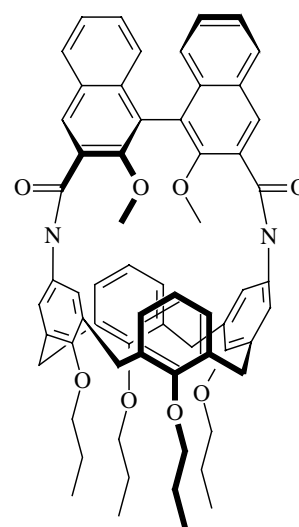
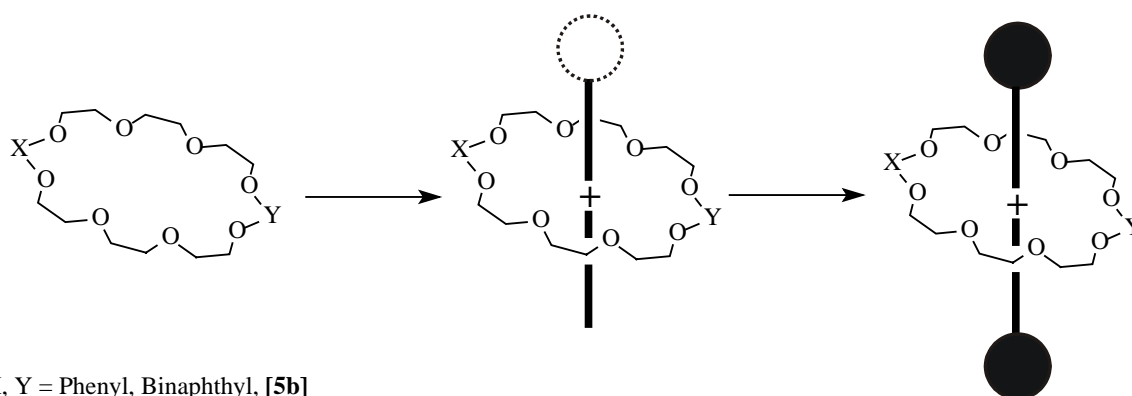


Abbildung D-5

³⁷⁹ E. Pinkhassik, I. Stibor, A. Casnati, R. Ungaro, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8654.

Binaphthyleinheiten sind zur Einführung von Chiralität sehr beliebt: *Cram* nutzte sie zur Synthese von chiralen Kronenetheranaolga, *Diederich* nutzt sie zur Synthese asymmetrischer Cyclophane³⁸⁰ und *Takata* nutzt sie zur chiralen Modifikation von Rotaxanen³⁸¹. Abbildung D-6 zeigt, dass auch hier ein Einsatz von Bi(naphthyl)-biscarbenkomplexen vorstellbar ist.



X, Y = Phenyl, Binaphthyl, [5b]

Abbildung D-6: Synthese von Rotaxanen mit einem (chiralen) Kronenether als Reif³⁸²

Zusätzlich zur Aminolyse lässt sich die verwandte Alkoholyse von Methoxycarbenchromkomplexen als synthetisch wertvolle Bindungsknüpfung nutzen. Über diesen Weg sollten dann auch die in Abbildung D-6 gezeigten ausschließlich Sauerstoff-enthaltenden Kronenether leicht zugänglich sein.

³⁸⁰ S. Anderson, U. Neidlein, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1722.

³⁸¹ Y. Tachibana, N. Kihara, T. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3438.

³⁸² S. J. Cantrill, D. A. Fulton, A. M. Heiss, A. P. Pease, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2274

Analog zu der bereits literaturbekannten Synthese von Biphenanthren-Kronenethern³⁸³, könnten über die Benzanellierung der Binaphthylkronenetherbiscarbenkomplexe entsprechende Bi(phenanthrenchinon)-kronenether synthetisiert werden (Abbildung D-7).

Diese wären, den *Lariat*-Kronenethern ähnlich und wiesen im Umfeld des C₂-symmetrischen Ringes zwei günstig ausgerichtete Chinonsauerstoffe auf, die eine stereoselektive Erkennung entscheidend verbessern könnten.

Eine wirtschaftlich interessante Anwendung ist die Immobilisierung von chiralen Liganden auf Metalloberflächen³⁸⁴. Abbildung D-8 zeigt am Beispiel der enantioselektiven Alkylierung von Benzaldehyd mit Diethylzink, dass diese Methode mit der herkömmlichen homogenen Katalyse durchaus konkurrenzfähig ist, aber zusätzlich noch die gesamten Vorteile der heterogenen

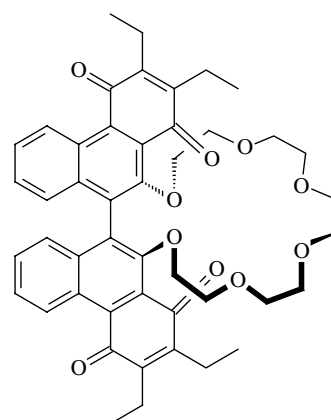


Abbildung D-7

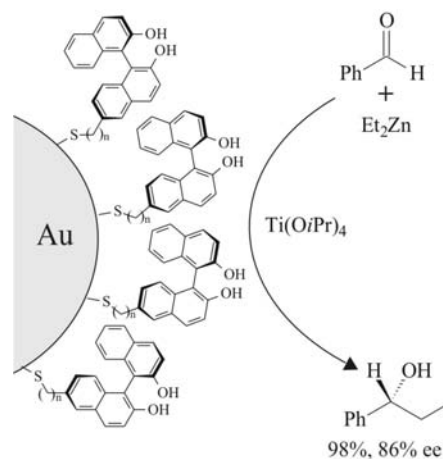


Abbildung D-8

Katalyse genießt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Liganden sollten mit ihren gezielt synthetisierbaren Substitutionsmustern gut für eine Verankerung auf Metalloberflächen geeignet sein.

³⁸³ K. Yamamoto, H. Fukushima, Y. Okamoto, K. Hatada, M. Nakazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1111.

³⁸⁴ a) B. Ohtani, A. Shintani, K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6515; b) T. Nakanishi, N. Yamakawa, T. Asahi, T. Osaka, B. Ohtani, K. Uosaki; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 740; c) S. H. Han, N. Ji, M. A. Belkin, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 165415; d) K. Marubayashi, S. Takizawa, T. Kawakusu, T. Arai, H. Sasai, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4409.

E EXPERIMENTELLER TEIL

1 *Allgemeine Arbeitstechniken*

Alle beschriebenen Reaktionen sind, soweit nicht anders erwähnt, unter Argon als Schutzgas durchgeführt worden. Die verwendeten Reaktionsgefäße wurden unter vermindertem Druck ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet, destilliert und über trockenem Molsieb 4 Å unter Argon aufbewahrt. Als Trockenmittel dienten dabei für Methylenchlorid Calciumhydrid, für Diethylether und für Petrolether (40/60) Lithiumaluminiumhydrid, für Aceton und Essigsäureethylester Phosphorpentoxid, für *n*-Hexan Natrium, für Tetrahydrofuran und Toluol, Kalium.

Bei Reaktionen mit Tieftemperaturangabe bezieht sich diese immer auf die Temperatur des Kältebades. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich in bei den betreffenden Reaktionen stets auf die eingesetzte Menge an Naphthylverbindung.

2 *Chromatographische Verfahren*

2.1 Säulenchromatographie

Als stationäre Phase wurde Kieselgel (Kieselgel A) der Firma *Merck* vom Typ 60 (Korngröße 0.063 - 0.200 mm), Kieselgel (Kieselgel B) der Firma *Macherey Nagel* vom Typ 60 (Korngröße 0.015 - 0.025 mm, n° 815651), basisches Magnesiumsilikat *Florisil* der Firma *Acros* vom Typ 60 (Korngröße 0.25 - 0.047 mm, pH 8.5) und basisches Aluminiumoxid der Firma *Macherey Nagel* (Porenweite 60 Å, pH 9) verwendet.

Für metallorganische Verbindungen wurden die chromatographischen Füllmaterialien unter vermindertem Druck zwei Stunden entgast und unter Argon aufbewahrt. Die Chromatographie erfolgte in gekühlten Säulen unter Argonatmosphäre.

2.2 Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie erfolgte an Alufolien mit Kieselgel 60 als Beschichtung und Fluoreszenzindikator F_{254} der Firma *Merck*, an Alufolien mit Nano-Kieselgel-Beschichtung *Alugram Nano-SIL G* der Firma *Machery Nagel*, ebenfalls mit dem Fluoreszenzindikator UV_{254} , und an Alufolien mit basischem Aluminiumoxid 60 *Alugram Alox N* der Firma *Machery Nagel* als Beschichtung.

UV-Licht mit Wellenlängen von 366 nm und 254 nm wurde zur Detektion genutzt.

3 Analytik

3.1 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in der *Röntgenographischen Abteilung* der *Chemischen Institute der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem Gerät vom Typ *Kappa CCD* der Firma *Enraf-Nonius* durchgeführt.

3.2 IR-Spektroskopie

Als FT-IR-Spektrometer diente das Gerät *Magna 550* der Firma *Nicolet*. Die Proben wurden als Kaliumbromid-Presslinge oder als flüssiger Lösungsfilm in einer Natriumchlorid-Küvette vermessen. Als Abkürzungen bei der Charakterisierung der Banden in den Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

w:	weak (schwach)	vs:	very strong (sehr stark)
m:	middle (mittel)	sh:	shoulder (Schulter)
s:	strong (stark)		

3.3 UV/Vis-Spektroskopie

Als UV/Vis-Spektrometer diente das Gerät *Lambda 18* der Firma *Perkin Elmer*. Alle Proben wurden in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gelöst und in einer Quarzglasküvette (Durchmesser 1cm) spektrophotometrisch vermessen. Als Abkürzungen bei der Charakterisierung der Banden in den Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

w:	weak (schwach)	vs:	very strong (sehr stark)
m:	middle (mittel)	sh:	shoulder (Schulter)
s:	strong (stark)		

3.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrischen Untersuchungen wurden nach unterschiedlichen Verfahren durchgeführt: Je nach Größenordnung des Molgewichts der jeweiligen Probe kamen das Elektronenstoßionisationsverfahren (EI-MS) ($M < 700\text{g/mol}$) mit Hochauflösung (HR-MS) oder das Positive-Ionen-Fast-Atom-Bombardement-Verfahren (FAB-MS) ($M > 700\text{g/mol}$) mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix zum Einsatz. Diese beiden Verfahren wurden in der Zentralanalytik der *Chemischen Institute der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* ausgeführt. Für die EI-MS wurde das Gerät *MS50* der Firma *Kratos* (70eV) und für die FAB-MS wurde das Gerät *Concept 1H* der Firma *Kratos* eingesetzt. Beide Untersuchungsverfahren fanden nicht unter Schutzgas statt.

Einmalig zum Einsatz kam auch das EI-MS-Gerät *VG-Masslab 12-250* der Firma *VG-Instruments* im Arbeitskreis von Prof. Dr. *Niecke* am *Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn*. Hierbei konnte die massenspektrometrische Untersuchung unter Inertbedingungen durchgeführt werden.

Weiterhin wurden auch in gesonderten Fällen Untersuchungen mittels des Matrix-Assisted-Laser-Desorption/Ionisation-Time-of-Flight-Verfahrens (MALDI-Tof-MS) im Arbeitskreis von Prof. Dr. *Sandhoff* am *Kekulé-Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn* durchgeführt. Es wurde dabei das Gerät *TOFSpecE* der

Firma *Micromass* im Positiv- und/oder Negativ-Ionen-Modus mit 9-Nitroanthracen als Matrix verwendet. Hierbei wurden die Proben jeweils in Lösung mit gleichen Anteilen an Matrix vermischt und unter Argonschutzgas in einer Glovebox bei Raumtemperatur zur Trocknung 30 Min. belassen.

Zur Untersuchung der Aminocarbenkomplexe wurde zusätzlich das Electron-Spray-Ionisations-Verfahren in Verbindung mit einem *Fourier*-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Experiment (ESI-FT-ICR-MS) in der Arbeitsgruppe von Dr. Schalley am *Kekulé-Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn* genutzt. In diesem Fall kam das Gerät Apex IV der Firma Bruker mit einer ESI-Ionisierungsquelle der Firma Apollo zum Einsatz. Die gesamte Probenvorbereitung findet unter Schutzgas statt.

3.5 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Experimente wurden an Spektrometern des Typs *AMX-250*, *AMX-300*, *AMX-400*, *DRX-500* der Firma *Bruker* durchgeführt. NMR-Experimente an Heterokernen, zweidimensionale NMR-Experimente sowie Experimente bei nicht Standard Temperaturen ($T \diamond 303^\circ\text{K}$) wurden ausschließlich am *DRX-500* durchgeführt.

Die chemische Verschiebung δ wurde in ppm und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Spektren wurden mittels undeuterierter Lösungsmittelanteile gegen Tetramethylsilan kalibriert. Bei der Interpretation von Substanzgemischen sind nur ausgewählte, mit hoher Wahrscheinlichkeit zuzuordnende Signale angegeben. Die Spinmultiplizitäten wurden mit folgenden Abkürzungen beschrieben:

s:	Singulett	m:	Multiplett
d:	Dublett	dd:	Dublett von Dubletts, usw.
t:	Triplet	br:	breit
q:	Quartett	as:	asymmetrisch
qui:	Quintett	s:	symmetrisch
se:	Sextett		

3.6 Schmelzpunktbestimmungen

Die angegebenen, nicht korrigierten Schmelzpunkte wurden an einem Gerät vom Typ SMP20 der Firma Büchi gemessen.

3.7 GC/MS-Analyse

Zur gaschromatographischen Analyse diente ein Gerät vom Typ 5890 Series II der Firma Hewlett Packard. Zur Massendetektion war diesem ein 5972 Series Mass Selektive Detektor der Firma Hewlett Packard nachgeschaltet.

Das Temperaturprogramm hatte eine konstante Aufheizrate von 20 °C/min., ausgehend von 70 °C bis 280 °C.

3.8 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die analytische Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurde an vier Systemen durchgeführt:

System A: Gerät der Firma *Knauer* (bestehend aus: HPLC-Interface Box, Injektionsventil A0258, 2 Pumpen vom Typ HPLC Pump 64, Variable Wavelength Detector) mit nachgeschaltetem chiralem Detektor *Chiralyzer* der Firma *IBZ-Messtechnik*. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit dem Programm *Knauer Eurochrom 2000 für Windows* Version 1.2.

System B: Gerät der Firma *Knauer* aus der Serie *Wellchrom* (bestehend aus: manuelles Injektionsventil (6 Port) A0258, 1 Pumpe vom Typ *K-1001* mit *Solvent Organizer K-1500*, externe dynamische Mischkammer, Vierkanal Online Degasser, UV-Detektor *K-2600*) mit nachgeschaltetem chiralem Detektor *Chiralyzer* der Firma *IBZ-Messtechnik*. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit den Programmen *Knauer Eurochrom 2000 für Windows* Version 1.6. und *Knauer ChromGate Software* Version 2.8 und 3.1.

System C: Gerät der Firma Knauer aus der Serie *Wellchrom* (bestehend aus: manuelles Injektionsventil (6 Port) A0258, 2 Pumpen vom Typ *K-501*, externe dynamische Mischkammer, UV-Detektor *K-2600*) mit nachgeschaltetem chiralen Detektor *Chiralyzer* der Firma *IBZ-Messtechnik*. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit den Programmen *Knauer Eurochrom 2000 für Windows Version 1.6.* und *Knauer ChromGate Software Version 2.8* und *3.1.*

System D Kilian: Gerät der Firma Knauer aus der Serie *Wellchrom* (bestehend aus: manuelles Injektionsventil (6 Port) A0258, 2 Pumpen vom Typ *K-501*, externe dynamische Mischkammer, UV-Detektor *K-2600*). Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit dem Programm *Knauer ChromGate Software Version 3.1.*

Die Trennungen wurden mit chiralen analytischen bzw. präparativen Säulen vom Typ *Chiracel OD* (4.6 x 250mm), *Chiracel AD* (4.6 x 250mm), *Chiracel OD* (10 x 250mm), *Chiracel AD* (10 x 250mm), *Chiracel OD* (4.6 x 250mm) der Firma *Daicel* und mit nicht-chiralen analytischen bzw. präparativen Säulen vom Typ *Eurospher 100 CN* (4 x 250mm), *Eurospher 100 CN* (16 x 250mm), *Eurospher 100 Si* (4 x 250mm), *Eurospher 100 RP C-18* (4 x 250mm) der Firma *Knauer* und *Nucleosil 100 NO2* (4 x 250mm), *Nucleosil 100 NO2* (16 x 250mm) der Firma *Macherey-Nagel* erreicht.

4 Liste der nach Literaturangaben erstellten Verbindungen

- [1] 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl²⁰⁷
Trimethyloxoniumtetrafluoroborat³⁸⁵
- [6] 2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dimethoxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon^{206,207}
- [7] 2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon^{206,207}
- [43] 2,2'-Diaminodiethylmethylamin²⁷⁴
- [47] 1,8-Diamino-3,6-dimethyl-3,6-diazaoctan²⁷⁷

5 Darstellung und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen

5.1 Vorschrift zur Darstellung von:

**(R)-, (±),- (S)-3-(2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl)-[methoxycarben]-
pentacarbonylchrom(0) [5a]**

**und (R)-, (±),- (S)-3,3'-(2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl)-
bis[methoxycarben]-bis[pentacarbonylchrom(0)] [5b]**

und Charakterisierung der Nebenprodukte

In einem kühlbaren Schlenkrohr werden 62,5 ml einer 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung (100 mmol) in *n*-Hexan bei -78 °C in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst und 5 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden in einem kühlbaren Rundkolben 7.85 g (25 mmol) (*R*)- oder (*S*)- oder *rac*-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl [2] in 350 ml warmem THF gelöst, rasch auf -40 °C abkühlt und dann tropfenweise die *tert*-BuLi-Lösung zugegeben. Nach 4 h Rühren bei dieser Temperatur erhält man eine braungrün gefärbte Lösung.

Zu der Lösung werden 26.4 g Hexacarbonylchrom(0) (120 mmol) zugegeben. Nach 2 h Rühren bei -40 °C erhält man eine orangebraun gefärbte Lösung, die innerhalb von 2 h

unter Rühren auf 0 °C aufgewärmt wird. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck bei 0 °C abdestilliert und das Reaktionsgemisch in jeweils 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und auf 0 °C gekühlt.

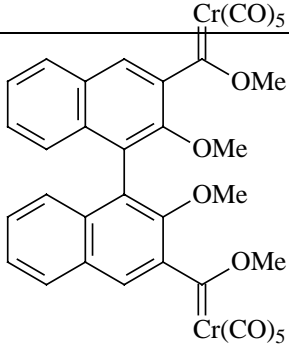
Zu der Reaktionsmischung werden 17.75 g Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (120 mmol) zugegeben und 2 h bei 0 °C gerührt. Dabei tritt eine Farbvertiefung nach dunkelrotbraun auf.

Von der Reaktionslösung destilliert man das Lösungsmittel auf ein Volumen von ca. 100 ml unter vermindertem Druck ab, filtriert unter Schutzgas und destilliert das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Der erhaltene zähe Feststoff wird zunächst in 40 ml Dichlormethan aufgenommen, auf Kieselgel aufgezogen und dann an Kieselgel A chromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether 40-60/Diethylether 3:1), wobei eine erste gelbe Fraktion und die Zersetzungsprodukte abgetrennt werden. Anschließend erfolgt an Kieselgel B eine chromatographische Trennung des Bis- und des Monocarbenkomplexes (Laufmittel: Petrolether 40-60/Diethylether 3:1), wobei der als orangefarbene Zone laufende Biscarbenkomplex **[5b]** als 1. Fraktion und der als braune Zone laufende Monocarbenkomplex **[5a/5c]** als 2. Fraktion aufgefangen werden kann.

Das Gemisch **[5a/5c]** kann zu **[5a]** umgesetzt werden, indem 400 mg des Gemisches in Dichlormethan aufgenommen werden und in einem Autoklaven bei 3.5 bar CO-Druck für 3h bei Raumtemperatur rührt. Man beobachtet eine Aufhellung der Reaktionslösung von braun nach rotorange. Da die Umsetzung quantitativ erfolgt, kann nach der Abdestillation des Lösungsmittels der gewonnene Monopentacarbonylchromkomplex **[5a]** direkt weiter eingesetzt werden.

5.1.1 3,3'-[(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthylidyl]-bis[methoxycarben]-bis[(pentacarbonyl)chrom(0)]

³⁸⁵a) H. Meerwein, G. Hinz, G. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **1937**, 147, 257 ;b)M. J.

Summenformel:	$C_{36}H_{22}O_{14}Cr_2$	
Ausbeute:	10.98 g (14.0 mmol, 56%)	
Molare Masse:	782.55 g/mol	
R _f -Wert:	0.73 (PE 40-60/Et ₂ O 3:1)	
¹ H-NMR:	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 3.18 (s, br, 6 H; Ar-OCH ₃); 4.22 (s, br, 6 H; Carben-OCH ₃); 7.24 (m, 4 H; ArH); 7.39 (s, 2 H; 8,8'-H); 7.55 (s, 2 H; 4,4'-H); 7.90 (d, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, 2 H; 5,5'-H) ppm.	
¹³ C-NMR:	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 61.0 (Ar-OCH ₃); 66.4 (Carben-CH ₃); 123.3, 126.1, 126.5, 128.3, 129.4, 130.2, 131.5, 134.8, 145.4 (C-Ar); 147.9 (C-2); 216.8 (cis CO); 225.1 (trans CO); 353.2 (br, Cr=C) ppm.	
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu} = 2063$ [m, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1948 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹ , E] cm ⁻¹ .	
FAB-MS:	m/z (%) = 781.9 (4) [M ⁺], 669.9 (88) [M ⁺ - 4 CO], 642.0 (100) [M ⁺ - 5 CO], 613.9 (30) [M ⁺ - 6 CO], 585.9 (59) [M ⁺ - 7 CO], 558.0 (75) [M ⁺ - 8 CO], 530.0 (88) [M ⁺ - 9 CO], 502.0 (41) [M ⁺ - 10 CO].	
UV	$\epsilon_{\max} = 239, 400$ nm.	
HPLC:	HPLC System B, Macherey-Nagel Nucleosil NO2 100: Lösungsmittelgemisch n-Hexan/TBME 60:40, 25 °C, 51 bar t = 4.77 min	
Drehwert $[\alpha]_D^{23}$	(c = 0.82 M, THF, 589nm): (R)-Enantiomer: +77°	

**5.1.2 [(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]-
(pentacarbonyl)chrom(0)**

Summenformel: C₂₉H₂₀O₈Cr

Ausbeute: 4.26 g (7.8 mmol, 31%)

Molare Masse: 548.47 g/mol

R_f-Wert: 0.6 (PE 40-60/Et₂O 3:1)

¹H-NMR: (300 MHz, d₆-Benzol): δ = **3.17** (s, 3 H; Ar-OCH₃); **3.23** (s, br, 3 H; Ar'-OCH₃); **3.76** (s, br, 3 H; Carben-OCH₃); **6.8-8.0** (m, 11 H; Ar-H) ppm.

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃, 55 °C): δ = **3.36** (s, 3 H; Ar-OCH₃); **3.82** (s, br, 3 H; Ar'-OCH₃); **4.42** (s, br, 3 H; Carben-OCH₃); **7.2-8.2** (m, 11 H; Ar-H); **7.51** (d, ³J_{HH} = 8.82 Hz, 1 H; 3'-H); **7.59** (s, 1 H; 4-H); **8.10** (d, ³J_{HH} = 9.14 Hz, 1 H; 4'-H) ppm.

¹³C-NMR: (75 MHz, d₆-Benzol): δ = **55.8**, **60.0** (br, Ar-OCH₃, Ar'-OCH₃); **65.3** (br, Carben-CH₃); **113.4**, **114.1**, **118.7**, **121.2**, **123.7**, **124.2**, **125.6**, **125.7**, **126.7**, **127.3**, **127.9**, **128.2**, **128.3**, **128.4**, **128.9**, **129.4**, **130.0**, **130.6** (C-Ar); **134.7** (C-2'), **155.4** (C-2); **216.7** (cis CO); **225.2** (trans CO); **354.5** (br, Cr=C) ppm.

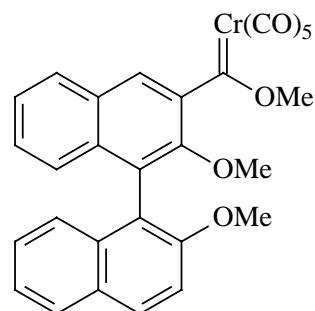
¹³C-NMR: (125 MHz, CDCl₃): δ = **56.2**, **59.9** (Ar-OCH₃, Ar'-OCH₃); **65.6** (br, Carben-CH₃); **113.5**, **118.5**, **121.1**, **123.1**, **123.8**, **125.2**, **125.3**, **125.8**, **126.8**, **126.9**, **127.5**, **127.6**, **127.8**, **128.0**, **128.4**, **128.4**, **129.0**, **129.5**, **130.3** (C-Ar); **134.2** (C-2'), **155.1** (C-2); **216.2** (cis CO); **224.2** (trans CO); **354.3** (br, Cr=C) ppm.

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = **2063** [m, $\tilde{\nu}$ (C=O), A₁¹], **1945** [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), A₁¹, E] cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = **548.0** (1) [M⁺], **520.0** (1) [M⁺ - CO], **464.0** (1) [M⁺ - 3 CO], **436.0** (2) [M⁺ - 4 CO], **408.0** (4) [M⁺ - 5 CO], **314.0** [M⁺ - 5 CO - Cr - COMe].

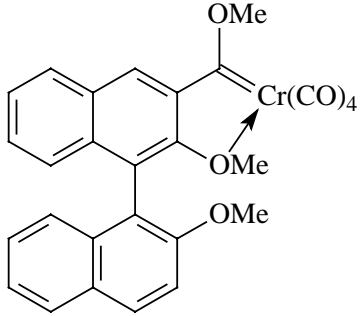
HR-MS ber. 408.0818, gef. 408.0823 für M⁺.

FAB-MS: m/z (%) = 548.0 (4) [M⁺], 520.0 (3) [M⁺ - CO], 464.0 (38) [M⁺ - 3 CO], 436.0 (100) [M⁺ - 4 CO], 408 (81) [M⁺ - 5 CO].



UV	$\epsilon_{\max} = 239, 282, 295, 325, 337, 399 \text{ nm.}$			
HPLC:	HPLC System D,	Eurospher 100CN:		
	Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME	80:20, 25 °C,	17 bar	
	t = 4.8 min			
Drehwert $[\alpha]_{\text{D}}^{23}$	(c = 0.86 M, THF, 589nm): (<i>R</i>)-Enantiomer: +85°			

5.1.3 [(*R*)/(*S*)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]- (tetracarbonyl)chrom(0)

Summenformel:	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{Cr}$	
Molare Masse:	520.46 g/mol	
R_f -Wert:	0.6 (PE 40-60/Et ₂ O 3:1)	
¹ H-NMR:	(500 MHz, d ₆ -Benzol): $\delta =$ 2.95 (s, 3 H; Ar-OCH ₃); 3.11 (s, 3 H; Ar'-OCH ₃); 3.21 (s, 3 H; Carben-OCH ₃); 6.7-7.8 (m, 11 H; Ar-H) ppm.	
¹ H-NMR:	(500 MHz, CDCl ₃): $\delta =$ 3.39 (s, 3 H; Ar-OCH ₃); 3.68 (s, 3 H; Ar'- OCH ₃); 3.80 (s, 3 H; Carben-OCH ₃); 7.1-8.3 (m, 11 H; Ar-H) ppm.	
¹³ C-NMR:	(125 MHz, d ₆ -Benzol): $\delta =$ 55.9 (Ar'-OCH ₃); 65.3 (Carben-CH ₃), 72.3 (Ar-OCH ₃); 112.4, 116.8, 120.1, 124.4, 125.0, 126.1, 126.2, 127.8, 128.3, 128.6, 129.7, 130.0, 130.8, 131.3, 131.6, 133.7, 134.1, 134.8 (C-Ar); 135.9 (C-2'), 160.4 (C-2); 216.2, 216.5 (cis CO); 232.1, 232.5 (trans CO); 337.2 (br, Cr=C) ppm.	
¹³ C-NMR:	(125 MHz, CDCl ₃): $\delta =$ 56.3 (Ar'-OCH ₃); 67.9 (Carben-CH ₃), 72.2 (Ar-OCH ₃); 113.1, 114.2, 115.7, 123.5, 124.1, 124.6, 125.7, 126.0, 126.2, 128.0, 128.5, 128.8, 129.5, 130.4, 131.1, 131.3, 133.2, 133.7 (C-Ar); 135.4 (C-2'), 160.4 (C-2); 215.3, 215.6 (cis CO); 231.8, 232.0 (trans CO); 336.8 (br, Cr=C) ppm.	
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu} =$ 2018 [m, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1935 [m, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ²], 1927 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ₁], 1861 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ₂] cm ⁻¹ .	

EI-MS:	m/z (%) = 520.0 (1) [M^+], 464.1 (3) [$M^+ - 2CO$], 436.1 (9) [$M^+ - 3CO$], 408.1 (14) [$M^+ - 4CO$].
HR-MS	ber. 436.0767, gef. 436.0770 für M^+ .
HPLC:	HPLC System D, Eurospher 100CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 80:20, 25 °C, 17 bar, 1 ml/min $t = 5.1$ min

5.2 **Vorschrift zur Darstellung von: (*R*)-, (\pm)- (*S*)-2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon [7a] und (*R*)-, (\pm)- (*S*)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [7b] und Charakterisierung der Nebenprodukte**

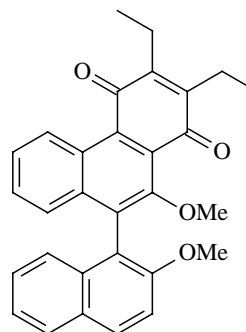
Die Synthese der Verbindungen [6a/6b] und [7a/7b] aus dem Pentacarbonylchromcarbenkomplex [5a/5b] erfolgt nach bekannten allgemeinen Vorschriften²⁰⁶. Die Ausbeuten für [6a] und [6b] liegen bei 84% bzw. 61%.

Ergänzung zur oxidativen Aufarbeitung des Benzanellierungsproduktes: Die Temperatur beim langsamen Zutropfen der wässrigen säurefreien Cer-(IV)-ammoniumnitrat-Lösung ist strikt einzuhalten und darf 0 °C nicht überschreiten. Als Nebenprodukte bei Nicht-Beachtung der obigen Bedingungen fallen an: [5a] 2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxy-6'-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon [8a], 2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxy-5'-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon [8a'] und 2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dimethoxy-6-nitro-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [8b] aus [5b]. Eine chromatographische Auftrennung der Nebenprodukte der Benzanellierung von [5b] ist auf der Stufe der geschützten Verbindungen nicht möglich. In einem Folgeversuch wurde daher das gesamte unaufgearbeitete Reaktionsgemisch der Entschützung nach den bekannten Vorschriften²⁰⁶ unterzogen und dann eine Hauptfraktion (Verbindung [9b]) der Nebenprodukte chromatographisch abgetrennt (Laufmittel: Petrolether(40/60)/Dichlormethan 1:1).

Zum Vergleich sind die bereits bekannten spektroskopischen Daten von [7b] mit aufgeführt.

5.2.1 (R)-2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon

Summenformel:	C ₃₀ H ₂₆ O ₄
Ausbeute:	84%
Molare Masse:	450.53 g/mol
R _f -Wert:	0.26 (PE 40-60/Et ₂ O 2:1)



¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = **1.11** (t, ³J_{HH} = 7.58 Hz, 6 H; CH₃); **1.15** (t, ³J_{HH} = 7.58 Hz, 6 H; CH₃); **2.56** (dq, ²J_{HH} = 13.2 Hz, ³J_{HH} = 7.62 Hz, 1 H; CH₂); **2.59** (dq, ²J_{HH} = 13.2 Hz, ³J_{HH} = 7.54 Hz, 1 H; CH₂); **2.61** (dq, ²J_{HH} = 12.69 Hz, ³J_{HH} = 7.54 Hz, 1 H; CH₂); **2.65** (dq, ²J_{HH} = 12.69 Hz, ³J_{HH} = 7.65 Hz, 1 H; CH₂); **3.39** (s, 3 H; OCH₃); **3.68** (s, 3 H; OCH₃); **6.96** (ddd, ³J_{HH} = 8.53 Hz, ⁴J_{HH} = 1.89 Hz, ⁵J_{HH} = 0.82 Hz, 1 H; 5'-H); **7.09** (ddd, ³J_{HH} = 8.55 Hz, ⁴J_{HH} = 1.42 Hz, ⁵J_{HH} = 0.66 Hz, 1 H; 8-H); **7.13** (ddd, ³J_{HH} = 8.43 Hz, ³J_{HH} = 6.85 Hz, ⁴J_{HH} = 1.48 Hz, 1 H; 6'-H); **7.22** (ddd, ³J_{HH} = 9.47 Hz, ³J_{HH} = 6.82 Hz, ⁴J_{HH} = 1.14 Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.22** (ddd, ³J_{HH} = 8.34 Hz, ³J_{HH} = 5.68 Hz, ⁴J_{HH} = 1.14 Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.36** (d, ³J_{HH} = 9.09 Hz, 1 H; 3'-H); **7.47** (ddd, ³J_{HH} = 8.09 Hz, ³J_{HH} = 6.09 Hz, ⁴J_{HH} = 1.45 Hz, 1 H; 6-H); **7.78** (ddd, ³J_{HH} = 8.12 Hz, ⁴J_{HH} = 0.73 Hz, ⁵J_{HH} = 0.73 Hz, 1 H; 8'-H); **7.93** (dd, ³J_{HH} = 9.09 Hz, ⁴J_{HH} = 0.50 Hz, 1 H; 4'-H); **9.29** (ddd, ³J_{HH} = 8.84 Hz, ⁴J_{HH} = 0.98 Hz, ⁵J_{HH} = 0.98 Hz, 1 H; 5-H) ppm.

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ, δ_(Simulation) = **1.24** (t, ³J_{HH} = 7.55 Hz, 6 H; CH₃), **1.24** (dd, ³J_{HH} = 7.80 Hz, ³J_{HH} = 7.30 Hz, 6 H; CH₃); **1.28** (t, ³J_{HH} = 7.55 Hz, 6 H; CH₃), **1.28** (t, ³J_{HH} = 7.74 Hz, ³J_{HH} = 7.36 Hz, 6 H; CH₃); **2.69** (dq, ²J_{HH} = 12.95 Hz, ³J_{HH} = 7.85 Hz, 1 H; CH₂), **2.70** (dq, ²J_{HH} = 12.83 Hz, ³J_{HH} = 7.29 Hz, 1 H; CH₂); **2.72** (dq, ²J_{HH} = 12.9 Hz, ³J_{HH} = 7.59 Hz, 1 H; CH₂), **2.71** (dq, ²J_{HH} = 12.8 Hz, ³J_{HH} = 7.80 Hz, 1 H; CH₂); **2.75** (dq, ²J_{HH} = 12.78 Hz, ³J_{HH} = 7.54 Hz, 1 H; CH₂), **2.75** (dq, ²J_{HH} = 13.17 Hz, ³J_{HH} = 7.36 Hz, 1 H; CH₂); **2.78** (dq, ²J_{HH} = 12.74 Hz, ³J_{HH} = 7.57 Hz, 1 H; CH₂), **2.77** (dq, ²J_{HH} = 13.17 Hz, ³J_{HH} = 7.74 Hz, 1 H; CH₂); **3.52** (s, 3 H; OCH₃), **3.52** (s, 3 H; OCH₃); **3.82** (s, 3 H; OCH₃), **3.82** (s, 3 H; OCH₃); **7.09** (ddd, ³J_{HH} = 8.53 Hz, ⁴J_{HH} = 2.00 Hz, ⁵J_{HH} = 0.82 Hz, 1 H; 5'-H), **7.09** (dddd, ³J_{HH} = 8.54 Hz, ⁴J_{HH} = 1.10 Hz, ⁴J_{HH} = 0.81 Hz, ⁵J_{HH} = 0.82 Hz, 1 H; 5'-H); **7.22** (ddd, ³J_{HH} = 8.56 Hz, ⁴J_{HH} = 1.43 Hz, ⁵J_{HH} = 0.71 Hz, 1 H; 8-H), **7.22** (ddd, ³J_{HH} = 8.60 Hz, ⁴J_{HH} = 1.39 Hz, ⁵J_{HH} = 0.73 Hz, 1 H; 8-H); **7.27** (ddd, ³J_{HH} = 8.49 Hz, ³J_{HH} = 6.81 Hz, ⁴J_{HH} = 1.39 Hz, 1 H; 6'-H), **7.27** (ddd, ³J_{HH} = 8.54 Hz, ³J_{HH} = 6.78 Hz, ⁴J_{HH} =

1.32 Hz, 1 H; 6'-H); **7.35** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.70$ Hz, $^3J_{\text{HH}}= 6.60$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.18$ Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.35** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.60$ Hz, $^3J_{\text{HH}}= 6.70$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.22$ Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.35** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.72$ Hz, $^3J_{\text{HH}}= 1.32$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.32$ Hz, 1 H; 7,7'-H), **7.35** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.06$ Hz, $^3J_{\text{HH}}= 6.78$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.10$ Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.49** (d, $^3J_{\text{HH}}= 9.15$ Hz, 1 H; 3'-H), **7.49** (d, $^3J_{\text{HH}}= 9.12$ Hz, 1 H; 3'-H); **7.61** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.91$ Hz, $^3J_{\text{HH}}= 6.69$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.39$ Hz, 1 H; 6-H), **7.61** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.92$ Hz, $^3J_{\text{HH}}= 6.70$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.39$ Hz, 1 H; 6-H); **7.91** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.62$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.26$ Hz, $^5J_{\text{HH}}= 0.57$ Hz, 1 H; 8'-H), **7.91** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.06$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.32$ Hz, $^5J_{\text{HH}}= 0.81$ Hz, 1 H; 8'-H); **8.06** (dd, $^3J_{\text{HH}}= 9.19$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 0.88$ Hz, 1 H; 4'-H), **8.06** (dd, $^3J_{\text{HH}}= 9.12$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 0.82$ Hz, 1 H; 4'-H); **9.41** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.91$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.23$ Hz, $^5J_{\text{HH}}= 0.70$ Hz, 1 H; 5-H), **9.41** (ddd, $^3J_{\text{HH}}= 8.92$ Hz, $^4J_{\text{HH}}= 1.23$ Hz, $^5J_{\text{HH}}= 0.73$ Hz, 1 H; 5-H) ppm.

^{13}C -NMR (DEPT135): (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6, 14.7$ (+)(CH_3); **20.7, 20.9** (-)(CH_2); **57.8** ($\text{OCH}_3, \text{Naph}$); **62.2** ($\text{OCH}_3, \text{Phen}$); **113.9**(+), **118.8, 124.4**(+), **125.5**(+), **126.7**(+), **127.5**(+), **128.0, 128.1, 128.7**(+), **128.9**(+), **128.9**(+), **129.2**(+), **129.6, 130.9**(+), **131.7, 134.3, 136.0, 137.6** (C-Ar); **147.4, 148.2** (C=C); **154.1, 155.3** (C-10,2'); **186.6, 189.6** (C=O) ppm.

EI-MS: m/z (%)= **450.1** (100)[M^+]

HR-MS ber. 450.1831, gef. 450.1830 für M^+ .

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 1650$ [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1637** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1621** [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)]; cm^{-1} .

5.2.2 (R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon

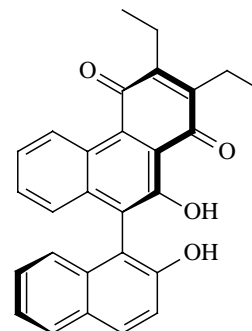
Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4$

Ausbeute: 16%

Molare Masse: 422.48 g/mol

R_f -Wert: 0.73 (PE 40-60/ Et_2O 3:1)

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t, $^3J_{\text{HH}}= 7.54$ Hz, 6 H; CH_3); **1.24** (t, $^3J_{\text{HH}}= 7.54$ Hz, 6 H; CH_3); **2.67** („q“, $^3J_{\text{HH}}= 7.54$ Hz, 1 H; CH_2);



2.75 („q“, $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz, 1 H; CH₂); **7.02** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.41$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.44$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.75$ Hz, 1 H; 5'-H); **7.22** (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.91$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.75$ Hz, 1 H; 8-H); **7.23** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.33$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.83$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.46$ Hz, 1 H; 6'-H); **7.31** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.01$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.56$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.32$ Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.34** (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.85$ Hz, 1 H; 3'-H); **7.35** (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.59$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.32$ Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.49** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.95$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.59$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.41$ Hz, 1 H; 6-H); **7.86** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.05$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.80$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.80$ Hz, 1 H; 8'-H); **7.92** (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.95$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.66$ Hz, 1 H; 4'-H); **9.33** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.90$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.18$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.89$ Hz, 1 H; 5-H); **12.52** (s, 1 H; OH) ppm.

¹³C-NMR (DEPT135): (75 MHz, CDCl₃): $\delta =$ **13.9, 14.1** (+)(CH₃); **19.5, 20.7** (-)(CH₂); **113.9, 117.9(+), 123.6(+), 123.8, 124.4(+), 125.3(+), 125.7, 126.8(+), 128.0, 128.0(+), 128.3(+), 128.5(+), 129.3, 129.4, 129.9(+), 130.6(+), 133.2, 138.5** (C-Ar); **145.4, 151.2** (C=C); **151.2, 154.6** (C-10,2'); **187.7, 192.1** (C=O) ppm.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} =$ **3453** [s, $\tilde{\nu}$ (OH)]; **1653** [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1635** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1616** [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)]; cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = **422.2** (100) [M⁺], **404.2** (17) [M⁺ - H₂O].

HR-MS ber. 422.1518, gef. 450.1517 für M⁺.

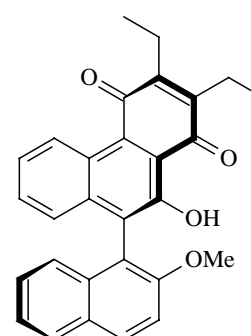
5.2.3 (R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxynaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon

Summenformel: C₂₉H₂₄O₄

Ausbeute: 66%

Molare Masse: 436.51 g/mol

R_f-Wert: 0.6 (PE 40-60/Et₂O 3:1)



[7a']

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): $\delta =$ **1.18** (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz, 6 H; CH₃); **1.22** (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz, 6 H; CH₃); **2.62** (dq, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, 1 H; CH₂); **2.67** (dq, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, 1 H; CH₂); **2.71** (dq, $^2J_{\text{HH}} = 12.29$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.44$ Hz, 1 H; CH₂); **2.75** (dq, $^2J_{\text{HH}} = 12.90$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.57$ Hz, 1 H; CH₂); **7.07** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.38$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.13$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.94$ Hz, 1 H; 5'-H); **7.14** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.67$

Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.51$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.75$ Hz, 1 H; 8-H); **7.22** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.08$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.69$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.70$ Hz, 1 H; 6'-H); **7.25** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.59$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.07$ Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.30** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.00$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.68$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.31$ Hz, 1 H; 7,7'-H); **7.44** (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.04$ Hz, 1 H; 3'-H); **7.45** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.04$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.59$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.51$ Hz, 1 H; 6-H); **7.85** (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.01$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.60$ Hz, 1 H; 8'-H); **7.99** (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.85$ Hz, 1 H; 4'-H); **9.37** (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.97$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.94$ Hz, 1 H; 5-H); **12.39** (s, 1 H; OH) ppm.

^{13}C -NMR (DEPT135): (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9, 14.1$ (+)(CH_3); **19.5, 20.6** (-)(CH_2); **56.8** ($\text{OCH}_3, \text{Naph}$); **113.9(+), 117.9, 117.9, 123.8(+), 124.7(+), 125.5(+), 125.7, 126.8(+), 127.5(+), 127.6, 128.2(+), 128.3(+), 128.3, 129.0(+), 129.2, 130.3(+), 133.0, 138.5** (C-Ar); **145.2, 151.0** (C=C); **154.1, 154.8** (C-10,2'); **187.8, 192.2** (C=O) ppm.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3453$ [s, $\tilde{\nu}$ (OH)]; **1654** [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1635** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1616** [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)]; cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = **436.2** (100) [M^+].

HR-MS ber. 436.1675, gef. 436.1684 für M^+ .

5.2.4 (*R*)-, (\pm)-, (*S*)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon

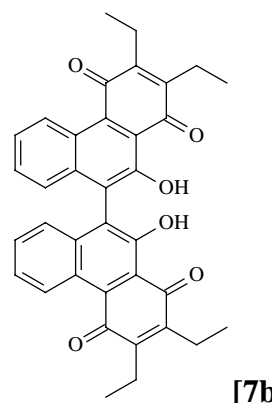
Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_6$

Molare Masse: 558.63 g/mol

Ausbeute: 97%

R_f -Wert: 0.64 (PE 40-60/ CH_2Cl_2 1:1)

Schmelzpunkt 257 °C für (*S*)



^1H -NMR: (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.48$ Hz, 6 H; CH_3); **1.27** (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.48$ Hz, 6 H; CH_3); **2.60-2.82** (m, 8 H; CH_2); **7.19** (dd, br, $^3J_{\text{HH}} = 8.63$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.68$ Hz, 2 H; 8,8'-H); **7.36** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.65$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.68$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.02$ Hz, 2 H; 7,7'-H); **7.53** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.86$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.77$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.01$ Hz, 2 H; 6,6'-H); **9.43** (dd,

$^3J_{\text{HH}} = 9.01$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.61$ Hz, 2 H; 5,5'-H); **12.53** (s, 2 H; OH) ppm.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, d_8 -THF): $\delta =$ **1.22** (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.82$ Hz, 6 H; CH_3); **1.26** (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.63$ Hz, 6 H; CH_3); **2.70** ('q', $^3J_{\text{HH}} = 7.43$ Hz, 8 H; CH_2); **2.78** (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.44$ Hz, 8 H; CH_2); **7.21** (d, br, $^3J_{\text{HH}} = 8.22$ Hz, 2 H; 8,8'-H); **7.32** (dd, br, $^3J_{\text{HH}} = 8.06$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.23$ Hz, 2 H; 7,7'-H); **7.48** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.74$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.91$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.91$ Hz, 2 H; 6,6'-H); **9.50** (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.61$ Hz, 2 H; 5,5'-H); **12.44** (s, 2 H; OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3): $\delta =$ **14.6** (CH_3); **14.7** (CH_3); **20.1** (CH_2); **21.3** (CH_2); **118.4**, **125.6**, **125.9**, **126.2**, **128.4**, **129.2**, **129.6**, **130.2**, **138.5** (C-Ar); **145.9** (C=C); **151.8** (C=C); **154.4** (C-10,10'); **188.3** (C=O); **192.8** (C=O) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, d_8 -THF): $\delta =$ **14.0** (CH_3); **14.2** (CH_3); **19.9** (CH_2); **21.0** (CH_2); **118.7**, **125.6**, **125.6**, **126.1**, **127.8**, **129.1**, **129.4**, **129.7**, **138.6** (C-Ar); **145.7** (C=C); **151.5** (C=C); **154.9** (C-10,10'); **188.0** (C=O); **193.0** (C=O) ppm.

HPLC: HPLC System C, Chiracel OD:
Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/2-Propanol 95:5,
20 °C, 22 bar, 1.0ml/min
 $t = 6.7$ min

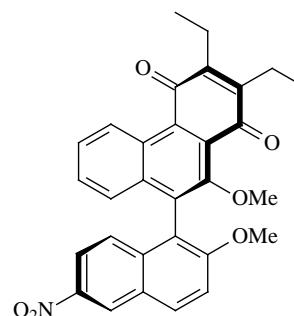
EI-MS: m/z (%) = **558.2** (100)[M^+]

HR-MS ber. 558.2040, gef. 558.2036 für M^+ .

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} =$ **1650** [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1636** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)];
1614 [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)] cm^{-1} .

5.2.5 (*R*)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxy-6'-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_6$
Molare Masse: 495.53 g/mol
Ausbeute: 4%
 R_f -Wert: 0.14 (PE 40-60/ Et_2O 2:1)

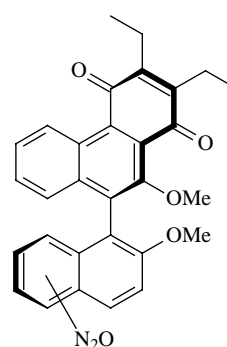


[8a]

$^1\text{H-NMR}$:	(500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.07$ Hz, 3 H; CH_3); 1.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.07$ Hz, 3 H; CH_3); 2.65 ("q", $^3J_{\text{HH}} = 6.88$ Hz, 4 H; CH_2); 2.71 ("q", $^3J_{\text{HH}} = 7.01$ Hz, 4 H; CH_2); 3.46 (s, 3 H; OCH_3); 3.83 (s, 3 H; OCH_3); 7.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.03$ Hz, 1 H; 8-H); 7.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, 1 H; 3'-H); 7.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.46$ Hz, 1 H; 7-H); 7.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.03$ Hz, 1 H; 6-H); 7.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.80$ Hz, 1 H; 7'-H); 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, 1 H; 4'-H); 8.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.80$ Hz, 1 H; 8'-H); 8.84 (s, 1 H; 5'-H); 9.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.41$ Hz, 1 H; 5-H) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$:	(125 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6$ (CH_3); 14.6 (CH_3); 20.7 (CH_2); 20.9 (CH_2); 57.0 (OCH_3); 62.3 (OCH_3); 115.4 , 119.3 , 120.1 , 120.8 , 125.6 , 125.8 , 126.7 , 127.4 , 127.5 , 127.8 , 128.9 , 128.9 , 129.4 , 132.1 , 131.6 , 134.0 , 136.8 , 136.9 (C-Ar); 144.4 (C- NO_2); 147.4 , 148.3 (C=C); 154.1 , 158.4 (C-10,2'); 186.3 , 189.5 (C=O) ppm.
EI-MS:	m/z (%) = 495.1 (100)[M^+]
HR-MS	ber. 495.1682, gef. 495.1682 für M^+ .
IR (KBr-Pressling):	$\tilde{\nu} = 1655$ [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; 1636 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; 1619 [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)]; 1532 [s, $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NO}_2)$]; 1336 [s, $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NO}_2)$] cm^{-1} .

5.2.6 (R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxy-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon

Summenformel:	$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_6$
Molare Masse:	495.53 g/mol
Ausbeute:	<1%
R_f -Wert:	0.17 (PE 40-60/ Et_2O 1:1)



[8a']

$^1\text{H-NMR}$:	(500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.64$ Hz, 3 H; CH_3); 1.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, 3 H; CH_3); 2.53-2.75 (m, 4 H; CH_2); 3.33 (s, 3 H; OCH_3); 3.76 (s, 3 H; OCH_3); 7.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.15$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.40$ Hz, 1 H; H_{Ar}); 7.40 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.33$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.19$ Hz, 1 H; H_{Ar}); 7.41 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.81$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.74$ Hz, 1 H; H_{Ar}); 7.51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.41$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.33$ Hz, 1 H; H_{Ar}); 7.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, 1 H; H_{Ar}); 7.57 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.96$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.18$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.96$ Hz, 1 H;
--------------------	---

H_{Ar}); **8.05** (ddd, ³J_{HH}= 8.29 Hz, ⁴J_{HH}= 1.19 Hz, 1 H; H_{Ar}); **8.12** (d, ³J_{HH}= 9.18 Hz, 1 H; H_{Ar}); **9.31** (d, ³J_{HH}= 9.00 Hz, 1 H; 5-H) ppm.

¹³C-NMR: (125 MHz, CDCl₃): δ = **14.5** (CH₃); **14.7** (CH₃); **20.6** (CH₂); **21.0** (CH₂); **57.1** (OCH₃); **61.9** (OCH₃); **114.6**, **122.8**, **124.4**, **125.4**, **125.9**, **126.3**, **127.7**, **128.8**, **128.9**, **129.0**, **129.3**, **130.9**, **132.0**, **132.3**, **133.2**, **133.6**, **137.4** (C-Ar); **147.4**, **147.9** (C=C); **148.7**, **153.5** (C-10,2'); **157.5** (C-NO₂); **186.2** (C=O); **189.6** (C=O) ppm.

EI-MS: m/z (%)= **495.1** (100)[M⁺]

HR-MS ber. 495.1682, gef. 495.1691 für M⁺.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = **1654** [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1636** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1621** [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)]; **1525** [s, $\tilde{\nu}$ _{as}(NO₂)]; **1338** [s, $\tilde{\nu}$ _s(NO₂)] cm⁻¹.

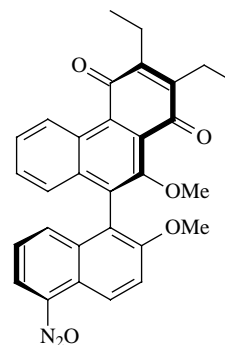
5.2.7 (R)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxy-5'-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon

Summenformel: C₃₀H₂₅NO₆

Molare Masse: 495.53 g/mol

Ausbeute: 2%

R_f-Wert: 0.49 (PE 40-60/Et₂O 2:1)



¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ = **1.15** (t, ³J_{HH}= 7.48 Hz, 3 H; CH₃); **1.22** (t, ³J_{HH}= 7.63 Hz, 3 H; CH₃); **2.53-2.75** (m, 4 H; CH₂); **3.34** (s, 3 H; OCH₃); **3.75** (s, 3 H; OCH₃); **7.34** (dd, ³J_{HH}= 8.15 Hz, ³J_{HH}= 7.40 Hz, 1 H; 6'-H); **7.40** (dd, ³J_{HH}= 5.33 Hz, ⁴J_{HH}= 1.19 Hz, 1 H; 7,8-H); **7.41** (dd, ⁴J_{HH}= 2.81 Hz, ⁵J_{HH}= 0.74 Hz, 1 H; 7,8-H); **7.51** (dd, ³J_{HH}= 7.41 Hz, ⁴J_{HH}= 1.33 Hz, 1 H; 5',7'-H); **7.55** (d, ³J_{HH}= 9.18 Hz, 1 H; 4'-H); **7.57** (ddd, ³J_{HH}= 8.96 Hz, ³J_{HH}= 5.18 Hz, ⁴J_{HH}= 2.96 Hz, 1 H; 6-H); **8.05** (ddd, ³J_{HH}= 8.29 Hz, ⁴J_{HH}= 1.19 Hz, 1 H; 5',7'-H); **8.12** (d, ³J_{HH}= 9.18 Hz, 1 H; 3'-H); **9.31** (d, ³J_{HH}= 9.00 Hz, 1 H; 5-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.8$ (CH_3); **13.9** (CH_3); **19.9** (CH_2); **20.2** (CH_2); **56.3** (OCH_3); **61.2** (OCH_3); **114.2**, **120.1**, **122.0**, **123.7**, **124.6**, **125.5**, **126.6**, **128.0**, **128.2**, **128.3**, **130.2**, **131.3**, **131.6**, **132.4**, **132.8**, **136.7** (C-Ar); **146.6** (C=C); **147.2** (C-Ar); **148.0** (C=C); **152.8**, **152.8** (C-10,2'); **156.8** (C- NO_2); **185.4** (C=O); **188.8** (C=O) ppm.

EI-MS: m/z (%) = **495.1** (92).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 1655$ [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1636** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1621** [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)]; **1525** [s, $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NO}_2)$]; **1338** [s, $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NO}_2)$] cm^{-1} .

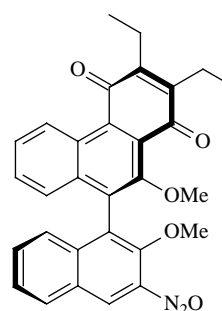
5.2.8 (*R*)-2,3-Diethyl-10-hydroxy-9-(2'-hydroxy-3'-nitronaphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_6$

Molare Masse: 495.53 g/mol

Ausbeute: 3%

R_f -Wert: 0.49 (PE 40-60/ Et_2O 2:1)



[8a''']

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, 3 H; CH_3); **1.23** (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.40$ Hz, 3 H; CH_3); **2.62-2.71** (m, 4 H; CH_2); **3.49** (s, 3 H; OCH_3); **3.98** (s, 3 H; OCH_3); **7.06** (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.54$ Hz, 1 H; 8-H); **7.16** (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.44$ Hz, 1 H; 8'-H); **7.32** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.44$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.35$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.89$ Hz, 1 H; 6',7'-H); **7.33** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.37$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.33$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.87$ Hz, 1 H; 6',7'-H); **7.44** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.92$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.02$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.82$ Hz, 1 H; 7'-H); **7.57** (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.69$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.85$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.29$ Hz, 1 H; 6-H); **7.96** (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.44$ Hz, 1 H; 5'-H); **8.56** (s, 1 H; 4'-H); **9.34** (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.00$ Hz, 1 H; 5-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6$ (CH_3); **14.7** (CH_3); **20.7** (CH_2); **21.0** (CH_2); **53.2** (OCH_3); **62.9** (OCH_3); **125.2**, **126.1**, **126.4**, **126.7**, **126.7**, **127.8**, **127.9**, **129.0**, **129.1**, **129.4**, **129.5**, **129.9**, **130.2**, **132.3**, **134.6**, **134.9**, **136.0**, **137.5** (C-Ar); **147.6** (C=C); **148.2** (C=C); **154.1**, **154.7** (C-10,2'); **167.5** (C- NO_2); **186.3** (C=O); **189.6** (C=O) ppm.

EI-MS: m/z (%) = **495.1** (85).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = **1655** [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1635** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1619** [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)];
1532 [s, $\tilde{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$]; **1335** [s, $\tilde{\nu}_s(\text{NO}_2)$] cm^{-1} .

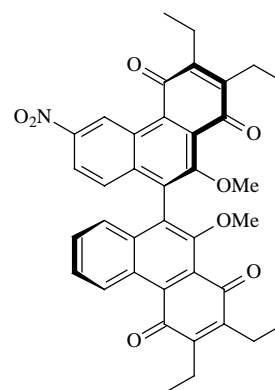
5.2.9 (R)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-6-nitro-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{NO}_8$

Molare Masse: 603.63 g/mol

Ausbeute: 9%

R_f -Wert: 0.52 (PE 40-60/Et₂O 3:1)



¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ = **1.19-1.30** (m, 12 H; CH₃); **2.03-2.86** (m, 8 H; CH₂); **7.08** (ddd, ³J_{HH}= 8.62 Hz, ⁴J_{HH}= 1.1 Hz, ⁵J_{HH}= 0.6 Hz, 1 H; 8'-H); **7.29** (dd, ³J_{HH}= 9.44 Hz, ⁴J_{HH}= 0.40 Hz, 2 H; 8-H); **7.37** (ddd, ³J_{HH}= 8.54 Hz, ³J_{HH}= 6.70 Hz, ⁴J_{HH}= 1.19 Hz, 1 H; 6'-H); **7.54** (ddd, ³J_{HH}= 8.96 Hz, ³J_{HH}= 6.74 Hz, ⁴J_{HH}= 1.3 Hz, 1 H; 6'-H); **8.08** (dd, ³J_{HH}= 9.43 Hz, ⁴J_{HH}= 2.39 Hz, 1 H; 7-H); **9.42** (ddd, ³J_{HH}= 9.04 Hz, ⁴J_{HH}= 0.99 Hz, ⁵J_{HH}= 0.59 Hz, 1 H; 5'-H); **10.46** (dd, ⁴J_{HH}= 2.28 Hz, ⁵J_{HH}= 0.4 Hz, 1 H; 5-H); **12.50** (s, 1 H; OH); **12.67** (s, 1 H; OH) ppm.

¹³C-NMR: (125 MHz, CDCl₃): δ = **14.6** (CH₃'); **14.6** (CH₃'); **14.8** (CH₃); **14.8** (CH₃); **20.2**, **20.3** (CH₂, CH₂'); **21.4**, **21.4** (CH₂, CH₂'); **118.5**, **119.9**, **123.3**, **124.2**, **124.2**, **125.1**, **126.2**, **126.3**, **126.9**, **127.2**, **128.6**, **129.5**, **130.1**, **130.6**, **131.0**, **138.2**, **140.3** (C-Ar); **146.0** (C'=C'); **146.6** (C=C); **147.6** (C-NO₂); **152.0** (C'=C'); **152.1** (C=C); **154.4** (C-10'); **157.2** (C-10); **187.5** (C=O), **188.3** (C'=O'), **192.5** (C=O), **192.8** (C'=O') ppm.

EI-MS: m/z (%) = **602.1** (8) [M⁺-H], **586.2** (81) [M⁺-O-H], **555** (100) [M⁺-NO₂-2H].

FAB-MS: m/z (%) = **603.1** (15) [M⁺], **587.1** (3) [M⁺-O], **557.1** (1) [M⁺-NO₂].

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = **1652** [sh, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1636** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O)]; **1616** [s, $\tilde{\nu}$ (C=C)];
1529 [s, $\tilde{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$]; **1336** [s, $\tilde{\nu}_s(\text{NO}_2)$] cm^{-1} .

5.3 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (*R*)- und (*S*)- sowie *rac*-Dikalium-[2,2',3,3'-Tetraethyl-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon-10,10'-dihydroxylat] [10c]

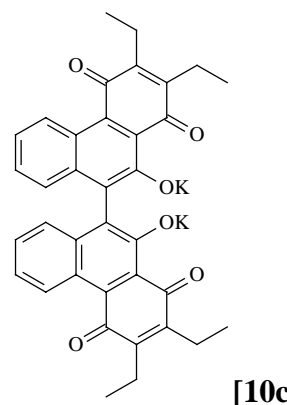
Eine Lösung von 135 mg (0.24 mmol) (*R*)- oder (*S*)- oder *rac*-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [7b] in 5 ml Tetrahydrofuran wird mit 50 mg (1.24 mmol) paraffinölfreiem Kaliumhydrid bei -78 °C versetzt und für 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Lässt man die Lösung anschließend auf Raumtemperatur erwärmen, so tritt eine langsame Farbänderung nach intensiv hellblau ein. Die Reaktionslösung wird dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Da sich das erhaltene Produkt auf dem Säulenmaterial sofort wieder zu dem Edukt zersetzt, ist eine Aufreinigung nicht möglich.

Summenformel: $C_{36}H_{28}O_6K_2$

Molare Masse: 634.81 g/mol

MALDI-MS: m/z (%) = **1943.5** (5) [(3*M+K)⁺], **1904.5** (5) [(3*M)⁺], **1308.3** (17) [(2*M+K)⁺], **1269.4** (16) [(2*M)⁺], **673.3** (100) [(M+K)⁺], **635.4** (80) [(M+H)⁺].

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 1653 [s, (C=O)]; 1635 [s, (C=O)]; 1612 [s, (C=C)] cm⁻¹.



5.4 Darstellung einer Aluminium-Bi(phenanthren)-Verbindung (*R*)-[11] und deren Einsatz in der katalytischen *Michael*-Reaktion von Malonsäuredialkylestern mit Cyclohexenon

36 mg (0.94 mmol) Lithiumaluminiumhydrid, suspendiert in 1 ml Tetrahydrofuran, werden in einer Umkehrfritte vorgelegt und eine Lösung aus 132 mg (0.24 mmol) (*R*)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dihydroxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [7b] in 1 ml Tetrahydrofuran bei 0 °C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur für 30 min. gerührt. Das grau-braune Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und über eine P3-Glasfritte filtriert. Der Rückstand wird zweimal mit 5 ml Tetrahydrofuran gespült. Die gesammelten klaren gelben Filtrate werden unter vermindertem Druck getrocknet. Das erhaltene Produkt ist extrem empfindlich und wird ohne Aufarbeitung direkt in den Katalysen eingesetzt.

Zu einer Lösung von [11] in 1 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C nacheinander unter Rühren 560 µl (2.5 mmol) Cyclohexenon [13] und 2.5 mmol Malonsäuredialkylester [12a-d] gegeben. Nach 72 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung mit 2 ml einer 1N Salzsäurelösung hydrolysiert und anschließend mit Essigsäureethylester extrahiert (3x10ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel A chromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether 40-60/Diethylether 3:1) wobei eine erste violette Fraktion, die Zersetzungsprodukte und anorganische Salze abgetrennt werden. Das farblose Produkt ist in der zweiten Fraktion enthalten und wird aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 umkristallisiert.

5.4.1 (R)-Aluminium-Lithium-Bi(phenanthrenchinon)

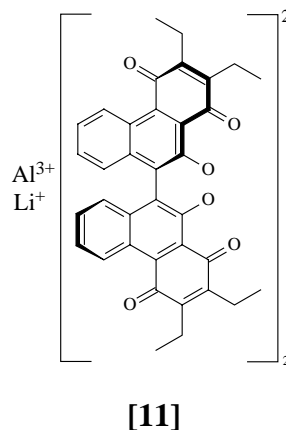
Summenformel: $C_{72}H_{56}AlLiO_{12}$

Molare Masse: 1147.15 g/mol

7Li -NMR: (194 MHz, d_8 -THF): $\delta = -0.67$ (s, LiO) ppm.

^{27}Al -NMR: (130 MHz, d_8 -THF): $\delta = 63.2$ (s, $AlCl_3(THF)_2$); **98.2** (s, $AlCl_3(THF)$) ppm.

FAB-MS: m/z (%) = **1147.4** (4) $[(2 \cdot M)^+]$, **558.1** (50) $[M^+]$.



5.4.2 (±)-Dibenzyl-2-(3'-oxocyclohexyl)malonsäureester

Summenformel: $C_{23}H_{24}O_5$

Molare Masse: 380.44 g/mol

Ausbeute: 98%

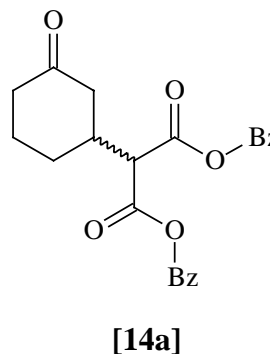
R_f -Wert: 0.47 (Aceton/*n*-Hexan 1:3)

1H -NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.44$ (s, 18 H; CH_3); **1.37-2.65** (m, 9 H; CH_2); **3.41** (m, 1 H; $CH(CO_2)_2$); **7.23-7.38** (m, 10 H; H_{Ar}) ppm.

^{13}C -NMR: (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 25.1, 29.3, 38.7, 41.6$ (CH_2); **45.7, 57.4** (CH); **67.9** (CH_2Ph); **128.9** (C_{p-Ar}); **129.1, 129.3** ($C_{o,m-Ar}$); **135.7** (C_{Ar}); **168.2, 168.2** (C=O), **210.1** ($C_{CyHex=O}$) ppm.

EI-MS: m/z (%) = **381.2** (1) $[M^+ + H]$, **289.2** (5) $[M^+ - Bz]$, **245.2** (18) $[M^+ - Bz - CO_2]$, **91.1** (16) $[Bz^+]$.

HR-MS ber. 289.1076, gef. 289.1079 für $[M^+ - Bz]$ $C_{16}H_{17}O_5$.



IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 1754$ [s, (C=O)]; 1739 [s, (C=O)]; 1713 [s, (C=O)] cm^{-1} .

HPLC: HPLC System A, Chiracel AS: Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/2-Propanol 90:10, 20 °C, 16 bar, 1.0 ml/min
 $t_1 = 13.3$ min, $t_2 = 14.1$ min, ee% = 0

GCMS: Chromatographiesäule: HP1
 $t = 16.6$ min

5.4.3 (±)-Dimethyl-2-(3'-oxocyclohexyl)malonsäureester

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$

Molare Masse: 228.25 g/mol

Ausbeute: 82%

R_f -Wert: 0.35 (Aceton/*n*-Hexan 1:3)

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.37$ (m, 1 H; CH_2); **1.53** (m, 1 H; CH_2); **1.80** (m, 1 H; CH); **1.92** (m, 1 H; CH_2); **2.11** (m, 2 H; CH_2); **2.25** (m, 2 H; CH_2); **2.39** (m, 1 H; CH_2); **3.22** (m, 1 H; $\text{CH}(\text{CO}_2)_2$); **3.59** (s, 2 H; OCH_3) ppm.

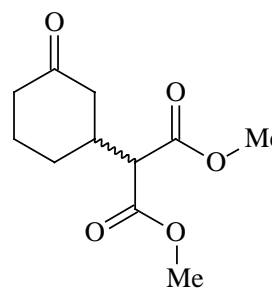
$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.9, 29.1, 38.5, 41.3$, (CH_2); **45.4** (CH); **52.8** (OCH_3); **56.9** (CH); **168.5, 168.6** (C=O), **209.8** ($\text{C}_{\text{CyHex}}=\text{O}$) ppm.

EI-MS: m/z (%) = **228.2** (5) [M^+].

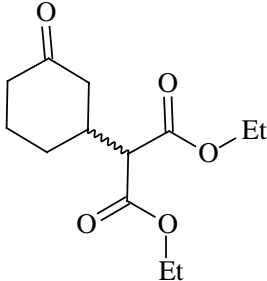
IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 1753$ [s, (C=O)]; 1736 [s, (C=O)]; 1714 [s, (C=O)] cm^{-1} .

HPLC: (HPLC System A, Chiracel AS, Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/Ethanol 90:10, 20 °C, 16 bar, 1.0 ml/min)
 $t_1 = 13.4$ min, $t_2 = 15.1$ min, ee% = 0

GCMS: Chromatographiesäule: HP1
 $t_r = 7.1$ min



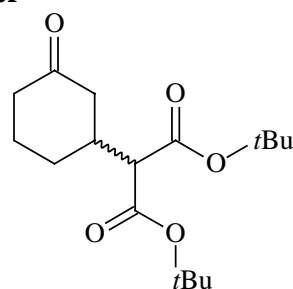
5.4.4 (±)-Diethyl-2-(3'-oxocyclohexyl)malonsäureester

Summenformel:	$C_{13}H_{20}O_5$	
Molare Masse:	256.30 g/mol	
Ausbeute:	77%	
R _f -Wert:	0.38	(Aceton/ <i>n</i> -Hexan 1:3)
¹ H-NMR:	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 0.98 (t, ³ J _{HH} = 7.17 Hz, 3 H; CH ₃); 0.99 (t, ³ J _{HH} = 7.17 Hz, 3 H; CH ₃); 1.25 (m, 1 H; CH ₂); 1.39 (m, 1 H; CH ₂); 1.67 (m, 1 H; CH); 1.79 (m, 1 H; CH ₂); 2.08 (m, 2 H; CH ₂); 2.13 (m, 2 H; CH ₂); 2.27 (m, 1 H; CH ₂); 3.08 (m, 1 H; CH(CO ₂) ₂); 3.95 (q, ³ J _{HH} = 7.07 Hz, 2 H; CH ₂); 3.97 (q, ³ J _{HH} = 8.54 Hz, 2 H; CH ₂) ppm.	
¹³ C-NMR:	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 14.2 (CH ₃); 24.8 , 28.9 , 38.2 , 41.1 , 41.7 (CH ₂); 45.2 , 57.0 (CH); 61.5 , 61.6 (OCH ₂); 167.9 , 168.0 (C=O); 209.6 (C _{CyHex} =O) ppm.	
EI-MS:	m/z (%) = 256.1 (1) [M ⁺], 211.1 (30) [C ₁₀ H ₁₃ O ₅ ⁺], 182.1 (47) [C ₉ H ₁₀ O ₄ ⁺], 160.1 (91) [C ₇ H ₁₂ O ₄ ⁺], 97.1 (100) [C ₆ H ₉ O ⁺].	
HR-MS	ber. 256.1311, gef. 256.1306 für M ⁺ .	
IR (KBr-Pressling):	ν̃ = 1751 [s, (C=O)]; 1732 [s, (C=O)]; 1716 [s, (C=O)] cm ⁻¹ .	
HPLC:	(HPLC System A, Chiracel AS, Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/2-Propanol 90:10, 20 °C, 16 bar, 1.0 ml/min) t ₁ = 13.4 min, t ₂ = 16.2 min, ee% = 0	
GCMS:	Chromatographiesäule: HP1 t _r = 8.1 min	

5.4.5 (±)-Di-*tert.*-butyl-2-(3'-oxocyclohexyl)malonsäureesterSummenformel: C₁₇H₂₈O₅

Molare Masse: 380.44 g/mol

Ausbeute: 86%

R_f-Wert: 0.40 (Aceton/*n*-Hexan 1:3)**[14d]**¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ = **1.44** (s, 18 H; CH₃); **1.5-2.5** (m, 9 H; CH₂); **3.06** (m, 1 H; CH(CO₂)₂) ppm.¹³C-NMR: (125 MHz, CDCl₃): δ = **25.3** (CH₂); **28.6** (CH₃); **29.4, 38.5, 41.8** (CH₂); **45.9, 59.4** (CH); **82.5** (C_{quart, tBu}); **168.0, 168.0** (C=O), **210.7** (C_{CyHex=O}) ppm.EI-MS: m/z (%) = **312.2** (6) [M⁺], **256.1** (9) [M⁺ - *t*Bu + 2H], **200.0** (54) [M⁺ - 2 *t*Bu + 2 H], **154.0** (22) [M⁺ - 2 *t*Bu - CO₂], **97.1** (100) [C₆H₉O⁺], **57.1** (100) [*t*Bu⁺].HR-MS ber. 312.1936, gef. 312.1944 für M⁺.IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 1750 [s, (C=O)]; 1736 [s, (C=O)]; 1715 [s, (C=O)] cm⁻¹.HPLC: (HPLC System A, Chiracel AS, Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/2-Propanol 95:5, 20 °C, 16 bar, 1.0 ml/min) t₁ = 5.7 min, t₂ = 6.1 min, ee% = 0GCMS: Chromatographiesäule: HP1
t = 10.3 min

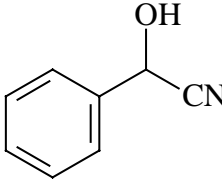
5.5 Versuchte Darstellung einer Aluminium-Bi(phenanthrenchinon)-Verbindung (R)-[17] und deren Einsatz in der katalytischen Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylcyanid

Alle Arbeiten finden aufgrund der extremen Feuchtigkeit- und Luftempfindlichkeit der Reagenzien in einer Glove-Box unter absoluten Bedingungen statt.

Zu einer auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung aus 52 mg (0.088 mmol) geschütztem Bi(phenanthrenchinon) **[6b]** in 4 ml Tetrahydrofuran werden 1 Äquivalent Aluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Trimethylaluminium (2M in Toluol) oder Triethylaluminium (1.9M in Toluol) hinzugegeben und für 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Zugabe ist eine sofortige Umfärbung von intensiv gelb nach grüngrau zu beobachten. Das Reaktionsgemisch **[17]** wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und, aufgrund der hohen Empfindlichkeit, ohne Aufarbeitung direkt in den Katalysen eingesetzt.

Zu der Lösung von **[17]** werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ nacheinander unter Rühren 81 μl (0.88 mmol, 84.9 mg) Benzaldehyd und 186 μl (1.4 mmol, 138.9 mg) Trimethylsilylcyanid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei dieser Temperatur unter gelegentlichem Schütteln aufbewahrt. Während dieser Zeit ist keine Änderung der Farbe oder der Beschaffenheit des Reaktionsgemisches zu beobachten. Die Hydrolyse wird durch zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur unter Zugabe von 5 ml 1N Salzsäurelösung durchgeführt. Es wird mit Essigsäureethylester extrahiert (3x10ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel A chromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether 40-60/Diethylether 3:1), wobei eine erste violette Fraktion, die Zersetzungsprodukte und anorganische Salze abgetrennt werden. Die fünfte Fraktion enthält das farblose Produkt.

5.5.1 (±)-Mandelsäurenitril

Summenformel:	C ₈ H ₇ NO	
Molare Masse:	133.15 g/mol	
Ausbeute:	26%	[14a]
R _f -Wert:	0.38 (Et ₂ O/PE 1:3)	
¹ H-NMR:	(300 MHz, CDCl ₃): δ = 4.12 (m, 1 H; OH); 5.33 (m, 1 H; CH); 7.15-7.45 (m, 5 H; H _{Ar}) ppm.	
¹³ C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃): δ = 63.4 (CH); 119.1 (CN); 126.7, 129.1 (C _{o,m-Ar}); 129.7 (C _{p-Ar}); 135.4 (C _{Ar}) ppm.	
EI-MS:	m/z (%) = 133.1 (25) [M ⁺], 107.1 (70) [M ⁺ - CN], 105.1 (100) [M ⁺ - CN - 2H], 77.0 (16) [Ph ⁺].	
HR-MS	ber. 133.0528, gef. 133.0529 für [M ⁺].	
HPLC:	HPLC System C, Chiracel OD:Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/2-Propanol 90:10, 20 °C, 23 bar, 1.0ml/min t ₁ = 6.0 min, t ₂ = 9.3 min, ee% = 0	
GCMS:	Chromatographiesäule: HP1 t = 11.3 min	

5.6 Versuchte Darstellung einer Titan-Bi(phenanthrenchinon)-Verbindung (*R*)-[19t], einer Zirkonium-Bi(phenanthrenchinon)-Verbindung (*R*)-[19z] und deren Einsatz in der katalytischen Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylcyanid

Zu einer Lösung aus 28 mg (0.05 mmol) geschütztem Bi(phenanthrenchinon) [7b] in 5 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 14.8 µl (0.05 mmol) Titan-(IV)-*iso*-propoxid und 200 mg Molsieb (4Å) hinzugegeben und die Reaktionslösung 1 h bei Siedetemperatur gerührt. Nach der Zugabe ist ein sofortiger Farbumschlag von violett nach blaugrün zu beobachten. Das Reaktionsgemisch [19t] ist nach Abkühlen auf Raumtemperatur direkt in der Katalyse einsetzbar.

Zu einer Lösung aus 70 mg (0.125 mmol) geschütztem Bi(phenanthrenchinon) [7b] in 5 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 50 µl (0.125 mmol, 48 mg) Zirkoniumtetra-*tert*-butoxid hinzugegeben und die Reaktionslösung für 20 min. gerührt. Nach der Zugabe ist ein sofortiger Farbumschlag von violett nach blaugrün zu beobachten. Anschliessend erfolgt die Zugabe von 21.5 mg (0.125 mmol) (*R*)-(+)- α -Methyl-(2-naphthyl)methanol. Das Reaktionsgemisch [19z] ist nach einer weiteren Stunde Rühren direkt in der Katalyse einsetzbar.

Zu der Katalysatorlösung aus [19t] oder [19z] werden bei -78 °C nacheinander unter Rühren 50 µl (0.5 mmol, 52.25 mg) Benzaldehyd und nach 10 Min. 170 µl (0.55 mmol, 181.5 mg) Allyltributylzinn gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -23 °C erwärmt und 72 h bei dieser Temperatur unter gelegentlichem Schütteln aufbewahrt. Während dieser Zeit ist keine Änderung der blaugrünen Farbe oder der Beschaffenheit des Reaktionsgemisches zu beobachten. Die Hydrolyse wird durch zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur unter Zugabe von 5 ml 1N Salzsäurelösung ([19t]) oder 5 ml 1M wässriger Kaliumfluoridlösung durchgeführt ([19z]). Die Reaktionsmischungen werden über Celite filtriert, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet. Der Rückstand wird an Kieselgel A chromatographisch

gereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Aceton 17:3) wobei eine erste violette Fraktion, die Zersetzungsprodukte und anorganische Salze abgetrennt werden. Die dritte Fraktion enthält das farblose Produkt.

5.6.1 \pm -4-Phenyl-1-buten-4-ol [20]

Summenformel: $C_{10}H_{12}O$

Molare Masse: 148.20 g/mol

R_f -Wert: 0.29 (*n*-Hexan/Aceton 17:3)

EI-MS: m/z (%) = 149.0 (100) [$M^+ + H$].

HPLC: (HPLC System C, Chiracel OD, Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/2-Propanol 90:10, 20 °C, 23 bar, 1.0 ml/min)
 $t_1 = 5.3$ min, $t_2 = 5.7$ min, ee% = 0

GCMS: Chromatographiesäule: HP1
 $t_r = 5.05$ min

5.7 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Di-*iso*-propoxytitan-(IV)-dichlorid [23]. Versuchte Darstellung eines Titandichlorid-Bi(phenanthrenchinon)-Katalysators (R)-[21] und dessen Einsatz in der katalytischen En-Reaktion von α -Methylstyren und Glyoxalsäureethylester

Zu einer Lösung aus 2.98 ml (10 mmol) Titan-(IV)-*iso*-propoxid in 5 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur langsam 1.10 ml (10 mmol) Titan-(IV)-chlorid unter Rühren hinzugegeben und anschließend für 6 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Umkehrfritte abfiltriert und zweimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Umkristallisation aus 3 ml *n*-Hexan erhält man 2.53 g (67%) an farblosen Kristallen des Produktes [23].

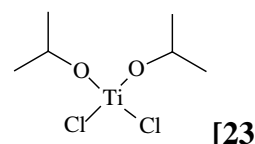
Zu einer Lösung aus 28 mg (0.05 mmol) geschütztem Bi(phenanthrenchinon) [7b] in 5 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 11.8 mg (0.05 mmol) [23] (und gegebenenfalls 200 mg Molsieb (4Å) (für 36 h bei 280 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ Torr getrocknet) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe ist ein sofortiger Farbumschlag von violett nach grün zu beobachten. [21] wird ohne weitere Aufarbeitung direkt in der Katalyse eingesetzt.

Zu einer Katalysatorlösung aus [21] werden bei -78 °C nacheinander unter Rühren 65 μ l (0.5 mmol, 59.1 mg) α -Methylstyren und 99 μ l (0.5 mmol, 51.1 mg) einer 50%igen Ethylglyoxylat-Lösung in Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -30 °C erwärmt und 72 h bei dieser Temperatur unter gelegentlichem Schütteln aufbewahrt. Während dieser Zeit ist keine Änderung der grünen Farbe oder der Beschaffenheit des Reaktionsgemisches zu beobachten. Die Hydrolyse wird durch zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur unter Zugabe von 3 ml 2N Salzsäurelösung erreicht. Die leicht violette organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Aufgrund eines fehlenden Nachweises des Produktes, sei es im Dünnschichtchromatogramm, in der EI-MS oder der GCMS, wurde von einer weiteren Aufarbeitung abgesehen.

5.7.1 Di-*iso*-propoxytitan-(IV)-dichlorid [23]

Summenformel: $C_6H_{14}Cl_2O_2Ti$

Molare Masse: 236.96 g/mol



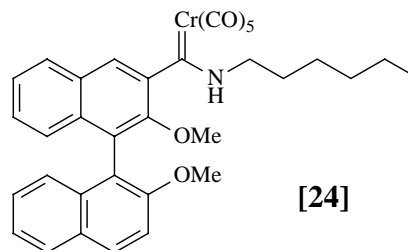
1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.42$ (d, $^3J_{HH} = 6.03$ Hz, 12 H; OH); **4.88** (br, s, 2 H; CH) ppm.

^{13}C -NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 24.9$ (CH₃); **84.9** (CH) ppm.

5.8 Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse von [5a] mit Monoaminoalkanen

Zu einer auf mind. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von [(*R*)/(*S*)/(\pm)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]-(pentacarbonyl)chrom(0) **[5a]** in Tetrahydrofuran ($c \approx 0.08$ mmol/ml) wird eine Lösung aus 1.1 Äquivalenten Aminoalkan in 20 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren wird entlang eines Temperaturgradienten innerhalb 30 Min die Temperatur schrittweise auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, dabei wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene zähe Feststoff wird zunächst in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgel A aufgezogen und dann an Kieselgel A chromatographisch zur Abtrennung der Zersetzungsprodukte vorgereinigt (Laufmittel: Petrolether 40-60/Diethylether 3:1). Alle weiteren aufgefangenen und zusammengeführten gelben Fraktionen werden nochmals an Kieselgel B chromatographisch gereinigt und aufgetrennt (Laufmittel: Petrolether 40-60/Diethylether 3:1). Da keine vollständige Trennung möglich ist, enthalten die gesammelten ersten und letzten Fraktionen reines (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomer, und ansonsten ein Gemisch beider. Alle Aminolyseprodukte sind leuchtend gelbe Feststoffe.

5.8.1 **([(R)/(S)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[hexylamino]-carben)-(pentacarbonyl)chrom(0) [24]**



Summenformel: $C_{34}H_{31}CrNO_7$

Molare Masse: 617.62 g/mol

Ausbeute: siehe Tabelle C—6 und Tabelle C—7

R_f-Wert: 0.40 und 0.28 (Et₂O/PE 40-60 1:3)

¹H NMR (400.13 MHz, d₆-Benzol, 25 °C): δ = **8.81** (s, 1H, NH), **7.79** (t, ³J(H,H)=10.61Hz, 2H, H_{Ar}), **7.68** (d, ³J(H,H)=5.81Hz, 1H, H_{Ar}), **7.47** (s, 1H, H_{Ar}), **7.33** (d, ³J(H,H)=6.44Hz, 1H, H_{Ar}), **7.30-6.90** (m, 7H, H_{Ar}), **3.30** (s, 6H, OCH₃), **2.84** (s, 2H, NCH₂), **1.91** (m, 2H, 2-CH₂), **1.55-0.87** (m, 8H, CH₂), **0.81** (t, ³J(H,H)=5.56Hz, 2H, 3-CH₂)

¹H NMR (Z-Isomer) (400.13 MHz, d₆-Benzol, 25 °C): δ = **9.14** (s, 1H, NH), **7.79-6.90** (m, 11H, H_{Ar}), **3.73** (m, 2H, NCH₂), **3.31** (s, 3H, OCH₃), **3.25** (s, 3H, OCH₃), **1.55-0.72** (m, 11H, CH₂, CH₃).

¹³C NMR (E-Isomer) (75.04 MHz, d₆-Benzol, 25 °C): δ = **278.1** (C=Cr), **223.7** (CO_{trans}), **218.2** (CO_{cis}), **155.7**, **147.8**, **142.6**, **134.4**, **134.1**, **130.5(+)**, **130.3**, **129.5**, **128.7(+)**, **128.6(+)**, **126.9 (+)**, **126.6(+)**, **125.5 (+)**, **125.5(+)**, **125.0(+)**, **123.9(+)**, **123.1**, **120.0(+)**, **119.1**, **113.4(+)** (C_{Ar}), **59.6(+)**, **55.6(+)** (OCH₃), **51.5(-)** (NCH₂), **31.2(-)**, **28.7(-)**, **26.2(-)**, **22.7(-)** (CH₂), **14.0(-)** (CH₃).

¹³C NMR (Z-Isomer) (75.04 MHz, d₆-Benzol, 25 °C): δ = **276.0** (C=Cr), **224.2** (CO_{trans}), **218.3** (CO_{cis}), **155.4**, **148.0**, **134.9**, **134.1**, **133.6**, **130.4(+)**, **130.3**, **129.5**, **128.5(+)**, **128.2(+)**, **127.4 (+)**, **126.7(+)**, **126.1 (+)**, **125.7(+)**, **125.6(+)**, **124.3(+)**, **124.1**, **121.5(+)**, **119.4**, **113.3(+)** (C_{Ar}), **60.0(+)**, **55.7(+)** (OCH₃), **53.6(-)** (NCH₂), **31.6(-)**, **29.2(-)**, **26.4(-)**, **22.7(-)** (CH₂), **14.1(-)** (CH₃).

FAB-MS: m/z (%) = **617.2** ([M]⁺, 2), **589.2** ([M - 1CO]⁺, 6), **561.2** ([M - 2CO]⁺, 1), **533.3** ([M - 3CO]⁺, 7), **505.2** ([M - 4CO]⁺, 80), **477.3** ([M - 5CO]⁺, 100), **525.1** ([M - 5CO - Cr]⁺, 38)

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = **2051** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A₁¹], **1969** [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B¹], **1928** [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm⁻¹.

HPLC: (HPLC System C, Nucleosil 100 NO2: Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 51 bar, 1.0 ml/min)
 $t_r = 6.25, 6.63$ Min.

5.9 Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse von [5a] mit Diaminoalkanen im Überschuss

Zu einer auf mind. -40 °C gekühlten Lösung von Diaminoalkan ($c \approx 1.5$ mmol/ml) in Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 0.05 Äquivalenten [(*R*)/(*S*)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]-(pentacarbonyl)chrom(0) [5a] in 20 ml Tetrahydrofuran über einen Tropftrichter über einen Zeitraum von 1 h langsam zugetropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird die Temperatur auf 10 °C erhöht und gleichzeitig das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene zähe Feststoff wird aufgrund der hohen Polarität der Produkte an Kieselgel B mit dem Laufmittelgemisch Petrolether 40-60/Methylenchlorid/ Methanol/Triethylamin 20:5:1:0.5 chromatographisch gereinigt und aufgetrennt. Die gesammelten einzelnen Fraktionen enthalten aufgrund der unvollständigen Trennbarkeit ein Gemisch der (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomer. Alle Aminolyseprodukte sind leuchtend gelbe Feststoffe.

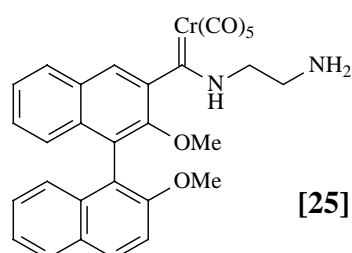
5.9.1 [(*R*)/(*S*)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[2''-aminoethylen-amino]-carben)-(pentacarbonyl)chrom(0) [25]

Summenformel: $C_{30}H_{24}CrN_2O_7$

Molare Masse: 576.53 g/mol

Ausbeute: 65%

R_f -Wert: 0.40 und 0.36
 (PE 40-60/CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃ 20:5:1:0.5)



[25]

¹ H NMR (<i>E/Z</i>)-Isomerenmisch	(500.13 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 10.89 (s, 1H, NH), 10.70 (s, 1H, NH), 8.03, 7.86 (m, 2H, 5,5'-H), 7.55-7.03 (m, 9H, Ar-H), 3.68 (s, 3H, OCH ₃), 3.57 (s, 3H, OCH ₃), 3.32, 3.28 (m, 4H, N-CH ₂), 2.71 (s, br, 2H, NH ₂), 2.24 (s, 3H, NCH ₃), 1.93 (m, 4H, 2-CH ₂).
¹³ C NMR	(125 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 275.3, 273.8 (C=Cr), 226.7, 221.7 (CO _{trans}), 218.7, 218.6 (CO _{cis}), 56.5, 56.2, 56.2, 56.1 (OCH ₃), 47.3 (NCH ₂).
EI-MS:	m/z (%) = 314.2 ([BINOMe] ⁺ , 80), 59.1 ([NH-C ₂ H ₄ -NH ₂] ⁺ , 100)
FAB-MS:	m/z (%) = 576 ([M] ⁺ , 3), 436.1 ([M - 5CO] ⁺ , 24)
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2053 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1970 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1928 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .
HPLC:	(HPLC System C, Nucleosil 100 NO2: Lösungsmittelgemisch 2-Propanol/TBME 20:80, 20 °C, 25 bar, 1.0 ml/min) t _r = 5.96, 6.78 Min.
(<i>Z</i>)/(<i>E</i>)-Verhältnis:	66:34 (Integral ¹ H-NMR Amidprotonen, Zuordnung nicht gesichert) 61:39 (Integral HPLC, Zuordnung nicht gesichert)

5.9.2 ((*R*)/(*S*)/(\pm)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl)-[6''-aminohexan-amino]-carben)-(pentacarbonyl)chrom(0) [26]

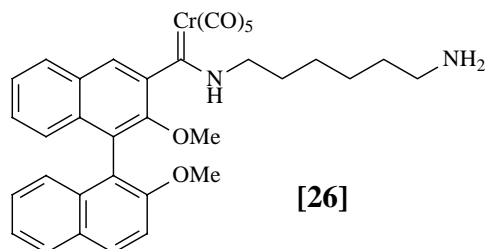
Summenformel: C₃₄H₃₂CrN₂O₇

Molare Masse: 632.63 g/mol

Ausbeute: 76%

R_f-Wert: 0.82 und 0.77
(PE 40-60/CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃ 10:3:1:0.5)

FAB-MS: m/z (%) = **633.1** ([M+H]⁺, 4), **577.1** ([M - 2CO + H]⁺, 2), **492.1** [M - 2CO + H]⁺, 30)



IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 2053$ [s, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, A₁¹], **1970** [w, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, B¹], **1928** [vs, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, E] cm⁻¹.

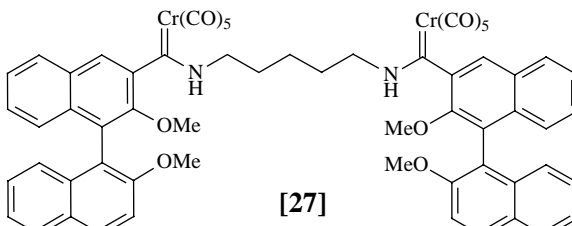
HPLC: (HPLC System C, Nucleosil 100 NO2: Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/TBME 60:40, 20 °C, 21 bar, 1.0 ml/min)
t_r = 10.9, 11.9 Min.

(*Z*)/(*E*)-Verhältnis: 54:46
(Integral HPLC, Zuordnung nicht gesichert)

5.10 Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse von [5a] mit halbäquivalenten Mengen an Diaminoalkanen

Zu einer auf mind. -40 °C gekühlten Lösung von [(*R*)/(*S*)/(±)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]-(pentacarbonyl)chrom(0) **[5a]** in Tetrahydrofuran (*c* ≈ 0.08 mmol/ml) wird eine Lösung aus 0.5 Äquivalenten Diaminoalkan in 15 ml Tetrahydrofuran über einen Tropftrichter über einen Zeitraum von 1 h langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren wird entlang eines Temperaturgradienten innerhalb 30 Min die Temperatur schrittweise auf 10 °C erhöht, dabei wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene zähe Feststoff wird zunächst in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgel A aufgezogen und dann an Kieselgel A chromatographisch zur Abtrennung der Zersetzungsprodukte vorgereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1). Alle weiteren aufgefangenen und zusammengeführten gelben Fraktionen werden nochmals an Kieselgel B chromatographisch gereinigt und aufgetrennt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1). Eine Auftrennung der (*EE*)-, (*EZ*)- und (*ZZ*)-Isomeren ist nicht möglich. Alle Aminolyseprodukte sind leuchtend gelbe Feststoffe.

**5.10.1 (Bis-[(*R*)/(*S*)/(\pm)-2',2''-dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-
(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[1,5-pentandiyl]**

Summenformel:	$C_{61}H_{46}Cr_2N_2O_{14}$	 <p style="text-align: center;">[27]</p>
Molare Masse:	1135.03 g/mol	
Ausbeute:	64%	
R_f -Wert:	0.66, 0.60 und 0.53 (<i>n</i> -Hexan/EtOAc 2:1)	
1H NMR (<i>EE/EZ/ZZ</i>)-Isomergemisch	(500.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 10.34, 9.66$ (s, 1H, NH), 3.60 (s, 3H, OCH_3).	
^{13}C NMR	(125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 278.6, 277.9$ (C=Cr), $224.2, 223.4$ (CO_{trans}), $218.3, 218.3$ (CO_{cis}), $56.2, 56.1, 55.9, 55.7, 55.6$ (OCH_3).	
FAB-MS:	m/z (%) = 1135.1 ($[M]^+$, 1), 1050.2 ($[M - 3CO]^+$, 2), 994.3 ($[M - 5CO]^+$, 6), 966.2 ($[M - 6CO]^+$, 3), 938.3 ($[M - 7CO]^+$, 12), 854.3 ($[M - 10CO]^+$, 40), 802.4 ($[M - 10CO - Cr]^+$, 100).	
IR (CH_2Cl_2):	$\tilde{\nu} = 2052$ [s, $\tilde{\nu}(C=O)$, A_1^1], 1969 [w, $\tilde{\nu}(C=O)$, B^1], 1928 [vs, $\tilde{\nu}(C=O)$, E] cm^{-1} .	
(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Verhältnis	44:56 (Integral 1H -NMR Amidprotonen, Zuordnung nicht gesichert)	
HPLC:	(HPLC System C, Nucleosil 100 NO2: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 20 bar, 1.0 ml/min) $t_1 = 11.3$ Min, $t_2 = 12.3$ Min, $t_3 = 13.9$ Min.	

**5.10.2 (Bis-[(R)/(S)/(±)-2',2''-dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-
(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[1,5-diyl-diethylenamin]**

Summenformel:	$C_{60}H_{45}Cr_2N_3O_{14}$	
Molare Masse:	1136.02 g/mol	
Ausbeute:	72%	[28]
R _f -Wert:	0.52, 0.44 und 0.30	(<i>n</i> -Hexan/EtOAc 2:1)
¹ H NMR (<i>EE/EZ/ZZ</i>)-Isomerenmisch	(500.13 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C): δ = 9.65, 9.34 (s, 1H, NH).	
¹³ C NMR	(125 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C): δ = 278.2, 278.0 (C=Cr), 223.9, 223.9 (CO _{trans}), 218.3, 218.2 (CO _{cis}), 56.2, 56.1, 56.0, 55.6 (OCH ₃).	
FAB-MS:	m/z (%) = 1136.2 ([M] ⁺ , 2), 1107.2 ([M - 1CO - H] ⁺ , 2), 995.2 ([M - 5CO - H] ⁺ , 11), 940.3 ([M - 7CO] ⁺ , 4), 912.3 ([M - 8CO] ⁺ , 1), 883.3 ([M - 9CO - H] ⁺ , 1), 855.2 ([M - 10CO - H] ⁺ , 85), 803.3 ([M - 10CO - Cr - H] ⁺ , 100)	
IR (CH ₂ Cl ₂):	ν̃ = 2053 [s, ν̃(C=O), A ₁ ¹], 1969 [w, ν̃(C=O), B ¹], 1928 [vs, ν̃(C=O), E] cm ⁻¹ .	
HPLC:	(HPLC System C, Nucleosil 100 NO2: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 21 bar, 1.0 ml/min) t _r = 12.9, 14.2, 14.6 Min.	

**5.10.3 (Bis-[(R)/(S)/(±)-2',2''-dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-
(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[1,5-diyl-oxydiethylen]**

Summenformel:	$C_{60}H_{44}Cr_2N_2O_{15}$	
Molare Masse:	1137.01 g/mol	
Ausbeute:	24%	[29]
R _f -Wert:	0.84, 0.80 und 0.74	(<i>n</i> -Hexan/EtOAc 1:1)

¹ H NMR (<i>EE/EZ/ZZ</i>)-Isomeregemisch	(300.13 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C): δ = 9.04, 8.34 (m, 1H, NH), 3.02, 3.00, 2.95 (s, 6H, OCH ₃).
¹³ C NMR (<i>EE/EZ/ZZ</i>)-Isomeregemisch	(125 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C): δ = 281.7, 281.3 (C=C _r), 223.4, 223.3 (CO _{trans}), 218.2, 218.1 (CO _{cis}), 56.1, 55.6 (OCH ₃).
FAB-MS:	m/z (%) = 1137.2 ([M] ⁺ , 1), 1108.2 ([M - 1CO - H] ⁺ , 1), 1053.2 ([M - 3CO] ⁺ , 1), 996.2 ([M - 5CO - H] ⁺ , 9), 856.1 ([M - 10CO - H] ⁺ , 37), 804.2 ([M - 10CO - Cr - H] ⁺ , 100)
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2055 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1971 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1932 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .
HPLC:	(HPLC System C, Nucleosil 100 NO2: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 20 bar, 1.0 ml/min) t _r = 11.5, 12.0, 12.7 Min.

5.11 Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse von [5a] mit Triaminoalkanen

Zu einer auf mind. -40 °C gekühlten Lösung von [(*R*)/(*S*)/(\pm)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-yl]-[methoxycarben]-(pentacarbonyl)chrom(0) **[5a]** in Tetrahydrofuran (c ≈ 0.08 mmol/ml) wird eine Lösung aus 0.33 Äquivalenten Diaminoalkan in 10 ml Tetrahydrofuran über einen Tropftrichter über einen Zeitraum von 2 h langsam zugetropft. Nach 1 h Rühren wird entlang eines Temperaturgradienten innerhalb von 30 Min die Temperatur schrittweise auf 10 °C erhöht, dabei wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene zähe Feststoff wird zunächst in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgel A aufgezogen und dann an Kieselgel A chromatographisch zur Abtrennung der Zersetzungsprodukte vorgereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1). Alle weiteren aufgefangenen und zusammengeführten gelben Fraktionen werden nochmals an Kieselgel B chromatographisch gereinigt und aufgetrennt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1). Eine Auftrennung der (*EEE*)-, (*EEZ*)-, (*EZZ*)- und (*ZZZ*)-Isomeren ist nicht möglich. Alle Aminolyseprodukte sind leuchtend gelbe Feststoffe.

**5.11.1 (Tris-[(R)/(S)/(±)-2',2''-dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-
(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[2,2',2''-triyl-triethylenamin]**

Summenformel: $C_{90}H_{66}Cr_3N_4O_{21}$

Molare Masse: 1695.52 g/mol

Ausbeute: 12%

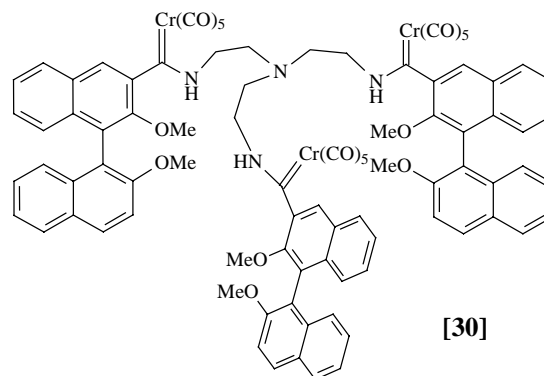
R_f-Wert: 0.46, 0.37 und 0.33 (*n*-Hexan/EtOAc 2:1)

¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = **279.1, 278.2** (C=Cr), **222.4, 221.9** (CO_{trans}), **217.1, 216.8** (CO_{cis}), **58.8, 55.0, 54.4** (OCH₃).
(*EEE/EEZ/EZZ/ZZZ*)-
Isomergemisch

FAB-MS: *m/z* (%) = **1555.2** ([M - 5CO]⁺, 1), **1359.1** ([M - 13CO]⁺, 3), **1275.3** ([M - 15CO]⁺, 14), **1223.3** ([M - 15CO - Cr]⁺, 13)

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = **2052** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A₁¹], **1969** [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B¹], **1928** [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm⁻¹.

HPLC: (HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/TBME 80:20, 20 °C, 18 bar, 1.0 ml/min) *t_r* = 11.03, 12.9, 14.1, 17.13 Min.



[30]

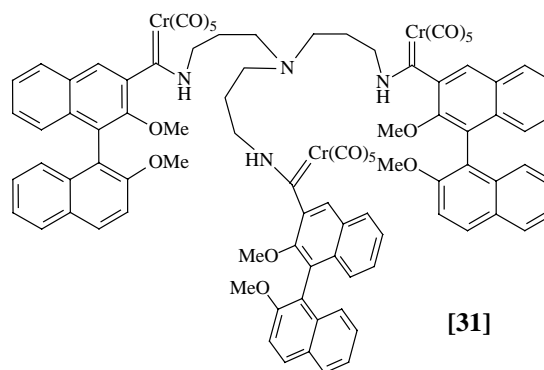
**5.11.2 (Tris [(R)/(S)/(±)-2',2''-Dimethoxy-1',1''-binaphthyl-3-yl]-
(pentacarbonyl)chrom(0)-aminocarben)-[2,2',2''-triyl-tripropylenamin]**

Summenformel: $C_{93}H_{68}Cr_3N_4O_{21}$

Molare Masse: 1737.60 g/mol

Ausbeute: 26%

R_f-Wert: 0.43 und 0.36 (PE 40-60 /EtOAc 2:1)



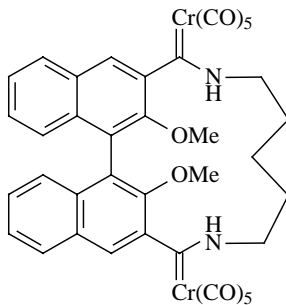
[31]

¹³ C NMR (<i>EEE/EEZ/EZZ/ZZZ</i>)- Isomergemisch	(100 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C): δ = 278.3, 275.0 (C=Cr), 222.7, 222.3 (CO _{trans}), 217.1, 216.9 (CO _{cis}), 58.9, 55.0 (OCH ₃).
FAB-MS:	m/z (%) = 1457.4 ([M - 10CO] ⁺ , 1), 1401.4 ([M - 12CO] ⁺ , 1), 1349.4 ([M - 14CO] ⁺ , 1), 1316.5 ([M - 15CO] ⁺ , 2), 1265.4 ([M - 15CO - Cr] ⁺ , 2)
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2055 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1972 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1929 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 80:20, 20 °C, 18 bar, 1.0 ml/min) t _r = 9.26, 10.45, 11.18, 12.55 Min.

5.12 Allgemeine Vorschrift zur Ringschlussaminolyse von [5b] mit Diaminoalkanen

Eine Lösung aus 1.18 g (1.5 mmol) (*R*)- oder (*S*)- oder rac-3,3'-[-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl]-bis[methoxycarben]-bis[pentacarbonylchrom(0)] **[5b]** in 120 ml Tetrahydrofuran und eine Lösung aus 1.65 mmol (1.1 equiv.) Diaminoalkan in 120 ml THF (im Falle von Diaminohydrochloriden zusammen mit 10 Äquivalenten an Natriumcarbonat als Base) werden zeitgleich in 760 ml gekühltes THF über einen Präzisionstropftrichter gleichmäßig und unter kräftigem Rühren in einem Zeitraum von 2 h zugetropft. Anschließend wird entlang einer Temperaturgradienten in 3 h schrittweise auf 10 °C erwärmt. Anschließend wird eine Lösung aus 0.495 mmol (0.3 equiv.) Diaminoalkan in 10 ml THF zugegeben und 1 h bei 10 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene zähe Feststoff wird zunächst in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgel aufgezogen und dann an Kieselgel A chromatographisch vorgereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1) wobei die Zersetzungsprodukte abgetrennt werden und alle weiteren aufgefangenen und zusammengeführten gelben Fraktionen wiederum an Kieselgel B chromatographisch getrennt werden (Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 4:1). Die gesammelten Fraktionen enthalten je nach eingesetztem Amin (*EE*)-, (*EZ*)- oder (*ZZ*)-Isomere. Alle Aminolyseprodukte sind leuchtend gelbe Feststoffe.

5.12.1 Decacarbonyl-[N,N'-(pentan-1,5-diyI)-(\pm /*R*)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0)

Summenformel:	$C_{39}H_{28}Cr_2N_2O_{12}$	
Molare Masse:	820.65 g/mol	
Ausbeute:	60%	
R _f -Wert:	0.54 (CH ₂ Cl ₂ /PE 40-60 1:1)	
¹ H NMR (<i>EE</i> -Isomer)	(300.13 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 10.37 (s, 2H, NH), 7.95 (d, ³ J(H,H)=5.27Hz, 2H, 5,5'-H), 7.82 (s, 2H, 4,4'-H), 7.67 (d, ³ J(H,H)=5.27Hz, 2H, 8,8'-H), 7.43 (m, 4H, 6,6',7,7'-H), 3.47 (m, 2H, NCH ₂), 3.08 (m, 2H, NCH ₂), 2.83 (s, 6H, OCH ₃), 2.02 (m, 2H, 2-CH ₂), 1.70 (m, 2H, 2-CH ₂), 1.47 (m, 2H, 3-CH ₂)	
¹ H NMR (<i>EE</i> -Isomer)	(300.13 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 8.93 (d, ³ J(H,H)=9.74Hz, 2H, NH), 7.94 (d, ³ J(H,H)=9.73Hz, 2H, 5,5'-H), 7.77 (s, 2H, 4,4'-H), 7.63 (d, ³ J(H,H)=8.25Hz, 2H, 8,8'-H), 7.49 (ddd, ³ J(H,H)=8.15Hz, ³ J(H,H)=6.86Hz, ⁴ J(H,H)=1.29Hz, 2H, 6,6'-H), 7.44 (ddd, ³ J(H,H)=8.27Hz, ³ J(H,H)=6.87Hz, ⁴ J(H,H)=1.36Hz, 2H, 7,7'-H), 3.48 (m, 2H, NCH ₂), 3.06 (m, 2H, NCH ₂), 2.80 (s, 6H, OCH ₃), 1.91 (m, 2H, 2-CH ₂), 1.68 (m, 2H, 2-CH ₂), 1.49 (qui, ³ J(H,H)=6.38Hz, 2H, 3-CH ₂)	
¹³ C NMR (<i>EE</i> -Isomer)	(75.04 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 270.2 (C=Cr), 223.7 (CO _{trans}), 218.7 (CO _{cis}), 149.0 , 143.1 , 134.6 , 131.3 , 129.3 (+), 128.0 (+), 126.4 (+), 125.9 (+), 125.5 (+), 124.7 (C _{Ar}), 61.1 (OCH ₃)(+), 52.5 (NCH ₂)(-), 27.5 (2-CH ₂)(-), 22.8 (3-CH ₂)(-)	
¹³ C NMR (<i>EE</i> -Isomer)	(75.04 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 276.0 (C=Cr), 223.3 (CO _{trans}), 218.2 (CO _{cis}), 148.3 , 142.1 , 134.3 , 131.0 , 129.5 (+), 128.3 (+), 126.5 (+), 125.9 (+), 125.9 (+), 124.8 (C _{Ar}), 61.6 (OCH ₃)(+), 52.2 (NCH ₂)(-), 28.4 (2-CH ₂)(-), 22.2 (3-CH ₂)(-)	
FAB-MS:	m/z (%) = 792.0 ([M - CO] ⁺ , 10), 708.0 ([M - 4CO] ⁺ , 40), 680.0 ([M - 5CO] ⁺ , 100), 624.0 ([M - 7CO] ⁺ , 15), 596.0 ([M - 8CO] ⁺ , 3), 540.0 ([M - 10CO] ⁺ , 43)	
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2053 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1972 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1930 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .	

UV (THF): (<i>EE</i> -Isomer)	$\epsilon_{\max} = 233, 296, 358 \text{ nm}$
CD (<i>EE</i> -Isomer)	(Mol.CD, 589nm, MeOH, (<i>R</i>)-Enantiomer): $\Delta\epsilon_{\max}[\text{nm}(\Delta\epsilon)] = \mathbf{204.6}$ (4.3), $\mathbf{223.0}$ (17.9), $\mathbf{251.6}$ (-17.1), $\mathbf{319.8}$ (1.0), $\mathbf{342.6}$ (0.7), $\mathbf{366.0}$ (1.6)
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 23 bar, 1.0 ml/min) $t_r = 13.02 \text{ Min.}$

5.12.2 Decacarbonyl-[N,N'-(hexan-1,6-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenidene]dichrom(0)

Summenformel:

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$

Molare Masse:

834.68 g/mol

Ausbeute:

87% (*EE*-Produkt)
9% (*EZ*-Produkt)

R_f -Wert:

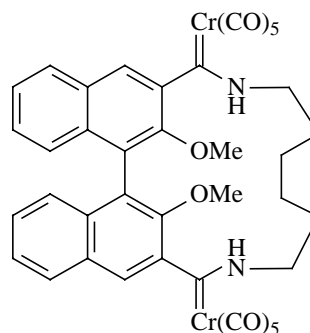
0.50 und 0.45 (CH₂Cl₂/PE 40-60 1:1) [34]
0.55 und 0.50 (*n*-Hexan/EtOAc 4:1)

¹H NMR
(*EZ*-Isomer)

(300.13 MHz, d₆-Benzol, 25°C): $\delta = \mathbf{8.76, 8.71, 8.59}$ (m, 2H, NH), $\mathbf{8.08, 7.76}$ (s, 2H, 4,4'-H), 7.75 (d, $^3J(\text{H,H})=6.16\text{Hz}$, 1H, 5,5'-H), $\mathbf{7.73}$ (d, $^3J(\text{H,H})=6.02\text{Hz}$, 1H, 5,5'-H), $\mathbf{7.59}$ (d, $^3J(\text{H,H})=8.36\text{Hz}$, 1H, 8,8'-H), $\mathbf{7.47}$ (d, $^3J(\text{H,H})=8.51\text{Hz}$, 1H, 8,8'-H), $\mathbf{7.30-7.20}$ (m, 2H, 6,6',7,7'-H), $\mathbf{7.03-7.15}$ (m, 2H, 6,6',7,7'-H), $\mathbf{4.06}$ (m, 1H, NCH₂), $\mathbf{3.31}$ (m, 1H, NCH₂), $\mathbf{3.21}$ (m, 1H, NCH₂), $\mathbf{2.15}$ (m, 1H, NCH₂), $\mathbf{2.79}$ (s, 3H, OCH₃), $\mathbf{2.63}$ (s, 3H, OCH₃), 0.90-1.30 (m, 8H, 2,3-CH₂).

¹H NMR
(*EE*-Isomer)

(300.13 MHz, d₆-Benzol, 25°C): $\delta = \mathbf{8.81}$ (d, $^3J(\text{H,H})=8.80\text{Hz}$, 2H, NH), $\mathbf{7.77}$ (s, 2H, 4,4'-H), $\mathbf{7.74}$ (d, $^3J(\text{H,H})=8.95\text{Hz}$, 2H, 5,5'-H), $\mathbf{7.57}$ (d, $^3J(\text{H,H})=8.36\text{Hz}$, 2H, 8,8'-H), $\mathbf{7.24}$ ("t", $^3J(\text{H,H})=8.00\text{Hz}$, 2H, 6,6'-H), $\mathbf{7.09}$ ("t", $^3J(\text{H,H})=7.19\text{Hz}$, 2H, 7,7'-H) $\mathbf{3.11}$ (m, 2H, NCH₂), $\mathbf{2.79, 2.63}$ (s, 6H, OCH₃), $\mathbf{2.30}$ (m, 2H, NCH₂), $\mathbf{1.30-1.1}$ (m, 8H, CH₂).

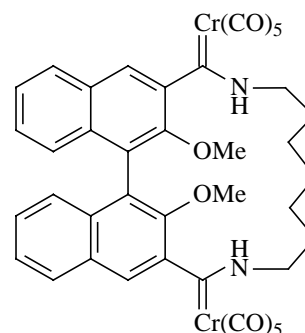


¹³ C NMR (<i>EZ</i> -Isomer)	(75.46 MHz, d ₆ -Benzol, 25°C): δ = 276.8 (C _E =Cr), 271.8 (C _Z =Cr), 223.3 , 222.9 (CO _{trans}), 218.3 , 218.2 (CO _{cis}), 150.1 , 147.9 , 142.8 , 142.6 , 133.6 , 133.5 , 130.6 , 130.4 , 129.2 (+), 128.9 (+), 128.3 (+), 127.7 (+), 126.5 (+), 126.1 (+), 125.6 (+), 125.5 (+), 125.4 (+), 123.8 , 123.3 , 123.1 (+) (C _{Ar}), 60.8 (+), 60.5 (+) (OCH ₃), 53.2 (-), 49.8 (-) (NCH ₂), 29.2 (-), 27.2 (-) (2-CH ₂), 24.9 (-), 24.6 (-) (3-CH ₂).
¹³ C NMR (<i>EE</i> -Isomer)	(75.46 MHz, d ₆ -Benzol, 25°C): δ = 276.3 (C=Cr), 223.1 (CO _{trans}), 218.2 (CO _{cis}), 148.2 , 142.6 , 133.9 , 130.7 , 128.9 (+), 127.9 (+), 126.2 (+), 125.6 (+), 123.8 (+), 123.3 (C _{Ar}), 60.5 (+) (OCH ₃), 50.3 (-) (NCH ₂), 25.0 (-) (2-CH ₂), 22.0 (-) (3-CH ₂).
¹ H NMR (<i>EZ</i> -Isomer)	(300.13 MHz, d ₈ -THF, 25°C): δ = 10.51 , 10.33 , 9.44 (m, 2H, NH), 7.98 (d, ³ J(H,H)=8.10Hz, 1H, 5,5'-H), 7.93 (d, ³ J(H,H)=8.48Hz, 1H, 5,5'-H), 7.89 (s, 1H, 4,4'-H), 7.65 (s, 1H, 4,4'-H), 7.58 (d, ³ J(H,H)=7.91Hz, 1H, 8,8'-H), 7.50-7.24 (m, 3H, 8,8',7,7'-H), 4.36 (m, 1H, NCH ₂), 3.92 (m, 1H, NCH ₂), 2.97 (s, 3H, OCH ₃), 2.75 (s, 3H, OCH ₃), 3.3-2.7 (m, 2H, NCH ₂), 2.0-1.5 (m, 8H, 2,3-CH ₂).
¹ H NMR (<i>EE</i> -Isomer)	(300.13 MHz, d ₈ -THF, 25°C): δ = 10.49 (s, 2H, NH), 7.93 (d, ³ J(H,H)=7.72Hz, 2H, 5,5'-H), 7.65 (s, 2H, 4,4'-H), 7.58 (d, ³ J(H,H)=7.91Hz, 2H, 8,8'-H), 7.44 (m, 2H, 6,6'-H), 7.40 (m, 2H, 7,7'-H), 3.41 (m, 2H, NCH ₂), 3.19 (m, 2H, NCH ₂), 2.86 (s, 6H, OCH ₃), 2.00-1.30 (m, 8H, 2,3-CH ₂).
¹³ C NMR (<i>EZ</i> -Isomer)	(75.46 MHz, d ₈ -THF, 25°C): δ = 271.7 (C _E =Cr), 269.4 (C _Z =Cr), 223.6 , 223.6 (CO _{trans}), 218.5 , 218.4 (CO _{cis}), 150.8 , 149.3 , 148.4 , 143.7 , 134.1 , 134.0 , 131.8 , 130.9 , 129.2 (+), 129.0 (+), 127.9 (+), 127.5 (+), 126.3 (+), 125.9 (+), 125.8 (+), 125.6 , 125.5 (+), 123.9 (+), 123.2 (+), 123.0 (C _{Ar}), 61.3 (+), 60.8 (+) (OCH ₃), 53.9 (-), 51.6 (-) (NCH ₂), 30.7 (-), 27.6 (-) (2-CH ₂), 26.3 (-), 26.0 (-) (3-CH ₂).
¹³ C NMR (<i>EE</i> -Isomer)	(75.46 MHz, d ₈ -THF, 25°C): δ = 271.9 (C=Cr), 223.9 (CO _{trans}), 218.8 (CO _{cis}), 149.1 , 143.9 , 134.6 , 131.4 , 129.3 (+), 127.9 (+), 126.4 (+), 126.0 (+), 123.9 (+), 123.6 (C _{Ar}), 61.0 (+) (OCH ₃), 51.8 (-) (NCH ₂), 26.6 (-) (2-CH ₂), 24.1 (-) (3-CH ₂).
FAB-MS:	m/z (%) = 834.2 ([M] ⁺ , 4), 806.0 ([M - CO] ⁺ , 16), 722.0 ([M - 4CO] ⁺ , 66), 694.0 ([M - 5CO] ⁺ , 100), 638.0 ([M - 7CO] ⁺ , 18), 554.0 ([M - 10CO] ⁺ , 39).
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2053 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1972 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1930 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .
UV (THF): (<i>EZ</i> -Isomer)	ε _{max} = 233, 298, 338, 357 nm

UV (THF): (<i>EE</i> -Isomer)	$\epsilon_{\max} = 234, 298, 338, 358 \text{ nm}$
Drehwert (<i>EZ</i> -Isomer)	(23°C, c=0.35 M, THF, 589nm) (<i>R</i>)-Enantiomer: 114° ; (<i>S</i>)-Enantiomer -110°
Drehwert (<i>EE</i> -Isomer)	(23°C, c=0.5 M, THF, 589nm): (<i>R</i>)-Enantiomer: 121°
CD (<i>EZ</i> -Isomer)	(Mol.CD, 589nm, MeOH, (<i>R</i>)-Enantiomer): $\Delta\epsilon_{\max}[\text{nm}(\Delta\epsilon)] = \mathbf{202.2}$ (16.3), $\mathbf{221.8}$ (70.4), $\mathbf{248.2}$ (-63.6), $\mathbf{315.6}$ (5.0), $\mathbf{341.4}$ (1.8), $\mathbf{362.2}$ (3.7) (Mol.CD, 589nm, MeOH, (<i>S</i>)-Enantiomer): $\Delta\epsilon_{\max}[\text{nm}(\Delta\epsilon)] = \mathbf{204.4}$ (-24.1), $\mathbf{221.6}$ (-99.0), $\mathbf{250.2}$ (94.2), $\mathbf{316.6}$ (-8.8), $\mathbf{340.2}$ (-2.7), $\mathbf{362.8}$ (-0.68)
CD (<i>EE</i> -Isomer)	(Mol.CD, 589nm, MeOH, (<i>R</i>)-Enantiomer): $\Delta\epsilon_{\max}[\text{nm}(\Delta\epsilon)] = \mathbf{203.6}$ (19.7), $\mathbf{221.0}$ (92.2), $\mathbf{251.0}$ (-92.2), $\mathbf{317.2}$ (7.4), $\mathbf{340.2}$ (2.5), $\mathbf{366.6}$ (7.3)
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 23 bar, 1.0ml/min) (<i>EZ</i>)-Isomer: $t_r = 7.26 \text{ Min}$, (<i>EE</i>)-Isomer: $t_r = 13.02 \text{ Min}$.

5.12.3 Decacarbonyl-[N,N'-(heptan-1,7-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0)

Summenformel:	$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$
Molare Masse:	848.70 g/mol
Ausbeute:	52% 31% (<i>EE</i> -Produkt) 21% (<i>EZ</i> -Produkt)



[35]

R_f -Wert:	0.59 und 0.43 (CH ₂ Cl ₂ /PE 40-60 1:1) 0.48 und 0.43 (<i>n</i> -Hexan/EtOAc 4:1)
--------------	---

¹ H NMR (<i>EZ</i> -Isomer)	(300.13 MHz, d ₆ -Benzol, 25 °C): $\delta = \mathbf{8.78, 8.13}$ (m, 2H, NH), $\mathbf{8.02}$ (s, 1H, 4,4'-H), $\mathbf{7.71}$ (d, ³ <i>J</i> (H,H)=8.07Hz, 1H, 5,5'-H), $\mathbf{7.64}$ (d, ³ <i>J</i> (H,H)=8.07Hz, 1H, 5,5'-H), $\mathbf{7.53}$ (s, 1H, 4,4'-H), $\mathbf{7.52}$ (d,
--	--

$^3J(\text{H,H})=8.51\text{Hz}$, 1H, 8,8'-H), **7.34** (d, $^3J(\text{H,H})=8.80\text{Hz}$, 1H, 8,8'-H), **6.93-7.27** (m, 2H, 6,6',7,7'-H), **4.25** (m, 1H, NCH₂), **3.21** (m, 1H, NCH₂), **2.96** (m, 1H, NCH₂), **2.91** (s, 3H, OCH₃), **2.62** (s, 3H, OCH₃), **2.10** (m, 1H, NCH₂), **1.60-0.70** (m, 10H, CH₂).

$^1\text{H NMR}$
(*EE*-Isomer)

(300.13 MHz, d₆-Benzol, 25 °C): δ = **8.73** (d, $^3J(\text{H,H})=8.80\text{Hz}$, 2H, NH), **7.64** (d, $^3J(\text{H,H})=8.07\text{Hz}$, 2H, 5,5'-H), **7.56** (s, 2H, 4,4'-H), **7.46** (d, $^3J(\text{H,H})=8.51\text{Hz}$, 2H, 8,8'-H), **7.24** (ddd, $^3J(\text{H,H})=7.92\text{Hz}$, $^3J(\text{H,H})=7.04\text{Hz}$, $^4J(\text{H,H})=0.95\text{Hz}$, 2H, 6,6'-H), **7.03** (ddd, $^3J(\text{H,H})=8.00\text{Hz}$, $^3J(\text{H,H})=7.26\text{Hz}$, $^4J(\text{H,H})=0.88\text{Hz}$, 2H, 7,7'-H), **3.77** (m, 1H, NCH₂), **3.35** (m, 1H, NCH₂), **3.06** (s, 3H, OCH₃), **2.94** (m, 2H, NCH₂), **2.79** (s, 3H, OCH₃), **2.27-0.60** (m, 10H, CH₂).

$^1\text{H NMR}$
(*EZ*-Isomer)

(300.13 MHz, d₈-THF, 25 °C): δ = **10.73**, **9.99** (m, 2H, NH), **7.93** (d, $^3J(\text{H,H})=8.1\text{ Hz}$, 1H, 5,5'-H), **7.88** (d, $^3J(\text{H,H})=7.95\text{Hz}$, 1H, 5,5'-H), **7.80** (s, 1H, 4,4'-H), **7.52** (s, 1H, 4,4'-H), **7.51** (d, $^3J(\text{H,H})=8.1\text{Hz}$, 1H, 8,8'-H), **7.22-7.48** (m, 3H, 8,8',7,7'-H), **4.45** (m, 1H, NCH₂), **3.96** (m, 1H, NCH₂), **3.15** (m, 2H, NCH₂), **3.06** (s, 3H, OCH₃), **2.87** (s, 3H, OCH₃), **2.15-0.95** (m, 10H, CH₂).

$^1\text{H NMR}$
(*EE*-Isomer)

(300.13 MHz, d₈-THF, 25 °C): δ = **10.75** (s, 2H, NH), **7.93** (d, $^3J(\text{H,H})=8.1\text{ Hz}$, 1H, 5,5'-H), **7.88** (d, $^3J(\text{H,H})=7.60\text{Hz}$, 2H, 6,6'-H), **7.37** (d, $^3J(\text{H,H})=8.1\text{Hz}$, 1H, 8,8'-H), **7.22-7.48** (m, 3H, 8,8',7,7'-H), **4.45** (m, 2H, NCH₂), **3.06** (s, 3H, OCH₃), **1.85-1.18** (m, 10H, CH₂).

$^{13}\text{C NMR}$
(*EZ*-Isomer)

(75.46 MHz, d₆-Benzol, 25°C): δ = **275.9**(C_E=Cr), **271.3** (C_Z=Cr), **223.4**, **223.1**(CO_{trans}), **218.3**, **218.2**(CO_{cis}), **148.6**, **148.2**, **147.0**, **142.1**, **134.0**, **133.9**, **130.2**, **130.1**, **129.0**(+), **128.7**(+), **128.3**(+), **128.2**(+), **127.6**(+), **126.6**(+), **126.2**(+), **126.0**(+), **125.5**(+), **122.7**, **122.1**, **121.9**(+) (C_{Ar}), **60.3**(+), **60.0**(+) (OCH₃), **53.9**(-), **52.0**(-) (NCH₂), **29.0**(-), **28.2**(-), **28.0**(-), **25.3**(-), **25.1**(-) (CH₂).

$^{13}\text{C NMR}$
(*EE*-Isomer)

(75.46 MHz, d₆-Benzol, 25°C): δ = **276.0**(C=Cr), **223.0**(CO_{trans}), **218.2**(CO_{cis}), **147.4**, **142.3**, **134.3**, **130.2**, **128.5**(+), **127.7**(+), **126.2**(+), **125.8**(+), **122.9**, **122.7**(+) (C_{Ar}), **59.9**(+) (OCH₃), **51.9**(-) (NCH₂), **27.7**(-), **27.2**(-), **23.8**(-) (CH₂).

$^{13}\text{C NMR}$
(*EZ*-Isomer)

(75.46 MHz, d₈-THF, 25°C): δ = **270.9**(C_E=Cr), **269.7** (C_Z=Cr), **223.9**, **223.8** (CO_{trans}), **218.7**, **218.5**(CO_{cis}), **150.0**, **149.7**, **148.2**, **143.1**, **134.6**, **134.4**, **130.7**, **130.7**, **129.1**(+), **129.0**(+), **127.8**(+), **127.4**(+), **126.4**(+), **126.3**(+), **125.8**(+), **125.8**(+), **125.6**, **123.7**(+), **123.0**, **122.0**(+) (C_{Ar}), **60.8**(+), **60.5**(+) (OCH₃), **55.1**(-) (N_ECH₂), **53.1**(-)(N_ZCH₂), **30.2**(-), **29.5**(-), **28.9**(-), **26.6**(-), **26.1**(-) (CH₂).

¹³ C NMR (<i>EE</i> -Isomer)	(75.46 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 270.8 (C=Cr), 223.8 (CO _{trans}), 218.6 (CO _{cis}), 148.3 , 143.4 , 134.8 , 130.8 , 128.8 (+), 127.4 (+), 126.3 (+), 126.0 (+), 123.0 (+), 122.9 (C _{Ar}), 60.1 (+) (OCH ₃), 54.7 (-) (NCH ₂), 28.6 (-) (2-CH ₂), 28.3 (-) (4-CH ₂), 25.0 (-) (3-CH ₂).
FAB-MS:	m/z (%) = 848.9 ([M] ⁺ , 1), 820.0 ([M - CO] ⁺ , 2), 736.0 ([M - 4CO] ⁺ , 10), 708.0 ([M - 5CO] ⁺ , 20), 652.1 ([M - 7CO] ⁺ , 4), 624.0 ([M - 10CO] ⁺ , 2).
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2053 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1970 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1928 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .
UV (THF): (<i>EE</i> -Isomer)	ϵ_{\max} = 233, 295, 338, 363 nm
Drehwert (<i>EE</i> -Isomer)	(23°C, c=0.5 M, THF, 589nm): (<i>S</i>)-Enantiomer: -102°
CD (<i>EE</i> -Isomer)	(Mol.CD, 589nm, MeOH, (<i>R</i>)-Enantiomer): $\Delta\epsilon_{\max}$ [nm(Δε)] = 203.6 (-9.2), 221.2 (-38.6), 251.2 (40.4), 313.6 (-4.6), 339.8 (-0.4), 366.0 (-2.9)
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 23 bar, 1.0ml/min) (<i>EZ</i>)-Isomer: t _r = 10.5 Min, (<i>EE</i>)-Isomer: t _r = 12.45 Min.

5.12.4 Decacarbonyl-[N,N'-(octan-1,8-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0)

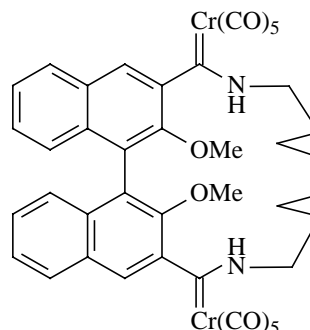
Summenformel: C₄₂H₃₄Cr₂N₂O₁₂

Molare Masse: 862.73 g/mol

Ausbeute: 52%

R_f-Wert: 0.64 und 0.60 (*n*-Hexan/EtOAc 4:1) [36]

¹H NMR
(*EE/EZ*)-Isomeregemisch (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = **8.93**, **8.75** (s, 1H, NH), **3.02**, **3.00** (s, 3H, OCH₃), **2.89**, **2.83** (s, 3H, OCH₃).



^{13}C NMR (<i>EE/EZ</i>)-Isomeregemisch	(75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 277.1, 276.0, 273.2$ (C=Cr), 223.5, 223.2, 223.2 (CO_{trans}), 218.3, 218.2, 218.1 (CO_{cis}), 60.1, 60.0, 59.7 (OCH_3).
FAB-MS:	m/z (%) = 862.0 ($[\text{M}]^+$, 4), 834.1 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 3), 807.0 ($[\text{M} - 2\text{CO} + \text{H}]^+$, 1), 779.0 ($[\text{M} - 3\text{CO} + \text{H}]^+$, 1), 750.0 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 30), 722.1 ($[\text{M} - 5\text{CO}]^+$, 100), 666.3 ($[\text{M} - 7\text{CO}]^+$, 20), 582.0 ($[\text{M} - 10\text{CO}]^+$, 32)
IR (CH_2Cl_2):	$\tilde{\nu} = 2053$ [s, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, A_1^1], 1970 [w, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, B^1], 1930 [vs, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, E] cm^{-1} .
UV (THF): (<i>EE</i> -Isomer)	$\epsilon_{\text{max}} = 235, 297, 338, 361$ nm
Drehwert (<i>EE</i> -Isomer)	(23 °C, $c=0.5$ M, THF, 589nm): (<i>R</i>)-Enantiomer: 65°
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 23 bar, 1.0 ml/min) (<i>ZZ</i>)-Isomer: $t_r = 6.31$ Min, (<i>EZ</i>)-Isomer: $t_r = 9.47$ Min, (<i>EE</i>)-Isomer: $t_r = 10.28$ Min.

5.12.5 Decacarbonyl-[N,N'-(decan-1,10-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0)

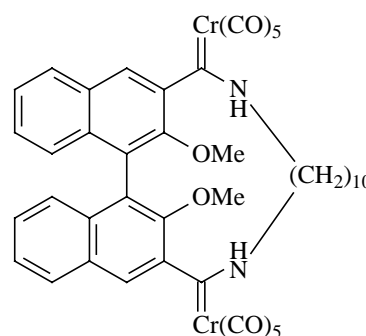
Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$

Molare Masse: 890.78 g/mol

Ausbeute: 48%

R_f -Wert: 0.62, 0.55, 0.45 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 40-60 1:1)

[37]



^1H NMR
(*EE/EZ*)-Isomeregemisch (500.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 8.96, 8.86$ (m, 1H, NH), **3.22, 3.15, 3.01** (s, 3H, OCH_3).

^{13}C NMR
(*EE/EZ*)-Isomeregemisch (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 277.2, 275.1, 275.0$ (C=Cr), **224.0, 223.9, 223.6** (CO_{trans}), **218.4, 218.3, 218.3** (CO_{cis}), **59.8, 59.7, 59.2** (OCH_3), **54.0, 52.1** (NCH_2).

FAB-MS:	m/z (%) = 778.0 ($[M - 4CO]^+$, 7), 750.0 ($[M - 5CO]^+$, 74), 694.0 ($[M - 7CO]^+$, 28), 610.0 ($[M - 10CO]^+$, 13)
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2053 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1971 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1932 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 50:50, 20 °C, 24 bar, 1.0 ml/min) (<i>EZ</i>)-Isomer: t_r = 10.38 Min, (<i>EE</i>)-Isomer: t_r = 11.40 Min.

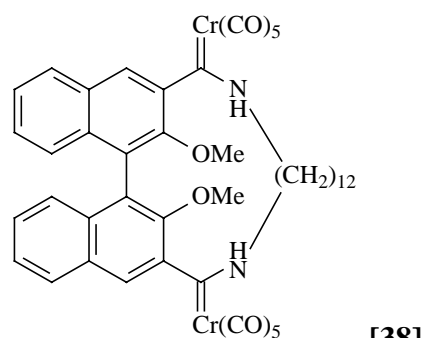
5.12.6 Decacarbonyl-[N,N'-(dodecan-1,12-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0)

Summenformel: C₄₆H₄₂Cr₂N₂O₁₂

Molare Masse: 918.84 g/mol

Ausbeute: 34%

R_f-Wert: 0.68, 0.64 und 0.61 (*n*-Hexan/EtOAc 4:1)



[38]

¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = **9.06, 8.77** (m, 1H, NH), **3.40, 3.33, 3.26** (s, 3H, OCH₃).

¹³C NMR (62.5 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = **275.3, 273.4**, (C=Cr), **220.9, 220.3**, (CO_{trans}), **214.9**, (CO_{cis}), **57.8, 57.7, 57.3** (OCH₃), **51.0, 48.8** (NCH₂).

FAB-MS: m/z (%) = **918.4** ($[M]^+$, 2), **890.4** ($[M - CO]^+$, 2), **806.3** ($[M - 4CO]^+$, 3), **778.4** ($[M - 5CO]^+$, 70), **750.3** ($[M - 6CO]^+$, 1), **722.4** ($[M - 7CO]^+$, 15), **638.2** ($[M - 10CO]^+$, 8)

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = **2053** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A₁¹], **1972** [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B¹], **1928** [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm⁻¹.

HPLC: (HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/TBME 60:40, 20 °C, 21 bar, 1.0 ml/min)
(*ZZ*)-Isomer: t_r = 13.15 Min, (*EZ*)-Isomer: t_r = 14.87 Min, (*EE*)-Isomer: t_r = 18.55 Min.

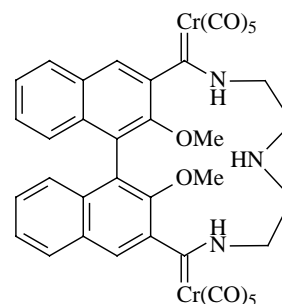
5.12.7 Decacarbonyl-[N,N''-(diethylenamin-1,5-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0)

Summenformel: $C_{38}H_{27}Cr_2N_3O_{12}$

Molare Masse: 821.64 g/mol

Ausbeute: 27% (*EE*-Produkt)

R_f -Wert: 0.50 (MeOH/CH₂Cl₂1:10)



¹H NMR (300.13 MHz, d₈-THF, 25 °C): δ = **10.59** (s, 2H, NH), **7.97** (d, ³*J*(H,H)=7.35Hz, 2H, 5,5'-H), **7.83** (s, 2H, 4,4'-H), **7.68** (d, ³*J*(H,H)=8.10Hz, 2H, 8,8'-H), **7.47** (m, 4H, 6,6',7,7'-H), **3.18** (m, 1H, NH), **2.85** (s, 6H, OCH₃), **2.48** (t, ³*J*(H,H)=6.31Hz, 2H, nCH₂), **2.46** (t, ³*J*(H,H)=6.02Hz, 2H, NCH₂)

¹³C NMR (*EE*-Isomer) (75.46 MHz, d₈-THF, 25 °C): δ = **271.5**(C=Cr), **223.6**(CO_{trans}), **218.6**(CO_{cis}), **148.8**, **143.0**, **134.5**(+), **131.3**(+), **129.3**(+), **128.0**, **126.4**, **125.9**(+), **125.5**, **124.7**(+) (C_{Arf}), **61.1**(+) (OCH₃), **47.1**(-) (NCH₂), **47.1**(-) (NCH₂)

FAB-MS: m/z (%) = **822.0** ([M]⁺, 8), **794.0** ([M - CO]⁺, 4), **766.0** ([M - 2CO]⁺, 5), **738.0** ([M - 3CO]⁺, 1), **710.0** ([M - 4CO]⁺, 15), **682.0** ([M - 5CO]⁺, 42), **654.0** ([M - 6CO]⁺, 4), **626.0** ([M - 7CO]⁺, 28), **598.0** ([M - 8CO]⁺, 5), **570.0** ([M - 9CO]⁺, 8), **542.0** ([M - 10CO]⁺, 45)

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = **2054** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A₁¹], **1971** [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B¹], **1930** [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm⁻¹.

UV (THF): ϵ_{\max} = 234, 297, 339, 366 nm
(*EE*-Isomer)

Drehwert $[\alpha]_D^{23}$ (c = 0.40, THF, 589nm)
(*EE*-Isomer)
(*R*)-Enantiomer: +178.0°

(*E*)/(*Z*)-Verhältnis 100:0
(Integral ¹H-NMR Amidprotonen)

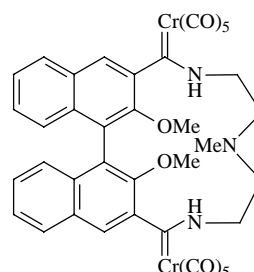
5.12.8 Decacarbonyl-[N,N''-(N'-methyldiethylenamin-1,5-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0)

Summenformel: $C_{39}H_{29}Cr_2N_3O_{12}$

Molare Masse: 835.66 g/mol

Ausbeute: 23% (*EE*-Produkt)

R_f -Wert: 0.65 (*n*-Hexan/EtOAc 3:1)



1H NMR (300.13 MHz, d_6 -Benzol, 25 °C): δ = **8.83** (s, 2H, NH), **7.91** (s, 2H, 4,4'-H), **7.70** (d, $^3J(H,H)=8.02$ Hz, 2H, 5,5'-H), **7.48** (d, $^3J(H,H)=8.02$ Hz, 2H, 8,8'-H), **7.13-7.25** (m, 2H, 6,6',7,7'-H), **7.05** (m, 2H, 6,6',7,7'-H), **3.31** (m, 2H, NCH₂), **3.13** (m, 2H, NCH₂), **2.63** (s, 6H, OCH₃), **2.44** (m, 2H, NCH₃), **1.95** (m, 4H, NCH₂)

^{13}C NMR (75.46 MHz, d_6 -Benzol, 25 °C): δ = **275.6**(C=Cr), **222.9**(CO_{trans}), **218.2**(CO_{cis}), **148.0**, **141.6**, **134.0**, **130.5**, **128.9**(+), **127.8**(+), **126.2**(+), **126.0**(+), **125.5**(+), **124.4**(C_{Ar}), **72.1**(-) (NCH₂), **64.2**(-) (NCH₂), **60.7**(+) (OCH₃), **58.2**(+) (NCH₃)

FAB-MS: m/z (%) = **836.1** ([M]⁺, 15), **808.0** ([M - 1CO]⁺, 3), **780.1** ([M - 2CO]⁺, 3), **752.3** ([M - 3CO]⁺, 5), **723.0** ([M - 4CO]⁺, 9), **695.0** ([M - 5CO]⁺, 26), **639.0** ([M - 7CO]⁺, 14), **555.0** ([M - 10CO]⁺, 11)

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = **2053** [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A₁¹], **1970** [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B¹], **1930** [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm⁻¹.

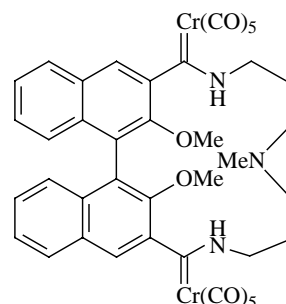
(*E*)/(*Z*)-Verhältnis 100:0
(Integral 1H -NMR Amidprotonen)

5.12.9 Decacarbonyl-[N,N''-(N'-methyldipropylenamin-1,7-diyl)-(R/S)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0)

Summenformel: $C_{41}H_{33}Cr_2N_3O_{12}$

Molare Masse: 863.72 g/mol

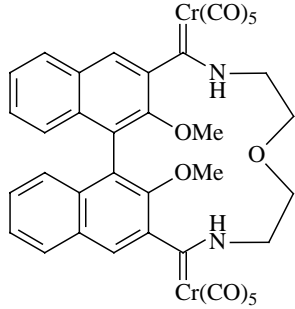
Ausbeute: 73% (42% *EE* / 31% *ZZ*)



R _f -Wert:	0.79 (EZ-Isomer) (CH ₂ Cl ₂ /PE 40-60/MeOH/NEt ₃ 5:5:1:0.5) 0.58 (EE-Isomer) (CH ₂ Cl ₂ /PE 40-60/MeOH/NEt ₃ 5:5:1:0.5)
¹ H NMR (EE-Isomer)	(300.13 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 10.71 (d, ³ J(H,H)=5.84Hz, 2H, NH), 7.89 (d, ³ J(H,H)=7.91Hz, 2H, 5,5'-H), 7.57 (s, 2H, 4,4'-H), 7.41 (m, 4H, 6,6',7,7'-H), 7.31 (d, ³ J(H,H)=7.72Hz, 2H, 8,8'-H), 3.41 (m, 2H, NCH ₂), 3.25 (m, 2H, NCH ₂), 3.02 (s, 6H, OCH ₃), 2.41 (m, 4H, NCH ₂), 2.24 (s, 3H, NCH ₃), 1.93 (m, 4H, 2-CH ₂)
¹ H NMR (EZ-Isomer)	(300.13 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 10.71 (s, 1H, NH), 9.95 (s, 1H, NH), 7.2-8.0 (m, 10H, 4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-H), 4.33 (m, 1H, NCH ₂), 4.06 (m, 1H, NCH ₂), 3.2-3.45 (m, 2H, NCH ₂), 3.01 (s, 6H, OCH ₃), 2.87 (s, 6H, OCH ₃), 2.0-2.3 (m, 9H, 2-NCH ₂ , NCH ₃ , 2-CH ₂), 1.29 (m, 2H, 2-CH ₂)
¹³ C NMR (EE-Isomer)	(75.46 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 271.6 (C=Cr), 223.8 (CO _{trans}), 218.6 (CO _{cis}), 148.4 , 143.4 , 134.7 , 130.8 , 128.8 (+), 127.4 (+), 126.2 (+), 126.1 (+), 123.0 , 122.8 (+) (C _{Ar}), 60.2 (+) (OCH ₃), 54.5 (-) (NCH ₂), 51.3 (-) (NCH ₂), 44.1 (+) (NCH ₃), 27.6 (-) (CH ₂)
¹³ C NMR (EZ-Isomer)	(75.46 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 270.2 (C=Cr), 223.7 (CO _{trans}), 218.7 (CO _{cis}), 149.9 , 149.7 , 147.9 , 143.0 , 134.5 , 134.4 , 130.8 , 130.7 , 129.2 (+), 129.0 (+), 127.9 (+), 127.4 (+), 126.4 (+), 126.2 (+), 125.8 (+), 125.7 , 125.6 (+), 124.8 (+), 122.2 , 122.1 (+) (C _{Ar}), 61.1 (+) (OCH ₃), 60.6 (+) (OCH ₃), 57.2 (-) (NCH ₂), 55.3 (-) (NCH ₂), 54.0 (-) (NCH ₂), 50.9 (-) (NCH ₂), 43.2 (+) (NCH ₃), 28.1 (-) (CH ₂), 28.0 (-) (CH ₂)
FAB-MS:	m/z (%) = 864.0 ([M] ⁺ , 9), 836.1 ([M - 1CO] ⁺ , 8), 808.1 ([M - 2CO] ⁺ , 5), 752.1 ([M - 4CO] ⁺ , 2), 723.1 ([M - 5CO - H] ⁺ , 100), 667.1 ([M - 7CO - H] ⁺ , 38), 584.1 ([M - 10CO] ⁺ , 17)
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2053 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1971 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1930 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .
UV (THF): (EE-Isomer)	ε _{max} = 232, 298, 339, 369 nm
UV (THF): (EZ-Isomer)	ε _{max} = 233, 296, 339, 368 nm
Drehwert [α] _D ²³ (EE-Isomer)	(c = 0.40, THF, 589nm) (R)-Enantiomer: +104°

Drehwert $[\alpha]_D^{23}$ (<i>EZ</i> -Isomer)	(<i>c</i> = 0.40, THF, 589nm) (<i>R</i>)-Enantiomer: +108°
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 30:70, 20 °C, 34 bar, 1.0 ml/min) <i>t_r</i> = 3.35, 7.78 Min.
(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Verhältnis	57:42 (Integral ¹ H-NMR Amidprotonen)

5.12.10 Decacarbonyl-[N,N''-(oxydiethylen-1,5-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0)

Summenformel:	C ₃₈ H ₂₆ Cr ₂ N ₂ O ₁₃	
Molare Masse:	822.62 g/mol	
Ausbeute:	35% (<i>EE</i>)-Produkt	
R _f -Wert:	0.58 (CH ₂ Cl ₂ /MeOH/NEt ₃ 20:1:0.5)	
FAB-MS:	<i>m/z</i> (%) = 794.1 ([M - 1CO] ⁺ , 3), 710.1 ([M - 4CO] ⁺ , 5), 682.1 ([M - 5CO] ⁺ , 27), 626.0 ([M - 6CO] ⁺ , 6), 542.0 ([M - 10CO] ⁺ , 10)	
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2055 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1971 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1932 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .	
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittel TBME 100%, 20 °C, 23 bar, 1.0 ml/min) (<i>EE</i>)-Isomer: <i>t_r</i> = 8.15 Min.	
(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Verhältnis	100:0 (Integral ¹ H-NMR Amidprotonen)	

5.12.11 Decacarbonyl-[N,N''-(triethylendiamin-1,8-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0)

Summenformel: $C_{40}H_{32}Cr_2N_4O_{12}$

Molare Masse: 864.71 g/mol

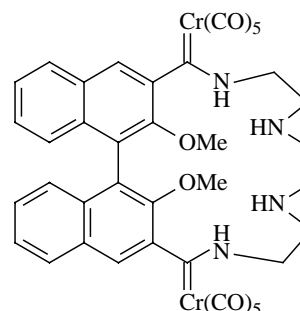
Ausbeute: Spuren

R_f-Wert: 0.83 und 0.68 (CH₂Cl₂/PE 40-60/MeOH/NEt₃ 9:5:1:0.5) ^[44]

FAB-MS: m/z (%) = **865.0** ([M+H]⁺, 2), **808.0** ([M - 2CO]⁺, 1), **752.2** ([M - 4CO]⁺, 1), **724.3** ([M - 5CO]⁺, 5), **668.3** ([M - 7CO]⁺, 2), **613.1** ([M - 9CO + H]⁺, 1), **584.0** ([M - 10CO]⁺, 3)

IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 2053$ [s, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, A₁¹], **1972** [w, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, B¹], **1928** [vs, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$, E] cm⁻¹.

HPLC: (HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch n-Hexan/Ethanol 80:20, 20 °C, 23 bar, 1.0 ml/min)
t_r = 7.08, 10.98, 24.43 Min,



5.12.12 Decacarbonyl-[N,N'''-(N',N''-dimethyltriethylendiamin-1,8-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenyliden]dichrom(0)

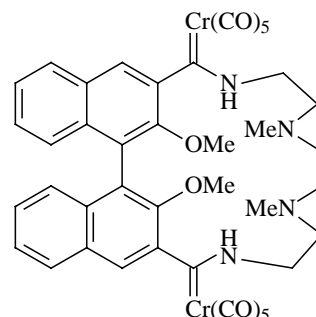
Summenformel: $C_{42}H_{36}Cr_2N_4O_{12}$

Molare Masse: 892.76 g/mol

Ausbeute: 60%

R_f-Wert: 0.55 und 0.38 (CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃ 20:1:0.5) ^[45]

¹H NMR (EE/EZ)-Isomerengemisch (300.13 MHz, d₈-THF, 25 °C): $\delta = 10.57, 10.15$ (s, 1H, NH).



¹³ C NMR (<i>EE/EZ</i>)-Isomerenmischung	(75.46 MHz, d ₈ -THF, 25 °C): δ = 277.0 (C=Cr), 223.3 , 223.1 (CO _{trans}), 218.5 , 218.4 (CO _{cis}), 60.7 (OCH ₃).
FAB-MS:	m/z (%) = 893.2 ([M + H] ⁺ , 9), 836.1 ([M - 2CO] ⁺ , 18), 752.1 ([M - 5CO] ⁺ , 80), 724.1 ([M - 6CO] ⁺ , 5), 697.2 ([M - 7CO + H] ⁺ , 9), 668.3 ([M - 8CO] ⁺ , 23), 640.1 ([M - 9CO - H] ⁺ , 8), 612.1 ([M - 10CO] ⁺ , 20)
IR (CH ₂ Cl ₂):	$\tilde{\nu}$ = 2053 [s, $\tilde{\nu}$ (C=O), A ₁ ¹], 1971 [w, $\tilde{\nu}$ (C=O), B ¹], 1930 [vs, $\tilde{\nu}$ (C=O), E] cm ⁻¹ .
HPLC:	(HPLC System C, Eurospher 100 CN: Lösungsmittelgemisch <i>n</i> -Hexan/TBME 40:60, 20 °C, 23 bar, 1.0 ml/min) t _r = 4.3, 8.15 Min
(<i>EE</i>)/(<i>EZ</i>)-Verhältnis	64:36 (HPLC-Integral)

5.13 Vorschrift zur [2+2] Aminolyse von [5b] mit 1,4-Diaminobutan

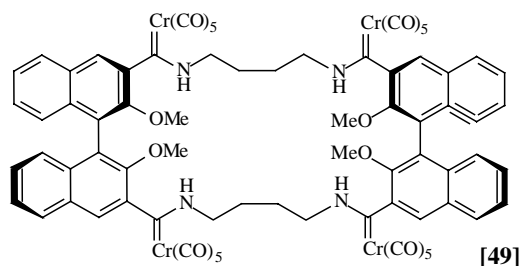
Zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von Diaminoalkan in Tetrahydrofuran (*c* ≈ 1.0 mmol/ml) wird eine Lösung von 0.05 Äquivalenten rac-3,3'-[-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyldiyl]-bis[methoxycarben]-bis[pentacarbonylchrom(0)] [5b] in Tetrahydrofuran (*c* ≈ 0.5 mmol/ml) über einen Tropftrichter über einen Zeitraum von 2 h langsam zugetropft. Nach zwei weiteren Stunden Rühren wird die Temperatur auf 10 °C erhöht und gleichzeitig das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der erhaltene zähe orange Feststoff wird an Kieselgel B mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1 mehrmals säulenchromatographisch gereinigt und aufgetrennt. Die gesammelten einzelnen Fraktionen enthalten allesamt unterschiedliche Aminolyseprodukte. Alle Aminolyseprodukte sind leuchtend gelbe Feststoffe.

5.13.1 [2:2]-Diaminobutan-Makrocyclus [49]

Summenformel: $C_{76}H_{52}Cr_4N_4O_{24}$

Molare Masse: 1613.25 g/mol

Ausbeute: 2% (bezogen auf [5b])

 R_f -Wert: 0.8 (*n*-Hexan/EtOAc 2:1)FAB-MS: m/z (%) = **1613.0** ($[M]^+$, 1), **1472.0** ($[M - 5CO]^+$, 1), **1472.0** ($[M - 7CO]^+$, 1), **1053.0** ($[M - 20CO]^+$, 1).IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2055$ [s, $\tilde{\nu}(C=O)$, A_1^1], **1974** [w, $\tilde{\nu}(C=O)$, B^1], **1930** [vs, $\tilde{\nu}(C=O)$, E] cm^{-1} .

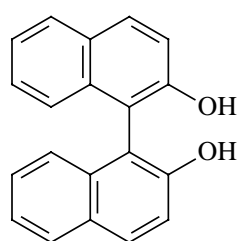
F ANHANG

1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

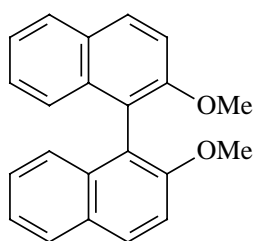
a	axial
Abb.	Abbildung
Ar	Aryl (oder Aromat)
ber.	berechnet
bez.	bezogen
BINAL-H	Binaphtholaluminiumhydrid (2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl-aluminium-(III)-hydrid)
BINOL	Binaphtol (2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl)
BINOMe	methylgeschütztes Binaphtol (2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl)
BIPOL	Biphenol (2,2'-Dihydroxy-1,1'-biphenyl)
BITIP	BINOL-Titantetra- <i>iso</i> -propoxid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
CIP-Regeln	Nomenklaturregeln nach <i>Cahn, Ingold</i> und <i>Prelog</i>
COSY	Correlation-Spectroscopy
δ	chemische Verschiebung
d	Tag
DABN	2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonucleinsäure
e	äquatorial
EtOAc	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Electro-Spray-Ionisation
eq.	Äquivalente
FAB-MS	Fast-Atom-Bombardement-Massenspektrometrie
FD-MS	Feld-Desorptions-Massenspektrometrie
FT-ICR-MS	Fourier-Transform Ion-Cyclotron-Resonance-Mass-Spectroscopy
gef.	gefunden
GC/MS	Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie
h	Stunde
HMPA	Hexamethylphosphortriamid
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR-MS	High Resolution Mass Spectroscopy
Hz	Hertz

IR	Infrarotspektroskopie
${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante zwischen zwei Atomen A und B über n Bindungen
Konf.	Konformation
konz	konzentriert
LDI	Laserdesorptionsionisation
LF	Ligand-field
Lit.	Literaturdaten
M	molare Masse
M^+	Molekülion
MALDI-MS	Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation-Mass-Spectroscopy
mbarn	1 mbarn = 10^{-27}cm^2
MHz	Mega-Hertz
min.	Minute
MLCT	Metal-to-Ligand-Charge-Transfer
MNM	(R)-(+)- α -Methyl-(2-naphthyl)methanol
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
$\tilde{\nu}_{(C=O)}$	Valenzschwingung der Carbonylliganden
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
p	para
PE	Petrolether 40/60
Ph	Phenyl-Gruppe
ppm	parts per million
R	Substituent
R_f	relative Fließgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
t	Zeit
TADDOL	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol
TBDMS	<i>tert</i> -Butyl-dimethylsilylgruppe
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyl-dimethylsilylchlorid
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
<i>tert</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
Tof	time of flight
TOF	Turn over frequencies
TON	Turn over numbers
Tosyl	Trifluorsulfonsäure
Triflat	Trifluoracetat
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
TMS	Trimethylsilyl
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSCN	Trimethylsilylcyanid
VE	Valenzelektronen

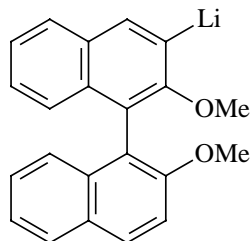
2 Liste der nummerierten Verbindungen



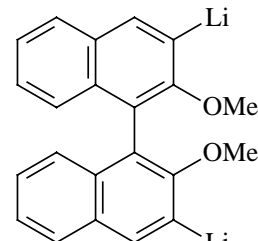
[1]



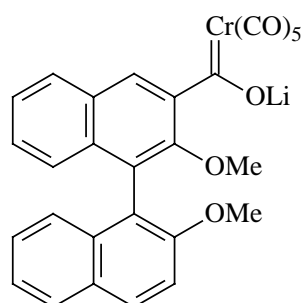
[2]



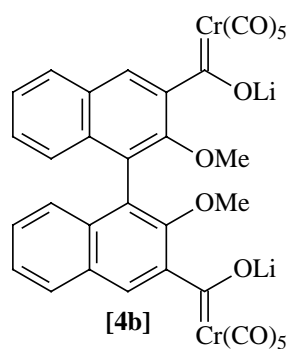
[3a]



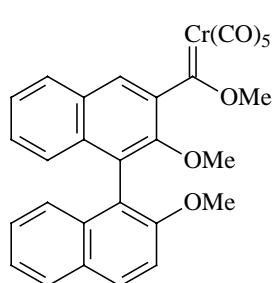
[3b]



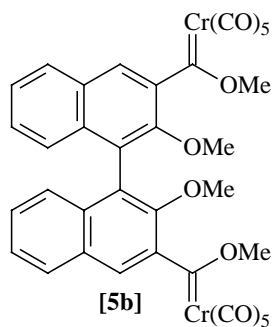
[4a]



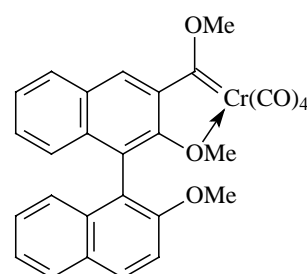
[4b]



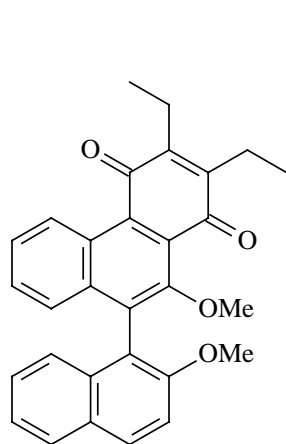
[5a]



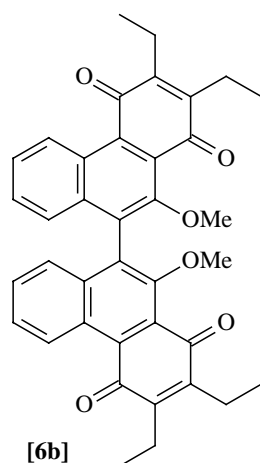
[5b]



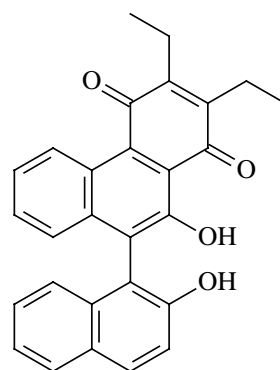
[5c]



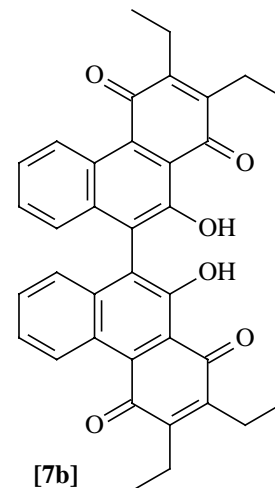
[6a]



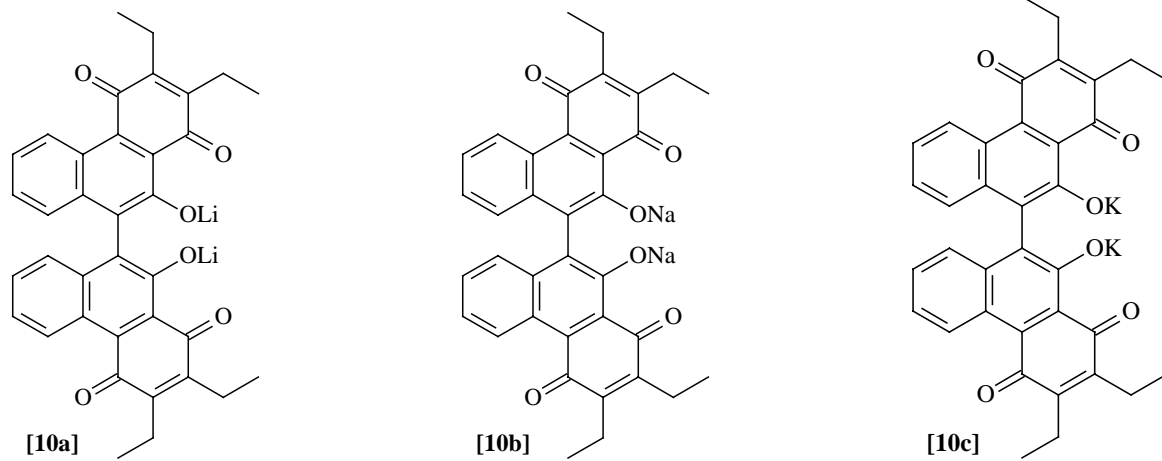
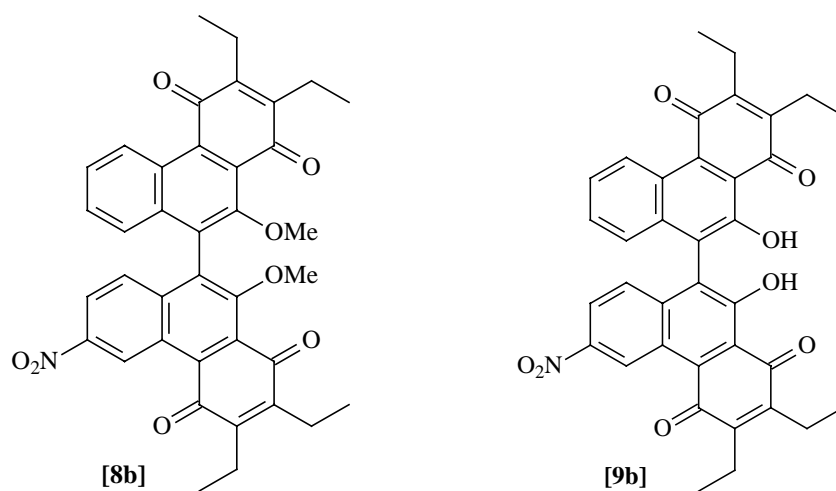
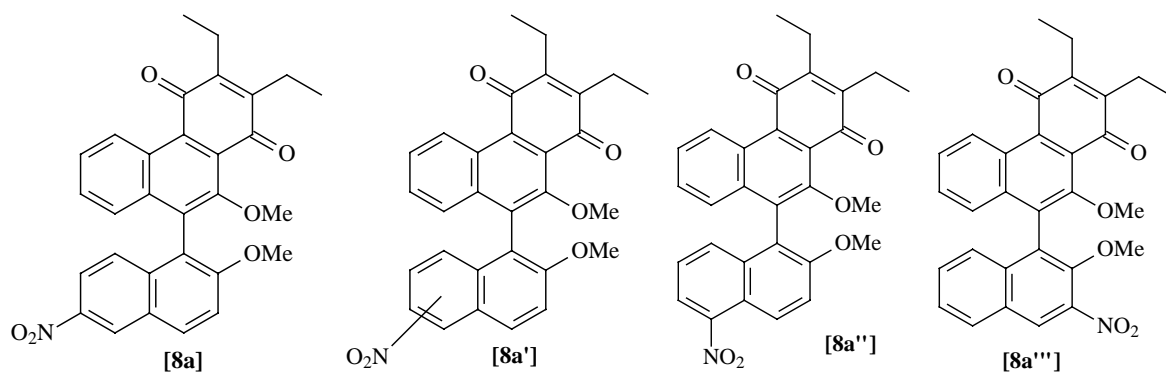
[6b]

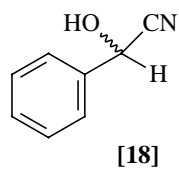
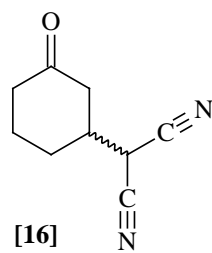
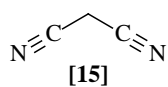
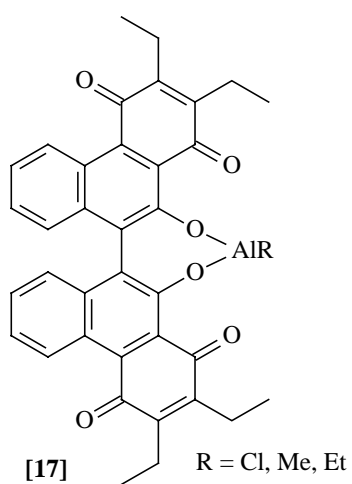
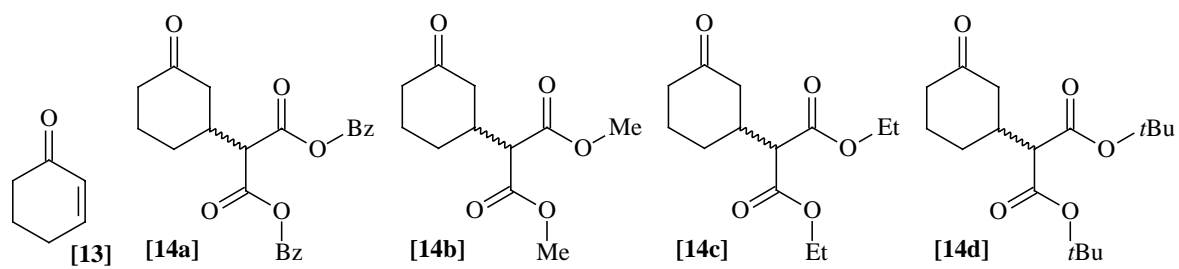
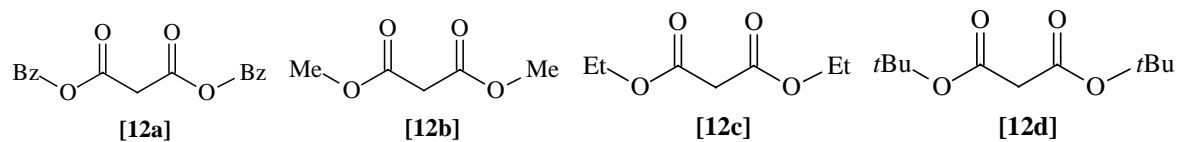
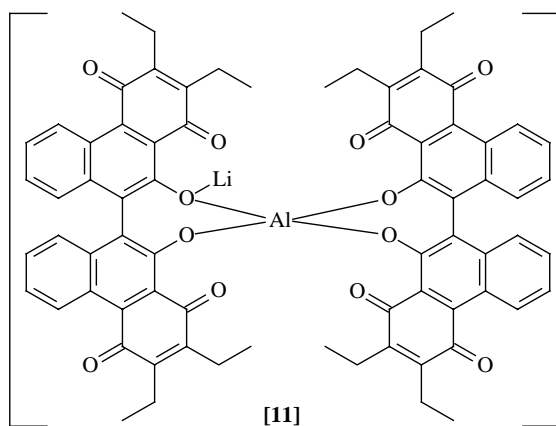


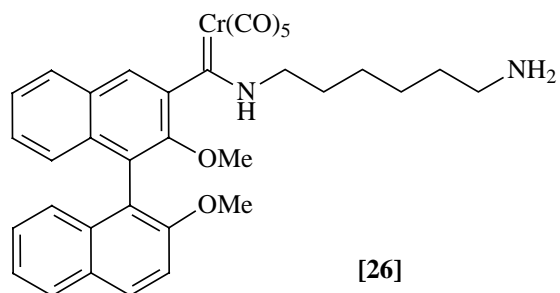
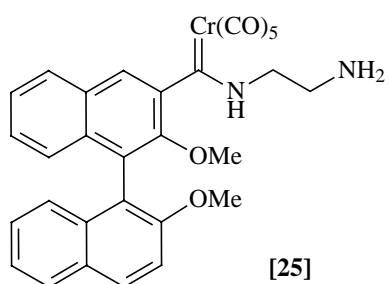
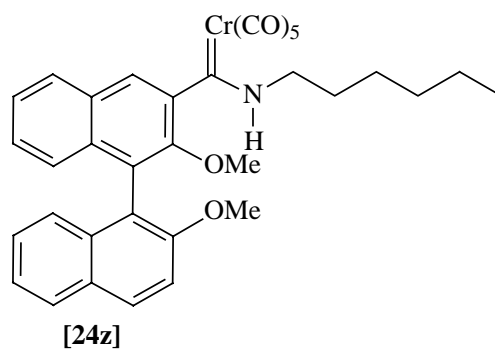
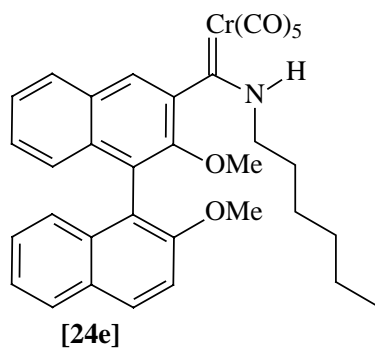
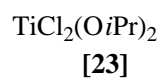
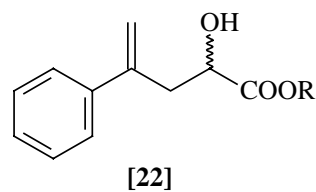
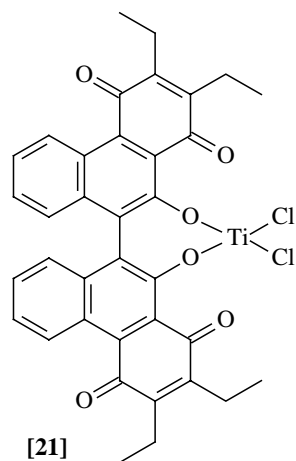
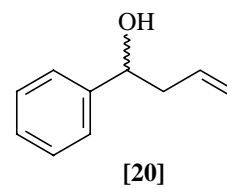
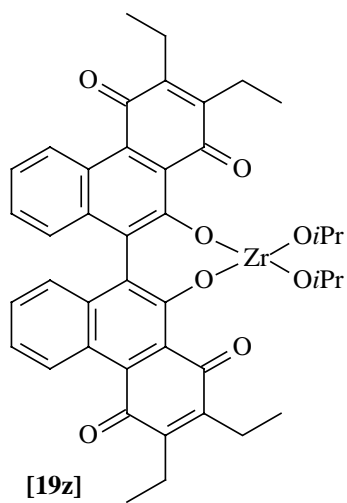
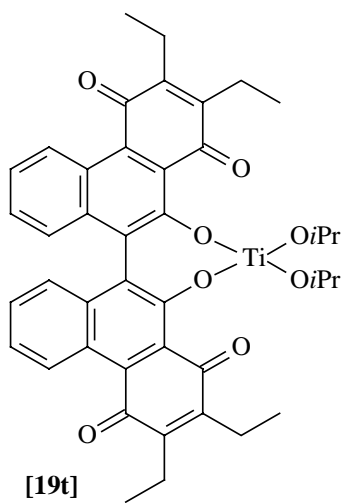
[7a]

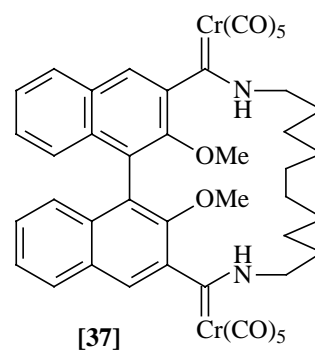
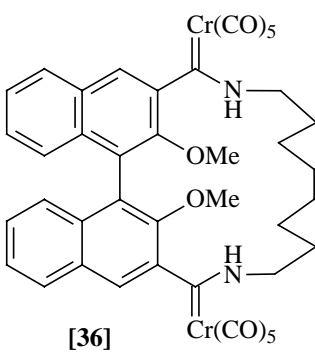
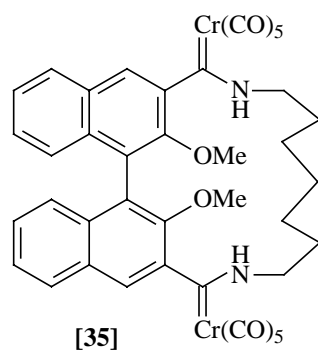
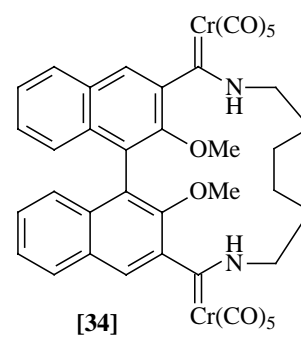
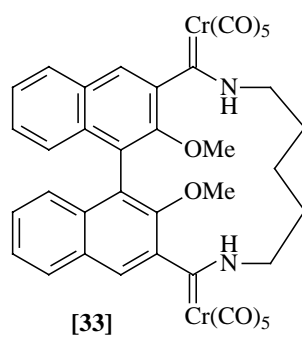
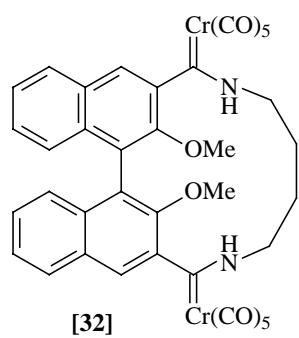
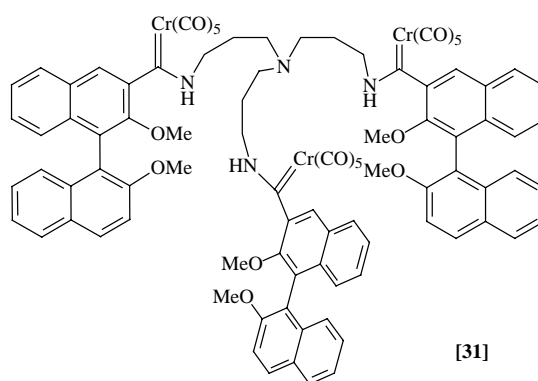
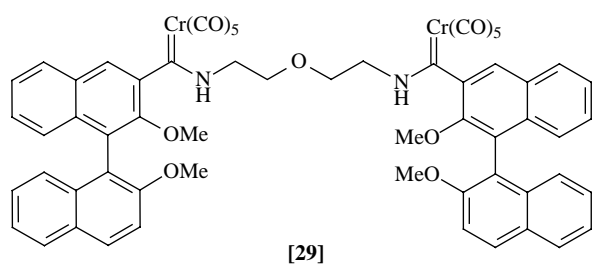
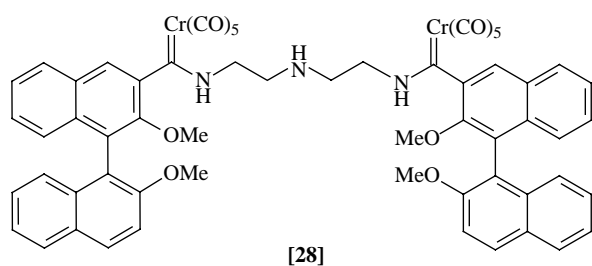
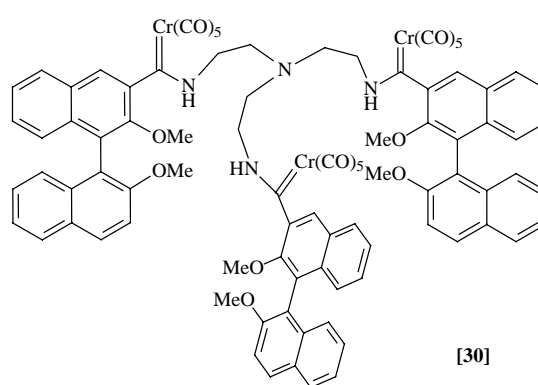
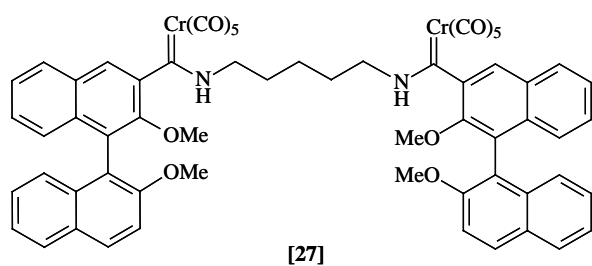


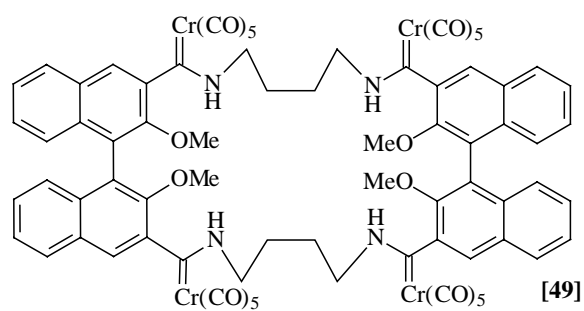
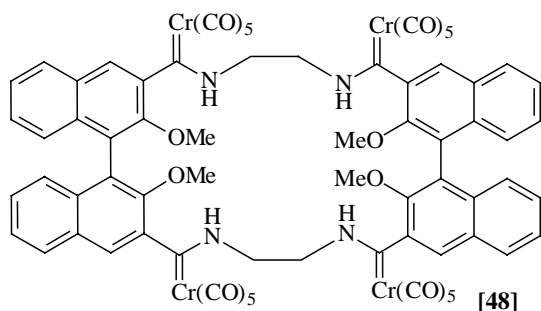
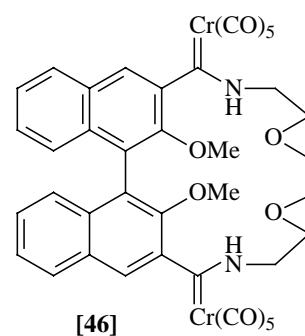
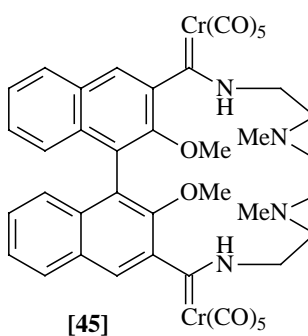
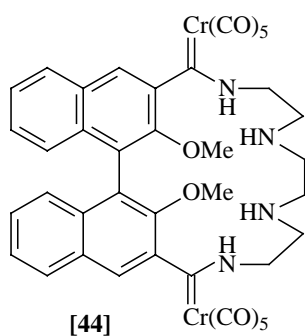
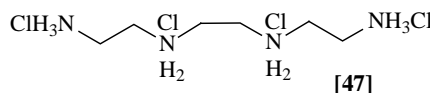
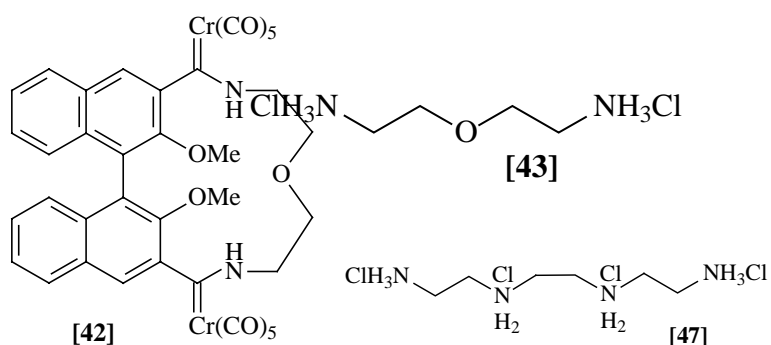
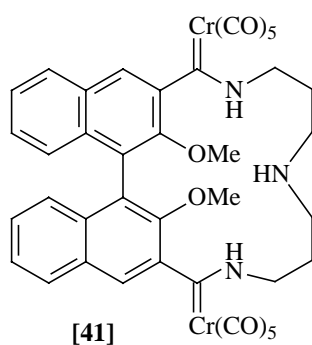
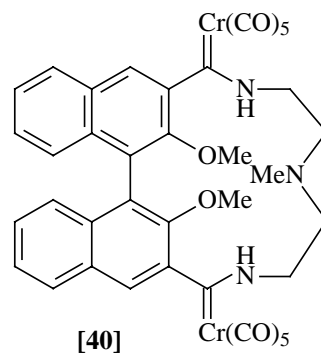
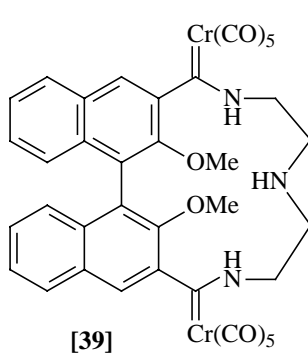
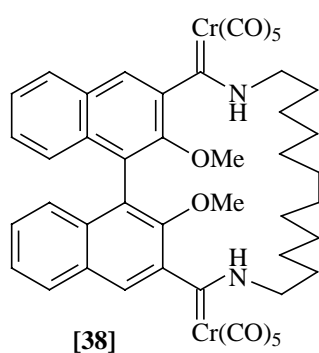
[7b]

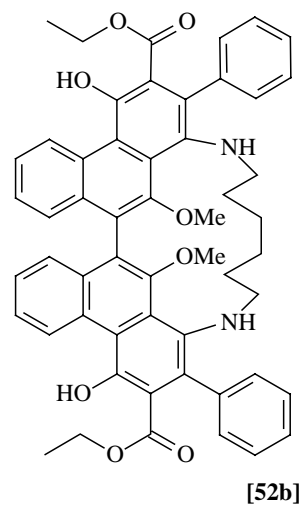
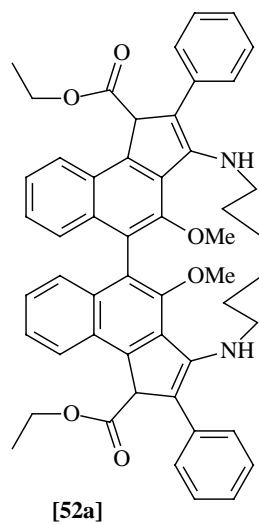
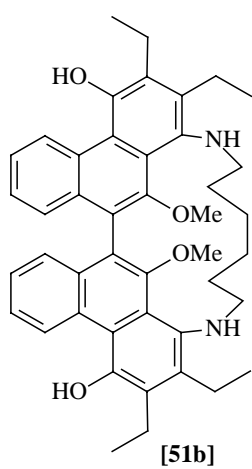
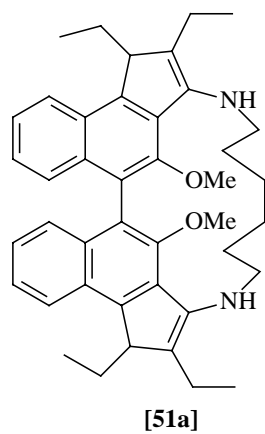
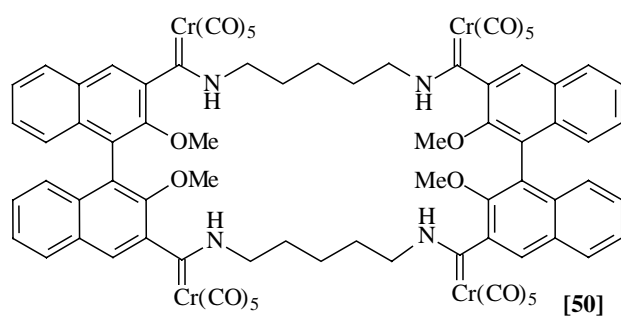












3 Röntgenstrukturanalyse

3.1 (R)-2,2',3,3'-Tetraethyl-10,10'-dimethoxy-9,9'-biphenanthren-1,4,1',4'-dichinon [7b]

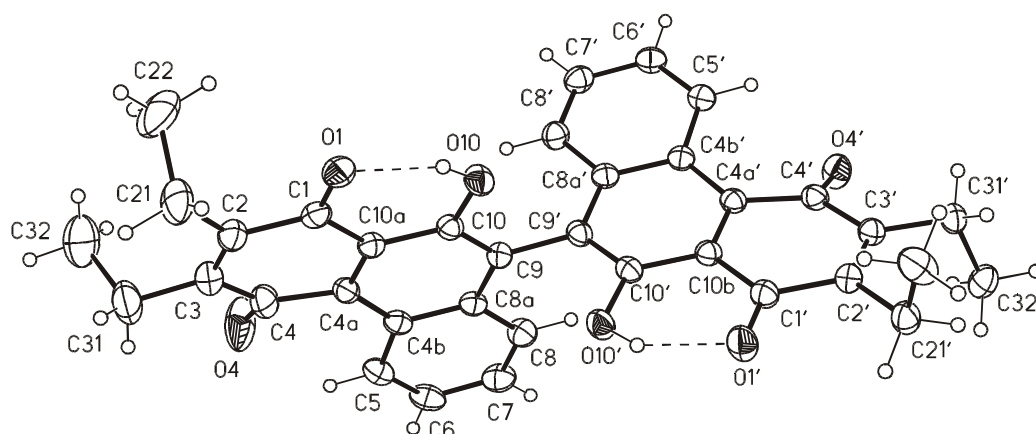


Tabelle F—1: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für [7b]

Identification code	doe105
Empirical formula	C ₃₆ H ₃₀ O ₆ - 1/6 <i>n</i> -Hexane
Formula weight	572.96
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Hexagonal, P6(1) (No.169)
Unit cell dimensions	a = 20.1414(4) Å α = 90 deg. b = 20.1414(4) Å β = 90 deg. c = 12.4765(2) Å γ = 120 deg.
Volume	4383.31(14) Å ³
Z, Calculated density	6, 1.302 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹
F(000)	1814
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.60 to 28.30 deg.
Limiting indices	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	84870 / 7263 [R(int) = 0.0453]
Completeness to theta = 28.30	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7263 / 4 / 393
Goodness-of-fit on F ²	1.078
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0354, wR ₂ = 0.0942
R indices (all data)	R ₁ = 0.0404, wR ₂ = 0.0966
Absolute structure parameter	-0.1(5); cannot be determined reliabl.
Largest diff. peak and hole	0.383 and -0.209 e.Å ⁻³

Tabelle F—2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für [7b].

Atom	x	y	z	U(eq)*	Atom	x	y	z	U(eq)*
C(1)	9484(1)	6111(1)	563(1)	26(1)	C(2')	8289(1)	3756(1)	7183(1)	26(1)
O(1)	9106(1)	5413(1)	392(1)	31(1)	C(21')	8580(1)	3249(1)	7613(1)	31(1)
C(2)	9949(1)	6627(1)	-316(1)	32(1)	C(22')	8233(1)	2497(1)	6981(2)	41(1)
C(21)	9915(1)	6242(1)	-1360(1)	46(1)	C(3')	7669(1)	3763(1)	7582(1)	25(1)
C(22)	9179(2)	6003(1)	-1980(2)	67(1)	C(31')	7248(1)	3320(1)	8561(1)	27(1)
C(3)	10354(1)	7388(1)	-156(1)	37(1)	C(32')	7640(1)	3753(1)	9587(1)	34(1)
C(31)	10850(1)	7963(1)	-997(2)	55(1)	C(4')	7405(1)	4271(1)	7104(1)	24(1)
C(32)	10397(2)	8159(2)	-1773(2)	89(1)	O(4')	6946(1)	4384(1)	7601(1)	35(1)
C(4)	10309(1)	7725(1)	892(1)	36(1)	C(4A')	7740(1)	4666(1)	6063(1)	22(1)
O(4)	10555(1)	8412(1)	943(1)	65(1)	C(4B')	7412(1)	5033(1)	5457(1)	22(1)
C(4A)	9924(1)	7212(1)	1827(1)	24(1)	C(5')	6649(1)	4890(1)	5621(1)	25(1)
C(4B)	9986(1)	7503(1)	2890(1)	24(1)	C(7')	6807(1)	5761(1)	4182(1)	29(1)
C(5)	10479(1)	8287(1)	3182(1)	30(1)	C(8')	7537(1)	5909(1)	3996(1)	27(1)
C(6)	10509(1)	8529(1)	4210(1)	34(1)	C(8A')	7853(1)	5533(1)	4602(1)	23(1)
C(7)	10051(1)	8014(1)	5023(1)	34(1)	C(9')	8586(1)	5635(1)	4343(1)	23(1)
C(8)	9578(1)	7255(1)	4781(1)	30(1)	C(10')	8846(1)	5202(1)	4860(1)	23(1)
C(8A)	9541(1)	6978(1)	3717(1)	23(1)	O(10')	9525(1)	5286(1)	4540(1)	29(1)
C(9)	9067(1)	6184(1)	3493(1)	23(1)	H(10')	9632	5006	4916	44
C(10)	9059(1)	5911(1)	2474(1)	22(1)	C(10B)	8421(1)	4712(1)	5729(1)	22(1)
O(10)	8624(1)	5148(1)	2310(1)	30(1)	C(1H)	9979(6)	10087(5)	3616(8)	104(2)
H(10)	8678()	5045()	1675()	44()	C(2H)	10328(6)	10321(6)	3107(10)	69(2)
C(10A)	9491(1)	6426(1)	1633(1)	23(1)	C(2H')	9726(8)	10134(8)	4169(13)	88(3)
C(1')	8713(1)	4256(1)	6272(1)	26(1)					s.o.f.= 0.25
O(1')	9313(1)	4287(1)	5968(1)	36(1)					s.o.f.= 0.25

* (eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} tensors.

Tabelle F—3: Bindungslängen für [7b] in [Å]

C(1)-O(1)	1.2369(16)	C(7)-C(8)	1.3708(19)	C(4')-O(4')	1.2241(15)
C(1)-C(10A)	1.4745(17)	C(8)-C(8A)	1.4267(18)	C(4')-C(4A')	1.4959(17)
C(1)-C(2)	1.4782(19)	C(8A)-C(9)	1.4227(17)	C(4A')-C(10B)	1.3914(16)
C(2)-C(3)	1.344(2)	C(9)-C(10)	1.3827(17)	C(4A')-C(4B')	1.4306(17)
C(2)-C(21)	1.499(2)	C(9)-C(9')	1.4882(17)	C(4B')-C(5')	1.4298(17)
C(21)-C(22)	1.522(3)	C(10)-O(10)	1.3503(14)	C(4B')-C(8A')	1.4307(17)
C(3)-C(4)	1.497(2)	C(10)-C(10A)	1.4256(17)	C(5')-C(6')	1.3670(19)
C(3)-C(31)	1.511(2)	O(10)-H(10)	0.8400()	C(6')-C(7')	1.410(2)
C(31)-C(32)	1.511(3)	C(1')-O(1')	1.2375(16)	C(7')-C(8')	1.3673(18)
C(4)-O(4)	1.2173(19)	C(1')-C(2')	1.4755(17)	C(8')-C(8A')	1.4240(17)
C(4)-C(4A)	1.4920(18)	C(1')-C(10B)	1.4793(17)	C(8A')-C(9')	1.4221(17)
C(4A)-C(10A)	1.3936(17)	C(2')-C(3')	1.3515(17)	C(9')-C(10')	1.3820(17)
C(4A)-C(4B)	1.4304(17)	C(2')-C(21')	1.5066(18)	C(10')-O(10')	1.3533(14)
C(4B)-C(8A)	1.4276(18)	C(21')-C(22')	1.530(2)	C(10')-C(10B)	1.4256(17)
C(4B)-C(5)	1.4293(17)	C(3')-C(4')	1.4937(17)	O(10')-H(10')	0.8400()
C(5)-C(6)	1.363(2)	C(3')-C(31')	1.5011(17)		
C(6)-C(7)	1.414(2)	C(31')-C(32')	1.527(2)		

Tabelle F—4: Winkel für [7b] [deg]

O(1)-C(1)-C(10A)	120.88(12)	C(9)-C(8A)-C(4B)	120.69(11)	C(3')-C(4')-C(4A')	119.29(10)
O(1)-C(1)-C(2)	118.92(12)	C(8)-C(8A)-C(4B)	119.51(11)	C(10B)-C(4A')-C(4B')	120.12(11)
C(10A)-C(1)-C(2)	120.17(11)	C(10)-C(9)-C(8A)	119.72(11)	C(10B)-C(4A')-C(4')	117.69(11)
C(3)-C(2)-C(1)	120.09(12)	C(10)-C(9)-C(9')	119.13(11)	C(4B')-C(4A')-C(4')	122.05(11)
C(3)-C(2)-C(21)	124.27(14)	C(8A)-C(9)-C(9')	121.14(11)	C(5')-C(4B')-C(4A')	123.25(11)
C(1)-C(2)-C(21)	115.62(13)	O(10)-C(10)-C(9)	117.58(11)	C(5')-C(4B')-C(8A')	118.36(11)
C(2)-C(21)-C(22)	112.95(16)	O(10)-C(10)-C(10A)	122.00(11)	C(4A')-C(4B')-C(8A')	118.27(10)
C(2)-C(3)-C(4)	120.45(13)	C(9)-C(10)-C(10A)	120.41(11)	C(6')-C(5')-C(4B')	120.47(12)
C(2)-C(3)-C(31)	124.30(14)	C(10)-O(10)-H(10)	109.5()	C(5')-C(6')-C(7')	121.04(12)
C(4)-C(3)-C(31)	115.20(14)	C(4A)-C(10A)-C(10)	120.43(11)	C(8')-C(7')-C(6')	120.17(12)
C(32)-C(31)-C(3)	113.01(17)	C(4A)-C(10A)-C(1)	120.77(11)	C(7')-C(8')-C(8A')	120.75(12)
O(4)-C(4)-C(4A)	121.51(14)	C(10)-C(10A)-C(1)	118.79(11)	C(9')-C(8A')-C(8')	120.65(11)
O(4)-C(4)-C(3)	118.59(14)	O(1')-C(1')-C(2')	119.15(11)	C(9')-C(8A')-C(4B')	120.30(11)
C(4A)-C(4)-C(3)	119.79(12)	O(1')-C(1')-C(10B)	120.59(11)	C(8')-C(8A')-C(4B')	119.02(11)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	120.23(11)	C(2')-C(1')-C(10B)	120.26(11)	C(10')-C(9')-C(8A')	119.81(11)
C(10A)-C(4A)-C(4)	117.66(12)	C(3')-C(2')-C(1')	119.87(11)	C(10')-C(9')-C(9)	119.33(11)
C(4B)-C(4A)-C(4)	122.11(11)	C(3')-C(2')-C(21')	123.44(11)	C(8A')-C(9')-C(9)	120.83(11)
C(8A)-C(4B)-C(5)	117.72(12)	C(1')-C(2')-C(21')	116.68(11)	O(10')-C(10')-C(9')	117.54(11)
C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.25(11)	C(2')-C(21')-C(22')	110.34(12)	O(10')-C(10')-C(10B)	122.04(11)
C(5)-C(4B)-C(4A)	124.02(12)	C(2')-C(3')-C(4')	120.58(11)	C(9')-C(10')-C(10B)	120.37(11)
C(6)-C(5)-C(4B)	121.18(13)	C(2')-C(3')-C(31')	122.96(11)	C(10')-O(10')-H(10')	109.5()
C(5)-C(6)-C(7)	121.10(13)	C(4')-C(3')-C(31')	116.30(11)	C(4A')-C(10B)-C(10')	120.32(11)
C(8)-C(7)-C(6)	119.63(13)	C(3')-C(31')-C(32')	111.43(11)	C(4A')-C(10B)-C(1')	120.32(11)
C(7)-C(8)-C(8A)	120.82(13)	O(4')-C(4')-C(3')	119.00(11)	C(10')-C(10B)-C(1')	119.37(11)
C(9)-C(8A)-C(8)	119.80(11)	O(4')-C(4')-C(4A')	121.61(11)		

Tabelle F—5: Torsionswinkel für **[7b]** [deg]

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.85(13)	C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.3(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.93(19)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.2(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	0.09(19)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.1(2)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	178.31(13)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	177.76(12)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-101.8(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	-1.85(19)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	76.87(19)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-176.94(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.0(2)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	1.77(17)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	175.64(15)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	2.66(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	179.68(15)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	-178.63(11)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	-1.7(3)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	-177.01(11)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	81.0(3)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	2.59(17)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-96.5(2)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(9')	2.00(17)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-165.60(16)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(9')	-178.40(11)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	12.0(2)	C(8A)-C(9)-C(10)-O(10)	177.38(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	10.7(2)	C(9')-C(9)-C(10)-O(10)	-1.65(17)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-171.75(14)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	-3.36(18)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	163.97(15)	C(9')-C(9)-C(10)-C(10A)	177.61(11)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-12.22(19)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	4.75(17)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-15.6(2)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-174.86(11)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	168.18(13)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-173.98(11)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	-5.41(17)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	6.42(18)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	174.18(12)	O(10)-C(10)-C(10A)-C(4A)	178.93(11)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	173.21(12)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-0.30(18)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-7.20(19)	O(10)-C(10)-C(10A)-C(1)	-2.32(17)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-1.61(19)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	178.46(11)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	179.76(12)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	179.25(11)

C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	1.07(18)	C(6')-C(7')-C(8')-C(8A')	0.4(2)
O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	0.51(18)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(9')	174.29(12)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-177.68(11)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(4B')	-3.97(19)
O(1')-C(1')-C(2')-C(3')	174.54(13)	C(5')-C(4B')-C(8A')-C(9')	-173.99(11)
C(10B)-C(1')-C(2')-C(3')	-5.56(18)	C(4A')-C(4B')-C(8A')-C(9')	2.25(17)
O(1')-C(1')-C(2')-C(21')	-6.24(18)	C(5')-C(4B')-C(8A')-C(8')	4.27(17)
C(10B)-C(1')-C(2')-C(21')	173.66(11)	C(4A')-C(4B')-C(8A')-C(8')	-179.48(11)
C(3')-C(2')-C(21')-C(22')	93.01(16)	C(8')-C(8A')-C(9')-C(10')	-172.81(11)
C(1')-C(2')-C(21')-C(22')	-86.18(14)	C(4B')-C(8A')-C(9')-C(10')	5.43(18)
C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	0.26(18)	C(8')-C(8A')-C(9')-C(9)	4.95(18)
C(21')-C(2')-C(3')-C(4')	-178.91(12)	C(4B')-C(8A')-C(9')-C(9)	-176.81(11)
C(1')-C(2')-C(3')-C(31')	-174.90(12)	C(10)-C(9)-C(9')-C(10')	80.35(15)
C(21')-C(2')-C(3')-C(31')	5.9(2)	C(8A)-C(9)-C(9')-C(10')	-98.67(14)
C(2')-C(3')-C(31')-C(32')	82.53(15)	C(10)-C(9)-C(9')-C(8A')	-97.42(14)
C(4')-C(3')-C(31')-C(32')	-92.83(13)	C(8A)-C(9)-C(9')-C(8A')	83.56(15)
C(2')-C(3')-C(4')-O(4')	-165.46(13)	C(8A')-C(9')-C(10')-O(10')	176.01(11)
C(31')-C(3')-C(4')-O(4')	10.01(18)	C(9)-C(9')-C(10')-O(10')	-1.79(17)
C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	11.00(17)	C(8A')-C(9')-C(10')-C(10B)	-6.68(18)
C(31')-C(3')-C(4')-C(4A')	-173.53(11)	C(9)-C(9')-C(10')-C(10B)	175.53(11)
O(4')-C(4')-C(4A')-C(10B)	159.33(13)	C(4B')-C(4A')-C(10B)-C(10')	7.72(18)
C(3')-C(4')-C(4A')-C(10B)	-17.04(16)	C(4')-C(4A')-C(10B)-C(10')	-168.00(11)
O(4')-C(4')-C(4A')-C(4B')	-16.30(18)	C(4B')-C(4A')-C(10B)-C(1')	-172.37(11)
C(3')-C(4')-C(4A')-C(4B')	167.33(11)	C(4')-C(4A')-C(10B)-C(1')	11.92(17)
C(10B)-C(4A')-C(4B')-C(5')	167.27(11)	O(10')-C(10')-C(10B)-C(4A')	177.31(11)
C(4')-C(4A')-C(4B')-C(5')	-17.20(18)	C(9')-C(10')-C(10B)-C(4A')	0.12(18)
C(10B)-C(4A')-C(4B')-C(8A')	-8.78(17)	O(10')-C(10')-C(10B)-C(1')	-2.60(18)
C(4')-C(4A')-C(4B')-C(8A')	166.75(10)	C(9')-C(10')-C(10B)-C(1')	-179.79(11)
C(4A')-C(4B')-C(5')-C(6')	-177.18(12)	O(1')-C(1')-C(10B)-C(4A')	178.97(12)
C(8A')-C(4B')-C(5')-C(6')	-1.14(18)	C(2')-C(1')-C(10B)-C(4A')	-0.93(18)
C(4B')-C(5')-C(6')-C(7')	-2.45(19)	O(1')-C(1')-C(10B)-C(10')	-1.12(19)
C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	2.9(2)	C(2')-C(1')-C(10B)-C(10')	178.98(11)

Tabelle F—6: Wasserstoffbrückenbindungen – Längen und Winkel für [7b] [Å und deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O(10)-H(10)...O(1)	0.84	1.79	2.5374(13)	146.5
O(10')-H(10')...O(1')	0.84	1.82	2.5575(13)	146.2

3.2 (*R*)-2,3-Diethyl-10-methoxy-9-(2'-methoxy-naphth-1-yl)-phenanthren-1,4-chinon [6a]

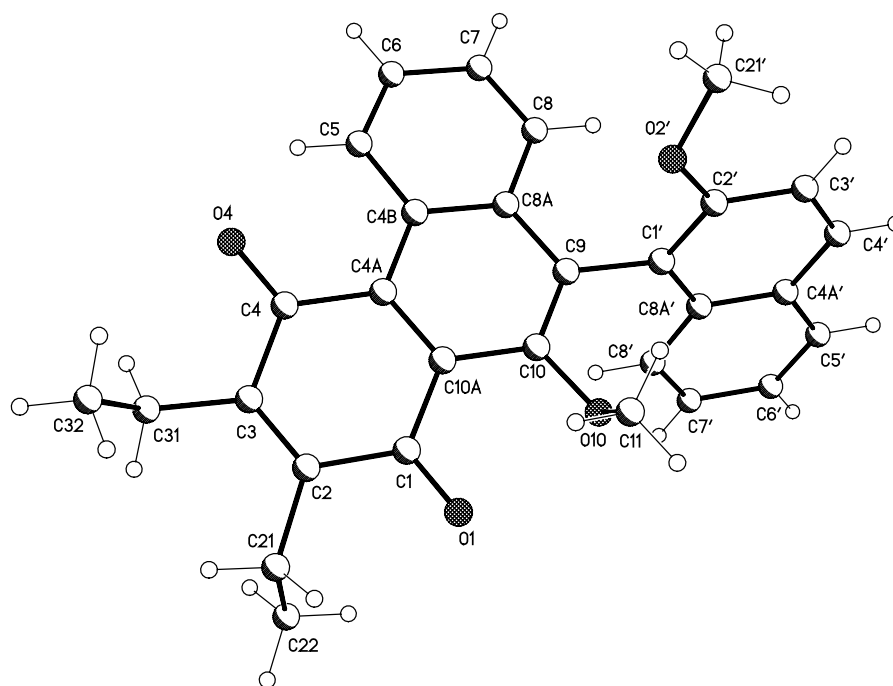


Tabelle F—7: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für [6a]

Identification code	doe274
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₆ O ₄
Formula weight	450.51
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1) (No.4)
Unit cell dimensions	a = 9.4795(1) Å α = 90 deg. b = 12.2024(2) Å β = 104.231(1) deg. c = 10.4271(2) Å γ = 90 deg.
Volume	1169.12(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.280 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹
F(000)	476
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.09 to 27.48 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	22799 / 5348 [R(int) = 0.0378]
Completeness to theta = 25.00	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5348 / 1 / 307

Goodness-of-fit on F^2	1.035
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0347$, $wR_2 = 0.0888$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0397$, $wR_2 = 0.0909$
Absolute structure parameter	-0.6(7); cannot be determined reliabl.
Largest diff. peak and hole	0.213 and -0.196 e. \AA^{-3}

Tabelle F—8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [6a].

Atom	x	y	z	U(eq)*	Atom	x	y	z	U(eq)*
C(1)	7433(2)	4892(1)	8482(1)	21(1)	C(9)	6712(2)	7105(1)	5807(1)	20(1)
O(1)	8746(1)	4728(1)	8680(1)	31(1)	C(10)	7430(2)	6360(1)	6737(1)	19(1)
C(2)	6550(2)	4175(1)	9133(1)	22(1)	O(10)	8875(1)	6170(1)	6825(1)	25(1)
C(21)	7334(2)	3183(1)	9840(1)	27(1)	C(11)	9811(2)	6771(1)	7875(2)	33(1)
C(22)	7285(2)	2238(1)	8875(2)	33(1)	C(10A)	6680(1)	5782(1)	7566(1)	19(1)
C(3)	5157(2)	4423(1)	9082(1)	22(1)	C(1')	7533(2)	7689(1)	4955(1)	21(1)
C(31)	4183(2)	3760(1)	9744(2)	30(1)	C(2')	7926(2)	8773(1)	5238(1)	23(1)
C(32)	4333(2)	4079(1)	11183(2)	37(1)	O(2')	7571(1)	9198(1)	6331(1)	32(1)
C(4)	4526(2)	5464(1)	8456(1)	22(1)	C(21')	7631(2)	10344(1)	6506(2)	48(1)
O(4)	3463(1)	5842(1)	8763(1)	31(1)	C(3')	8665(2)	9380(1)	4449(1)	26(1)
C(4A)	5238(2)	6030(1)	7506(1)	19(1)	C(4')	9011(2)	8893(1)	3387(1)	27(1)
C(4B)	4468(2)	6824(1)	6572(1)	20(1)	C(4A')	8655(2)	7785(1)	3071(1)	25(1)
C(5)	2984(2)	7106(1)	6451(1)	24(1)	C(5')	9028(2)	7266(1)	1976(1)	34(1)
C(6)	2291(2)	7856(1)	5543(1)	28(1)	C(6')	8695(2)	6196(1)	1689(2)	43(1)
C(7)	3034(2)	8370(1)	4690(1)	29(1)	C(7')	7958(2)	5586(2)	2474(2)	42(1)
C(8)	4454(2)	8117(1)	4764(1)	26(1)	C(8')	7565(2)	6056(1)	3520(2)	32(1)
C(8A)	5215(2)	7343(1)	5705(1)	21(1)	C(8A')	7909(2)	7172(1)	3857(1)	23(1)

* (eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} tensors.

Tabelle F—9: Bindungslängen für [6a] in [\AA]

C(1)-O(1)	1.2261(16)	C(4B)-C(5)	1.4233(19)	C(1')-C(8A')	1.4273(18)
C(1)-C(2)	1.4850(18)	C(4B)-C(8A)	1.4257(18)	C(2')-O(2')	1.3673(16)
C(1)-C(10A)	1.5052(17)	C(5)-C(6)	1.3642(19)	C(2')-C(3')	1.4136(19)
C(2)-C(3)	1.3432(19)	C(6)-C(7)	1.410(2)	O(2')-C(21')	1.4094(17)
C(2)-C(21)	1.5142(17)	C(7)-C(8)	1.364(2)	C(3')-C(4')	1.366(2)
C(21)-C(22)	1.5238(19)	C(8)-C(8A)	1.4243(18)	C(4')-C(4A')	1.413(2)
C(3)-C(4)	1.4861(18)	C(8A)-C(9)	1.4263(18)	C(4A')-C(8A')	1.4198(19)
C(3)-C(31)	1.5152(18)	C(9)-C(10)	1.3807(18)	C(4A')-C(5')	1.423(2)
C(31)-C(32)	1.523(2)	C(9)-C(1')	1.4979(17)	C(5')-C(6')	1.359(2)
C(4)-O(4)	1.2203(16)	C(10)-O(10)	1.3701(16)	C(6')-C(7')	1.413(2)
C(4)-C(4A)	1.4973(17)	C(10)-C(10A)	1.4322(17)	C(7')-C(8')	1.362(2)
C(4A)-C(10A)	1.3869(17)	O(10)-C(11)	1.4306(19)	C(8')-C(8A')	1.4247(19)
C(4A)-C(4B)	1.4384(18)	C(1')-C(2')	1.3857(18)		

Tabelle F—10: Winkel für [7b] [deg]

O(1)-C(1)-C(2)	119.33(11)	C(8A)-C(4B)-C(4A)	118.67(12)	C(2')-C(1')-C(9)	118.64(12)
O(1)-C(1)-C(10A)	121.85(12)	C(6)-C(5)-C(4B)	121.38(13)	C(8A')-C(1')-C(9)	122.31(11)
C(2)-C(1)-C(10A)	118.80(12)	C(5)-C(6)-C(7)	120.39(13)	O(2')-C(2')-C(1')	115.54(11)
C(3)-C(2)-C(1)	120.60(11)	C(8)-C(7)-C(6)	120.18(13)	O(2')-C(2')-C(3')	122.99(12)
C(3)-C(2)-C(21)	123.96(12)	C(7)-C(8)-C(8A)	120.99(13)	C(1')-C(2')-C(3')	121.46(12)
C(1)-C(2)-C(21)	115.43(12)	C(8)-C(8A)-C(4B)	118.98(12)	C(2')-O(2')-C(21')	118.31(11)
C(2)-C(21)-C(22)	110.59(11)	C(8)-C(8A)-C(9)	120.83(12)	C(4')-C(3')-C(2')	119.71(12)
C(2)-C(3)-C(4)	119.70(12)	C(4B)-C(8A)-C(9)	120.18(11)	C(3')-C(4')-C(4A')	120.97(13)
C(2)-C(3)-C(31)	124.45(11)	C(10)-C(9)-C(8A)	119.69(11)	C(4')-C(4A')-C(8A')	119.58(12)
C(4)-C(3)-C(31)	115.59(12)	C(10)-C(9)-C(1')	119.47(12)	C(4')-C(4A')-C(5')	121.37(13)
C(3)-C(31)-C(32)	113.13(12)	C(8A)-C(9)-C(1')	120.79(11)	C(8A')-C(4A')-C(5')	119.06(13)
O(4)-C(4)-C(3)	118.52(12)	O(10)-C(10)-C(9)	118.05(11)	C(6')-C(5')-C(4A')	120.92(14)
O(4)-C(4)-C(4A)	122.31(11)	O(10)-C(10)-C(10A)	120.83(10)	C(5')-C(6')-C(7')	120.00(14)
C(3)-C(4)-C(4A)	119.14(11)	C(9)-C(10)-C(10A)	121.11(12)	C(8')-C(7')-C(6')	120.89(15)
C(10A)-C(4A)-C(4B)	120.55(11)	C(10)-O(10)-C(11)	112.74(10)	C(7')-C(8')-C(8A')	120.58(14)
C(10A)-C(4A)-C(4)	117.95(11)	C(4A)-C(10A)-C(10)	119.64(11)	C(4A')-C(8A')-C(8')	118.55(12)
C(4B)-C(4A)-C(4)	121.49(12)	C(4A)-C(10A)-C(1)	119.69(11)	C(4A')-C(8A')-C(1')	119.22(12)
C(5)-C(4B)-C(8A)	118.07(11)	C(10)-C(10A)-C(1)	120.65(11)	C(8')-C(8A')-C(1')	122.23(12)
C(5)-C(4B)-C(4A)	123.25(12)	C(2')-C(1')-C(8A')	119.05(12)		

Tabelle F—11: Torsionswinkel für [6a] [deg]

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	170.85(12)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-178.06(13)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-10.75(18)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(8)	0.17(17)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-8.70(17)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(8)	179.04(12)
C(10A)-C(1)-C(2)-C(21)	169.69(10)	C(5)-C(4B)-C(8A)-C(9)	178.65(12)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	95.75(16)	C(4A)-C(4B)-C(8A)-C(9)	-2.49(17)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-84.71(15)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	179.32(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.54(18)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(10)	0.88(17)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	174.98(12)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(1')	1.85(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(31)	-178.32(12)	C(4B)-C(8A)-C(9)-C(1')	-176.59(11)
C(21)-C(2)-C(3)-C(31)	1.2(2)	C(8A)-C(9)-C(10)-O(10)	-178.64(11)
C(2)-C(3)-C(31)-C(32)	85.73(16)	C(1')-C(9)-C(10)-O(10)	-1.13(17)
C(4)-C(3)-C(31)-C(32)	-88.28(15)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	2.78(18)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-157.57(13)	C(1')-C(9)-C(10)-C(10A)	-179.71(11)
C(31)-C(3)-C(4)-O(4)	16.75(18)	C(9)-C(10)-O(10)-C(11)	98.76(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	20.56(18)	C(10A)-C(10)-O(10)-C(11)	-82.66(14)
C(31)-C(3)-C(4)-C(4A)	-165.13(12)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(10)	3.12(17)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(10A)	157.29(13)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-175.76(11)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-20.77(17)	C(4B)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-175.64(11)
O(4)-C(4)-C(4A)-C(4B)	-21.58(19)	C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	5.48(17)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(4B)	160.36(11)	O(10)-C(10)-C(10A)-C(4A)	176.64(11)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(5)	179.26(12)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-4.82(17)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(5)	-1.90(18)	O(10)-C(10)-C(10A)-C(1)	-4.61(17)
C(10A)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	0.45(17)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	173.93(11)
C(4)-C(4A)-C(4B)-C(8A)	179.29(11)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-171.56(12)
C(8A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-0.56(19)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	10.09(17)
C(4A)-C(4B)-C(5)-C(6)	-179.38(13)	O(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	9.69(18)
C(4B)-C(5)-C(6)-C(7)	0.4(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-168.66(11)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.2(2)	C(10)-C(9)-C(1')-C(2')	-103.86(15)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.6(2)	C(8A)-C(9)-C(1')-C(2')	73.62(16)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4B)	0.41(19)	C(10)-C(9)-C(1')-C(8A')	76.83(17)

C(8A)-C(9)-C(1')-C(8A')	-105.70(14)	C(4A')-C(5')-C(6')-C(7')	0.5(3)
C(8A')-C(1')-C(2')-O(2')	-177.86(12)	C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	0.3(3)
C(9)-C(1')-C(2')-O(2')	2.79(18)	C(6')-C(7')-C(8')-C(8A')	-1.0(3)
C(8A')-C(1')-C(2')-C(3')	1.2(2)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(8')	-179.85(13)
C(9)-C(1')-C(2')-C(3')	-178.15(12)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(8')	0.12(19)
C(1')-C(2')-O(2')-C(21')	-165.74(15)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(1')	0.02(19)
C(3')-C(2')-O(2')-C(21')	15.2(2)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(1')	179.99(13)
O(2')-C(2')-C(3')-C(4')	178.61(13)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(4A')	0.7(2)
C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	-0.4(2)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(1')	-179.13(15)
C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	-0.6(2)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(4A')	-0.99(19)
C(3')-C(4')-C(4A')-C(8A')	0.8(2)	C(9)-C(1')-C(8A')-C(4A')	178.32(12)
C(3')-C(4')-C(4A')-C(5')	-179.16(13)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(8')	178.86(13)
C(4')-C(4A')-C(5')-C(6')	179.21(15)	C(9)-C(1')-C(8A')-C(8')	-1.8(2)
C(8A')-C(4A')-C(5')-C(6')	-0.8(2)		

Tabelle F—12: Wasserstoffbrückenbindungen – Längen und Winkel für [6a] [A und deg.].

D-H...A	Symm.Transf.	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
C(4')-H(4')...O(1)	-x+2,y+1/2,-z+1	0.95	2.63	3.5299(17)	158.9
C(11)-H(11A)...O(4)	x+1,y,z	0.98	2.61	3.5424(19)	159.2

3.3 Decacarbonyl-[N,N'-(pentan-1,5-diyl)-(±)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0) [33]

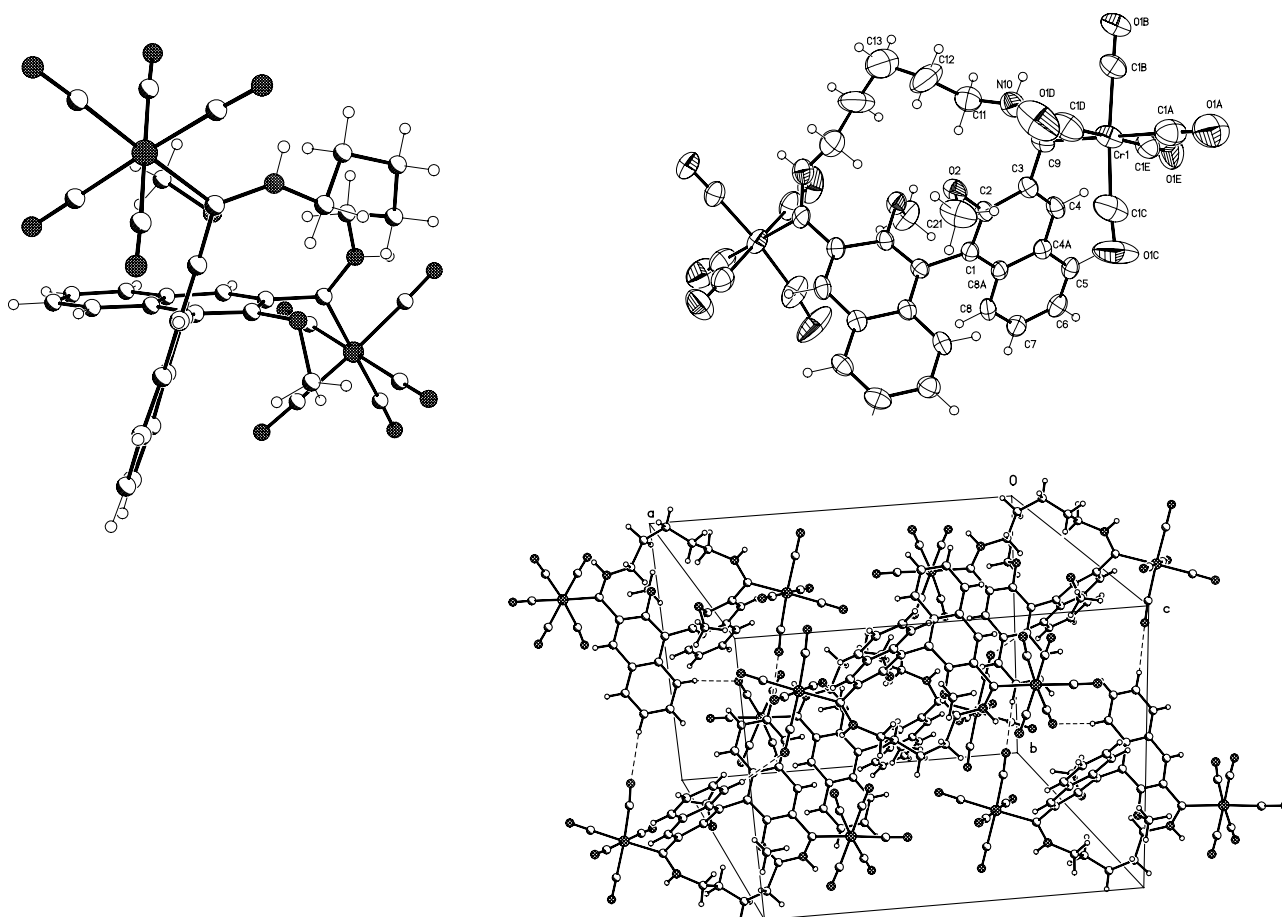


Tabelle F—13: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für [33]

Identification code	doe257
Empirical formula	$C_{39} H_{28} Cr_2 N_2 O_{12}$
Formula weight	820.63
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 18.3547(5) Å a = 90 deg. b = 15.2093(6) Å b = 107.630(2) deg. c = 14.3198(5) Å g = 90 deg.
Volume	3809.8(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.431 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.636 mm ⁻¹
F(000)	1680
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.99 to 25.03 deg.
Limiting indices	-21 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	16146 / 3321 [R(int) = 0.0582]

Completeness to theta = 25.00	98.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3321 / 0 / 249
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0592, wR ₂ = 0.1559
R indices (all data)	R ₁ = 0.0959, wR ₂ = 0.1695
Largest diff. peak and hole	0.670 and -0.477 e.Å ⁻³

Tabelle F—14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) & äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für [33].

Atom	x	y	z	U(eq)*	Atom	x	y	z	U(eq)*
C(1)	4575(2)	7982(2)	2270(2)	28(1)	C(1A)	1318(3)	6867(3)	3544(4)	59(1)
C(2)	4172(2)	7325(2)	2551(3)	29(1)	O(1A)	840(2)	7009(3)	3896(3)	84(1)
O(2)	4531(2)	6764(2)	3302(2)	40(1)	C(1B)	1679(2)	5537(3)	2545(3)	44(1)
C(21)	4611(3)	7105(4)	4262(3)	62(1)	O(1B)	1427(2)	4866(2)	2265(2)	52(1)
C(3)	3384(2)	7169(3)	2060(3)	31(1)	C(1C)	2401(3)	7844(4)	3254(4)	66(2)
C(4)	3017(2)	7729(3)	1325(3)	34(1)	O(1C)	2537(3)	8582(3)	3401(3)	103(2)
C(4A)	3395(2)	8449(2)	1033(3)	29(1)	C(1D)	2740(3)	6243(4)	4146(4)	59(1)
C(5)	3005(2)	9036(3)	296(3)	33(1)	O(1D)	3160(2)	5980(3)	4856(3)	92(1)
C(6)	3382(2)	9720(3)	25(3)	40(1)	C(1E)	1436(3)	7100(3)	1753(4)	51(1)
C(7)	4163(2)	9830(3)	469(3)	38(1)	O(1E)	1025(2)	7369(3)	1044(3)	74(1)
C(8)	4555(2)	9262(3)	1185(3)	36(1)	N(10)	3248(2)	5642(3)	2278(2)	49(1)
C(8A)	4188(2)	8559(2)	1500(2)	28(1)	C(11)	3858(3)	5305(3)	1967(4)	62(1)
C(9)	2979(2)	6436(3)	2362(3)	35(1)	C(12)	4419(4)	4720(4)	2788(5)	84(2)
Cr(1)	2083(1)	6669(1)	2954(1)	43(1)	C(13)	5000	4210(6)	2500	94(3)

* (eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} tensors.

Tabelle F—15: Bindungslängen für [33] in [Å]

C(1)-C(2)	1.373(5)	C(5)-C(6)	1.371(6)	C(1A)-O(1A)	1.157(5)
C(1)-C(8A)	1.419(5)	C(6)-C(7)	1.390(6)	C(1B)-O(1B)	1.141(5)
C(1)-C(1)#1	1.500(7)	C(7)-C(8)	1.367(5)	C(1C)-O(1C)	1.155(6)
C(2)-O(2)	1.374(4)	C(8)-C(8A)	1.408(5)	C(1D)-O(1D)	1.145(6)
C(2)-C(3)	1.425(5)	C(9)-N(10)	1.324(5)	C(1E)-O(1E)	1.142(6)
O(2)-C(21)	1.435(5)	C(9)-Cr(1)	2.095(4)	N(10)-C(11)	1.421(6)
C(3)-C(4)	1.363(5)	Cr(1)-C(1A)	1.870(5)	N(10)-H(10)	0.8800
C(3)-C(9)	1.475(5)	Cr(1)-C(1D)	1.882(6)	C(11)-C(12)	1.582(7)
C(4)-C(4A)	1.426(5)	Cr(1)-C(1E)	1.888(6)	C(12)-C(13)	1.476(7)
C(4A)-C(5)	1.402(5)	Cr(1)-C(1C)	1.889(6)	C(13)-C(12)#1	1.476(7)
C(4A)-C(8A)	1.416(5)	Cr(1)-C(1B)	1.896(5)		

Tabelle F—16: Winkel für [33] [deg]

C(2)-C(1)-C(8A)	119.4(3)	C(4)-C(3)-C(2)	117.9(3)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.7(4)
C(2)-C(1)-C(1)#1	116.9(3)	C(4)-C(3)-C(9)	121.6(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.1(4)
C(8A)-C(1)-C(1)#1	123.3(3)	C(2)-C(3)-C(9)	120.5(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(4)
C(1)-C(2)-O(2)	120.6(3)	C(3)-C(4)-C(4A)	122.4(3)	C(7)-C(8)-C(8A)	121.8(4)
C(1)-C(2)-C(3)	122.2(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)	119.9(3)	C(8)-C(8A)-C(4A)	117.4(3)
O(2)-C(2)-C(3)	117.2(3)	C(5)-C(4A)-C(4)	121.8(3)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.9(3)
C(2)-O(2)-C(21)	114.2(3)	C(8A)-C(4A)-C(4)	118.3(3)	C(4A)-C(8A)-C(1)	119.6(3)

N(10)-C(9)-C(3)	115.3(4)	C(1D)-Cr(1)-C(1B)	92.9(2)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	174.6(5)
N(10)-C(9)-Cr(1)	123.4(3)	C(1E)-Cr(1)-C(1B)	87.39(19)	O(1D)-C(1D)-Cr(1)	177.6(4)
C(3)-C(9)-Cr(1)	121.2(3)	C(1C)-Cr(1)-C(1B)	174.0(2)	O(1E)-C(1E)-Cr(1)	177.4(4)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)	90.5(2)	C(1A)-Cr(1)-C(9)	177.1(2)	C(9)-N(10)-C(11)	135.1(4)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)	90.2(2)	C(1D)-Cr(1)-C(9)	86.74(18)	C(9)-N(10)-H(10)	112.5
C(1D)-Cr(1)-C(1E)	179.22(19)	C(1E)-Cr(1)-C(9)	92.55(16)	C(11)-N(10)-H(10)	112.5
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.1(2)	C(1C)-Cr(1)-C(9)	91.46(18)	N(10)-C(11)-C(12)	111.5(4)
C(1D)-Cr(1)-C(1C)	92.9(2)	C(1B)-Cr(1)-C(9)	90.20(16)	C(13)-C(12)-C(11)	116.8(5)
C(1E)-Cr(1)-C(1C)	86.8(2)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.2(5)	C(12)-C(13)-	116.6(7)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	90.50(19)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.6(4)	C(12)#1	

Tabelle F—17: Torsionswinkel für [33] [deg]

C(8A)-C(1)-C(2)-O(2)	-179.3(3)	N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1E)	-115.5(3)
C(1)#1-C(1)-C(2)-O(2)	7.4(5)	C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1E)	68.1(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	3.5(5)	N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1C)	157.7(4)
C(1)#1-C(1)-C(2)-C(3)	-169.8(3)	C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1C)	-18.8(3)
C(1)-C(2)-O(2)-C(21)	82.7(4)	N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1B)	-28.1(3)
C(3)-C(2)-O(2)-C(21)	-100.0(4)	C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1B)	155.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.8(5)	C(1D)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	140(16)
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	178.9(3)	C(1E)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-40(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(9)	177.8(3)	C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	47(16)
O(2)-C(2)-C(3)-C(9)	0.5(5)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-127(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	0.6(5)	C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	129(15)
C(9)-C(3)-C(4)-C(4A)	179.0(3)	C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	110(9)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-178.0(3)	C(1D)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-160(9)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	2.7(5)	C(1E)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	20(9)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-0.3(5)	C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	33(10)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-179.7(3)	C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-73(9)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	1.1(5)	C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-53(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.7(6)	C(1D)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-144(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.5(6)	C(1E)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	37(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	1.2(5)	C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	23(6)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-177.2(3)	C(9)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	129(4)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-0.8(5)	C(1A)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-177(100)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	178.6(3)	C(1E)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-22(24)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	177.7(3)	C(1C)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-89(11)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-3.0(5)	C(1B)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	92(11)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	178.4(3)	C(9)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	2(11)
C(1)#1-C(1)-C(8A)-C(8)	-8.8(5)	C(1A)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	6(10)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	0.0(5)	C(1D)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-149(14)
C(1)#1-C(1)-C(8A)-C(4A)	172.9(3)	C(1C)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-82(10)
C(4)-C(3)-C(9)-N(10)	120.1(4)	C(1B)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	96(10)
C(2)-C(3)-C(9)-N(10)	-61.5(5)	C(9)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-174(10)
C(4)-C(3)-C(9)-Cr(1)	-63.2(4)	C(3)-C(9)-N(10)-C(11)	0.9(7)
C(2)-C(3)-C(9)-Cr(1)	115.2(3)	Cr(1)-C(9)-N(10)-C(11)	-175.8(4)
N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1A)	76(4)	C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	123.5(5)
C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1A)	-100(4)	N(10)-C(11)-C(12)-C(13)	169.9(5)
N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1D)	64.8(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(12)#1	64.5(4)
C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1D)	-111.6(3)		

Zur Generierung äquivalenter Atome genutzte Symmetrietransformationen: #1: -x+1,y,-z+1/2

Tabelle F—18: Wasserstoffbrückenbindungen – Längen und Winkel für [33] [A und deg.].

D-H...A	Symm. Transf.	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N(10)-H(10)...O(1C)	-x+1/2,y-1/2,-z+1/2	0.88	2.82	3.463(6)	131.1
C(21)-H(21B)...O(1A)	-x+1/2,-y+3/2,-z+1	0.98	2.77	3.284(6)	113.2
C(8)-H(8)...O(1B)	x+1/2,y+1/2,z	0.95	2.50	3.439(5)	168.8
C(6)-H(6)...O(1C)	x,-y+2,z-1/2	0.95	2.57	3.507(6)	169.3
C(11)-H(11B)...O(1D)	x,-y+1,z-1/2	0.99	2.51	3.500(6)	177.9
C(21)-H(21C)...O(1E)	x+1/2,-y+3/2,z+1/2	0.98	2.65	3.142(6)	111.5

3.4 Decacarbonyl-[N,N'-(hexan-1,6-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0) [34] * 2 Aceton

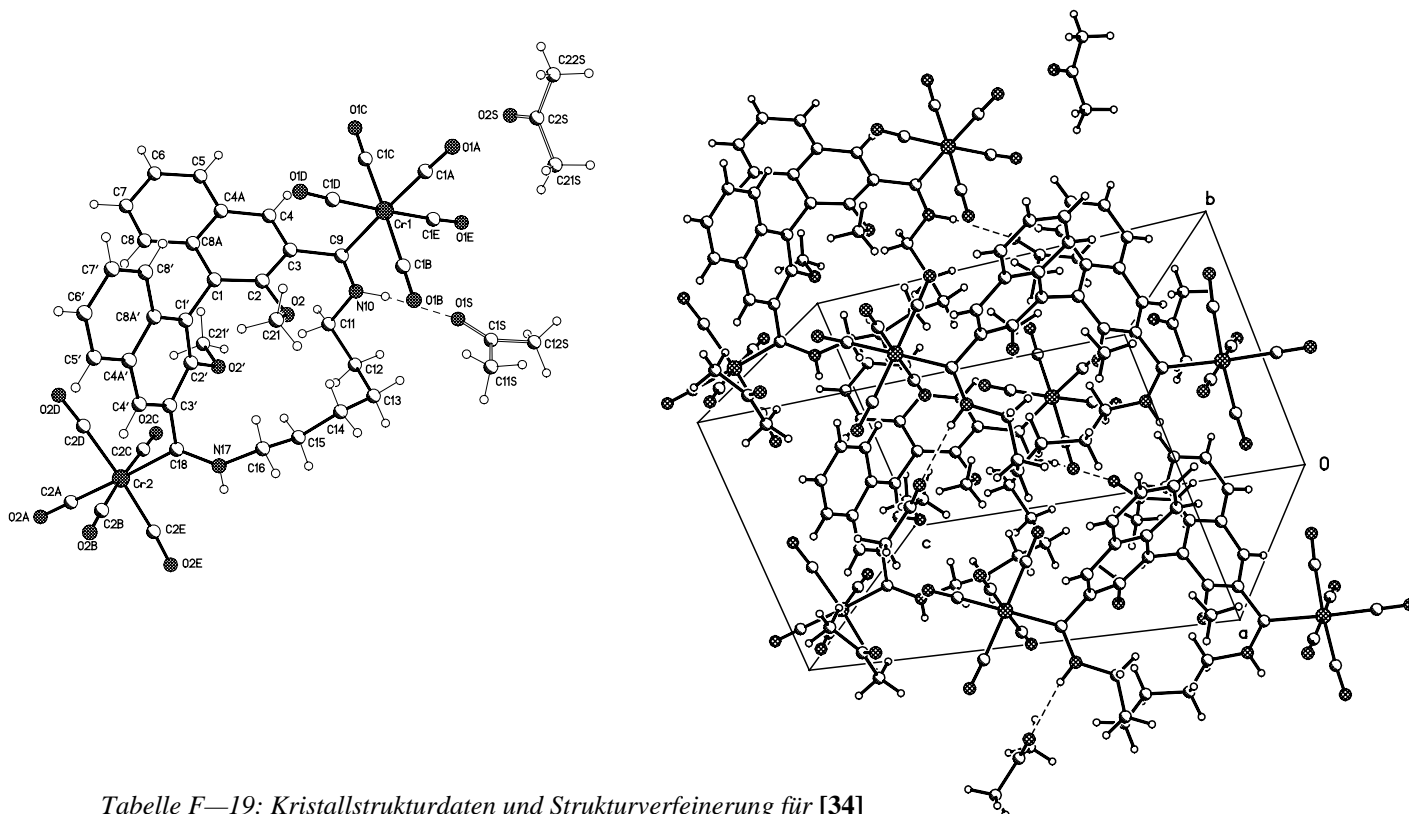


Tabelle F—19: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für [34]

Identification code	doe220		
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₂ Cr ₂ N ₂ O ₁₄		
	C ₄₀ H ₃₀ Cr ₂ N ₂ O ₁₂ - 2 Aceton		
Formula weight	950.82		
Temperature	123(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1) (No.4)		
Unit cell dimensions	a = 13.0642(1) Å	α =	90 deg.
	b = 9.7708(1) Å	β =	109.627(1) deg.
	c = 18.7540(2) Å	γ =	90 deg.
Volume	2254.82(4) Å ³		
Z, Calculated density	2, 1.400 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.551 mm ⁻¹		
F(000)	984		
Crystal size	0.50 x 0.25 x 0.10 mm		
Diffractometer	Nonius KappaCCD		
Theta range for data collection	3.11 to 27.48 deg.		
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 24		
Reflections collected / unique	24691 / 10064 [R(int) = 0.0352]		
Completeness to theta =	27.48 98.2 %		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	10064 / 3 / 587		

Goodness-of-fit on F^2	0.987
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0319$, $wR_2 = 0.0687$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0420$, $wR_2 = 0.0719$
Absolute structure parameter	-0.022(9)
Largest diff. peak and hole	0.283 and -0.354 e. \AA^{-3}

Tabelle F—20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) & äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [34].

Atom	x	y	z	U(eq)*	Atom	x	y	z	U(eq)*
Cr(1)	2088(1)	5188(1)	4442(1)	21(1)	C(8A)	4074(2)	6198(2)	7596(1)	18(1)
C(1A)	1961(2)	5994(2)	3515(1)	28(1)	C(9)	2308(2)	4212(2)	5477(1)	19(1)
O(1A)	1881(1)	6468(2)	2932(1)	42(1)	N(10)	2047(1)	2935(2)	5555(1)	21(1)
C(1B)	2985(2)	3786(2)	4272(1)	27(1)	H(10)	1701(16)	2460(20)	5148(10)	25
O(1B)	3530(1)	2959(2)	4173(1)	42(1)	C(11)	2254(2)	2152(2)	6266(1)	26(1)
C(1C)	1189(2)	6558(2)	4651(1)	28(1)	C(12)	2102(2)	628(2)	6130(1)	27(1)
O(1C)	644(1)	7401(2)	4755(1)	40(1)	C(13)	2857(2)	-93(2)	5781(1)	31(1)
C(1D)	3335(2)	6261(2)	4931(1)	27(1)	C(14)	4061(2)	190(2)	6136(1)	26(1)
O(1D)	4080(1)	6928(2)	5219(1)	40(1)	C(15)	4542(2)	-187(2)	6979(1)	23(1)
C(1E)	795(2)	4167(2)	3965(1)	32(1)	C(16)	5719(2)	255(2)	7311(1)	22(1)
O(1E)	10(2)	3600(2)	3665(1)	54(1)	N(17)	6146(1)	123(2)	8137(1)	22(1)
Cr(2)	7108(1)	645(1)	9828(1)	24(1)	H(17)	6081(18)	-694(17)	8278(12)	27
C(2A)	7631(2)	359(2)	10876(1)	30(1)	C(18)	6551(2)	1045(2)	8662(1)	21(1)
O(2A)	7976(1)	183(2)	11521(1)	41(1)	C(1')	5636(2)	4530(2)	7754(1)	19(1)
C(2B)	8526(2)	539(3)	9781(1)	37(1)	C(2')	5623(2)	3209(2)	8022(1)	19(1)
O(2B)	9389(1)	432(3)	9754(1)	60(1)	O(2')	4669(1)	2504(1)	7911(1)	24(1)
C(2C)	5639(2)	678(2)	9809(1)	31(1)	C(21')	3970(2)	3000(2)	8306(1)	33(1)
O(2C)	4763(1)	691(2)	9797(1)	47(1)	C(3')	6598(2)	2468(2)	8387(1)	20(1)
C(2D)	7248(2)	2563(3)	10039(1)	32(1)	C(4')	7570(2)	3132(2)	8520(1)	23(1)
O(2D)	7357(2)	3700(2)	10202(1)	47(1)	C(4A')	7632(2)	4498(2)	8303(1)	22(1)
C(2E)	7025(2)	-1276(3)	9696(1)	32(1)	C(5')	8631(2)	5194(3)	8465(1)	31(1)
O(2E)	7015(2)	-2452(2)	9658(1)	50(1)	C(6')	8680(2)	6497(3)	8238(1)	35(1)
C(1)	4571(2)	5144(2)	7291(1)	18(1)	C(7')	7717(2)	7189(2)	7814(1)	32(1)
C(2)	4004(2)	4593(2)	6598(1)	19(1)	C(8')	6739(2)	6564(2)	7650(1)	24(1)
O(2)	4436(1)	3616(1)	6250(1)	25(1)	C(8A')	6654(2)	5215(2)	7897(1)	20(1)
C(21)	5435(2)	3942(2)	6133(1)	27(1)	O(1S)	799(1)	934(2)	4216(1)	38(1)
C(3)	2897(2)	4937(2)	6207(1)	18(1)	C(1S)	912(2)	149(2)	3745(1)	28(1)
C(4)	2427(2)	5953(2)	6489(1)	20(1)	C(11S)	1995(2)	-156(3)	3682(1)	39(1)
C(4A)	3004(2)	6628(2)	7180(1)	19(1)	C(12S)	-33(2)	-598(3)	3199(2)	44(1)
C(5)	2528(2)	7695(2)	7470(1)	23(1)	O(2S)	-1204(2)	6067(2)	2361(2)	86(1)
C(6)	3078(2)	8291(2)	8152(1)	26(1)	C(2S)	-808(2)	5903(3)	1872(2)	39(1)
C(7)	4125(2)	7818(2)	8582(1)	25(1)	C(21S)	-307(2)	4574(3)	1777(2)	45(1)
C(8)	4606(2)	6792(2)	8315(1)	22(1)	C(22S)	-792(3)	7007(4)	1355(2)	86(1)

* (eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} tensors.Tabelle F—21: Bindungslängen für [34] in [\AA]

Cr(1)-C(1A)	1.865(2)	Cr(1)-C(1E)	1.906(3)	C(1C)-O(1C)	1.147(3)
Cr(1)-C(1D)	1.895(2)	Cr(1)-C(9)	2.093(2)	C(1D)-O(1D)	1.145(3)
Cr(1)-C(1B)	1.899(2)	C(1A)-O(1A)	1.158(2)	C(1E)-O(1E)	1.134(3)
Cr(1)-C(1C)	1.906(2)	C(1B)-O(1B)	1.134(3)	Cr(2)-C(2A)	1.872(2)

Cr(2)-C(2B)	1.887(3)	C(4A)-C(5)	1.414(3)	C(1')-C(8A')	1.431(3)
Cr(2)-C(2E)	1.891(3)	C(4A)-C(8A)	1.416(3)	C(2')-O(2')	1.378(2)
Cr(2)-C(2C)	1.907(3)	C(5)-C(6)	1.368(3)	C(2')-C(3')	1.425(3)
Cr(2)-C(2D)	1.912(3)	C(6)-C(7)	1.412(3)	O(2')-C(21')	1.440(2)
Cr(2)-C(18)	2.096(2)	C(7)-C(8)	1.364(3)	C(3')-C(4')	1.372(3)
C(2A)-O(2A)	1.153(2)	C(8)-C(8A)	1.417(3)	C(4')-C(4A')	1.405(3)
C(2B)-O(2B)	1.150(3)	C(9)-N(10)	1.315(3)	C(4A')-C(5')	1.411(3)
C(2C)-O(2C)	1.138(3)	N(10)-C(11)	1.482(3)	C(4A')-C(8A')	1.432(3)
C(2D)-O(2D)	1.148(3)	N(10)-H(10)	0.879(15)	C(5')-C(6')	1.351(3)
C(2E)-O(2E)	1.151(3)	C(11)-C(12)	1.513(3)	C(6')-C(7')	1.414(3)
C(1)-C(2)	1.371(3)	C(12)-C(13)	1.526(3)	C(7')-C(8')	1.356(3)
C(1)-C(8A)	1.436(3)	C(13)-C(14)	1.514(3)	C(8')-C(8A')	1.415(3)
C(1)-C(1')	1.496(3)	C(14)-C(15)	1.537(3)	O(1S)-C(1S)	1.215(3)
C(2)-O(2)	1.378(2)	C(15)-C(16)	1.515(3)	C(1S)-C(11S)	1.489(3)
C(2)-C(3)	1.425(3)	C(16)-N(17)	1.465(2)	C(1S)-C(12S)	1.502(3)
O(2)-C(21)	1.431(2)	N(17)-C(18)	1.309(3)	O(2S)-C(2S)	1.205(3)
C(3)-C(4)	1.364(3)	N(17)-H(17)	0.854(15)	C(2S)-C(22S)	1.455(4)
C(3)-C(9)	1.504(3)	C(18)-C(3')	1.491(3)	C(2S)-C(21S)	1.492(3)
C(4)-C(4A)	1.424(3)	C(1')-C(2')	1.386(3)		

Tabelle F—22: Winkel für [34] [deg]

C(1A)-Cr(1)-C(1D)	90.60(9)	C(2D)-Cr(2)-C(18)	90.49(9)	C(11)-C(12)-C(13)	117.32(18)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	90.82(9)	O(2A)-C(2A)-Cr(2)	178.53(19)	C(14)-C(13)-C(12)	116.96(17)
C(1D)-Cr(1)-C(1B)	90.07(10)	O(2B)-C(2B)-Cr(2)	178.0(2)	C(13)-C(14)-C(15)	114.44(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	91.59(9)	O(2C)-C(2C)-Cr(2)	179.7(2)	C(16)-C(15)-C(14)	111.21(16)
C(1D)-Cr(1)-C(1C)	90.06(10)	O(2D)-C(2D)-Cr(2)	176.7(2)	N(17)-C(16)-C(15)	112.48(16)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	177.59(9)	O(2E)-C(2E)-Cr(2)	176.0(2)	C(18)-N(17)-C(16)	130.51(18)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)	89.79(10)	C(2)-C(1)-C(8A)	119.13(18)	C(18)-N(17)-H(17)	117.9(15)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)	177.41(11)	C(2)-C(1)-C(1')	119.58(17)	C(16)-N(17)-H(17)	111.6(15)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)	92.49(10)	C(8A)-C(1)-C(1')	120.90(17)	N(17)-C(18)-C(3')	115.70(17)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)	87.36(10)	C(1)-C(2)-O(2)	122.88(18)	N(17)-C(18)-Cr(2)	124.60(15)
C(1A)-Cr(1)-C(9)	176.52(9)	C(1)-C(2)-C(3)	121.80(17)	C(3')-C(18)-Cr(2)	119.70(14)
C(1D)-Cr(1)-C(9)	88.60(8)	O(2)-C(2)-C(3)	115.21(17)	C(2')-C(1')-C(8A')	119.36(18)
C(1B)-Cr(1)-C(9)	85.79(8)	C(2)-O(2)-C(21)	117.25(15)	C(2')-C(1')-C(1)	117.50(17)
C(1C)-Cr(1)-C(9)	91.81(8)	C(4)-C(3)-C(2)	118.93(17)	C(8A')-C(1')-C(1)	123.07(18)
C(1E)-Cr(1)-C(9)	91.16(9)	C(4)-C(3)-C(9)	122.41(17)	O(2')-C(2')-C(1')	122.09(17)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.61(19)	C(2)-C(3)-C(9)	118.58(16)	O(2')-C(2')-C(3')	115.81(17)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	179.25(19)	C(3)-C(4)-C(4A)	121.35(18)	C(1')-C(2')-C(3')	121.98(18)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	177.84(19)	C(5)-C(4A)-C(8A)	119.13(18)	C(2')-O(2')-C(21')	116.89(16)
O(1D)-C(1D)-Cr(1)	178.8(2)	C(5)-C(4A)-C(4)	121.69(18)	C(4')-C(3')-C(2')	118.02(18)
O(1E)-C(1E)-Cr(1)	177.5(2)	C(8A)-C(4A)-C(4)	119.17(17)	C(4')-C(3')-C(18)	121.44(18)
C(2A)-Cr(2)-C(2B)	91.29(9)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.8(2)	C(2')-C(3')-C(18)	120.39(18)
C(2A)-Cr(2)-C(2E)	88.55(10)	C(5)-C(6)-C(7)	119.91(19)	C(3')-C(4')-C(4A')	122.47(19)
C(2B)-Cr(2)-C(2E)	87.35(11)	C(8)-C(7)-C(6)	120.55(19)	C(4')-C(4A')-C(5')	122.3(2)
C(2A)-Cr(2)-C(2C)	91.85(9)	C(7)-C(8)-C(8A)	120.67(19)	C(4')-C(4A')-C(8A')	119.34(19)
C(2B)-Cr(2)-C(2C)	175.89(10)	C(4A)-C(8A)-C(8)	118.77(17)	C(5')-C(4A')-C(8A')	118.4(2)
C(2E)-Cr(2)-C(2C)	90.08(10)	C(4A)-C(8A)-C(1)	119.19(17)	C(6')-C(5')-C(4A')	121.6(2)
C(2A)-Cr(2)-C(2D)	87.27(10)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.01(18)	C(5')-C(6')-C(7')	120.0(2)
C(2B)-Cr(2)-C(2D)	92.06(11)	N(10)-C(9)-C(3)	114.73(17)	C(8')-C(7')-C(6')	120.4(2)
C(2E)-Cr(2)-C(2D)	175.76(10)	N(10)-C(9)-Cr(1)	125.13(15)	C(7')-C(8')-C(8A')	121.1(2)
C(2C)-Cr(2)-C(2D)	90.73(10)	C(3)-C(9)-Cr(1)	119.90(13)	C(8')-C(8A')-C(1')	123.00(18)
C(2A)-Cr(2)-C(18)	177.61(10)	C(9)-N(10)-C(11)	127.86(18)	C(8')-C(8A')-C(4A')	118.41(18)
C(2B)-Cr(2)-C(18)	87.96(8)	C(9)-N(10)-H(10)	119.0(14)	C(1')-C(8A')-C(4A')	118.59(18)
C(2E)-Cr(2)-C(18)	93.68(9)	C(11)-N(10)-H(10)	113.1(14)	O(1S)-C(1S)-C(11S)	122.3(2)
C(2C)-Cr(2)-C(18)	89.01(8)	N(10)-C(11)-C(12)	112.48(18)	O(1S)-C(1S)-C(12S)	122.0(2)

C(11S)-C(1S)-C(12S)	115.7(2)	O(2S)-C(2S)-C(21S)	121.6(3)
O(2S)-C(2S)-C(22S)	120.9(2)	C(22S)-C(2S)-C(21S)	117.4(2)

Tabelle F—23: Torsionswinkel für [34] [deg]

C(1D)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	128(8)	C(18)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	161(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	38(8)	C(8A)-C(1)-C(2)-O(2)	177.44(16)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-142(8)	C(1')-C(1)-C(2)-O(2)	-9.7(3)
C(1E)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-54(8)	C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-6.5(3)
C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	51(9)	C(1')-C(1)-C(2)-C(3)	166.40(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	77(14)	C(1)-C(2)-O(2)-C(21)	-55.7(2)
C(1D)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-14(14)	C(3)-C(2)-O(2)-C(21)	127.97(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-107(14)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	7.5(3)
C(1E)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	166(100)	O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.10(16)
C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-103(14)	C(1)-C(2)-C(3)-C(9)	-175.58(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	1(6)	O(2)-C(2)-C(3)-C(9)	0.8(2)
C(1D)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	92(6)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-2.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-175(4)	C(9)-C(3)-C(4)-C(4A)	-179.70(17)
C(1E)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-89(6)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	179.14(18)
C(9)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-180(100)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-2.4(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	42(10)	C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-1.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	133(10)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	177.13(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-50(10)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.5(3)
C(1E)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-57(11)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.6(3)
C(9)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-142(10)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	1.2(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-36(5)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	4.1(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	63(6)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-174.45(17)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-126(5)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-178.08(17)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	56(5)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	3.4(3)
C(9)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	148(5)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-4.1(3)
C(2B)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	2(8)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	178.16(18)
C(2E)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	89(8)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	1.0(3)
C(2C)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	180(100)	C(1')-C(1)-C(8A)-C(4A)	-171.82(17)
C(2D)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-90(8)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	178.73(18)
C(18)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-70(9)	C(1')-C(1)-C(8A)-C(8)	6.0(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	80(5)	C(4)-C(3)-C(9)-N(10)	-109.6(2)
C(2E)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-9(5)	C(2)-C(3)-C(9)-N(10)	73.6(2)
C(2C)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-60(6)	C(4)-C(3)-C(9)-Cr(1)	75.8(2)
C(2D)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	167(5)	C(2)-C(3)-C(9)-Cr(1)	-100.98(18)
C(18)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-103(5)	C(1A)-Cr(1)-C(9)-N(10)	-71.8(15)
C(2A)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-101(39)	C(1D)-Cr(1)-C(9)-N(10)	-148.64(18)
C(2B)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	39(40)	C(1B)-Cr(1)-C(9)-N(10)	-58.47(18)
C(2E)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-12(39)	C(1C)-Cr(1)-C(9)-N(10)	121.34(18)
C(2D)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	172(100)	C(1E)-Cr(1)-C(9)-N(10)	33.94(18)
C(18)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	81(39)	C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(3)	102.2(15)
C(2A)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	7(4)	C(1D)-Cr(1)-C(9)-C(3)	25.39(15)
C(2B)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-84(4)	C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(3)	115.56(16)
C(2E)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-2(5)	C(1C)-Cr(1)-C(9)-C(3)	-64.63(15)
C(2C)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	99(4)	C(1E)-Cr(1)-C(9)-C(3)	-152.03(16)
C(18)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-172(4)	C(3)-C(9)-N(10)-C(11)	0.7(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-18(3)	Cr(1)-C(9)-N(10)-C(11)	174.98(15)
C(2B)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	73(3)	C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	-165.30(19)
C(2C)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-110(3)	N(10)-C(11)-C(12)-C(13)	62.9(2)
C(2D)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-9(4)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	48.9(3)

C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	59.0(3)	C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	4.7(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-174.29(18)	O(2')-C(2')-C(3')-C(18)	-3.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)-N(17)	170.29(17)	C(1')-C(2')-C(3')-C(18)	-179.58(17)
C(15)-C(16)-N(17)-C(18)	-120.3(2)	N(17)-C(18)-C(3')-C(4')	-117.2(2)
C(16)-N(17)-C(18)-C(3')	-0.5(3)	Cr(2)-C(18)-C(3')-C(4')	63.0(2)
C(16)-N(17)-C(18)-Cr(2)	179.28(15)	N(17)-C(18)-C(3')-C(2')	67.3(2)
C(2A)-Cr(2)-C(18)-N(17)	169(2)	Cr(2)-C(18)-C(3')-C(2')	-112.51(18)
C(2B)-Cr(2)-C(18)-N(17)	97.10(19)	C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	-0.8(3)
C(2E)-Cr(2)-C(18)-N(17)	9.89(18)	C(18)-C(3')-C(4')-C(4A')	-176.39(18)
C(2C)-Cr(2)-C(18)-N(17)	-80.13(18)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(5')	177.59(19)
C(2D)-Cr(2)-C(18)-N(17)	-170.85(18)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(8A')	-2.8(3)
C(2A)-Cr(2)-C(18)-C(3')	-11(2)	C(4')-C(4A')-C(5')-C(6')	178.5(2)
C(2B)-Cr(2)-C(18)-C(3')	-83.16(17)	C(8A')-C(4A')-C(5')-C(6')	-1.1(3)
C(2E)-Cr(2)-C(18)-C(3')	-170.37(16)	C(4A')-C(5')-C(6')-C(7')	-1.2(4)
C(2C)-Cr(2)-C(18)-C(3')	99.61(17)	C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	1.7(4)
C(2D)-Cr(2)-C(18)-C(3')	8.88(17)	C(6')-C(7')-C(8')-C(8A')	0.1(3)
C(2)-C(1)-C(1')-C(2')	-65.7(2)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(1')	178.4(2)
C(8A)-C(1)-C(1')-C(2')	107.1(2)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(4A')	-2.4(3)
C(2)-C(1)-C(1')-C(8A')	111.3(2)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(8')	-179.50(18)
C(8A)-C(1)-C(1')-C(8A')	-76.0(2)	C(1)-C(1')-C(8A')-C(8')	3.6(3)
C(8A)-C(1')-C(2')-O(2')	179.03(17)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(4A')	1.3(3)
C(1)-C(1')-C(2')-O(2')	-3.9(3)	C(1)-C(1')-C(8A')-C(4A')	-175.64(17)
C(8A)-C(1')-C(2')-C(3')	-5.0(3)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(8')	-176.76(18)
C(1)-C(1')-C(2')-C(3')	172.10(17)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(8')	2.9(3)
C(1')-C(2')-O(2')-C(21')	-68.2(2)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(1')	2.5(3)
C(3')-C(2')-O(2')-C(21')	115.54(19)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-177.85(18)
O(2')-C(2')-C(3')-C(4')	-179.02(17)		

Tabelle F—24: Wasserstoffbrückenbindungen – Längen und Winkel für [34] [A und deg.].

D-H...A	Symm.Transf.	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N(10)-H(10)...O(1S)		0.879(15)	2.297(16)	3.168(2)	170.9(19)
C(21)-H(21A)...O(1D)	-x+1,y-1/2,-z+1	0.98	2.52	3.433(3)	155.5

3.5 Decacarbonyl-[N,N'-(heptan-1,7-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0) [35]

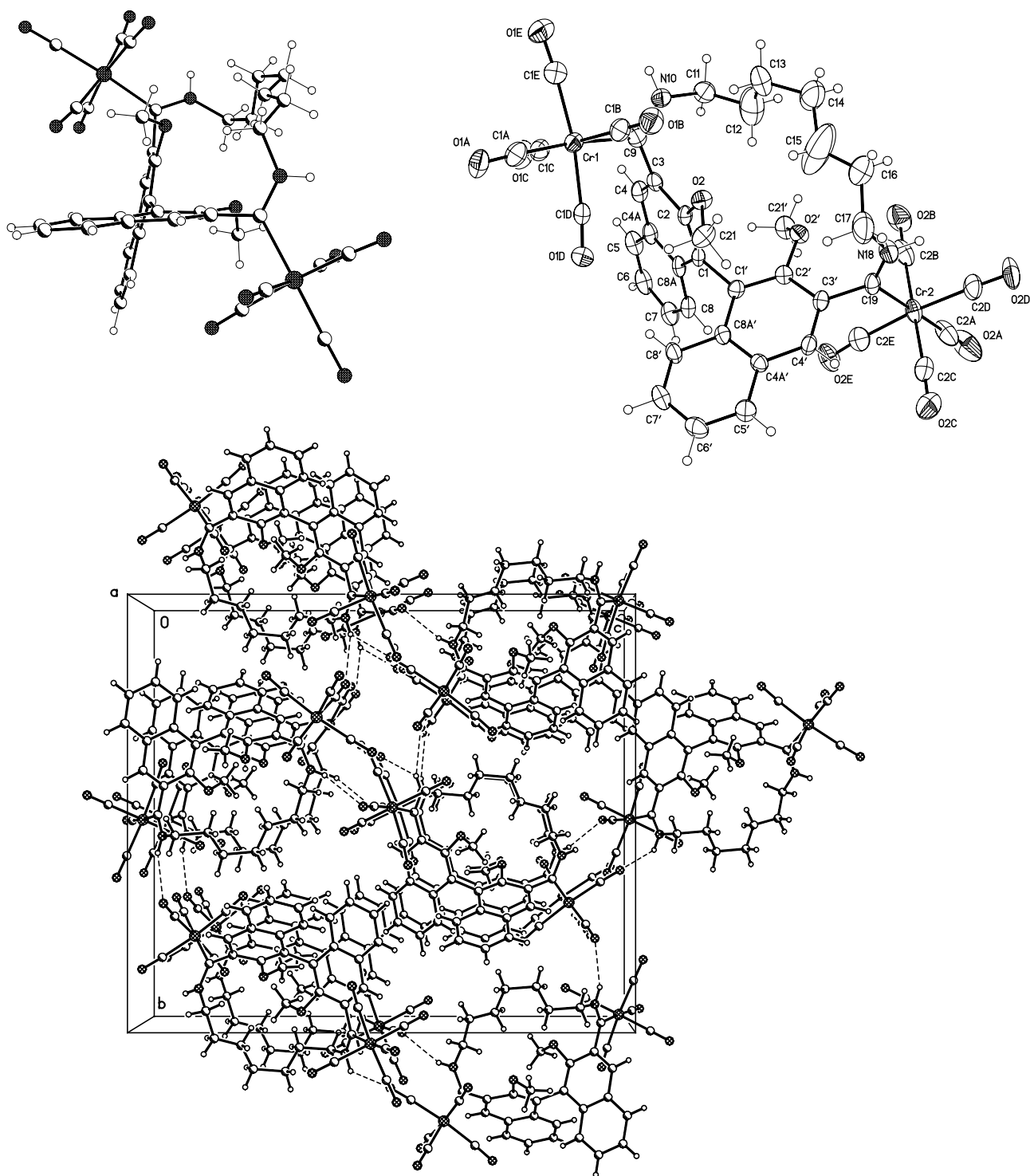


Tabelle F—25: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für (R)-[35]

Identification code	doe255
Empirical formula	C ₄₁ H ₃₂ Cr ₂ N ₂ O ₁₂
Formula weight	848.69
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1) (No.19)
Unit cell dimensions	a = 8.0297(2) Å α = 90 deg. b = 20.6441(5) Å β = 90 deg. c = 23.9808(7) Å γ = 90 deg.
Volume	3975.20(18) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.418 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.612 mm ⁻¹
F(000)	1744
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.08 to 27.48 deg.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 10, -26 ≤ k ≤ 16, -29 ≤ l ≤ 31
Reflections collected / unique	16387 / 8174 [R(int) = 0.0682]
Completeness to theta = 25.00	97.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8174 / 0 / 514
Goodness-of-fit on F ²	0.965
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0555, wR ₂ = 0.1276
R indices (all data)	R ₁ = 0.0841, wR ₂ = 0.1396
Absolute structure parameter	0.01(2)
Largest diff. peak and hole	0.947 and -0.611 e.Å ⁻³

Tabelle F—26: Atomkoordinaten ($x 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($A^2 x 10^3$) für (R)-[35].

Atom	x	y	z	U(eq)*					
C(1)	4792(5)	6565(2)	6350(2)	22(1)	O(1C)	5638(5)	5422(2)	4164(2)	57(1)
C(2)	5191(5)	5933(2)	6220(2)	22(1)	C(1D)	8135(5)	5695(2)	5400(2)	28(1)
O(2)	6123(3)	5526(1)	6547(1)	28(1)	O(1D)	8699(4)	6187(2)	5505(1)	40(1)
C(21)	7654(6)	5762(2)	6795(2)	32(1)	C(1E)	7001(6)	4022(2)	4872(2)	41(1)
C(3)	4559(5)	5632(2)	5734(2)	25(1)	O(1E)	6884(4)	3516(2)	4676(2)	55(1)
C(4)	3542(5)	5974(2)	5382(2)	30(1)	N(10)	4172(4)	4493(2)	5730(2)	33(1)
C(4A)	3174(5)	6633(2)	5480(2)	27(1)	C(11)	2602(6)	4512(2)	6050(2)	39(1)
C(5)	2174(5)	7005(2)	5110(2)	37(1)	C(12)	2849(8)	4575(4)	6681(3)	84(2)
C(6)	1875(5)	7642(2)	5207(2)	38(1)	C(13)	3984(7)	4072(3)	6921(2)	55(1)
C(7)	2533(6)	7943(2)	5680(2)	37(1)	C(14)	4200(9)	4136(3)	7556(3)	76(2)
C(8)	3458(5)	7600(2)	6055(2)	29(1)	C(15)	5062(12)	4720(6)	7762(4)	160(5)
C(8A)	3817(5)	6937(2)	5968(2)	25(1)	C(16)	5260(15)	4884(4)	8281(3)	131(4)
C(9)	5143(5)	4967(2)	5587(2)	29(1)	C(17)	5948(9)	5533(3)	8417(2)	67(2)
Cr(1)	7417(1)	4856(1)	5173(1)	29(1)	N(18)	4652(5)	5998(2)	8612(2)	36(1)
C(1A)	9520(6)	4835(2)	4846(2)	36(1)	C(19)	4250(5)	6559(2)	8423(2)	27(1)
O(1A)	10837(4)	4839(2)	4653(1)	42(1)	Cr(2)	2461(1)	7152(1)	8790(1)	34(1)
C(1B)	8145(6)	4482(2)	5853(2)	35(1)	C(2A)	814(7)	7686(3)	9095(2)	52(2)
O(1B)	8506(4)	4251(2)	6271(1)	44(1)	O(2A)	-218(6)	8010(2)	9290(2)	82(2)
C(1C)	6313(5)	5208(2)	4541(2)	36(1)	C(2B)	846(6)	6593(3)	8474(2)	44(1)
Atom	x	y	z	U(eq)*		x	y	z	U(eq)*
					O(2B)	-113(4)	6241(2)	8299(2)	57(1)

C(9)-N(10)-C(11)	129.0(4)	C(2D)-Cr(2)-C(2B)	88.7(2)	O(2')-C(2')-C(1')	123.7(3)
C(9)-N(10)-H(10)	115.5	C(2C)-Cr(2)-C(2B)	174.8(2)	O(2')-C(2')-C(3')	114.7(3)
C(11)-N(10)-H(10)	115.5	C(2A)-Cr(2)-C(2E)	88.3(2)	C(1')-C(2')-C(3')	121.4(3)
N(10)-C(11)-C(12)	113.9(4)	C(2D)-Cr(2)-C(2E)	174.94(19)	C(2')-O(2')-C(21')	118.0(3)
C(13)-C(12)-C(11)	113.5(5))	C(4')-C(3')-C(2')	118.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)	112.9(5)	C(2C)-Cr(2)-C(2E)	87.9(2)	C(4')-C(3')-C(19)	121.8(4)
C(15)-C(14)-C(13)	117.1(6)	C(2B)-Cr(2)-C(2E)	94.9(2)	C(2')-C(3')-C(19)	119.2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	126.2(10)	C(2A)-Cr(2)-C(19)	178.0(2)	C(3')-C(4')-C(4A')	121.4(4)
C(15)-C(16)-C(17)	119.3(8)	C(2D)-Cr(2)-C(19)	93.44(19)	C(8A')-C(4A')-C(4')	119.5(3)
C(16)-C(17)-N(18)	113.0(7)	C(2C)-Cr(2)-C(19)	88.8(2)	C(8A')-C(4A')-C(5')	119.2(3)
C(19)-N(18)-C(17)	130.2(4)	C(2B)-Cr(2)-C(19)	86.87(17)	C(4')-C(4A')-C(5')	121.4(4)
C(19)-N(18)-H(18)	114.9	C(2E)-Cr(2)-C(19)	90.32(18)	C(6')-C(5')-C(4A')	120.0(4)
C(17)-N(18)-H(18)	114.9	O(2A)-C(2A)-Cr(2)	178.9(5)	C(5')-C(6')-C(7')	120.4(4)
N(18)-C(19)-C(3')	116.5(4)	O(2B)-C(2B)-Cr(2)	177.4(5)	C(8')-C(7')-C(6')	121.0(4)
N(18)-C(19)-Cr(2)	123.7(3)	O(2C)-C(2C)-Cr(2)	176.9(5)	C(7')-C(8')-C(8A')	120.7(4)
C(3')-C(19)-Cr(2)	119.8(3)	O(2D)-C(2D)-Cr(2)	177.0(4)	C(4A')-C(8A')-C(8')	118.6(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2D)	88.1(2)	O(2E)-C(2E)-Cr(2)	176.2(4)	C(4A')-C(8A')-C(1')	119.3(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2C)	92.6(2)	C(2')-C(1')-C(8A')	119.3(3)	C(8')-C(8A')-C(1')	122.1(4)
C(2D)-Cr(2)-C(2C)	88.8(2)	C(2')-C(1')-C(1)	120.3(3)		
C(2A)-Cr(2)-C(2B)	91.8(2)	C(8A')-C(1')-C(1)	120.2(3)		

Tabelle F—29: Torsionswinkel für (R)-[35] [deg]

C(8A)-C(1)-C(2)-O(2)	179.5(3)	N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1A)	-146.6(16)
C(1')-C(1)-C(2)-O(2)	-4.3(6)	C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1A)	33.5(18)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-4.4(5)	N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1E)	21.1(4)
C(1')-C(1)-C(2)-C(3)	171.8(3)	C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1E)	-158.7(3)
C(1)-C(2)-O(2)-C(21)	-45.6(5)	N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1B)	-68.9(4)
C(3)-C(2)-O(2)-C(21)	138.0(3)	C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1B)	111.3(3)
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	177.0(3)	N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1C)	108.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.5(6)	C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1C)	-71.5(3)
O(2)-C(2)-C(3)-C(9)	-8.6(5)	N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1D)	-160.5(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(9)	174.9(3)	C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1D)	19.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	3.2(6)	C(1E)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-171(100)
C(9)-C(3)-C(4)-C(4A)	-171.1(4)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-80(12)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	177.5(4)	C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	101(12)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-2.8(6)	C(1D)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	11(12)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-178.3(4)	C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-3(13)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	2.1(6)	C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-167(7)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.9(6)	C(1E)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-78(7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.1(6)	C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	3(8)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	1.8(6)	C(1D)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	111(7)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-0.6(6)	C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	19(7)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	179.5(4)	C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-152(100)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	179.0(4)	C(1E)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	119(41)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-1.3(5)	C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	38(42)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-1.1(5)	C(1D)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-70(41)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	178.6(4)	C(9)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	22(41)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-175.5(4)	C(1A)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	6(3)
C(1')-C(1)-C(8A)-C(8)	8.4(6)	C(1E)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-6(4)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	4.6(5)	C(1B)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	100(3)
C(1')-C(1)-C(8A)-C(4A)	-171.5(3)	C(1C)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-89(3)
C(4)-C(3)-C(9)-N(10)	-87.3(5)	C(9)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-175(3)
C(2)-C(3)-C(9)-N(10)	98.4(4)	C(1A)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	8(5)
C(4)-C(3)-C(9)-Cr(1)	92.5(4)	C(1B)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-87(5)
C(2)-C(3)-C(9)-Cr(1)	-81.8(4)	C(1C)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	103(5)

C(1D)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	19(5)	C(19)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	168(10)
C(9)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-171(5)	C(2A)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	65(7)
C(3)-C(9)-N(10)-C(11)	-4.1(6)	C(2D)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	22(8)
Cr(1)-C(9)-N(10)-C(11)	176.1(3)	C(2C)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-27(7)
C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	-79.0(6)	C(2B)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	157(7)
N(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-53.3(7)	C(19)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-116(7)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.2(5)	C(2)-C(1)-C(1')-C(2')	-71.4(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-66.3(9)	C(8A)-C(1)-C(1')-C(2')	104.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	174.8(11)	C(2)-C(1)-C(1')-C(8A')	103.2(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-171.4(9)	C(8A)-C(1)-C(1')-C(8A')	-80.7(5)
C(15)-C(16)-C(17)-N(18)	103.8(11)	C(8A')-C(1')-C(2')-O(2')	179.5(3)
C(16)-C(17)-N(18)-C(19)	-123.8(6)	C(1)-C(1')-C(2')-O(2')	-5.9(6)
C(17)-N(18)-C(19)-C(3')	2.5(7)	C(8A')-C(1')-C(2')-C(3')	-6.6(6)
C(17)-N(18)-C(19)-Cr(2)	-176.7(4)	C(1)-C(1')-C(2')-C(3')	167.9(4)
N(18)-C(19)-Cr(2)-C(2A)	-125(6)	C(1')-C(2')-O(2')-C(21')	-53.2(5)
C(3')-C(19)-Cr(2)-C(2A)	56(6)	C(3')-C(2')-O(2')-C(21')	132.6(4)
N(18)-C(19)-Cr(2)-C(2D)	12.8(4)	O(2')-C(2')-C(3')-C(4')	178.4(3)
C(3')-C(19)-Cr(2)-C(2D)	-166.3(3)	C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	4.0(6)
N(18)-C(19)-Cr(2)-C(2C)	101.6(4)	O(2')-C(2')-C(3')-C(19)	-6.2(5)
C(3')-C(19)-Cr(2)-C(2C)	-77.5(3)	C(1')-C(2')-C(3')-C(19)	179.5(4)
N(18)-C(19)-Cr(2)-C(2B)	-75.6(4)	N(18)-C(19)-C(3')-C(4')	-95.3(5)
C(3')-C(19)-Cr(2)-C(2B)	105.2(4)	Cr(2)-C(19)-C(3')-C(4')	84.0(4)
N(18)-C(19)-Cr(2)-C(2E)	-170.5(4)	N(18)-C(19)-C(3')-C(2')	89.5(5)
C(3')-C(19)-Cr(2)-C(2E)	10.3(3)	Cr(2)-C(19)-C(3')-C(2')	-91.3(4)
C(2D)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-23(36)	C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	0.1(6)
C(2C)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-112(36)	C(19)-C(3')-C(4')-C(4A')	-175.1(4)
C(2B)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	65(36)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(8A')	-1.5(6)
C(2E)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	160(36)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(5')	178.4(4)
C(19)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	114(35)	C(8A')-C(4A')-C(5')-C(6')	0.3(6)
C(2A)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-104(11)	C(4')-C(4A')-C(5')-C(6')	-179.6(4)
C(2D)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-16(11)	C(4A')-C(5')-C(6')-C(7')	-1.1(6)
C(2C)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	45(12)	C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	-0.1(7)
C(2E)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	167(11)	C(6')-C(7')-C(8')-C(8A')	2.0(6)
C(19)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	77(11)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(8')	-178.5(4)
C(2A)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-86(9)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(8')	1.6(5)
C(2D)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-174(9)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-1.1(5)
C(2B)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	125(9)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(1')	179.0(3)
C(2E)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	2(9)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(4A')	-2.7(6)
C(19)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	92(9)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(1')	179.9(4)
C(2A)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-14(10)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(4A')	5.1(5)
C(2C)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	79(10)	C(1)-C(1')-C(8A')-C(4A')	-169.5(3)
C(2B)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-106(10)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(8')	-177.6(4)
C(2E)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	30(12)	C(1)-C(1')-C(8A')-C(8')	7.9(6)

Tabelle F—30: Wasserstoffbrückenbindungen – Längen & Winkel für (R)-[35] [A und deg.].

D-H...A	Symm.Transf.	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(10)-H(10)...O(2C)	-x+1,y-1/2,-z+3/2	0.88	2.39	3.208(6)	154.0
N(10)-H(10)...O(2D)	-x+1/2,-y+1,z-1/2	0.88	2.51	2.979(5)	113.9
N(18)-H(18)...O(1A)	-x+3/2,-y+1,z+1/2	0.88	2.32	3.061(5)	142.1

3.6 Decacarbonyl-[N,N'-(heptan-1,7-diy)-(*S*)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0) [35]

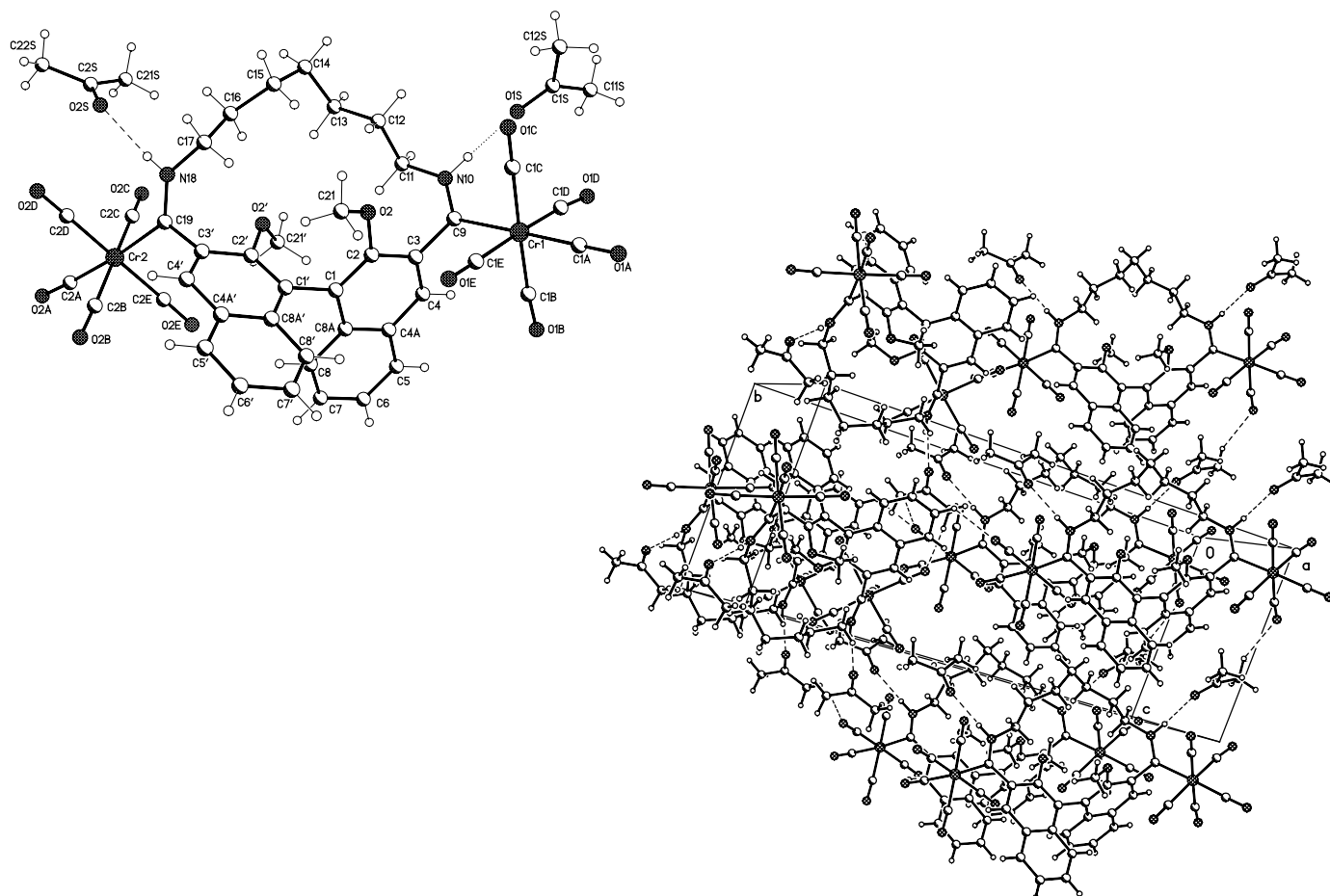


Tabelle F—31: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für(*S*)-[35]

Identification code	doe217	
Empirical formula	C ₄₇ H ₄₄ Cr ₂ N ₂ O ₁₄	
Formula weight	964.84	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1) (No.4)	
Unit cell dimensions	a = 8.3783(1) Å	α = 90 deg.
	b = 26.8627(3) Å	β = 99.582(1) deg.
	c = 10.4942(1) Å	γ = 90 deg.
Volume	2328.91(4) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.376 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.534 mm ⁻¹	
F(000)	1000	
Crystal size	0.70 x 0.50 x 0.30 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
Theta range for data collection	2.89 to 25.00 deg.	

Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -31 ≤ k ≤ 31, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected / unique	39484 / 8194 [R(int) = 0.0468]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8194 / 3 / 596
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0773
R indices (all data)	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0786
Absolute structure parameter	0.006(10)
Largest diff. peak and hole	0.445 and -0.379 e.A ⁻³

Tabelle F—32: Atomkoordinaten ($x 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($A^2 \times 10^3$) für (S)-[35].

Atom	x	y	z	U(eq) *	Atom	x	y	z	U(eq) *
Cr(1)	7250(1)	1861(1)	2085(1)	21(1)	C(9)	5096(2)	2282(1)	1775(2)	20(1)
C(1A)	9198(3)	1513(1)	2405(2)	25(1)	N(10)	4369(2)	2423(1)	639(2)	22(1)
O(1A)	10390(2)	1288(1)	2584(2)	33(1)	H(10)	4690(30)	2299(10)	-40(19)	26
C(1B)	6422(3)	1425(1)	3248(3)	28(1)	C(11)	2984(3)	2763(1)	297(2)	24(1)
O(1B)	5985(2)	1141(1)	3920(2)	45(1)	C(12)	3485(3)	3228(1)	-357(2)	25(1)
C(1C)	8078(3)	2277(1)	891(3)	36(1)	C(13)	2078(3)	3593(1)	-703(2)	26(1)
O(1C)	8606(2)	2532(1)	186(2)	59(1)	C(14)	2604(3)	4094(1)	-1200(2)	30(1)
C(1D)	6477(3)	1383(1)	802(3)	31(1)	C(15)	3505(3)	4427(1)	-129(2)	30(1)
O(1D)	6076(3)	1066(1)	90(2)	53(1)	C(16)	2369(3)	4656(1)	699(2)	29(1)
C(1E)	8013(3)	2325(1)	3436(3)	33(1)	C(17)	3262(3)	4883(1)	1940(2)	27(1)
O(1E)	8466(2)	2604(1)	4224(2)	51(1)	N(18)	2097(2)	5040(1)	2772(2)	24(1)
Cr(2)	-12(1)	5106(1)	4835(1)	23(1)	H(18)	1390(30)	5248(9)	2330(20)	29
C(2A)	-1773(3)	5346(1)	5543(3)	30(1)	C(19)	1924(2)	4882(1)	3911(2)	21(1)
O(2A)	-2857(2)	5513(1)	5950(2)	41(1)	C(1')	4047(2)	3649(1)	4851(2)	21(1)
C(2B)	1312(3)	5217(1)	6469(2)	26(1)	C(2')	3068(2)	4006(1)	4174(2)	21(1)
O(2B)	2005(2)	5294(1)	7481(2)	38(1)	O(2')	2052(2)	3904(1)	3028(2)	31(1)
C(2C)	-1463(3)	4984(1)	3281(3)	38(1)	C(21')	764(3)	3557(1)	3005(3)	47(1)
O(2C)	-2382(3)	4908(1)	2369(2)	67(1)	C(3')	3137(2)	4513(1)	4557(2)	20(1)
C(2D)	500(3)	5758(1)	4369(3)	30(1)	C(4')	4250(2)	4655(1)	5607(2)	22(1)
O(2D)	885(2)	6148(1)	4133(2)	48(1)	C(4A')	5281(2)	4304(1)	6338(2)	21(1)
C(2E)	-275(3)	4437(1)	5375(2)	27(1)	C(5')	6402(3)	4447(1)	7446(2)	26(1)
O(2E)	-412(2)	4039(1)	5719(2)	40(1)	C(6')	7329(3)	4098(1)	8173(2)	29(1)
C(1)	3947(2)	3120(1)	4412(2)	20(1)	C(7')	7220(3)	3595(1)	7812(3)	32(1)
C(2)	4595(2)	2952(1)	3365(2)	19(1)	C(8')	6174(3)	3446(1)	6741(2)	28(1)
O(2)	5424(2)	3238(1)	2598(2)	26(1)	C(8A')	5165(2)	3797(1)	5970(2)	21(1)
C(21)	6484(3)	3625(1)	3139(3)	30(1)	O(1S)	4826(2)	1947(1)	-1705(2)	50(1)
C(3)	4353(2)	2455(1)	2906(2)	20(1)	C(1S)	5538(3)	1755(1)	-2503(3)	38(1)
C(4)	3486(2)	2130(1)	3531(2)	21(1)	C(11S)	5098(4)	1253(1)	-3024(3)	46(1)
C(4A)	2831(2)	2279(1)	4621(2)	21(1)	C(12S)	6844(4)	2012(1)	-3016(4)	67(1)
C(5)	1936(3)	1943(1)	5282(2)	25(1)	O(2S)	231(3)	5823(1)	1221(2)	52(1)
C(6)	1265(3)	2097(1)	6314(2)	28(1)	C(2S)	-974(3)	5931(1)	448(3)	36(1)
C(7)	1434(3)	2594(1)	6722(2)	27(1)	C(21S)	-1947(4)	5546(1)	-351(3)	55(1)
C(8)	2294(3)	2927(1)	6128(2)	25(1)	C(22S)	-1521(4)	6457(1)	306(3)	43(1)
C(8A)	3049(2)	2776(1)	5069(2)	19(1)					

* (eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} tensors.

Tabelle F—33: Bindungslängen für (S)-[35] in [Å]

Cr(1)-C(1A)	1.862(2)	C(1)-C(8A)	1.438(3)	C(17)-N(18)	1.475(3)
Cr(1)-C(1C)	1.893(3)	C(1)-C(1')	1.493(3)	N(18)-C(19)	1.300(3)
Cr(1)-C(1D)	1.894(3)	C(2)-O(2)	1.381(3)	N(18)-H(18)	0.883(17)
Cr(1)-C(1B)	1.904(3)	C(2)-C(3)	1.421(3)	C(19)-C(3')	1.498(3)
Cr(1)-C(1E)	1.915(3)	O(2)-C(21)	1.423(3)	C(1')-C(2')	1.379(3)
Cr(1)-C(9)	2.108(2)	C(3)-C(4)	1.371(3)	C(1')-C(8A')	1.431(3)
C(1A)-O(1A)	1.155(3)	C(3)-C(9)	1.504(3)	C(2')-O(2')	1.380(3)
C(1B)-O(1B)	1.141(3)	C(4)-C(4A)	1.407(3)	C(2')-C(3')	1.419(3)
C(1C)-O(1C)	1.150(3)	C(4A)-C(8A)	1.415(3)	O(2')-C(21')	1.425(3)
C(1D)-O(1D)	1.147(3)	C(4A)-C(5)	1.426(3)	C(3')-C(4')	1.374(3)
C(1E)-O(1E)	1.134(3)	C(5)-C(6)	1.366(4)	C(4')-C(4A')	1.417(3)
Cr(2)-C(2A)	1.874(3)	C(6)-C(7)	1.402(4)	C(4A')-C(8A')	1.414(3)
Cr(2)-C(2D)	1.888(3)	C(7)-C(8)	1.362(3)	C(4A')-C(5')	1.421(3)
Cr(2)-C(2C)	1.893(3)	C(8)-C(8A)	1.426(3)	C(5')-C(6')	1.365(4)
Cr(2)-C(2B)	1.905(3)	C(9)-N(10)	1.302(3)	C(6')-C(7')	1.402(4)
Cr(2)-C(2E)	1.907(3)	N(10)-C(11)	1.472(3)	C(7')-C(8')	1.366(3)
Cr(2)-C(19)	2.111(2)	N(10)-H(10)	0.870(17)	C(8')-C(8A')	1.424(3)
C(2A)-O(2A)	1.156(3)	C(11)-C(12)	1.518(3)	O(1S)-C(1S)	1.221(3)
C(2B)-O(2B)	1.141(3)	C(12)-C(13)	1.531(3)	C(1S)-C(12S)	1.469(5)
C(2C)-O(2C)	1.142(3)	C(13)-C(14)	1.532(3)	C(1S)-C(11S)	1.479(4)
C(2D)-O(2D)	1.134(3)	C(14)-C(15)	1.535(4)	O(2S)-C(2S)	1.219(3)
C(2E)-O(2E)	1.140(3)	C(15)-C(16)	1.521(4)	C(2S)-C(22S)	1.486(4)
C(1)-C(2)	1.380(3)	C(16)-C(17)	1.518(4)	C(2S)-C(21S)	1.486(4)

Tabelle F—34: Winkel für (S)-[35] [deg]

C(1A)-Cr(1)-C(1C)	90.56(10)	C(2A)-Cr(2)-C(2E)	93.91(11)	C(4)-C(4A)-C(5)	121.5(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)	88.49(10)	C(2D)-Cr(2)-C(2E)	173.55(10)	C(8A)-C(4A)-C(5)	119.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1D)	92.85(12)	C(2C)-Cr(2)-C(2E)	90.25(11)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	88.70(10)	C(2B)-Cr(2)-C(2E)	87.62(10)	C(5)-C(6)-C(7)	119.9(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	178.16(12)	C(2A)-Cr(2)-C(19)	175.11(10)	C(8)-C(7)-C(6)	121.3(2)
C(1D)-Cr(1)-C(1B)	85.45(11)	C(2D)-Cr(2)-C(19)	85.48(10)	C(7)-C(8)-C(8A)	120.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)	91.08(10)	C(2C)-Cr(2)-C(19)	89.30(10)	C(4A)-C(8A)-C(8)	118.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)	89.59(12)	C(2B)-Cr(2)-C(19)	94.67(9)	C(4A)-C(8A)-C(1)	119.7(2)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)	177.53(12)	C(2E)-Cr(2)-C(19)	90.19(9)	C(8)-C(8A)-C(1)	121.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)	92.11(11)	O(2A)-C(2A)-Cr(2)	176.9(2)	N(10)-C(9)-C(3)	116.12(18)
C(1A)-Cr(1)-C(9)	177.41(10)	O(2B)-C(2B)-Cr(2)	175.0(2)	N(10)-C(9)-Cr(1)	123.77(16)
C(1C)-Cr(1)-C(9)	88.86(9)	O(2C)-C(2C)-Cr(2)	177.5(2)	C(3)-C(9)-Cr(1)	120.06(15)
C(1D)-Cr(1)-C(9)	94.06(9)	O(2D)-C(2D)-Cr(2)	176.3(2)	C(9)-N(10)-C(11)	129.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(9)	91.95(9)	O(2E)-C(2E)-Cr(2)	178.7(2)	C(9)-N(10)-H(10)	118.4(17)
C(1E)-Cr(1)-C(9)	86.40(9)	C(2)-C(1)-C(8A)	118.6(2)	C(11)-N(10)-H(10)	112.3(17)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.4(2)	C(2)-C(1)-C(1')	123.2(2)	N(10)-C(11)-C(12)	110.70(18)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	175.6(2)	C(8A)-C(1)-C(1')	118.15(19)	C(11)-C(12)-C(13)	112.06(18)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.6(2)	C(1)-C(2)-O(2)	125.8(2)	C(12)-C(13)-C(14)	112.93(19)
O(1D)-C(1D)-Cr(1)	174.5(2)	C(1)-C(2)-C(3)	121.6(2)	C(13)-C(14)-C(15)	113.4(2)
O(1E)-C(1E)-Cr(1)	179.1(3)	O(2)-C(2)-C(3)	112.48(19)	C(16)-C(15)-C(14)	112.1(2)
C(2A)-Cr(2)-C(2D)	90.64(10)	C(2)-O(2)-C(21)	121.05(18)	C(17)-C(16)-C(15)	112.72(19)
C(2A)-Cr(2)-C(2C)	88.03(11)	C(4)-C(3)-C(2)	119.6(2)	N(18)-C(17)-C(16)	109.98(18)
C(2D)-Cr(2)-C(2C)	94.48(12)	C(4)-C(3)-C(9)	120.1(2)	C(19)-N(18)-C(17)	129.6(2)
C(2A)-Cr(2)-C(2B)	88.16(10)	C(2)-C(3)-C(9)	120.27(19)	C(19)-N(18)-H(18)	121.2(18)
C(2D)-Cr(2)-C(2B)	87.96(11)	C(3)-C(4)-C(4A)	121.1(2)	C(17)-N(18)-H(18)	108.8(18)
C(2C)-Cr(2)-C(2B)	175.50(11)	C(4)-C(4A)-C(8A)	119.5(2)	N(18)-C(19)-C(3')	117.4(2)

N(18)-C(19)-Cr(2)	122.77(16)	C(4')-C(3')-C(19)	119.9(2)	C(4A')-C(8A')-C(8')	118.3(2)
C(3')-C(19)-Cr(2)	119.77(16)	C(2')-C(3')-C(19)	120.91(18)	C(4A')-C(8A')-C(1')	119.8(2)
C(2')-C(1')-C(8A')	118.9(2)	C(3')-C(4')-C(4A')	121.3(2)	C(8')-C(8A')-C(1')	121.9(2)
C(2')-C(1')-C(1)	120.34(19)	C(8A')-C(4A')-C(4')	119.1(2)	O(1S)-C(1S)-C(12S)	122.2(3)
C(8A')-C(1')-C(1)	120.80(19)	C(8A')-C(4A')-C(5')	119.3(2)	O(1S)-C(1S)-C(11S)	121.2(3)
C(1')-C(2')-O(2')	122.7(2)	C(4')-C(4A')-C(5')	121.6(2)	C(12S)-C(1S)-C(11S)	116.6(3)
C(1')-C(2')-C(3')	121.9(2)	C(6')-C(5')-C(4A')	120.6(2)	O(2S)-C(2S)-C(22S)	120.0(3)
O(2')-C(2')-C(3')	115.28(19)	C(5')-C(6')-C(7')	120.3(2)	O(2S)-C(2S)-C(21S)	121.7(3)
C(2')-O(2')-C(21')	120.04(19)	C(8')-C(7')-C(6')	120.5(2)	C(22S)-C(2S)-C(21S)	118.3(3)
C(4')-C(3')-C(2')	119.0(2)	C(7')-C(8')-C(8A')	120.9(2)		

Tabelle F—35: Torsionswinkel für (S)-[35] [deg]

C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-99(8)	C(2C)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-154(4)
C(1D)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-6(8)	C(2B)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	30(4)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	80(8)	C(2E)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-17(5)
C(1E)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	172(100)	C(19)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-65(4)
C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-176(100)	C(2A)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-92(10)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-33(3)	C(2D)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	42(10)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	33(5)	C(2C)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	180(100)
C(1D)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	55(3)	C(2B)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-4(10)
C(1E)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-124(3)	C(19)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	90(10)
C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	149(3)	C(8A)-C(1)-C(2)-O(2)	176.99(18)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-55(11)	C(1')-C(1)-C(2)-O(2)	0.8(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-144(11)	C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-121(11)	C(1')-C(1)-C(2)-C(3)	-174.33(19)
C(1E)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	36(11)	C(1)-C(2)-O(2)-C(21)	36.9(3)
C(9)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	122(11)	C(3)-C(2)-O(2)-C(21)	-147.61(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	37(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.4(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	127(3)	O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.16(18)
C(1B)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-52(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(9)	-179.08(19)
C(1E)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-43(4)	O(2)-C(2)-C(3)-C(9)	5.2(3)
C(9)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-144(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	0.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	108(14)	C(9)-C(3)-C(4)-C(4A)	177.62(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	17(14)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	1.0(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-173(100)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-179.6(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-164(14)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-178.0(2)
C(9)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-72(14)	C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	1.4(3)
C(2D)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	18(4)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	1.0(3)
C(2C)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-77(4)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.7(4)
C(2B)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	105(4)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.1(3)
C(2E)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-167(4)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	176.32(19)
C(19)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-20(5)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-3.1(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	2(2)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-0.5(3)
C(2D)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	93(2)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-179.92(19)
C(2C)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-30(3)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	2.4(3)
C(2E)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-92(2)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	179.2(2)
C(19)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	178(100)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-0.9(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-32(6)	C(1')-C(1)-C(8A)-C(4A)	175.50(19)
C(2D)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-122(6)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-177.6(2)
C(2B)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	1(8)	C(1')-C(1)-C(8A)-C(8)	-1.2(3)
C(2E)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	62(6)	C(4)-C(3)-C(9)-N(10)	104.8(2)
C(19)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	152(6)	C(2)-C(3)-C(9)-N(10)	-77.5(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	118(4)	C(4)-C(3)-C(9)-Cr(1)	-77.8(2)

C(2)-C(3)-C(9)-Cr(1)	99.9(2)	C(2)-C(1)-C(1')-C(8A')	-104.0(3)
C(1A)-Cr(1)-C(9)-N(10)	121(2)	C(8A)-C(1)-C(1')-C(8A')	79.8(2)
C(1C)-Cr(1)-C(9)-N(10)	43.8(2)	C(8A')-C(1')-C(2')-O(2')	174.65(19)
C(1D)-Cr(1)-C(9)-N(10)	-49.0(2)	C(1)-C(1')-C(2')-O(2')	-4.9(3)
C(1B)-Cr(1)-C(9)-N(10)	-134.6(2)	C(8A')-C(1')-C(2')-C(3')	-0.1(3)
C(1E)-Cr(1)-C(9)-N(10)	133.4(2)	C(1)-C(1')-C(2')-C(3')	-179.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(3)	-56(2)	C(1')-C(2')-O(2')-C(21')	62.8(3)
C(1C)-Cr(1)-C(9)-C(3)	-133.40(18)	C(3')-C(2')-O(2')-C(21')	-122.1(2)
C(1D)-Cr(1)-C(9)-C(3)	133.83(18)	C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	2.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(3)	48.25(18)	O(2')-C(2')-C(3')-C(4')	-172.85(19)
C(1E)-Cr(1)-C(9)-C(3)	-43.74(18)	C(1')-C(2')-C(3')-C(19)	-172.2(2)
C(3)-C(9)-N(10)-C(11)	5.2(3)	O(2')-C(2')-C(3')-C(19)	12.7(3)
Cr(1)-C(9)-N(10)-C(11)	-172.12(17)	N(18)-C(19)-C(3')-C(4')	109.2(2)
C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	115.2(3)	Cr(2)-C(19)-C(3')-C(4')	-72.7(2)
N(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.9(2)	N(18)-C(19)-C(3')-C(2')	-76.5(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	172.4(2)	Cr(2)-C(19)-C(3')-C(2')	101.7(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-75.0(3)	C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	-2.4(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-74.1(3)	C(19)-C(3')-C(4')-C(4A')	172.1(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	166.2(2)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(8A')	0.4(3)
C(15)-C(16)-C(17)-N(18)	-172.8(2)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(5')	-178.1(2)
C(16)-C(17)-N(18)-C(19)	116.8(3)	C(8A')-C(4A')-C(5')-C(6')	-1.8(3)
C(17)-N(18)-C(19)-C(3')	5.2(3)	C(4')-C(4A')-C(5')-C(6')	176.8(2)
C(17)-N(18)-C(19)-Cr(2)	-172.88(17)	C(4A')-C(5')-C(6')-C(7')	1.8(4)
C(2A)-Cr(2)-C(19)-N(18)	-10.1(13)	C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	-0.8(4)
C(2D)-Cr(2)-C(19)-N(18)	-47.76(19)	C(6')-C(7')-C(8')-C(8A')	-0.3(4)
C(2C)-Cr(2)-C(19)-N(18)	46.8(2)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(8')	-178.0(2)
C(2B)-Cr(2)-C(19)-N(18)	-135.33(19)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(8')	0.6(3)
C(2E)-Cr(2)-C(19)-N(18)	137.04(19)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(1')	1.8(3)
C(2A)-Cr(2)-C(19)-C(3')	171.8(11)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-179.62(19)
C(2D)-Cr(2)-C(19)-C(3')	134.21(18)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(4A')	0.4(3)
C(2C)-Cr(2)-C(19)-C(3')	-131.24(18)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(1')	-179.4(2)
C(2B)-Cr(2)-C(19)-C(3')	46.63(17)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(4A')	-1.9(3)
C(2E)-Cr(2)-C(19)-C(3')	-40.99(17)	C(1)-C(1')-C(8A')-C(4A')	177.6(2)
C(2)-C(1)-C(1')-C(2')	75.5(3)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(8')	177.8(2)
C(8A)-C(1)-C(1')-C(2')	-100.7(2)	C(1)-C(1')-C(8A')-C(8')	-2.7(3)

Tabelle F—36: Wasserstoffbrückenbindungen – Längen & Winkel für (S)-[35] [A und deg.].

D-H...A	Symm.Transf.	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N(10)-H(10)...O(1S)		0.870(17)	2.006(18)	2.854(3)	165(2)
N(18)-H(18)...O(2S)		0.883(17)	2.081(18)	2.946(3)	166(2)
C(22S)-H(22B)...O(1A)	-x+1,y+1/2,-z	0.98	2.66	3.356(4)	128.2
C(11S)-H(11D)...O(1B)	x,y,z-1	0.98	2.54	3.423(4)	149.4
C(6)-H(6)...O(2D)	-x,y-1/2,-z+1	0.95	2.44	3.113(3)	127.9
C(12S)-H(12D)...O(2D)	-x+1,y-1/2,-z	0.98	2.47	3.335(4)	147.5
C(22S)-H(22A)...O(1S)	-x,y+1/2,-z	0.98	2.65	3.592(4)	160.7

3.7 Decacarbonyl-[N,N'-(octan-1,8-diyl)-(R)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-bis-aminomethylenylidene]dichrom(0) [36]

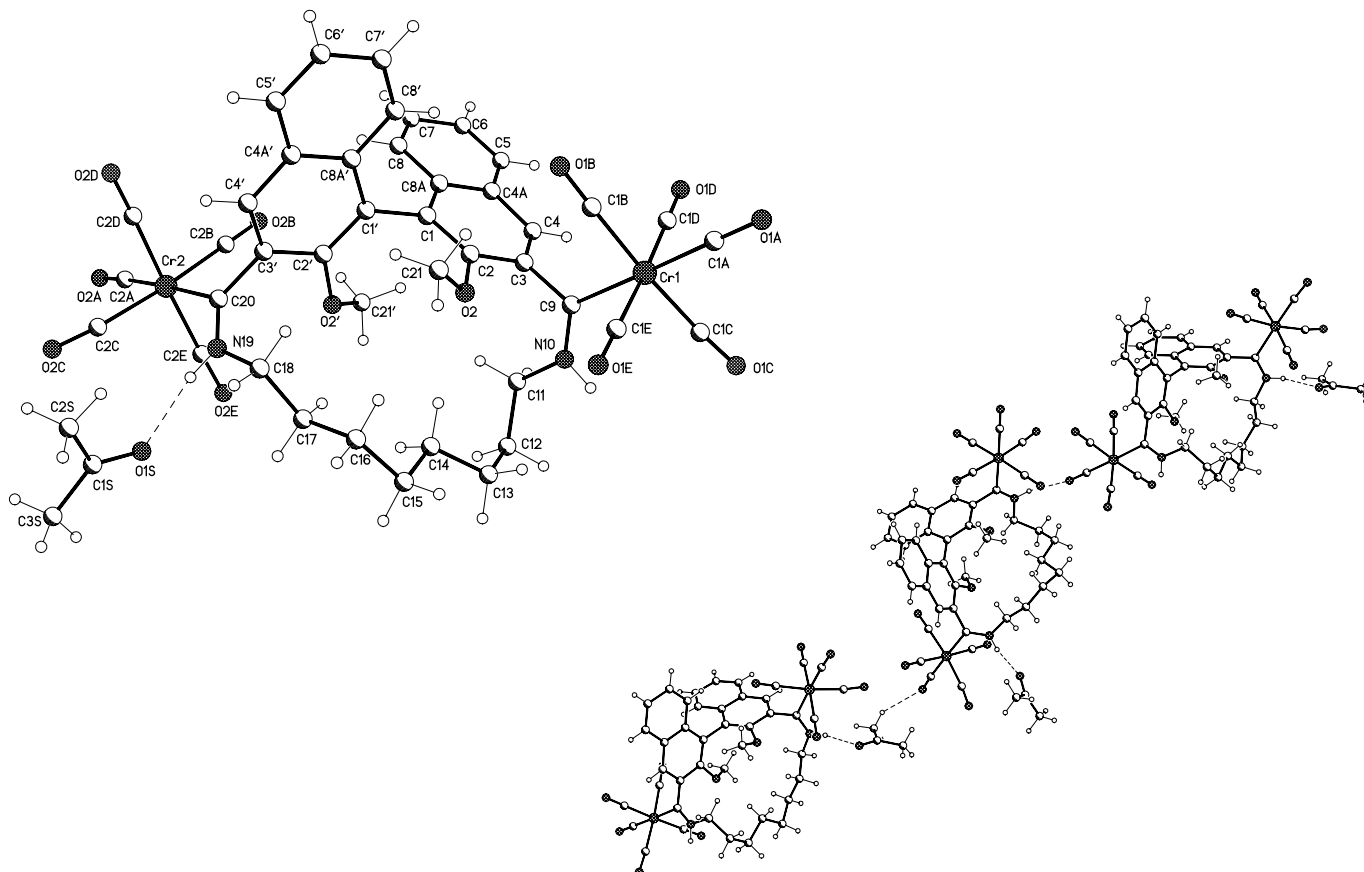


Tabelle F—37: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für [36]

Identification code	doe259
Empirical formula	C ₄₅ H ₄₀ Cr ₂ N ₂ O ₁₃ C ₄₂ H ₃₄ Cr ₂ N ₂ O ₁₂ - Aceton
Formula weight	920.79
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1) (No.4)
Unit cell dimensions	a = 8.4840(1) Å α = 90 deg. b = 10.4028(1) Å β = 94.138(1) deg. c = 25.0602(3) Å γ = 90 deg.
Volume	2205.98(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.386 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.559 mm ⁻¹
F(000)	952
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.00 to 27.48 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected / unique	42890 / 10037 [R(int) = 0.0314]

Completeness to theta = 25.00	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10037 / 3 / 567
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0855
R indices (all data)	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0871
Absolute structure parameter	0.007(11)
Largest diff. peak and hole	0.802 and -0.356 e.A ⁻³

Tabelle F—38: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) & äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für [36].

Atom	x	Y	z	U(eq) *	Atom	x	y	z	U(eq)*
C(1)	5101(2)	3682(2)	7775(1)	22(1)	C(17)	5545(3)	8869(2)	7315(1)	39(1)
C(2)	6008(2)	4236(2)	8191(1)	23(1)	C(18)	5780(3)	8299(2)	6770(1)	38(1)
O(2)	7013(2)	5263(2)	8147(1)	28(1)	N(19)	4218(2)	8073(2)	6475(1)	33(1)
C(21)	8074(2)	5297(2)	7724(1)	31(1)	H(19)	3660(30)	8790(20)	6389(11)	40
C(3)	5876(2)	3838(2)	8732(1)	25(1)	C(20)	3495(2)	6997(2)	6374(1)	27(1)
C(4)	4880(2)	2856(2)	8837(1)	28(1)	Cr(2)	1150(1)	6866(1)	6033(1)	27(1)
C(4A)	3970(2)	2211(2)	8421(1)	26(1)	C(2A)	-944(3)	6804(3)	5760(1)	36(1)
C(5)	2947(3)	1172(2)	8524(1)	32(1)	O(2A)	-2240(2)	6836(2)	5591(1)	54(1)
C(6)	2060(3)	588(2)	8122(1)	35(1)	C(2B)	760(2)	5362(2)	6437(1)	29(1)
C(7)	2111(3)	1033(2)	7591(1)	32(1)	O(2B)	443(2)	4482(2)	6675(1)	41(1)
C(8)	3100(2)	2022(2)	7474(1)	27(1)	C(2C)	1283(3)	8325(2)	5583(1)	35(1)
C(8A)	4069(2)	2637(2)	7887(1)	22(1)	O(2C)	1223(2)	9145(2)	5281(1)	49(1)
C(9)	6895(2)	4464(2)	9169(1)	27(1)	C(2D)	1869(3)	5860(3)	5463(1)	36(1)
Cr(1)	9106(1)	3661(1)	9404(1)	25(1)	O(2D)	2288(2)	5279(2)	5112(1)	49(1)
C(1A)	11043(3)	2917(2)	9608(1)	30(1)	C(2E)	609(3)	7868(2)	6623(1)	38(1)
O(1A)	12227(2)	2426(2)	9755(1)	37(1)	O(2E)	300(3)	8451(2)	6986(1)	66(1)
C(1B)	9194(3)	2946(3)	8706(1)	37(1)	C(1')	5107(2)	4173(2)	7214(1)	22(1)
O(1B)	9257(2)	2502(2)	8292(1)	60(1)	C(2')	4324(2)	5288(2)	7060(1)	23(1)
C(1C)	9066(2)	4263(2)	10116(1)	30(1)	O(2')	3514(2)	6071(2)	7386(1)	32(1)
O(1C)	9109(2)	4575(2)	10558(1)	42(1)	C(21')	2456(2)	5555(2)	7749(1)	31(1)
C(1D)	8107(3)	2121(2)	9611(1)	32(1)	C(3')	4397(2)	5801(2)	6533(1)	25(1)
O(1D)	7551(2)	1180(2)	9728(1)	44(1)	C(4')	5270(2)	5182(2)	6175(1)	27(1)
C(1E)	10025(3)	5216(3)	9174(1)	36(1)	C(4A')	6108(2)	4041(2)	6314(1)	24(1)
O(1E)	10553(2)	6154(2)	9036(1)	58(1)	C(5')	7068(2)	3417(2)	5951(1)	30(1)
N(10)	6295(2)	5489(2)	9374(1)	33(1)	C(6')	7895(3)	2339(2)	6097(1)	32(1)
H(10)	6850(30)	5930(30)	9628(9)	39	C(7')	7810(2)	1812(2)	6612(1)	30(1)
C(11)	4753(3)	6111(3)	9220(1)	38(1)	C(8')	6883(2)	2385(2)	6970(1)	26(1)
C(12)	4742(3)	7531(3)	9348(1)	41(1)	C(8A')	6011(2)	3520(2)	6836(1)	23(1)
C(13)	5931(3)	8421(3)	9095(1)	48(1)	C(1S)	3192(3)	11206(2)	5903(1)	37(1)
C(14)	5794(3)	8353(3)	8494(1)	46(1)	O(1S)	2870(3)	10549(2)	6283(1)	49(1)
C(15)	6849(3)	9373(3)	8239(1)	43(1)	C(2S)	4381(3)	10772(3)	5528(1)	49(1)
C(16)	7091(3)	8993(2)	7667(1)	38(1)	C(3S)	2388(4)	12459(3)	5797(1)	52(1)

* (eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} tensors.

Tabelle F—39: Bindungslängen für [36] in [Å]

C(1)-C(2)	1.376(3)	C(2)-C(3)	1.429(3)	C(4)-C(4A)	1.421(3)
C(1)-C(8A)	1.437(3)	O(2)-C(21)	1.441(2)	C(4A)-C(8A)	1.417(3)
C(1)-C(1')	1.496(3)	C(3)-C(4)	1.364(3)	C(4A)-C(5)	1.421(3)
C(2)-O(2)	1.376(3)	C(3)-C(9)	1.495(3)	C(5)-C(6)	1.357(3)

C(6)-C(7)	1.411(3)	C(13)-C(14)	1.504(4)	C(2E)-O(2E)	1.141(3)
C(7)-C(8)	1.373(3)	C(14)-C(15)	1.554(4)	C(1')-C(2')	1.379(3)
C(8)-C(8A)	1.427(3)	C(15)-C(16)	1.515(4)	C(1')-C(8A')	1.432(3)
C(9)-N(10)	1.303(3)	C(16)-C(17)	1.532(3)	C(2')-O(2')	1.374(2)
C(9)-Cr(1)	2.098(2)	C(17)-C(18)	1.517(4)	C(2')-C(3')	1.430(3)
Cr(1)-C(1A)	1.854(2)	C(18)-N(19)	1.488(3)	O(2')-C(21')	1.428(3)
Cr(1)-C(1C)	1.895(2)	N(19)-C(20)	1.293(3)	C(3')-C(4')	1.364(3)
Cr(1)-C(1D)	1.902(3)	N(19)-H(19)	0.901(17)	C(4')-C(4A')	1.414(3)
Cr(1)-C(1E)	1.904(3)	C(20)-C(3')	1.499(3)	C(4A')-C(5')	1.422(3)
Cr(1)-C(1B)	1.907(2)	C(20)-Cr(2)	2.113(2)	C(4A')-C(8A')	1.424(3)
C(1A)-O(1A)	1.163(3)	Cr(2)-C(2A)	1.858(2)	C(5')-C(6')	1.360(3)
C(1B)-O(1B)	1.141(3)	Cr(2)-C(2E)	1.893(3)	C(6')-C(7')	1.409(3)
C(1C)-O(1C)	1.150(3)	Cr(2)-C(2C)	1.898(2)	C(7')-C(8')	1.371(3)
C(1D)-O(1D)	1.134(3)	Cr(2)-C(2D)	1.905(3)	C(8')-C(8A')	1.420(3)
C(1E)-O(1E)	1.138(3)	Cr(2)-C(2B)	1.905(2)	C(1S)-O(1S)	1.219(3)
N(10)-C(11)	1.486(3)	C(2A)-O(2A)	1.149(3)	C(1S)-C(3S)	1.487(4)
N(10)-H(10)	0.890(17)	C(2B)-O(2B)	1.137(3)	C(1S)-C(2S)	1.497(4)
C(11)-C(12)	1.512(4)	C(2C)-O(2C)	1.140(3)		
C(12)-C(13)	1.539(4)	C(2D)-O(2D)	1.145(3)		

Tabelle F—40: Winkel für [36] [deg]

C(2)-C(1)-C(8A)	118.93(17)	C(1D)-Cr(1)-C(1B)	88.26(11)	C(2A)-Cr(2)-C(2D)	93.15(11)
C(2)-C(1)-C(1')	121.93(18)	C(1E)-Cr(1)-C(1B)	90.55(12)	C(2E)-Cr(2)-C(2D)	175.30(11)
C(8A)-C(1)-C(1')	119.09(17)	C(1A)-Cr(1)-C(9)	178.82(11)	C(2C)-Cr(2)-C(2D)	87.62(11)
O(2)-C(2)-C(1)	125.53(18)	C(1C)-Cr(1)-C(9)	93.21(9)	C(2A)-Cr(2)-C(2B)	88.23(10)
O(2)-C(2)-C(3)	113.01(17)	C(1D)-Cr(1)-C(9)	90.26(9)	C(2E)-Cr(2)-C(2B)	88.63(11)
C(1)-C(2)-C(3)	121.27(19)	C(1E)-Cr(1)-C(9)	87.37(9)	C(2C)-Cr(2)-C(2B)	172.67(10)
C(2)-O(2)-C(21)	120.06(16)	C(1B)-Cr(1)-C(9)	89.51(9)	C(2D)-Cr(2)-C(2B)	91.39(10)
C(4)-C(3)-C(2)	119.53(18)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.0(2)	C(2A)-Cr(2)-C(20)	177.07(11)
C(4)-C(3)-C(9)	121.14(18)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.9(2)	C(2E)-Cr(2)-C(20)	85.52(10)
C(2)-C(3)-C(9)	119.25(18)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	175.9(2)	C(2C)-Cr(2)-C(20)	95.43(9)
C(3)-C(4)-C(4A)	121.52(19)	O(1D)-C(1D)-Cr(1)	177.7(2)	C(2D)-Cr(2)-C(20)	89.78(10)
C(8A)-C(4A)-C(4)	118.63(18)	O(1E)-C(1E)-Cr(1)	179.0(2)	C(2B)-Cr(2)-C(20)	91.83(9)
C(8A)-C(4A)-C(5)	119.18(19)	C(9)-N(10)-C(11)	128.00(19)	O(2A)-C(2A)-Cr(2)	176.4(3)
C(4)-C(4A)-C(5)	122.2(2)	C(9)-N(10)-H(10)	120.0(18)	O(2B)-C(2B)-Cr(2)	176.25(19)
C(6)-C(5)-C(4A)	121.3(2)	C(11)-N(10)-H(10)	112.0(18)	O(2C)-C(2C)-Cr(2)	172.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.0(2)	N(10)-C(11)-C(12)	112.9(2)	O(2D)-C(2D)-Cr(2)	178.3(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.5(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(2)	O(2E)-C(2E)-Cr(2)	178.4(3)
C(7)-C(8)-C(8A)	120.7(2)	C(14)-C(13)-C(12)	112.3(2)	C(2')-C(1')-C(8A')	118.94(18)
C(4A)-C(8A)-C(8)	118.34(18)	C(13)-C(14)-C(15)	112.0(2)	C(2')-C(1')-C(1)	121.13(18)
C(4A)-C(8A)-C(1)	120.03(17)	C(16)-C(15)-C(14)	109.4(2)	C(8A')-C(1')-C(1)	119.83(18)
C(8)-C(8A)-C(1)	121.61(18)	C(15)-C(16)-C(17)	113.4(2)	O(2')-C(2')-C(1')	125.70(18)
N(10)-C(9)-C(3)	115.04(18)	C(18)-C(17)-C(16)	112.9(2)	O(2')-C(2')-C(3')	112.71(18)
N(10)-C(9)-Cr(1)	125.60(15)	N(19)-C(18)-C(17)	109.80(19)	C(1')-C(2')-C(3')	121.40(18)
C(3)-C(9)-Cr(1)	119.36(15)	C(20)-N(19)-C(18)	128.8(2)	C(2')-O(2')-C(21')	121.40(17)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	87.32(9)	C(20)-N(19)-H(19)	115.9(18)	C(4')-C(3')-C(2')	119.47(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1D)	88.69(10)	C(18)-N(19)-H(19)	114.9(18)	C(4')-C(3')-C(20)	120.62(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1D)	89.03(10)	N(19)-C(20)-C(3')	116.18(18)	C(2')-C(3')-C(20)	119.91(18)
C(1A)-Cr(1)-C(1E)	93.67(10)	N(19)-C(20)-Cr(2)	123.67(16)	C(3')-C(4')-C(4A')	121.48(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1E)	92.27(11)	C(3')-C(20)-Cr(2)	120.12(15)	C(4')-C(4A')-C(5')	121.83(19)
C(1D)-Cr(1)-C(1E)	177.35(10)	C(2A)-Cr(2)-C(2E)	91.55(11)	C(4')-C(4A')-C(8A')	118.94(18)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	89.92(10)	C(2A)-Cr(2)-C(2C)	84.58(10)	C(5')-C(4A')-C(8A')	119.22(19)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)	176.17(11)	C(2E)-Cr(2)-C(2C)	92.95(12)	C(6')-C(5')-C(4A')	120.8(2)

C(5')-C(6')-C(7')	120.6(2)	C(8')-C(8A')-C(4A')	118.00(18)	O(1S)-C(1S)-C(3S)	120.4(3)
C(8')-C(7')-C(6')	120.0(2)	C(8')-C(8A')-C(1')	122.20(18)	O(1S)-C(1S)-C(2S)	121.4(2)
C(7')-C(8')-C(8A')	121.4(2)	C(4A')-C(8A')-C(1')	119.74(19)	C(3S)-C(1S)-C(2S)	118.3(3)

Tabelle F—41: Torsionswinkel für [36] [deg]

C(8A)-C(1)-C(2)-O(2)	-178.06(18)	C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	37(14)
C(1')-C(1)-C(2)-O(2)	-0.8(3)	C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-7(15)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-3.4(3)	C(1D)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-52(14)
C(1')-C(1)-C(2)-C(3)	173.85(18)	C(1E)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	131(14)
C(1)-C(2)-O(2)-C(21)	-45.5(3)	C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-142(14)
C(3)-C(2)-O(2)-C(21)	139.45(19)	C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-19(3)
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	177.92(18)	C(1D)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	70(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.6(3)	C(1E)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-112(3)
O(2)-C(2)-C(3)-C(9)	-5.2(3)	C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	25(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(9)	179.53(19)	C(9)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	160(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	0.3(3)	C(1A)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-36(5)
C(9)-C(3)-C(4)-C(4A)	-176.60(19)	C(1C)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	-124(5)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-2.2(3)	C(1E)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	117(5)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	179.0(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	53(5)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-0.4(3)	C(9)-Cr(1)-C(1D)-O(1D)	143(5)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	178.5(2)	C(1A)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-167(100)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.7(4)	C(1C)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	-80(13)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	2.6(4)	C(1D)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	40(15)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-1.3(3)	C(1B)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	103(13)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-177.26(19)	C(9)-Cr(1)-C(1E)-O(1E)	13(13)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	1.6(3)	C(3)-C(9)-N(10)-C(11)	-1.2(3)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	1.4(3)	Cr(1)-C(9)-N(10)-C(11)	179.02(19)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-179.74(19)	C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	-153.9(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-0.8(3)	N(10)-C(11)-C(12)-C(13)	59.3(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-179.4(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	57.0(3)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	1.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	173.0(2)
C(1')-C(1)-C(8A)-C(4A)	-175.94(18)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	161.5(2)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	179.95(19)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	58.9(3)
C(1')-C(1)-C(8A)-C(8)	2.6(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-171.4(2)
C(4)-C(3)-C(9)-N(10)	-93.9(3)	C(16)-C(17)-C(18)-N(19)	173.7(2)
C(2)-C(3)-C(9)-N(10)	89.3(2)	C(17)-C(18)-N(19)-C(20)	-106.7(3)
C(4)-C(3)-C(9)-Cr(1)	86.0(2)	C(18)-N(19)-C(20)-C(3')	-5.8(3)
C(2)-C(3)-C(9)-Cr(1)	-90.9(2)	C(18)-N(19)-C(20)-Cr(2)	172.12(19)
N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1A)	146(4)	N(19)-C(20)-Cr(2)-C(2A)	-55(2)
C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1A)	-34(4)	C(3')-C(20)-Cr(2)-C(2A)	123(2)
N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1C)	29.2(2)	N(19)-C(20)-Cr(2)-C(2E)	-57.3(2)
C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1C)	-150.66(17)	C(3')-C(20)-Cr(2)-C(2E)	120.50(18)
N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1D)	118.2(2)	N(19)-C(20)-Cr(2)-C(2C)	35.2(2)
C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1D)	-61.62(17)	C(3')-C(20)-Cr(2)-C(2C)	-146.96(17)
N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1E)	-63.0(2)	N(19)-C(20)-Cr(2)-C(2D)	122.8(2)
C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1E)	117.21(17)	C(3')-C(20)-Cr(2)-C(2D)	-59.37(17)
N(10)-C(9)-Cr(1)-C(1B)	-153.5(2)	N(19)-C(20)-Cr(2)-C(2B)	-145.8(2)
C(3)-C(9)-Cr(1)-C(1B)	26.64(18)	C(3')-C(20)-Cr(2)-C(2B)	32.01(17)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	51(4)	C(2E)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	57(3)
C(1D)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-38(4)	C(2C)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-35(3)
C(1E)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	143(4)	C(2D)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	-123(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-126(4)	C(2B)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	146(3)
C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-65(7)	C(20)-Cr(2)-C(2A)-O(2A)	55(4)

C(2A)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-23(3)	C(3')-C(2')-O(2')-C(21')	139.48(19)
C(2E)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	69(3)	O(2')-C(2')-C(3')-C(4')	174.82(18)
C(2C)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-34(4)	C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	-0.5(3)
C(2D)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	-116(3)	O(2')-C(2')-C(3')-C(20)	-6.3(3)
C(20)-Cr(2)-C(2B)-O(2B)	154(3)	C(1')-C(2')-C(3')-C(20)	178.36(18)
C(2A)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-22.8(18)	N(19)-C(20)-C(3')-C(4')	-93.0(3)
C(2E)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-114.0(18)	Cr(2)-C(20)-C(3')-C(4')	89.1(2)
C(2D)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	70.6(18)	N(19)-C(20)-C(3')-C(2')	88.1(2)
C(2B)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	-12(2)	Cr(2)-C(20)-C(3')-C(2')	-89.8(2)
C(20)-Cr(2)-C(2C)-O(2C)	160.2(18)	C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	-0.1(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	62(8)	C(20)-C(3')-C(4')-C(4A')	-178.95(18)
C(2E)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-119(7)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(5')	-177.6(2)
C(2C)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-22(8)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(8A')	1.2(3)
C(2B)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	151(8)	C(4')-C(4A')-C(5')-C(6')	178.3(2)
C(20)-Cr(2)-C(2D)-O(2D)	-118(8)	C(8A')-C(4A')-C(5')-C(6')	-0.5(3)
C(2A)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	124(8)	C(4A')-C(5')-C(6')-C(7')	0.5(3)
C(2C)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-151(8)	C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	0.2(3)
C(2D)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-54(8)	C(6')-C(7')-C(8')-C(8A')	-0.8(3)
C(2B)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	36(8)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(4A')	0.8(3)
C(20)-Cr(2)-C(2E)-O(2E)	-56(8)	C(7')-C(8')-C(8A')-C(1')	-176.4(2)
C(2)-C(1)-C(1')-C(2')	-75.5(2)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(8')	-179.00(18)
C(8A)-C(1)-C(1')-C(2')	101.8(2)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(8')	-0.2(3)
C(2)-C(1)-C(1')-C(8A')	101.0(2)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-1.7(3)
C(8A)-C(1)-C(1')-C(8A')	-81.8(2)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(1')	177.11(18)
C(8A)-C(1')-C(2')-O(2')	-174.74(18)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(8')	178.31(18)
C(1)-C(1')-C(2')-O(2')	1.7(3)	C(1)-C(1')-C(8A')-C(8')	1.8(3)
C(8A)-C(1')-C(2')-C(3')	0.0(3)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(4A')	1.1(3)
C(1)-C(1')-C(2')-C(3')	176.47(18)	C(1)-C(1')-C(8A')-C(4A')	-175.38(17)
C(1')-C(2')-O(2')-C(21')	-45.4(3)		

Tabelle F—42: Wasserstoffbrückenbindungen – Längen und Winkel für [36] [A und deg.].

D-H...A	Symm.Transf.	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(10)-H(10)...O(1A)	-x+2,y+1/2,-z+2	0.890(17)	2.292(19)	3.162(3)	165(3)
N(19)-H(19)...O(1S)		0.901(17)	1.960(19)	2.844(3)	167(3)
C(2S)-H(2S3)...O(2A)	-x,y+1/2,-z+1	0.98	2.56	3.413(4)	146.0

5 *Publikationsliste*

Zeitschriftenbeiträge

1. E. Gräff, M. Nieger, K. H. Dötz: Aminolysis of binaphthylchromium(0)-biscarbenes: a straightforward route to new organometallic analogues of axial-chiral azacrown ethers, *Eur. J. Org. Chem.*, in preparation.
2. E. Gräff, K. H. Dötz: Synthesis of novel organometallic aza-podands by aminolysis of binaphthylchromium(0)-carbenes, *J. Organomet. Chem.*, in preparation.
3. C. Schalley, T. Weilandt, K. H. Dötz, E. Gräff, J. Schneider: ESI-FT-ICR mass spectrometry as a generally applicable analytic tool for the study of chromium(0)carbenes, *J. Mass Spectrom.*, in preparation.
4. A. Minatti, E. Gräff, K. H. Dötz: Synthesis of axial-chiral binaphthylderivatives and application in asymmetric catalysis, in preparation.

Veröffentlichte Kongress- und Posterbeiträge

1. P. Tomuschat, E. Gräff, L. Kröner, E. Steckhan, M. Nieger, K. H. Dötz, „Benzannulation to C_2 -Symmetric Redox-Active Bisphenanthrene Derivatives with Axial and Planar Chirality“, Symposium des Katalyseverbundes NRW - „Trends in Catalysis“, Münster, August **1998**, (Book of abstracts: S.1).
2. E. Gräff, K. H. Dötz, P. Tomuschat, „Axial-Chiral Bisphenanthrenequinone and Binaphthylbiscarbene Complexes“, Tagung der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie - ORCHEM 2000, September **2000**, Bad Nauheim, (Book of abstracts: Supplement).
3. A. Minatti, E. Gräff, J. Schneider, K. H. Dötz, „Chromium(0)-Templated Synthesis of Novel Axial and Helical Chiral Ligands“, Tagung der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie - ORCHEM 2002, September **2002**, Bad Nauheim, (Book of abstracts: Supplement).
4. E. Gräff, K. H. Dötz, „Aminolysis of Binaphthylchromium(0)-biscarbenes: a straightforward route to organometallic analogues of axial-chiral azacrown ethers and azapodands“, Tagung des Sonderforschungsbereiches 624 „Template - Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung“ zum Thema „Advances in Molecular Catalysis“, Oktober **2004**, Lauterbad, (Book of abstracts: S.1).
5. A. Minatti, E. Gräff, J. Schneider, K. H. Dötz, „Chromium-Templated Synthesis of Novel Axial- and Helical-Chiral Ligands for Asymmetric Catalysis“, Tagung des Sonderforschungsbereiches 624 „Template - Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung“ zum Thema „Advances in Molecular Catalysis“, Oktober **2004**, Lauterbad, (Book of abstracts: S.1).

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst zu haben. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet sowie alle Zitate kenntlich gemacht.

Bonn, den 8. Oktober 2004

Ephraim Gräff

