

Synthese und Charakterisierung von mehrkernigen supramolekularen Koordinationsverbindungen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Andreas Jarzebski

aus

Düsseldorf

Bonn 2015

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Arne Lützen
2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Gansäuer

Tag der Promotion: 20.10.2015

Erscheinungsjahr: 2015

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Arne Lützen danke ich für die hervorragende Betreuung, Unterstützung und Begutachtung meiner Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Den Herrn Prof. Dr. Johannes Beck und Prof. Dr. Rainer Manthey danke ich für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Ich danke der Gruppe von Dr. Marianne Engeser für die Aufnahme und Hilfe bei diversen Massenspektren, der NMR-Abteilung und besonders Frau Ulrike Weynand für die Durchführung vieler NMR-Experimente und Charlotte Rödde und Dr. Gregor Schnakenburg für die Messung und Lösung der vielen Kristallstrukturen.

Christoph Bannwarth aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stefan Grimme danke ich für die theoretischen Berechnungen der CD-Spektren und Drehwerte.

Der Gruppe danke ich für die tolle Zeit, für das ein oder andere „Verdauungsründchen“ und für diverse außeruniversitäre Aktivitäten. Die Hilfsbereitschaft und Stimmung in allen Lebenslagen war außergewöhnlich.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern unserer Fussballtruppe danke ich für die vielen Stunden hochwertigen Rasenschachs und dafür, dass die Runde nach all den Jahren noch besteht.

Dem Rudel und ganz besonders der älteren Generation mit Micha, Lutz und Fabi danke ich für diverse Touren, Tage und Abende um das ein oder andere Kaltgetränk.

Meiner Familie, vor allem meinen Eltern, Großeltern und meinem Bruder danke ich für die großartige Unterstützung, die ich jederzeit bekam.

Ganz besonders danke ich Anke für die schöne Zeit und dass du mir mit Anton das größte Geschenk überhaupt gemacht hast.

Inhalt

1. Einleitung.....	1
1.1 Selbstorganisationsprozesse und Selbstsortierungseffekte	1
1.2 Die Tröger'sche Base	16
2. Aufgabenstellung.....	19
3. Ergebnisteil.....	21
3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen.....	21
3.1.1 Enantiomerentrennung.....	21
3.1.2 Die HPLC an chiralen stationären Phasen	22
3.1.3 Übersicht in die Enantiomere getrennter Derivate der Tröger'schen Base	26
3.1.4 Synthese eines enantiomerenreinen verlängerten Isonitril-Liganden	27
3.1.5 Enantiomerentrennung der 2,8-Dicyano Tröger'schen Base 7.....	32
3.1.6 Enantiomerentrennung der 2,8-Diisocyano Tröger'schen Base 13	34
3.1.7 Enantiomerentrennung des Bis(salicylimin)-Liganden 31	36
3.1.8 Synthese der enantiomerenreinen 3,9-Diamino Tröger'schen Base 33.....	39
3.1.9 Enantiomerentrennung der 3,9-Bis(pyridylimin) Tröger'schen Base 39	45
3.1.10 Synthese der enantiomerenreinen 3,9-Dicyano Tröger'schen Base 40	47
3.1.11 Synthese der enantiomerenreinen 4,10-Diamino Tröger'schen Base 46.....	48
3.1.12 Neue enantiomerenreine Derivate der Tröger'schen Base	55
3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden.....	58
3.2.1 Silberkomplexe der Imidazolylimin-Liganden 51 und 52	60
3.2.2 Eisenkomplexe des Pyridylimin-Liganden 39	65
3.2.3 Zink- und Eisenkomplexe des Imidazolylimin-Liganden 53.....	67
3.2.4 Silberkomplexe der Triazolpyridinliganden 58 und 60	71
3.2.5 Zinkkomplex des Salicylimin-Liganden 31	79
3.2.6 Neue Helicate mit Liganden auf Basis der Tröger'schen Base	82

3.3 Komplexverbindungen einzähniger, verbrückender Liganden	84
3.3.1 Synthese der Cyano- und Isocyano-Liganden	85
3.3.2 Komplexverbindungen der Dicyano-substituierten Träger'schen Basen	89
3.3.3 Komplexverbindungen der Diisocyano-substituierten Träger'schen Basen.....	95
3.3.4 Komplexverbindungen mit freien Palladium(II)ionen.....	112
4. Zusammenfassung/Ausblick.....	115
5. Experimenteller Teil	119
6. Literatur	185
7. Anhang.....	189
Kristallographische Daten	189

1. Einleitung

1.1 Selbstorganisationsprozesse und Selbstsortierungseffekte

Beim Betrachten natürlicher Prozesse wird deutlich, wie wichtig die Kombination mehrerer Moleküle zu komplexen Funktionseinheiten ist. Eine Vielzahl an Strukturen und Molekülen, die das Leben ermöglichen, lässt sich mit Hilfe der Supramolekularen Chemie verstehen. Dieses Teilgebiet der Chemie befasst sich mit der Bildung von Überstrukturen, den Supramolekülen, ausgehend von kleineren molekularen Einheiten. Dabei werden die Untereinheiten von nicht-kovalenten, reversiblen Bindungen zusammengehalten. Beispiele für diese attraktiven Wechselwirkungen sind Ion-Ion-, Ion-Dipol-, Dipol-Dipol-, Wasserstoffbrücken-, π - π -, Kation- π - und van-der-Waals-Wechselwirkungen. Indirekte supramolekulare Wechselwirkungen sind solvophobe Wechselwirkungen oder Packungseffekte.^[1]

Der Aufbau der DNA durch die Bindung der komplementären *Watson-Crick*-Basenpaare Adenin (A) und Thymin (T) beziehungsweise Guanin (G) und Cytosin (C) ist ein prominentes Beispiel für supramolekulare Wechselwirkungen. Durch deren Wasserstoffbrückenbindungen und π -stacking zwischen den Nucleobasen kann sich die bekannte Doppelhelix aufbauen (**Abb. 1.1**).^[2] Die Bindung ist dabei ausreichend stark, um die Doppelhelix zu bilden, gleichzeitig ist es aber wichtig, dass die Wasserstoffbrücken unter bestimmten Bedingungen geöffnet werden können, um das Auslesen und Vervielfältigen der genetischen Information zu ermöglichen.

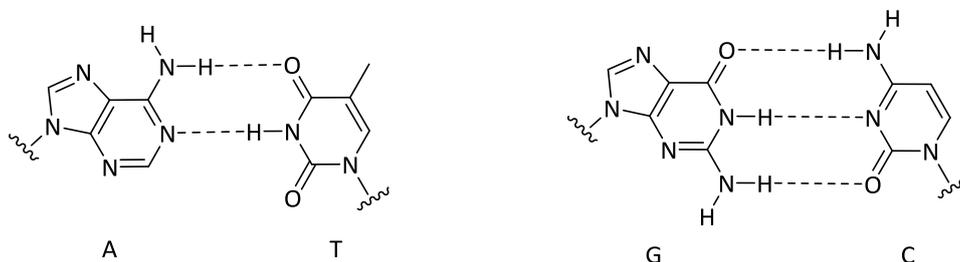


Abb. 1.1: Wasserstoffbrückenbindungen der *Watson-Crick*-Basenpaare.^[2]

Die Vielfalt supramolekularer Wechselwirkungen wird auch am Beispiel des Myoglobins deutlich.

1. Einleitung

Myoglobin ist im Körper für den Sauerstofftransport innerhalb der Muskeln zuständig. Die Struktur besteht aus einem Protein, welches eine sauerstoffbindende Hämgruppe koordiniert. In diesem Ensemble finden sich unterschiedlichste intramolekulare, nicht-kovalente Bindungen, die die acht α -Helices des Myoglobins bilden. Die Struktur wurde 1960 als eine der ersten Proteinstrukturen per Röntgenbeugung gelöst.^[3] In diesem Beispiel tritt zudem eine weitere supramolekulare Bindungsart, die Metallkoordination auf, die diesem Molekül seine Funktionalität verleiht. Ein Histidinrest des Proteins koordiniert an das Eisenzentrum der Hämgruppe, welche in einer hydrophoben Tasche des Proteins eingebettet ist. Die zweite axiale Koordinationsstelle des Eisenzentrums steht dem Sauerstoff zur Verfügung, welcher zusätzlich über eine Wasserstoffbrückenbindung von einem weiteren Histidinrest aus einem anderen Teil des Proteins stabilisiert wird.^[4]

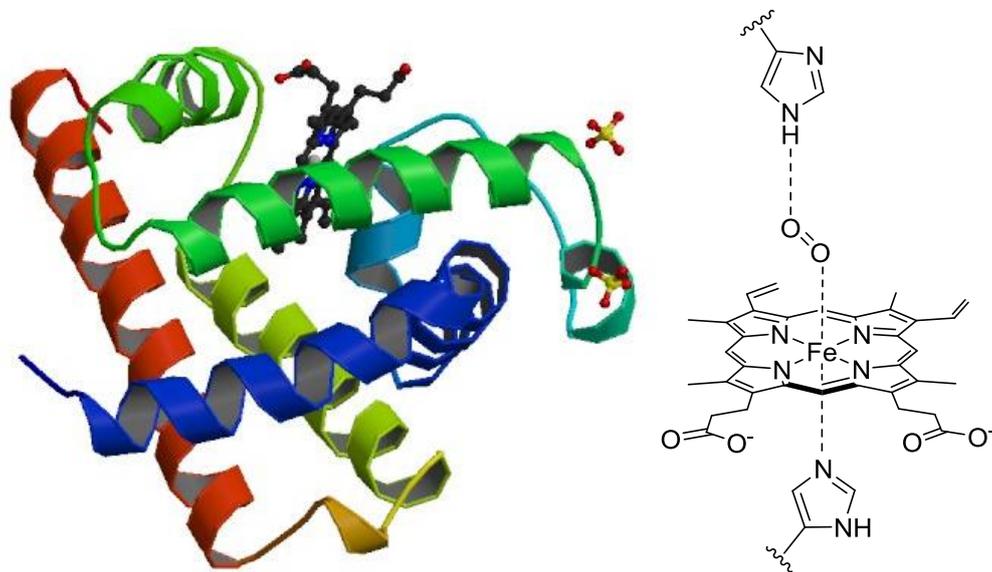


Abb. 1.2: Molekülstruktur des Myoglobins (links) und reaktives Eisenzentrum (rechts).^[5]

Ein wichtiges Teilgebiet der Supramolekularen Chemie ist die Untersuchung der Selbstorganisation von Supramolekülen. Dabei ist die Information zum Aufbau der Struktur des Supramoleküls eine intrinsische Eigenschaft der Einzelmoleküle, die die Überstruktur aufbauen. Üblicherweise werden die schier unendlich komplexen natürlichen Moleküle durch kleinere Modellsysteme ersetzt, um die Prozesse, die zur Bildung von Überstrukturen führen, nachvollziehen und im Detail verstehen zu können. Die Metallo-supramolekulare Chemie befasst sich dabei mit Koordinationsverbindungen als Modellstrukturen.

1. Einleitung

Symmetry interaction

Jean-Marie Lehn, der 1987 zusammen mit Donald J. Cram und Charles J. Petersen den Nobelpreis in Chemie erhielt, etablierte ebenfalls im Jahr 1987 einen Begriff für mehrkernige Koordinationsverbindungen, deren polydentate Liganden eine Helix aufspannen - die sogenannten Helicate. Dieses Kunstwort setzt sich aus dem Englischen Wort *helix* und dem Suffix *-at* für Wirt-Gast-Komplexe zusammen. Für die ersten Helicate wurden Liganden synthetisiert, die aus mehreren über die 6,6'-Position miteinander verbundenen 2,2'-Bipyridineinheiten bestehen. Diese bilden je nach Ligand durch Metallkoordination von Kupfer(I)ionen zweikernige, zweisträngige oder dreikernige, zweisträngige Helicate (**Abb. 1.3**).^[6]

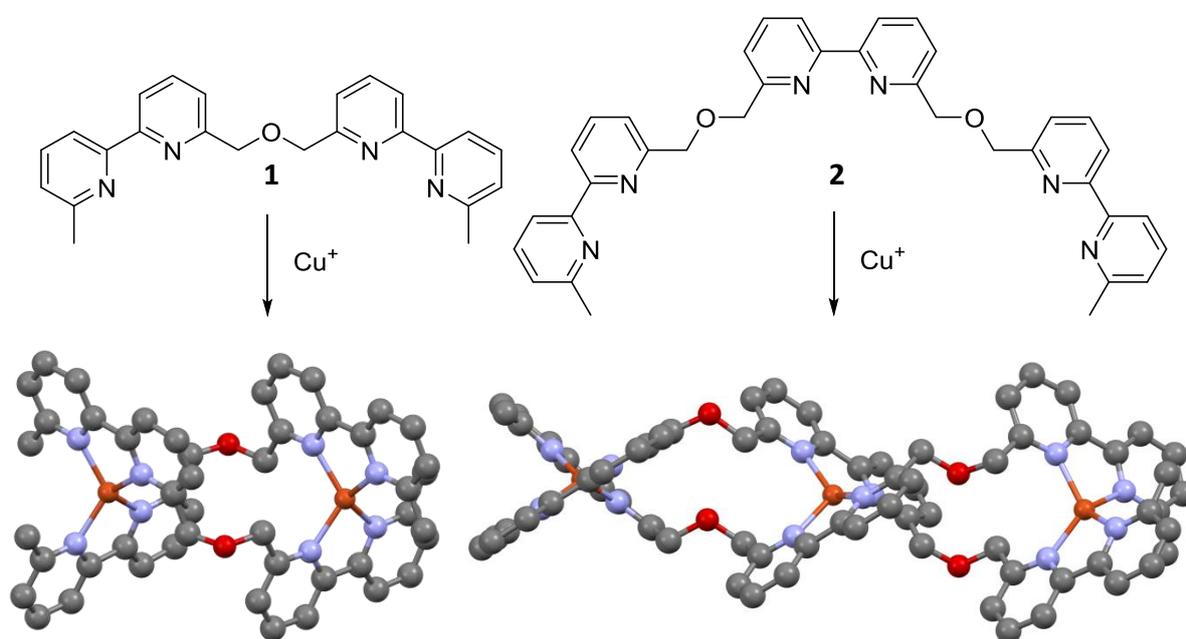


Abb. 1.3: Erste Helicate von *Lehn*.^[6]

Mit passenden 5,5'-disubstituierten Oligo-bipyridinliganden (**3**) konnte *Lehn* zudem mit oktaedrisch koordinierten Nickel(II)ionen dreikernige, dreisträngige Helicate erhalten (**Abb. 1.4**).^[7; 8]

1. Einleitung

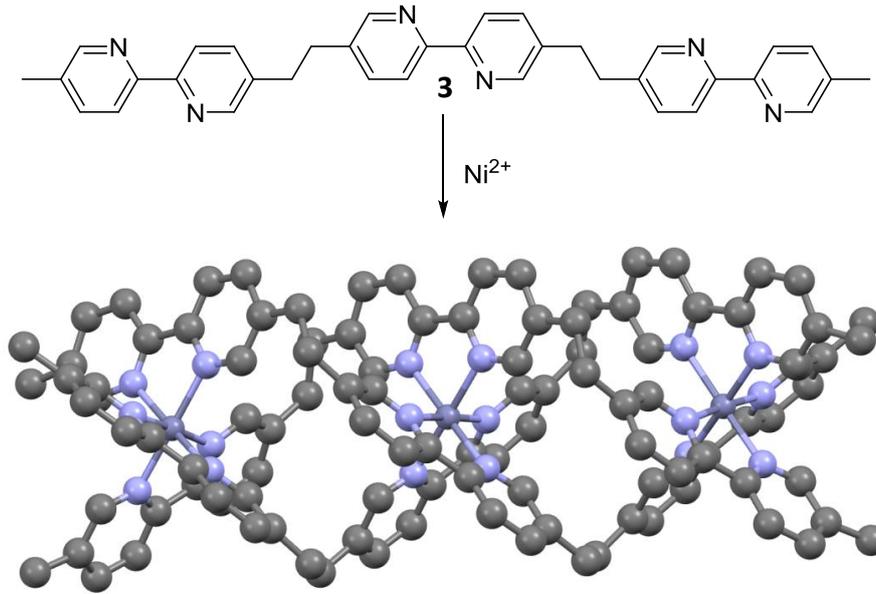


Abb. 1.4: Dreisträngiges, dreikerniges Helicat von *Lehn*.^[7; 8]

Bei der Mischung unterschiedlicher Komponenten können im Zuge der Selbstorganisation grundsätzlich verschiedene Szenarien der Selbstsortierung auftreten. In **Abb. 1.5** sind fünf verschiedene Möglichkeiten dargestellt (I-V), wie sich die einzelnen Bestandteile in einem Dreikomponentensystem anordnen können.^[9]

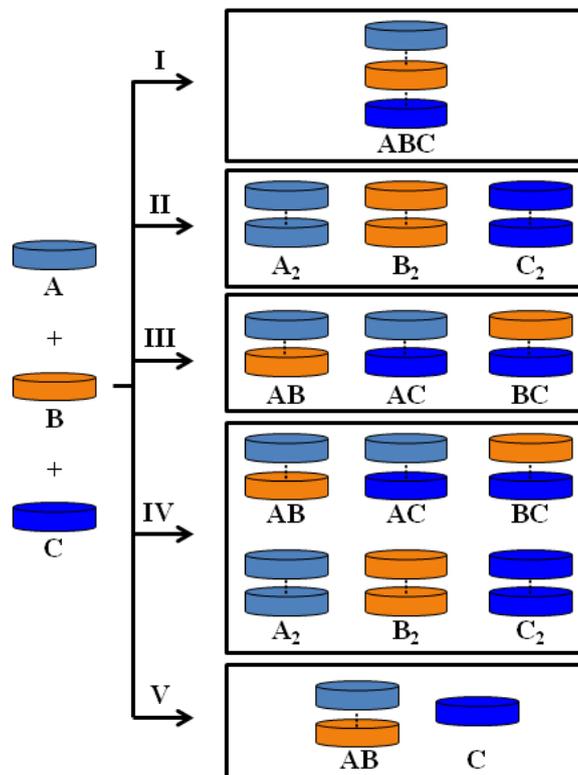


Abb. 1.5: Mögliche Szenarien der Selbstorganisation in einem Dreikomponentensystem.^[9]

1. Einleitung

Vier prominente Personen aus dem Bereich der Supramolekularen Chemie haben verschiedene Konzepte entwickelt, um diese fünf Szenarien in jeweils zwei unterschiedliche Prozesse der Selbstorganisation einzuordnen.

Isaacs klassifizierte die Selbstorganisation in zwei Untergruppen, bei denen entweder nur heteromere oder homomere Spezies entstehen.^[10] So führen die Szenarien I, III und Szenario V (nur Verbindung AB) ausschließlich zu heteromeren Aggregaten. *Isaacs* bezeichnete diesen Prozess als *social self-sorting* oder auch *self-discrimination*. Szenario II führt ausschließlich zu homomeren Aggregaten und wird als *narcissitic self-sorting* oder auch *self-recognition* bezeichnet.

Stang ordnete die Szenarien nach anderen Kriterien. So wird zwischen *absolute self-organisation*, den Szenarien I, II und III, bei denen entweder homo- oder heteromere Spezies entstehen, und *non-absolute self-organisation*, dem Szenario IV, bei dem eine Mischung aus homo- und heteromeren Spezies entsteht, unterschieden.^[11]

Schalley wiederum führte 2009 den Begriff des *integrative self-sorting* ein.^[12] Dabei bildet sich wie in Szenario I gezeigt ausschließlich ein Aggregat, das alle eingesetzten Komponenten beinhaltet. Das Gegenteil, das *non-integrative self-sorting*, umfasst die restlichen Szenarien II, III, IV und V, bei denen jeweils mehrere unterschiedliche Aggregate entstehen.

Schmittel sortierte die verschiedenen Szenarien dahingehend, dass im Zuge eines *completive self-sortings* alle Komponenten wie im Szenario I quantitativ ein Aggregat bilden oder wie in den Szenarien II, III und IV mehrere Aggregate unter quantitativer Nutzung aller Einzelkomponenten gebildet werden.^[13] Bei einem *incomplete self-sorting* wie in Szenario V bilden sich eines oder mehrere Aggregate, während mindestens eine der eingesetzten Komponenten nicht verwendet werden.

1. Einleitung

Lehn konnte durch die Mischung der 5,5'- und 6,6'-substituierten Liganden **2** und **3** mit Kupfer(I)- und Nickel(II)ionen in der passenden Stöchiometrie eine Selbstsortierung beobachten. Theoretisch könnten statistisch unterschiedliche Gemische der Liganden und Metallkationen entstehen. In der Praxis findet aber ein *narcissistic self-sorting* statt, bei dem sich ausschließlich homoleptische Komplexe, die nur eine Sorte Kationen und Liganden enthalten, bilden (**Abb. 1.6**).

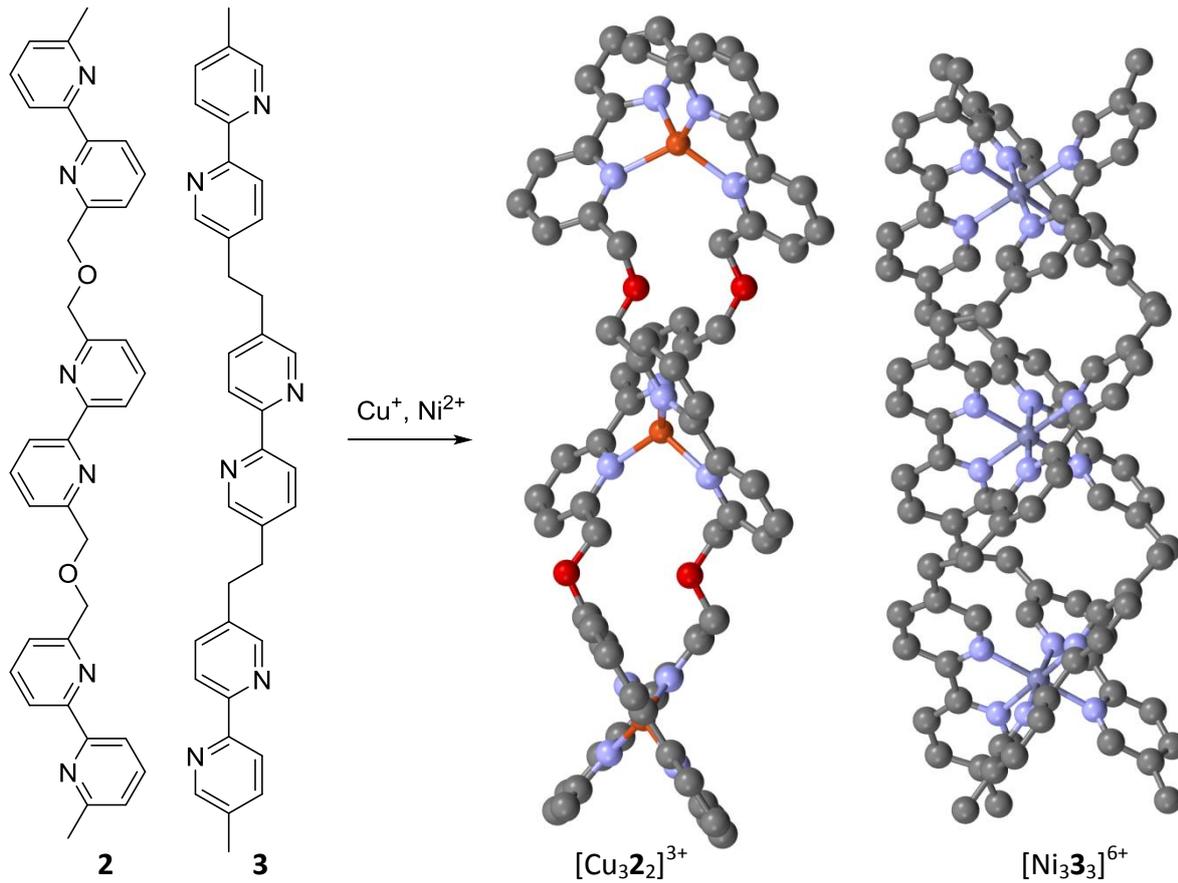


Abb. 1.6: *Narcissistic self-sorting* der oligo-Bipyridinliganden.

1. Einleitung

Allgemein können supramolekulare Aggregate und im speziellen Helicate eine chirale Information tragen. Es gibt verschiedene Voraussetzungen, unter denen Chiralität und Enantio- beziehungsweise Diastereoselektivität bei supramolekularen Aggregaten auftritt. Beim Einsatz achiraler Liganden bilden sich racemische Mischungen von links- und rechtsgängigen Helicaten. Diese können auf unterschiedlichen Wegen in ihre Enantiomere getrennt werden. Eine Möglichkeit ist die Trennung über Konglomeratbildung. So können Helicate aus racemischen Lösungen enantiomerenrein kristallisieren. Dies kann allerdings nicht durch externe Stimuli beeinflusst oder vorhergesagt werden. Ein Beispiel, bei dem eine Trennung per Konglomeratbildung möglich ist, sind die dreikernigen, dreisträngigen Nickel-Helicate mit dem Liganden **3** von *Lehn*. Die Helicate kristallisieren enantiomerenrein, so dass in einem Einkristall ausschließlich *M*- oder *P*-konfigurierte Helicate vorliegen. Es konnte durch manuelle Separation der Kristalle und Aufnahme von CD-Spektren die Existenz der *M*- und *P*-Helicate im Kristall und somit indirekt auch in Lösung bewiesen werden (**Abb. 1.7**).^[14]

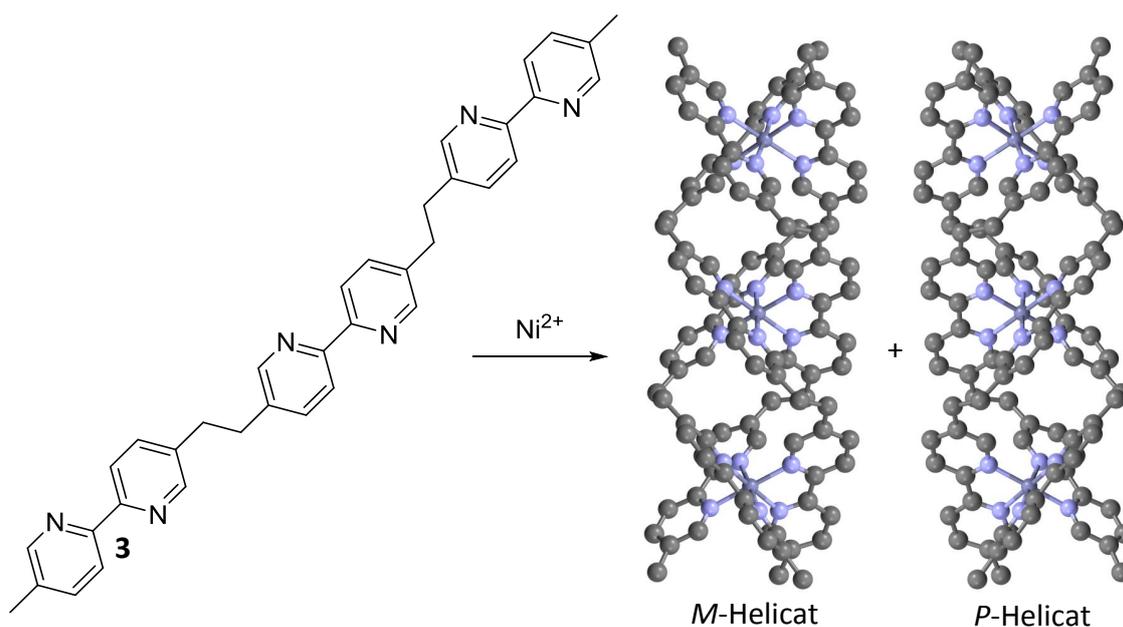


Abb. 1.7: Bildung chiraler Helicate aus achiralen Liganden.^[14]

Eine weitere Möglichkeit, bei Einsatz achiraler Liganden eine chirale Information zu induzieren ist die Verwendung von chiralen Gegenionen. So kann mit enantiomerenreinen Gegenionen durch Ionenpaarbildung ein Enantiomer des Helicats in Lösung bevorzugt entstehen.^[15; 16]

1. Einleitung

Geeignete Helicate können auch durch den Einsatz der Chromatographie an einer chiralen stationären Phase in ihre Enantiomere getrennt werden.^[17; 18]

Um eine Kontrolle der Drehrichtung bei der Bildung eines Helicats zu erlangen, müssen die Liganden dahingehend verändert werden, dass sie selbst eine chirale Information tragen. Diese kann schließlich im Zuge der Komplexbildung auf das Helicat übertragen werden. So konnte *Lehn* zeigen, dass der Einsatz des (S,S)-konfigurierten Liganden **5** ausschließlich zum rechtsgängigen *P*-Helicat führte (**Abb. 1.8**).^[14]

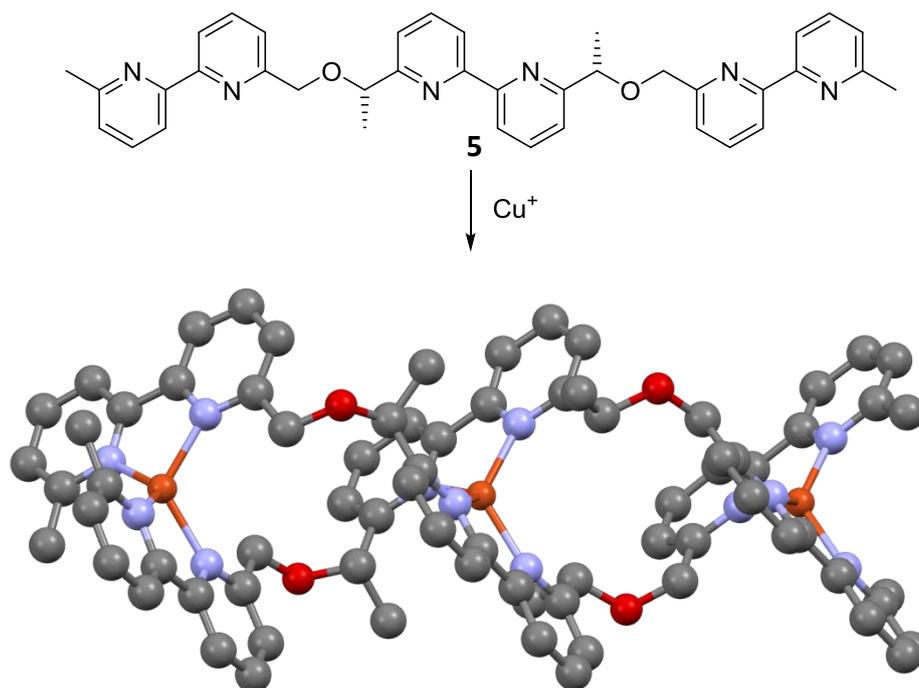


Abb. 1.8: *PM6*-minimierte Struktur des *P*-Helicats aus (S,S)-**5** + Cu^+ (H-Atome sind ausgeblendet).

1. Einleitung

Bei Einsatz enantiomerenreiner Liganden stellt sich aber generell die Frage der Diastereoselektivität der Komplexbildung. So besitzen die Metallionen, die von zwei oder drei chelatisierenden Liganden komplexiert werden, ebenfalls eine chirale Information und können Δ oder Λ -konfiguriert sein. Bei Einsatz eines enantiomerenreinen Liganden im Falle eines zweisträngigen, zweikernigen Helicats können generell drei Diastereomere entstehen, das D_2 -symmetrische Δ,Δ - oder Λ,Λ -konfigurierte und das C_2 -symmetrische Δ,Λ -konfigurierte Helicat. Am Beispiel des Bis(bipyridin)BINOL-Liganden **4** von Hapke werden die verschiedenen Möglichkeiten anhand von Kupfer(I)-Helicaten gezeigt (**Abb. 1.9**).^[19]

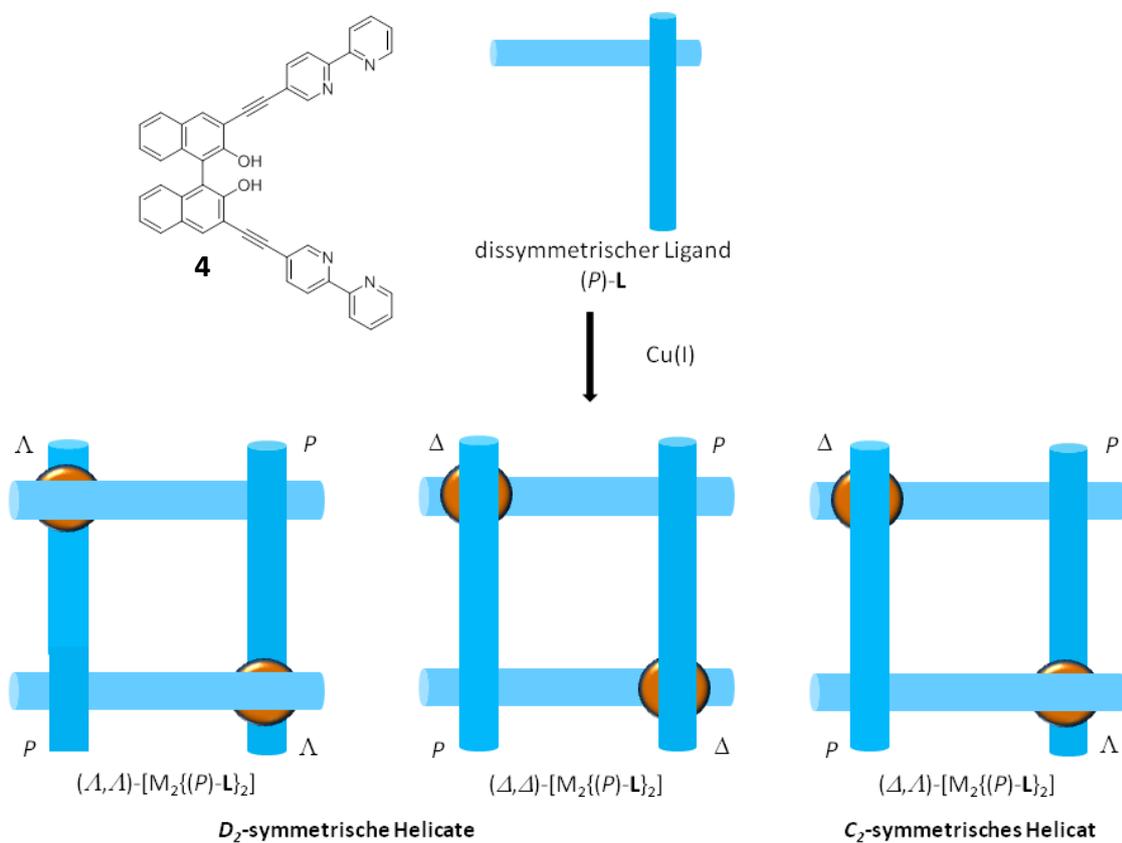


Abb. 1.9: Mögliche diastereomere Helicate bei Einsatz eines enantiomerenreinen Liganden.^[19]

Der Einsatz eines racemischen Liganden verkompliziert die Situation erheblich. So können zum einen die möglichen Diastereomere, die bei Einsatz des enantiomerenreinen Liganden gebildet werden, sowie deren jeweilige Enantiomere im Zuge einer *narcissistic self-sortings* entstehen (Siehe Kästen in **Abb. 1.10**).

1. Einleitung

Darüber hinaus können auch heteroleptische Komplexe (*social self-sorting*) entstehen, die beide Enantiomere des Liganden enthalten. Diese können wiederum Metallionen mit der gleichen oder jeweils unterschiedlichen Konfigurationen besitzen. Das ergibt schließlich fünf verschiedene Paare zueinander enantiomerer Helicate.

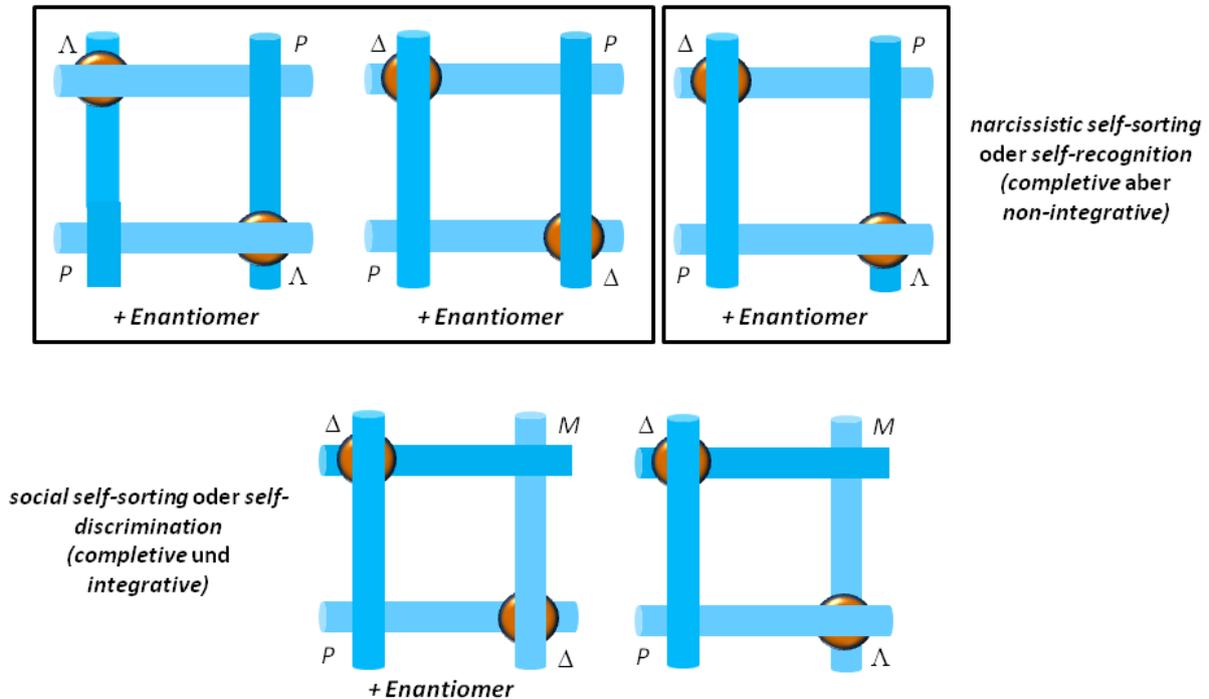


Abb. 1.10: Mögliche diastereomere Helicate bei Einsatz eines racemischen Liganden.

Das Verhalten der Helicat-Bildung kann unter anderem durch das *symmetry interaction* Konzept von *Raymond* erklärt werden.^[20]

Dieses umfasst verbrückende, chelatisierende Liganden, die Metallsalze koordinieren. Dabei werden in der Regel schwach koordinierende Anionen verwendet, um in Lösung die gesamte Koordinationssphäre der Übergangsmetallkationen zugänglich zu machen. Bei den Liganden sind zwei oder mehr chelatisierende Einheiten mit relativ rigiden Spacern verbunden.

1. Einleitung

Wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung eines Liganden sind dabei der Chelat-Vektor, der Annäherungs- oder *approach*-Winkel und die Chelatebene. Der Chelat-Vektor ist der Vektor, der die chelatisierende Gruppe halbiert und in Richtung des Metallions zeigt. Der Annäherungswinkel ist der Winkel, der zwischen der Symmetrieachse und dem Vektor zwischen den koordinierenden Atomen der chelatisierenden Gruppe aufgespannt wird. Die Chelatebene liegt orthogonal zur Hauptsymmetrieachse des Komplexes (**Abb. 1.11**).

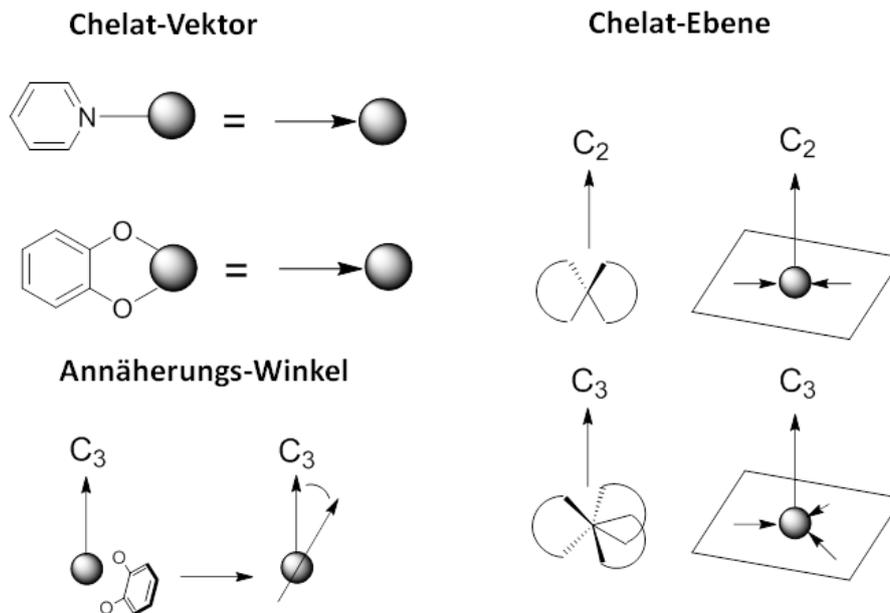


Abb. 1.11: Kenngrößen des *symmetry interaction* Konzeptes.^[20]

Entscheidend für eine erfolgreiche Bildung eines Helicats ist die Geometrie der Liganden, die erlaubt, dass die Chelat-Vektoren im rechten Winkel zur Hauptsymmetrieachse des zu bildenden Helicats stehen (**Abb. 1.12**).^[20]

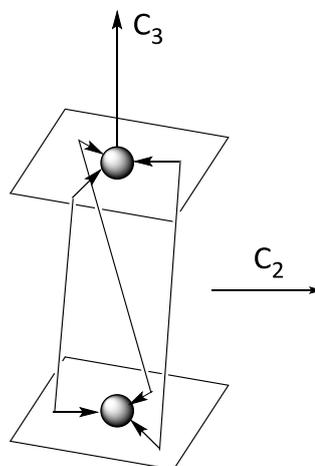


Abb. 1.12: Chelatebenen und Symmetrieachsen bei einem dreisträngigen Helicat.^[20]

1. Einleitung

Molecular library

Ein weiteres Konzept, welches in der Metallosupramolekularen Chemie von vielen verfolgt wird, geht auf Pionierarbeiten von *Stang* und *Fujita* zurück. Bei der sogenannten *molecular library* oder dem *molecular panneling* handelt es sich um die Selbsterkennung von verbrückenden, einzähnigen Liganden mit zwei oder mehr koordinierenden Gruppen. Dabei spielt die Ausrichtung der koordinierenden Gruppen der Liganden eine entscheidende Rolle, da diese zusammen mit einem teilweise koordinativ abgesättigten Metallion gezielt geometrische Strukturen aufbauen (**Abb. 1.13**).^[11; 21]

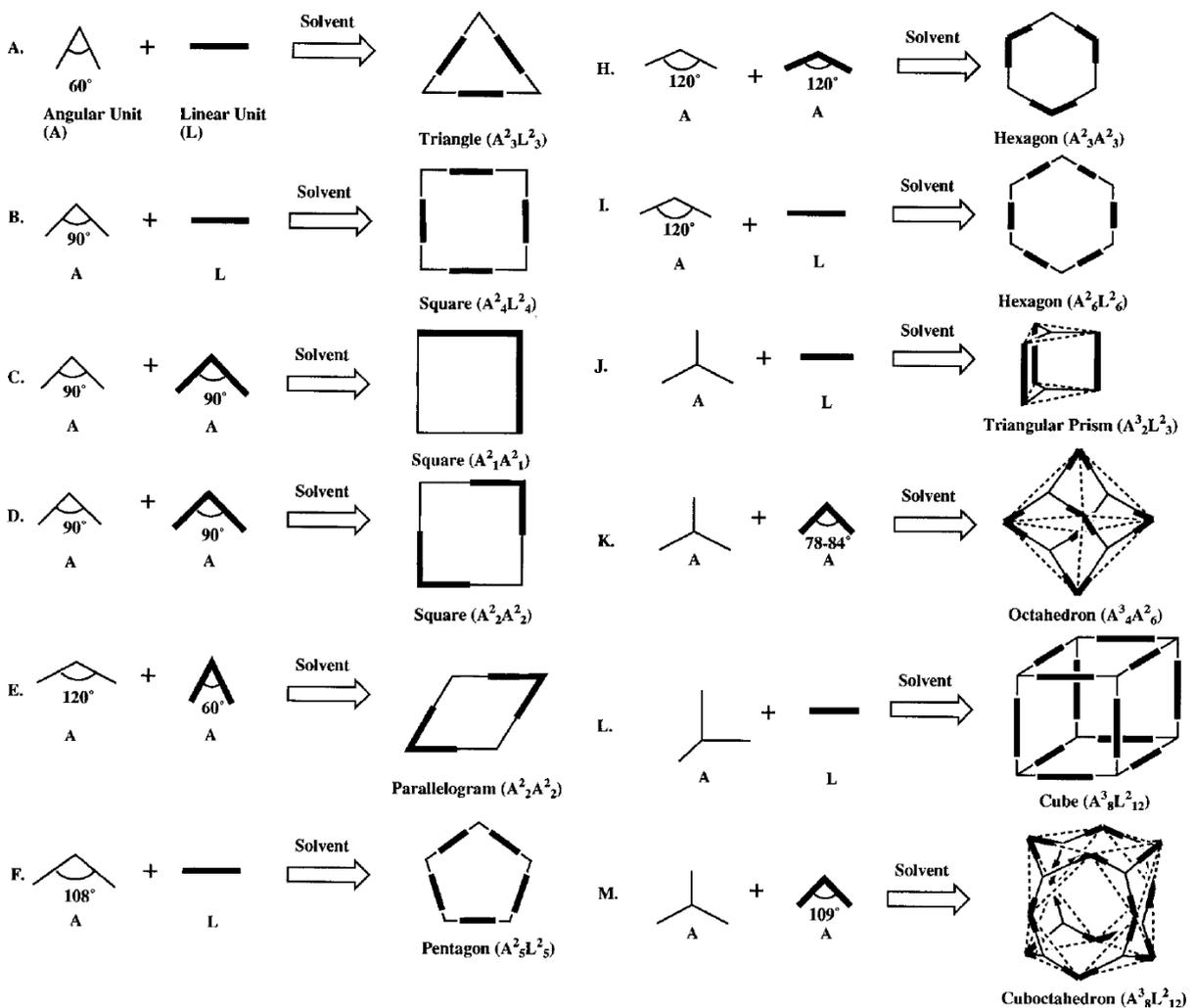


Abb. 1.13: Molecular library oder molecular panneling.^[21]

1. Einleitung

In **Abb. 1.14** wird anhand eines Beispiels von *Stang* schematisch gezeigt, wie aus einem Gemisch mehrerer Metallsalze mit unterschiedlichen Winkeln und 4,4'-Bipyridin ausschließlich diskrete Komplexe mit nur einer Sorte Metallsalz nach einem *narcissistic self-sorting* entstehen.^[22]

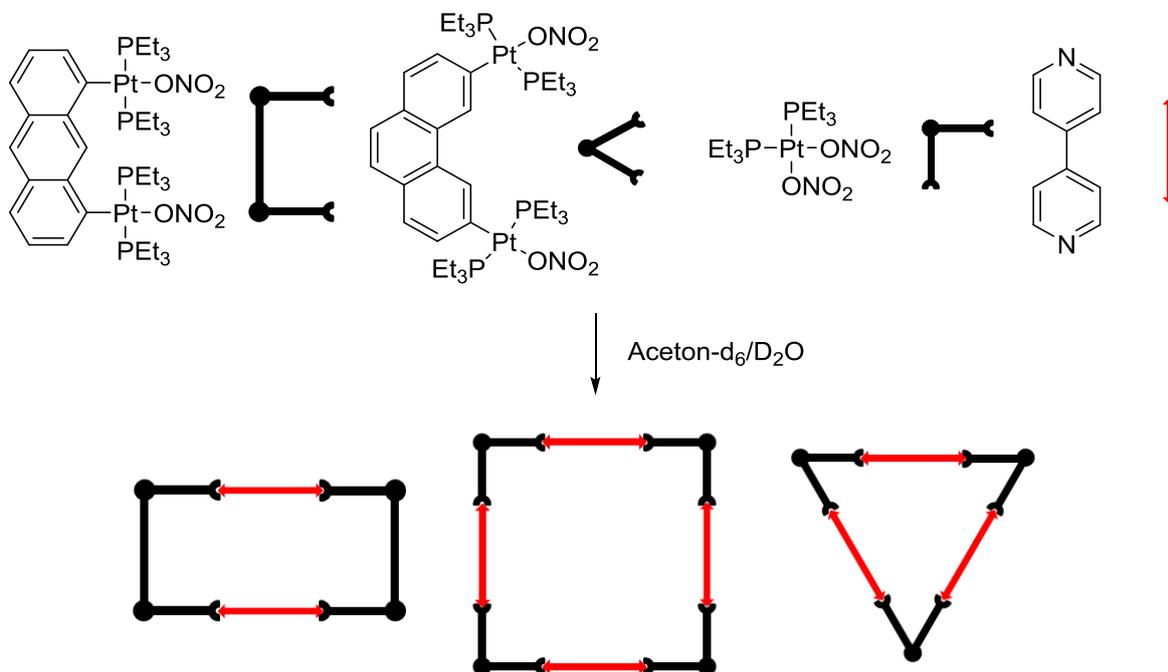


Abb. 1.14: *Narcissistic self sorting* nach dem Prinzip der *molecular library*.^[22]

Ein Anwendungsbeispiel dieses Konzeptes sind erste vielversprechende Versuche metallosupramolekulare Rauten zu synthetisieren, die in der Krebsmedikamentenforschung eingesetzt werden.^[23] Die in **Abb. 1.15** gezeigte Verbindung zeigt zum Beispiel bei verschiedenen Krebszelllinien eine höhere Cytotoxizität als Cisplatin.

1. Einleitung

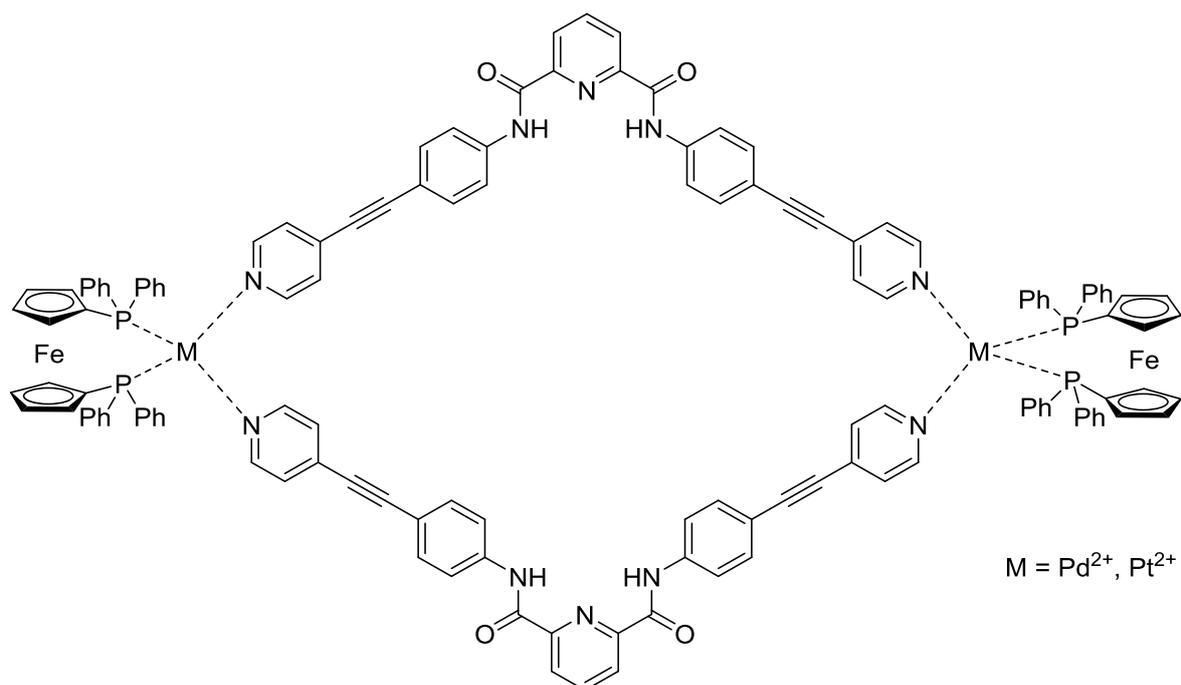


Abb. 1.15: Supramolekulare Raute als potentielles Krebsmedikament.^[23]

Nach dem Konzept der *molecular library* werden in unserer Gruppe Liganden mit chiralen Grundkörpern, bestehend aus Spirobifluorenen,^[24; 25] BINOLen,^[26; 27; 28] Paracyclophanen^[29] und der Tröger'schen Base^[30; 31] verwendet, die je nach Geometrie und Winkel, den sie aufspannen, mit *cis*-ständig koordinativ abgesättigten Palladium- oder Platin-Salzen nach *Stang* diskrete supramolekulare Strukturen aufbauen. In Bezug auf die absolute Konfiguration der beteiligten Liganden zeigen diese je nach verwendetem Liganden ein *social self sorting*, bei dem die beiden Liganden unterschiedlich konfiguriert sind (heterochirale Komplexe) oder ein *narcissistic self sorting*, bei dem beide Liganden die gleiche Konfiguration besitzen. (homochirale Komplexe) (**Abb. 1.16**).

1. Einleitung

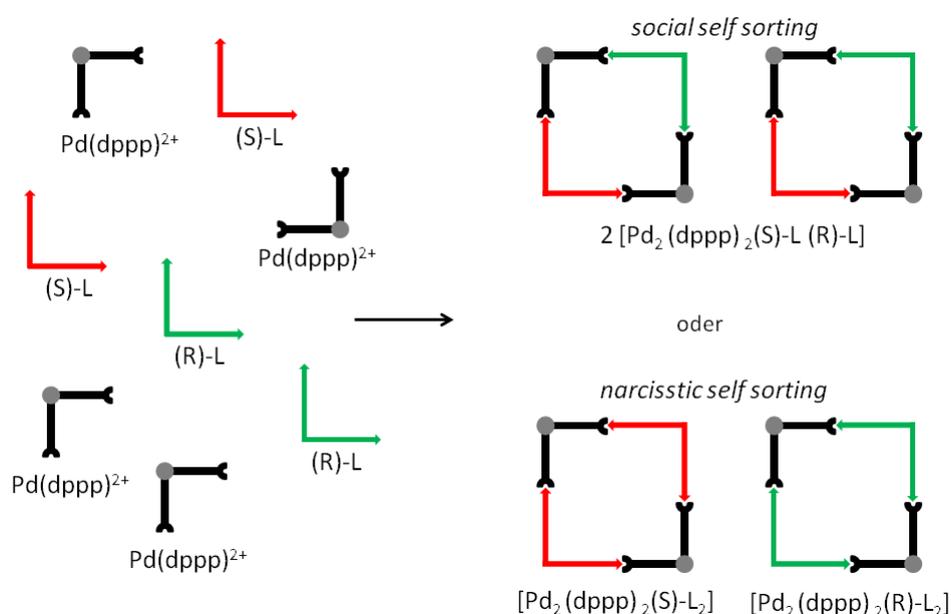


Abb. 1.16: Chirales *self sorting*.

In unserer Arbeitsgruppe und auch in dieser Arbeit spielen sowohl die Strategie der *symmetry interaction* als auch die Strategie der *molecular library* eine entscheidende Rolle. So ist vor allem die Selbstorganisation in Hinblick auf die Diastereoselektivität chiraler Liganden zu supramolekularen Komplexen interessant.

Der Einsatz C₂-symmetrischer Liganden hat für beide Strategien Vorteile. So verringert sich die Anzahl möglicher Stereoisomere. Des Weiteren vereinfacht das Vorhandensein von homotopen Gruppen und der daraus resultierenden geringeren Anzahl an Signalen die Analyse mittels NMR-Techniken.

1. Einleitung

1.2 Die Tröger'sche Base

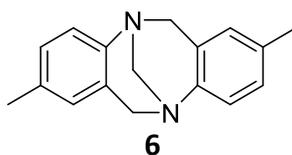


Abb. 1.17: Tröger'sche Base.

Die Tröger'sche Base (**6**) wurde nach ihrem Entdecker *Julius Tröger* benannt. Dieser fand 1887 einen durch Kondensation von Formaldehyd und *para*-Toluidin in wässriger Salzsäure entstandenen Feststoff.^[32] Die korrekte Struktur wurde im Jahr 1935 von *Spielman* postuliert, aber erst im Jahr 1986 zweifelsfrei mittels Röntgenkristallstrukturanalyse von *Wilcox* bestätigt.^[33; 34] Die Tröger'sche Base macht vor allem ihr aliphatischer Bicyclus aus, der zwei konfigurationsstabile und somit stereogene, tertiäre Stickstoffatome enthält. Im Jahr 1944 gelang *Prelog* erstmals die chromatographische Trennung der racemischen Tröger'schen Base an einer stationären Phase aus Lactose in ihre Enantiomere.^[35]

Mittlerweile wurden viele unterschiedliche Synthesemethoden entwickelt, die jedoch alle gemeinsam haben, dass die Reaktion im Brønsted-sauren beziehungsweise Lewis-sauren Medium stattfindet und eine Quelle für die Methylenbrücken zugegeben werden muss. Der Mechanismus besteht aus einer Abfolge von drei gleichen Reaktionsschritten. Das Anilinderivat bildet säurekatalysiert mit dem Formaldehyd unter Wasserabspaltung ein Iminiumion, welches einen elektrophilen Angriff an einem weiteren Äquivalent des Anilins durchführt. Nach zwei weiteren Kondensationsreaktionen und elektrophilen Substitutionen am Aromaten bildet sich schließlich der Bicyclus der Tröger'schen Base. In **Abb. 1.18** ist eine kurze Übersicht über die Abfolge der Reaktionen, allerdings ohne Nebenreaktionen, gezeigt.

1. Einleitung

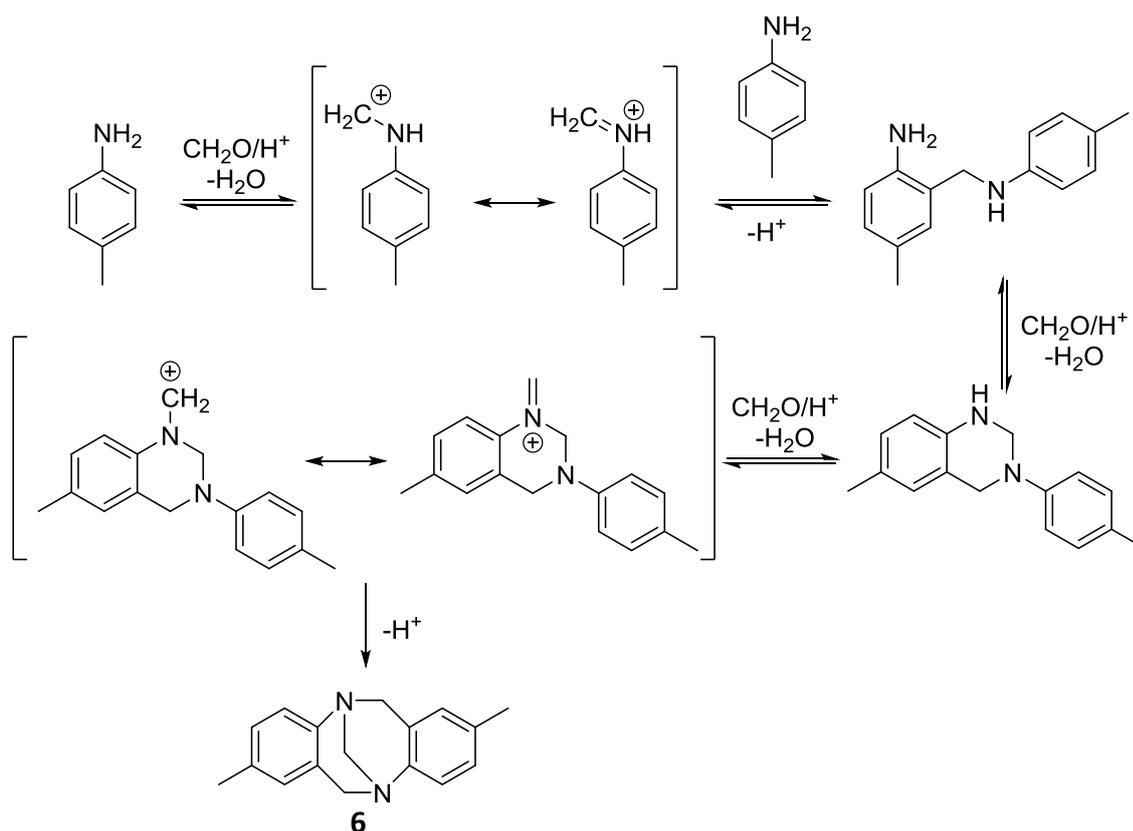


Abb. 1.18: Reaktionsmechanismus zur Bildung der racemischen Tröger'schen Base **6**.

Der Mechanismus wurde erstmals im Jahr 1935 von *Wagner* postuliert und von vielen Gruppen, wie zum Beispiel von *Abella* und *Coelho* im Jahr 2007 mit ESI-MS/MS-Experimenten verifiziert.^[36; 37] Neben der klassischen Reaktionsführung mit Formaldehyd in wässriger Salzsäure wurden unter anderem Vorschriften mit Dimethoxymethan und Methylsulfonsäure oder mit HCl/DMSO als Methylenäquivalent entwickelt.^[38; 39] Die mittlerweile mit Abstand am häufigsten verwendete Synthesvorschrift mit der breitesten Anwendbarkeit für eine Vielzahl von Edukten wurde 2001 von *Wärnmark* erarbeitet.^[40] Dabei wird Paraformaldehyd als Methylenquelle und Trifluoressigsäure als Säure und Lösemittel verwendet. Durch diese Synthesvorschrift konnten erstmals Aniline mit elektronenziehenden Substituenten, wie zum Beispiel Halogen- oder Nitro-Gruppen, eingesetzt werden.

Zur Untersuchung der chiralen Selbstorganisation ist die Tröger'sche Base als C_2 -symmetrisches, chirales Grundgerüst sehr interessant.

1. Einleitung

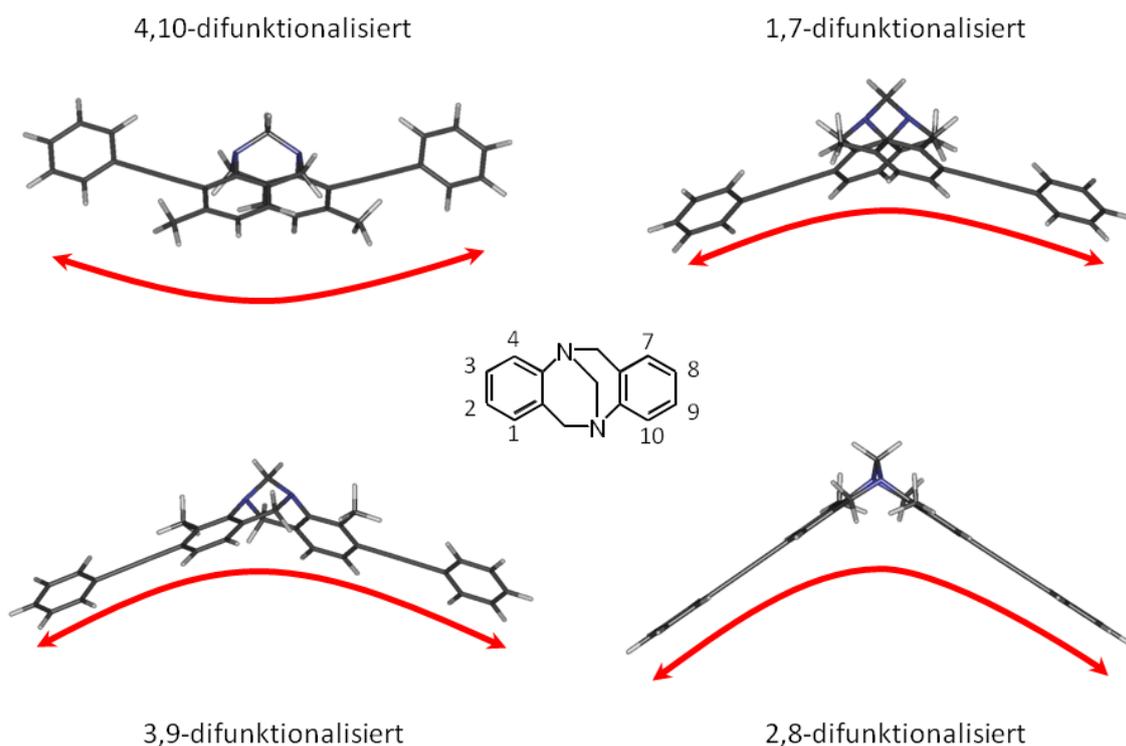


Abb. 1.19: Öffnungswinkel der Träger'schen Base in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster.

Abb. 1.19 zeigt die graduelle Veränderung des Öffnungswinkels der Träger'schen Base mit Ethinylphenyl-Substituenten in Abhängigkeit des Substitutionsmusters. Durch diese feine Einstellmöglichkeit und die Chiralität des Grundgerüsts ist sie prädestiniert, um sterische Effekte hinsichtlich der Konsequenzen für die zuvor beschriebenen Konzepte systematisch zu erforschen.

2. Aufgabenstellung

In den Vorarbeiten von *Weilandt*, *Kiehne* und *Benkhäuser* wurde die Selbstorganisation von verschiedenartigen Liganden basierend auf dem Grundgerüst der Träger'schen Base in unterschiedlichen Koordinationsverbindungen untersucht.^[31; 41; 42; 43]

Für das Konzept der *symmetry interaction* wurden von *Kiehne* und *Benkhäuser* überwiegend Liganden mit Bipyridinen als chelatisierende Einheiten synthetisiert und die Diastereoselektivität der Helicatbildung untersucht.^[41; 43; 44]

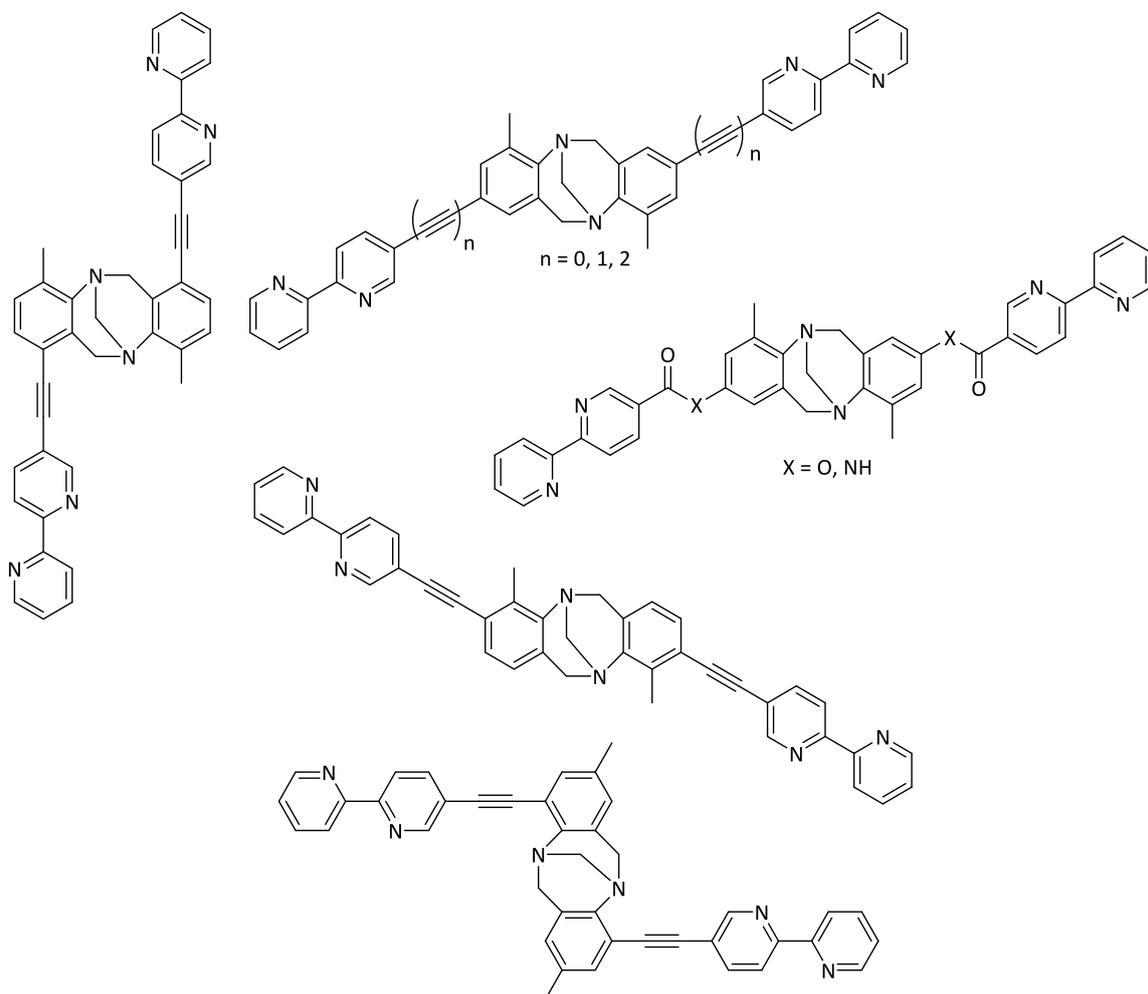


Abb. 2.1: Einige verbrückte chelatisierende Bipyridinliganden von *Kiehne* und *Benkhäuser*.^[41; 43; 44]

Auf diesen Arbeiten aufbauend sollen neue Liganden der Träger'schen Base mit unterschiedlichen chelatisierenden Koordinationsmotiven erarbeitet und das Koordinationsverhalten betrachtet werden.

2. Aufgabenstellung

Für das Prinzip der *molecular library* synthetisierte Kiehne bisher ausschließlich 2,8- und 3,9-disubstituierte bidentate Liganden auf Basis der Träger'schen Base (**Abb. 2.2**).^[30; 31]

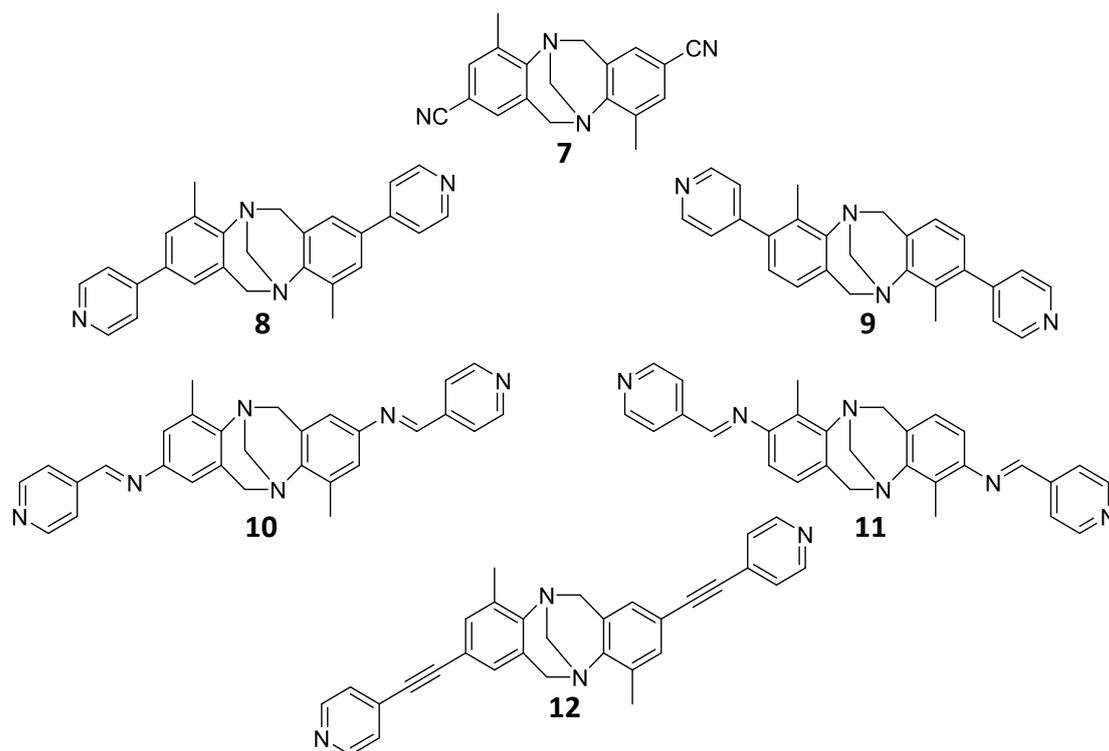


Abb. 2.2: Bisher hinsichtlich der diastereoselektiven Selbstassemblierung zu Rauten untersuchte Derivate der Träger'schen Base.^[30; 31]

Im Zuge dieser Arbeit sollen nun Liganden mit verschiedenen koordinierenden Gruppen in jeweils allen Substitutionsmustern der Träger'schen Base hergestellt werden, um mit *cis*-geschützten Palladium(II)ionen Koordinationsverbindungen einzugehen. Dabei sollen die Bedingungen zur Bildung von Rauten und deren Stereoselektivität untersucht werden.

Um die Ergebnisse der Selbstorganisation in Hinblick auf Diastereoselektivität der Komplexbildung einordnen zu können, ist zudem die Synthese enantiomerenreiner Liganden nötig. Dazu sollen unterschiedliche Liganden oder deren Ausgangssubstanzen enantiomerenrein synthetisiert oder mit Hilfe der chiralen HPLC enantiomerengetrennt werden.

3. Ergebnisteil

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

3.1.1 Enantiomerentrennung

Es gibt unterschiedlichste Möglichkeiten, racemische Gemische in ihre Enantiomere zu trennen. Bei wenigen Substanzen tritt eine spontane Kristallisation als Konglomerat auf. Die enantiomerenreinen Kristalle können dann manuell separiert werden, wie in der Einleitung am Beispiel eines Helicats beschrieben wurde. Eine weitere Methode ist die Diastereomerentrennung. Dabei werden die Enantiomere, welche in einer achiralen Umgebung identische chemische und mit Ausnahme der Drehung von polarisiertem Licht auch identische physikalische Eigenschaften besitzen, in Diastereomere überführt. Diese besitzen dann unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften und können so zum Beispiel chromatographisch getrennt werden. Bei der Tröger'schen Base bietet sich die Kristallisation von diastereomeren Salzen an, da sie als tertiäres Amin zum Beispiel mit unterschiedlichen Derivaten der Weinsäurederivaten kristalline Addukte bilden, welche auch einfach wieder gespalten werden können. Dabei ist meist die Bildung eines Addukts des einen Enantiomers kinetisch gegenüber dem des anderen Enantiomers bevorzugt, weshalb sich ein Enantiomer anreichert.^[45] Nachteile dabei sind aber die schlechten Ausbeuten bei der Salzbildung und deren Spaltung. Eine andere Möglichkeit der Diastereomerentrennung wurde im Jahr 2014 von *Cvengroš* entwickelt.^[46] Dabei wird eine racemische Dihalogen-Tröger'sche Base lithiiert und mit einem chiralen Sulfoxid umgesetzt. Die entstandenen Diastereomere können per klassischer Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden. Durch erneute Lithiierung wird die Sulfoxid-Gruppe entfernt und durch Zugabe geeigneter Elektrophile kann eine Vielzahl enantiomerenreiner Derivate der Tröger'schen Base erhalten werden.

Eine weitere Alternative zur Racematspaltung ist die Chromatographie an chiralen Phasen, wobei dort zwei unterschiedliche Strategien verfolgt werden können. Zum einen können Racemate an klassischen, achiralen stationären Phasen mit einem enantiomerenreinen Lösemittel als mobile Phase getrennt werden.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Diese Methode wurde von *Keene* ursprünglich zur Trennung von diastereomeren Formen mehrkerniger Metallkomplexe entwickelt.^[47] *Banerjee* wandte diese Technik erstmals zur Enantiomerentrennung von Derivaten der Tröger'schen Base an.^[48]

Die andere, weitaus weiter verbreitete Strategie ist der Einsatz chiraler beziehungsweise enantiomerenreiner, stationärer Phasen in Verbindung mit klassischen, achiralen Lösemitteln.

3.1.2 Die HPLC an chiralen stationären Phasen

Um die Trenneigenschaften einer chiralen Phase für unterschiedliche Analyten zu quantifizieren gibt es zwei geläufige Größen, die der Trennung zuzuordnen sind. Zum einen zeigt der Trennfaktor α das Verhältnis der mit Hilfe des Totvolumens t_0 normierten Retentionszeiten ($k_n = \frac{t_{Rn}-t_0}{t_0}$) an. Zum anderen beschreibt die Auflösung R_s die Güte einer Trennung ($R_s = 2 \frac{t_{R1}-t_{R2}}{\omega_1+\omega_2}$). Die Auflösung ist dahingehend aussagekräftiger, dass in diese die Peakbreite ω_n einfließt, welche für den Trennerfolg von großer Bedeutung ist. Ein Wert von $R_s > 1$ bedeutet in der Regel, dass die Trennung vollständig ist. Mittels des Trennfaktors α lässt sich außerdem die Energiedifferenz der Wechselwirkung zwischen der chiralen stationären Phase und den beiden Enantiomeren berechnen ($\Delta\Delta G = -RT \ln \alpha$). Bei gegebener Auflösung mit einem Wert $R_s > 1$ entspricht ein Trennfaktor von $\alpha = 1.2$ einer Basislinientrennung. Dies entspricht einer Energiedifferenz von lediglich 0.46 kJ mol^{-1} , was die Größenordnung der Wechselwirkungen mit der chiralen stationären Phase verdeutlicht.^[49] Durch die Wahl oder chemische Veränderung des Analyten können die Wechselwirkungen eingestellt und gesteuert werden.

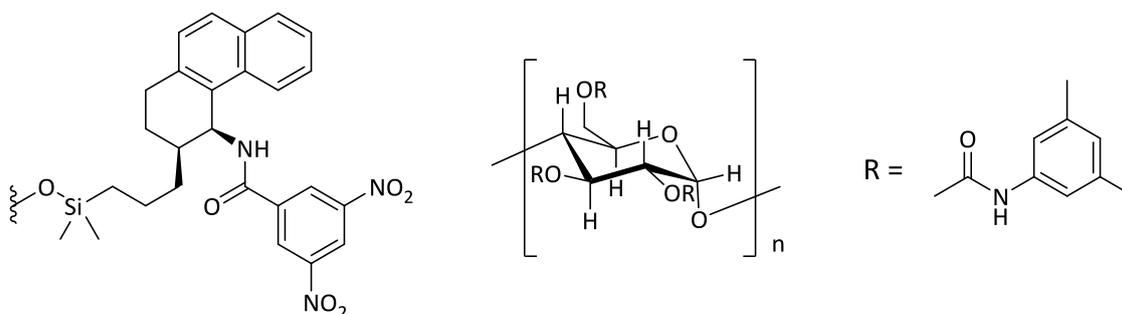


Abb. 3.1.1: Verwendete stationäre Phasen (*S,S*)-*Whelk-O1* (links) und *DAICEL CHIRALPAK IA* (rechts).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Die eine der zwei chiralen stationären Phasen, welche für die Trennung von Derivaten der Träger'schen Base in dieser Arbeit verwendet wurden, wurde von *Okamoto* entwickelt und wird unter dem Handelsnamen *CHIRALPAK IA* von der Firma *DAICEL* vertrieben.^[50; 51; 52; 53] Es handelt sich dabei um auf Kieselgel immobilisierte Amylose mit 3,5-Dimethylphenylcarbammat-Funktionalitäten an den Kohlenstoffatomen in 2-, 3- und 6-Position. Die vorherrschenden Wechselwirkungen zwischen Racemat und stationärer Phase sind hierbei Wasserstoffbrückenbindungen an der Carbamat-Gruppe. Weitergehende Wechselwirkungen sind noch nicht verstanden, da dafür vor allem Packungseffekte der Amylose-Helices verantwortlich sind. Diese sind wiederum von intramolekularen Wasserstoffbrücken abhängig, die durch unterschiedliche Lösemittel beeinflusst werden können.^[54]

Die zweite chirale stationäre Phase, die verwendet wurde, ist strukturell vollkommen anders aufgebaut und verfolgt eine andere Strategie, chirale Wechselwirkungen zu ermöglichen. Während das Amylolederivat der *CHIRALPAK IA*-Phase als natürliches Polymer dem *chiral pool* der Natur entspringt und primär Wasserstoffbrückenbindungen eingeht, liegen bei der *(S,S)-Whelk-O1*-Phase (**Abb. 3.1.1**) relativ kleine, Moleküle als chirale Selektoren vor, die so entworfen sind, dass sie eine Vielzahl nicht-kovalenter Wechselwirkungen eingehen können.^[55] Bei diesen *Pirkle*-Typ-Phasen kann die Selektion der Enantiomere wesentlich besser verstanden werden. Zum einen liegt ein π -acider 3,5-Dinitrophenylrest vor, der für π,π -Wechselwirkungen zugänglich ist. Zum anderen kann die π -basische Naphthyl-Gruppe mit dem Analyten ebenfalls π,π -wechselwirken. Darüber hinaus können Analyten per Wasserstoffbrückenbindungen an die Amid-Gruppe binden.^[56] Die chirale Erkennung ist am besten, wenn in unmittelbarer räumlicher Nähe zum stereogenen Element ein Wasserstoffbrückenakzeptor liegt. Diese Voraussetzungen wurden unter anderem durch theoretische Berechnungen^[57], NMR-Untersuchungen^[58] oder diastereomere Cokristallisation von Analyt und Selektor^[59] verifiziert. Und genau diese Voraussetzungen sind bei der Träger'schen Base gegeben, da bei dieser sogar die Wasserstoffbrücken-Akzeptoren, also die tertiären Amine des Bicyklus, selbst die stereogenen Zentren sind.^[60]

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Trennungen wurden an zwei unterschiedlichen HPLC-Anlagen der Firma *Shimadzu* durchgeführt. Analytische und semi-präparative Trennungen wurden an einer Anlage bestehend aus einer Controllereinheit (*CBM-20A*), drei Pumpen (zweimal *LC-20AT*, einmal *LC-20AD*), einem Diodenarray-Detektor (*SPD-M20A*) mit einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm, einem Fraktionssammler (*FRC-10A*) und einem Umschaltventil (*FNV-20AH₂*) durchgeführt.

Letzteres ist entscheidend, da durch dieses die Anlage im recycling-Modus betrieben werden kann, das heißt, dass der Analyt nach Durchlauf durch Säule und Detektor wieder auf die Säule aufgetragen werden kann. Dadurch kann die Säulenlänge theoretisch unendlich verlängert werden.

Die andere Anlage, welche zur Trennung im präparativen Maßstab verwendet wurde, besteht aus einer Controllereinheit (*CBM-20A*), zwei Pumpen (*LC-8A*), einem Detektor (*SPD-20A*), einem Fraktionssammler (*FRC-10A*) und einem Umschaltventil (*FNV-20AH₂*). Auch diese Anlage kann im Recycling-Modus verwendet werden.

Die Injektionsvolumina betragen bei analytischen Trennungen 20 µL, bei semi-präparativen Trennungen 200 µL und bei präparativen Trennungen bis zu 10 mL.

3.1.3 Übersicht in die Enantiomere getrennter Derivate der Träger'schen Base

Abb. 3.1.2 zeigt literaturbekannte, von *Sergeyev* und *Diederich* im semipräparativen Maßstab per chiraler HPLC getrennte Derivate der Träger'schen Base.^[61] Hier sind dabei lediglich die benzoiden, also aus zwei Phenylgruppen und dem Heterobizyklus bestehenden, C_2 -symmetrischen Derivate der Träger'schen Base gezeigt. Sie verwendeten dabei die stationären Phasen *CHIRALCEL OJ* oder *(S,S)-Whelk-O1*.

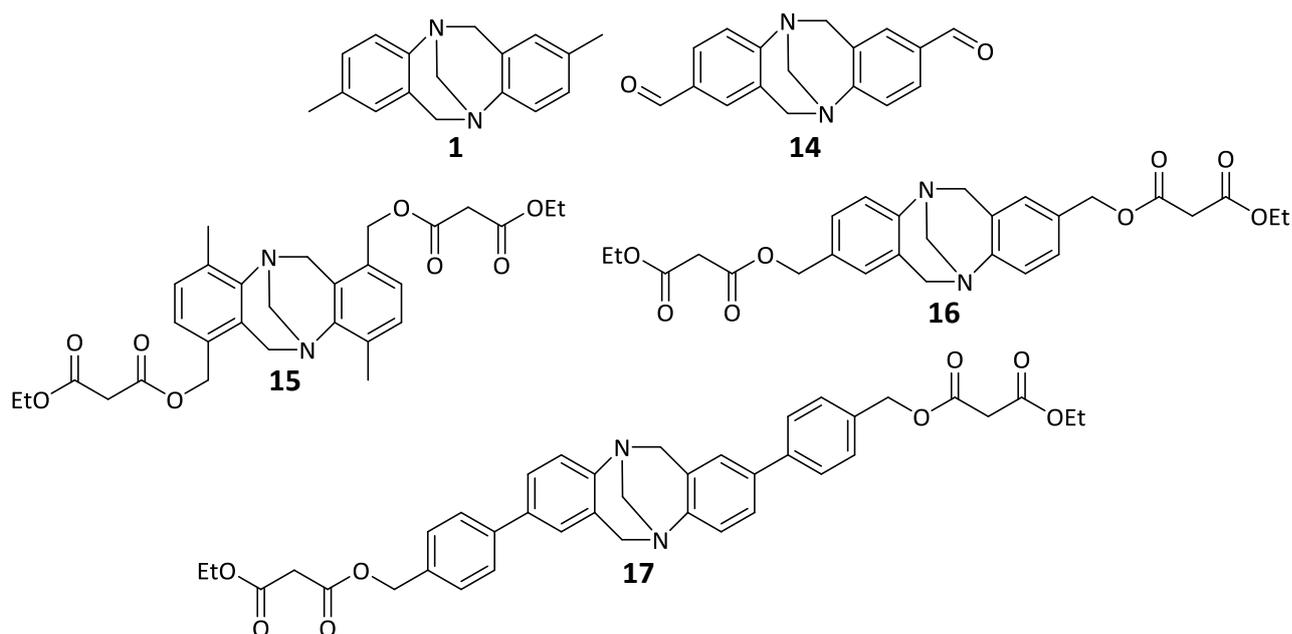


Abb. 3.1.2: Von *Sergeyev* und *Diederich* per HPLC semipräparativ in die Enantiomere getrennte Derivate der Träger'schen Base.^[61]

Innerhalb unseres Arbeitskreises wurden bisher folgende C_2 -symmetrische racemische Derivate der Träger'schen Basen in die Enantiomere getrennt und charakterisiert (**Abb. 3.1.3**).^[62; 63] Dabei hat sich herausgestellt, dass das 1,7-disubstituierte Derivat **18**, sowie bis auf den Bispinakolester **19** alle 2,8-disubstituierten Derivate (**20**, **21** und **22**) zur Trennung die recycling-HPLC-Technik benötigen. Die 3,9-disubstituierten Derivate **23** und **24** können während eines Durchgangs per Basislinientrennung enantiomerenrein erhalten werden, während die 4,10-disubstituierten Derivate im Fall des Derivates **25** mit einem Durchgang und im Fall des Derivats **26** mittels recycling-Modus getrennt werden können.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

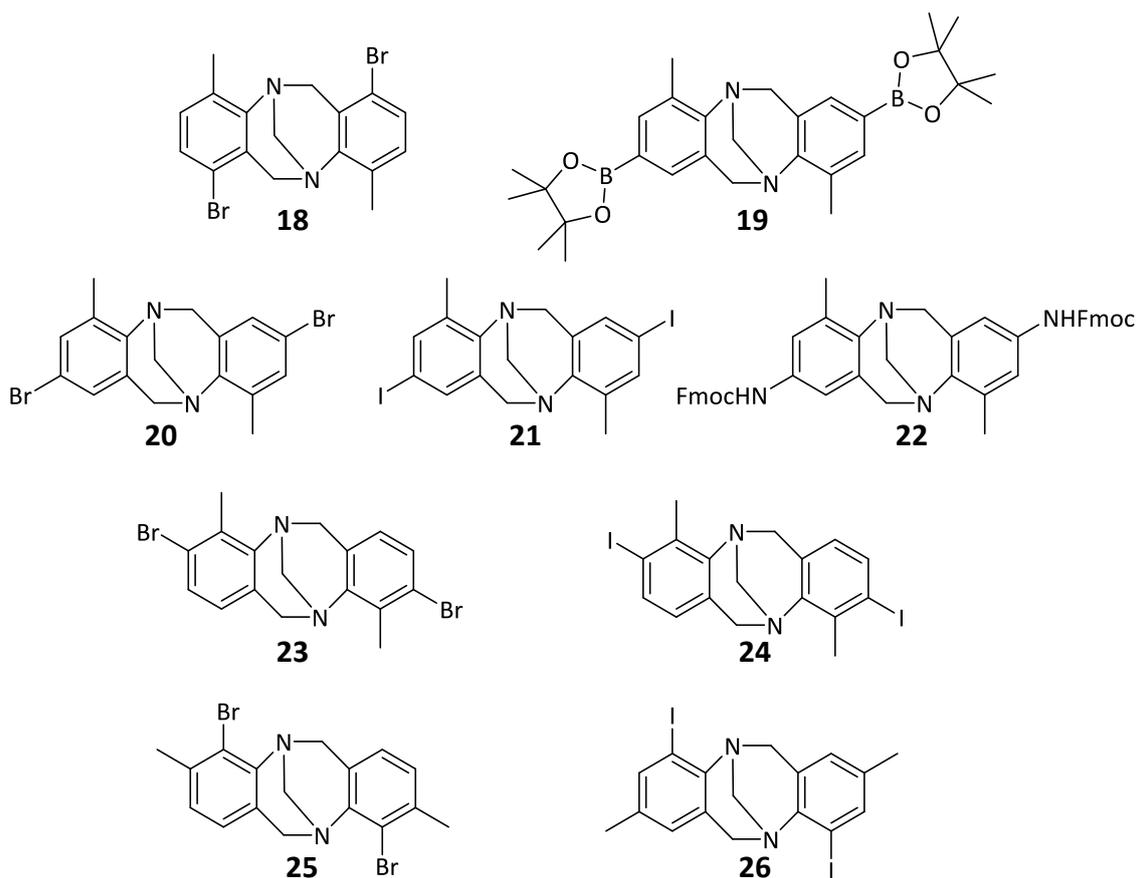


Abb. 3.1.3: In unserer Gruppe per chiraler HPLC in ihre Enantiomere getrennte Derivate der Träger'schen Base.^[62; 63]

3.1.4 Synthese eines enantiomerenreinen verlängerten Isonitril-Liganden

Das TMS-geschützte 2,8-Diethinyl-Derivat **27** wurde mit einer von der Literatur abweichenden Vorschrift für die *Sonogashira*-Kupplung synthetisiert (**Abb. 3.1.4**). Während *Kiehne* als Katalysator das relativ teure Bis(tri-*tert*butylphosphin)palladium(0), als Base *Diisopropylamin* und als Lösemittel Dioxan verwendete, wurde nun der günstigere Katalysator Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in reinem Triethylamin als Base und Lösemittel verwendet. Die Ausbeute lag dabei mit 90% höher als die Literatursausbeute von 83%.^[64]

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

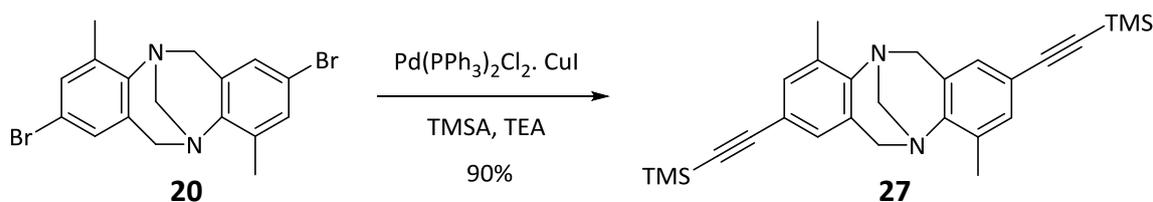


Abb. 3.1.4: Synthese von **27**.

27 konnte auf der chiralen (*S,S*)-*Whelk-O1* Phase in die Enantiomere getrennt werden. Dabei fallen die äußerst kurze Retentionszeit von 2.8 Minuten für das (-)- und 3.4 Minuten für das (+)-Enantiomer auf (**Abb. 3.1.5**). Der Trennfaktor mit $\alpha = 1.53$ und die Auflösung mit $R_s = 2.39$ zeigen, dass trotz der geringen Retentionszeiten dennoch eine vollständige Trennung vorliegt. Dies ist besonders verblüffend, da die Ausgangssubstanz, das 2,8-Dibrom-Derivat **20** im recycling-Modus erst nach drei Durchgängen eine vollständige Trennung zeigt.^[63]

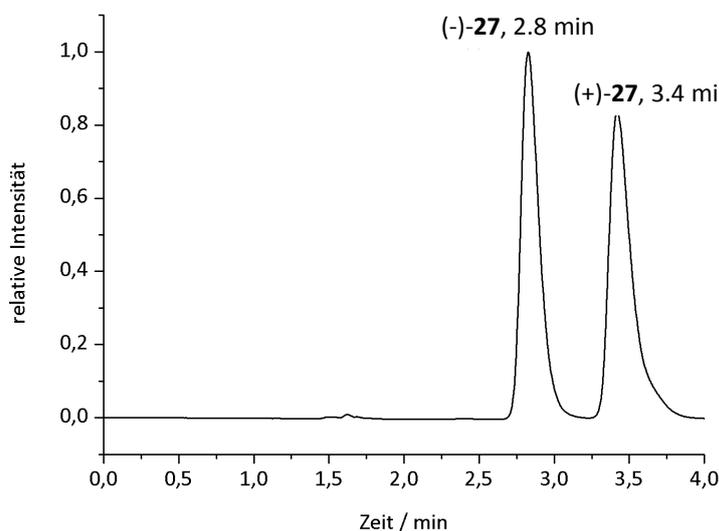


Abb. 3.1.5: HPLC-Trennung von (*rac*)-**27** auf einer analytischen chiralen (*S,S*)-*Whelk-O1* Phase (*n*-Hexan/Dichlormethan, 95:5: v/v; Flussrate 2.0 mL min⁻¹).

Die Wechselwirkung zwischen der TMS-Ethynyl-Gruppe und dem Säulenmaterial ist trotz der niedrigen Retentionszeiten für beide Enantiomere ausreichend groß und unterschiedlich, um eine effektive Trennung zu bewirken. Aufgrund dieser guten Trenneigenschaften wurde auf eine Trennung an der semipräparativen Säule verzichtet und direkt die präparative Säule genutzt. In unter 30 Minuten konnten so auf dieser pro Durchlauf bis zu 37 mg je Enantiomer erhalten werden.

Die Enantiomerenüberschüsse betragen über 99.9% für (*R,R*)-**27** und 99.8% für (*S,S*)-**27**.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

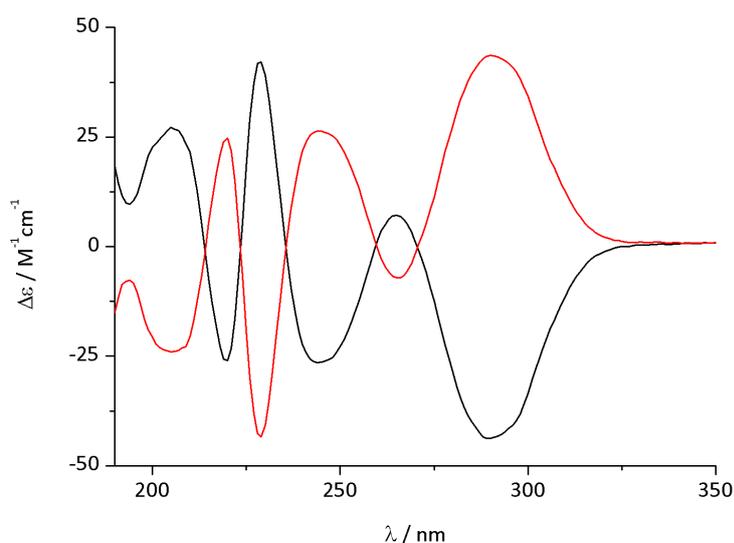


Abb. 3.1.6: CD-Spektren von (-)-**27** (schwarz) und (+)-**27** (rot).

(R,R)-**27**: $[\alpha]_D^{20} = -533.1$ ($c = 0.102 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

(S,S)-**27**: $[\alpha]_D^{20} = +529.4$ ($c = 0.095 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

Nach der TMS-Entschützung mit KF in einem Gemisch aus THF und Methanol wurde das Diethinyl-Derivat **28** enantiomerenrein erhalten (**Abb. 3.1.7**).

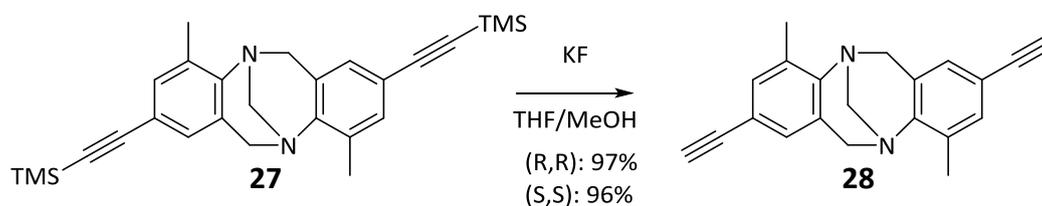


Abb. 3.1.7: TMS-Entschützung zur Synthese von (*rac*)-**28**.

Die gemessenen CD-Spektren wurden mit denen von *Bannwarth* aus dem Arbeitskreis *Grimme* quantenchemisch berechneten Spektren verglichen (**Abb. 3.1.8**).

Ausgehend von *TPSS*^[65]-*D3(BJ)*^[66]/*def2-TZVP*-optimierten Strukturen wurden mit dem *simplified time-dependent density functional theory* (*sTD-DFT*)-Ansatz^[67; 68] mit dem *CAM-B3LYP*-Funktional^[69] und dem *def2-TZVP*-Basissatz^[70] die gesamten ECD-Spektren berechnet. Im Vergleich zu dem konventionellen *TD-DFT*-Ansatz sind die Berechnungen unter praktisch keinem Verlust an Daten extrem schnell.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

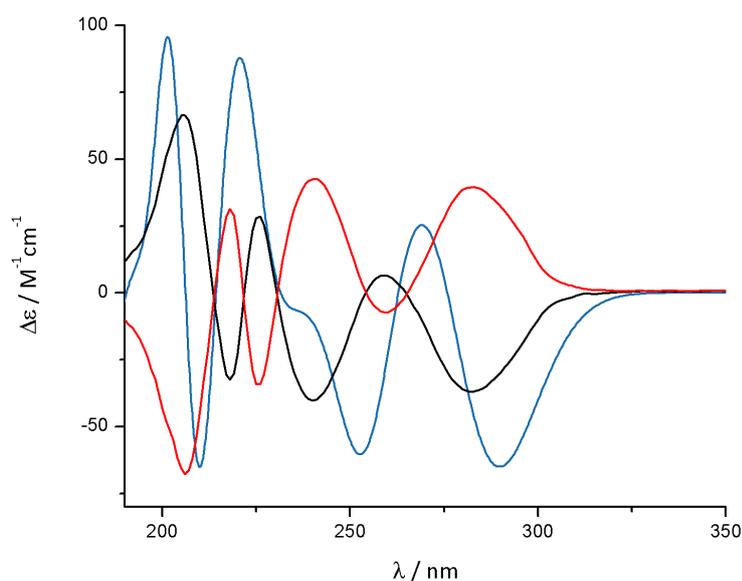


Abb. 3.1.8: CD-Spektren von (-)-**28** (schwarz) und (+)-**28** (rot), berechnetes Spektrum (blau) für (R,R)-**28**.

So konnte das zuerst eluierte (-)-Enantiomer eindeutig der (R,R)-Konfiguration zugeordnet werden. Die Berechnungen wurden am entschützten Ethinyl-Derivat durchgeführt, da aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum Dicyano- und Diisocyano-Derivat der Rechenaufwand minimiert werden konnte.

(R,R)-**28**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -432.6$ ($c = 0.143 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

(S,S)-**28**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +433.2$ ($c = 0.135 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

Durch die Zuordnung der absoluten Konfiguration konnte auch die des Vorläufers **27** eindeutig bestimmt werden.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Ausgehend vom Diethinylderivat **28** konnte das Diisocyanid **29** synthetisiert werden (**Abb. 3.1.9**).

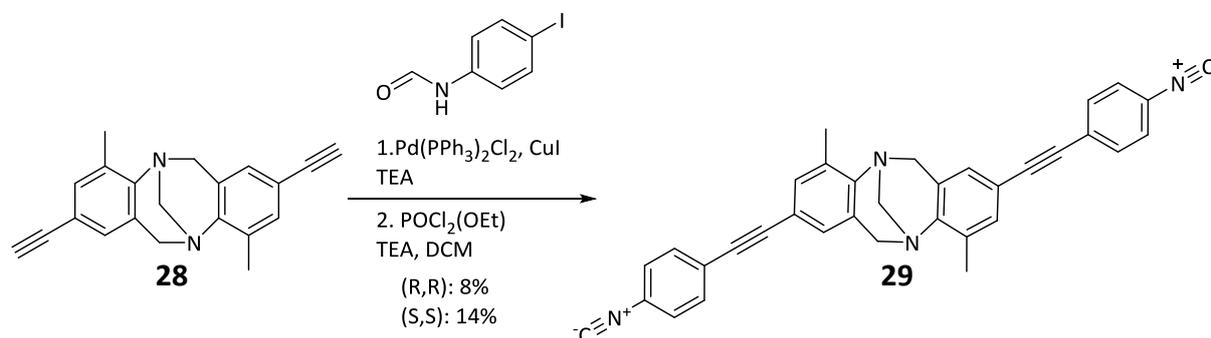


Abb. 3.1.9: Enantiomerenreine Synthese von (R,R)-und (S,S)-**29**.

Dazu wurde zunächst nach *Zhu* aus dem kommerziell erhältlichen 4-Iodanilin mit Acetanhydrid und Ameisensäure das 4-Iodformamid hergestellt.^[71] Dieses wurde in einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung mit der 2,8-Diethinyl Tröger'schen Base **28** umgesetzt. Während der C-C-Knüpfungsreaktion dient die Formamid-Gruppe zum einen als Schutzgruppe und zum anderen als Ausgangsgruppe, aus der in der an die Kupplung anschließenden Dehydratisierung die Isocyanid-Gruppen gebildet werden. Die säulenchromatographische Aufreinigung verläuft sehr zuverlässig. Die Ausbeute ist mit 14% gering, jedoch müsste der Teilschritt der C-C-Knüpfungsreaktion nahezu quantitativ ablaufen, wenn man sich vor Augen führt, dass die Ausbeute der Dehydratisierung bei der Bildungsreaktion der einfachen Diisocyno Tröger'schen Base lediglich bei 10-20% liegt. Auch im Zuge dieser Reaktionssequenz wird durch die Abwesenheit von Säure davon ausgegangen, dass keine Racemisierung auftritt.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

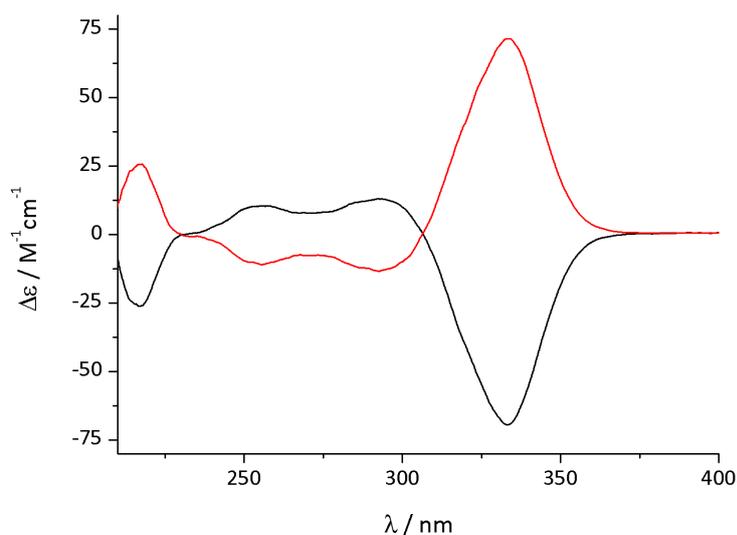


Abb. 3.1.10: CD-Spektren von (R,R)-**29** (schwarz) und (S,S)-**29** (rot).

(R,R)-**29**: $[\alpha]_D^{20} = -1097.2$ ($c = 0.103$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

(S,S)-**29**: $[\alpha]_D^{20} = +1096.3$ ($c = 0.108$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

3.1.5 Enantiomerentrennung der 2,8-Dicyano Tröger'schen Base **7**

Mit der nach Literaturvorschrift synthetisierten 2,8-Dicyano Tröger'schen Base **7** konnte erstmals ein als Ligand für die Metallosupramolekulare Chemie einsetzbares Derivat direkt mittels Chromatographie an einer chiralen stationären Phase in die Enantiomere getrennt werden (Abb. 3.1.11).^[30]

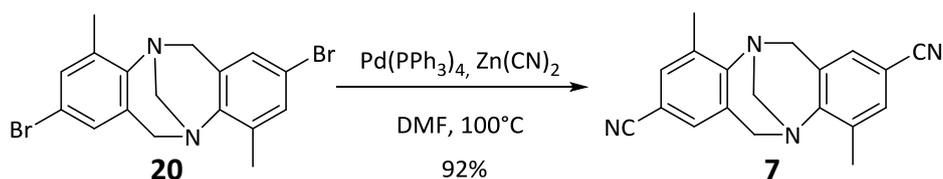


Abb. 3.1.11: Synthese von (rac)-**7**.^[30]

Dazu wurde, bei uns in der Gruppe bisher für den Einsatz an der Tröger'schen Base unüblich, die *Daicel CHIRALPAK IA* Phase verwendet. Als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Dichlormethan im Volumenverhältnis 75:25 verwendet.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Ein Trennfaktor von $\alpha = 1.55$ auf der analytischen und $\alpha = 1.50$ auf der semipräparativen Säule deutet auf eine gute Trennung hin. Die Auflösung ist mit $R_s = 5.58$ für die analytische und $R_s = 3.24$ für die semipräparative Säule sehr gut, was dieses Säulenmaterial als gute Wahl für dieses polare Derivat der Tröger'schen Base erscheinen lässt (**Abb. 3.1.12**).

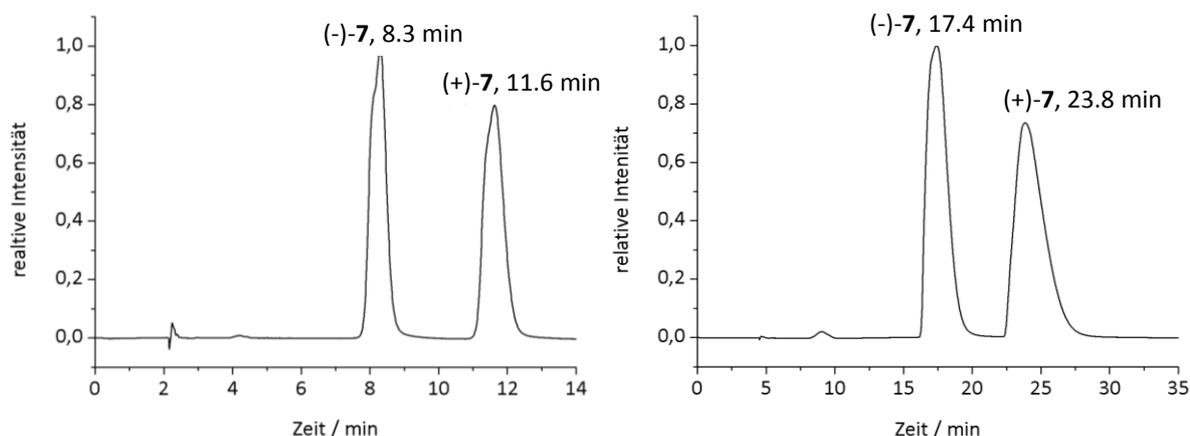


Abb. 3.1.12: HPLC-Trennung von (*rac*)-**7** auf einer chiralen CHIRALPAK-IA Phase im analytischen (links) (*n*-Hexan/Dichlormethan, 75:25 v/v; Flussrate 1.5 mL min⁻¹) und semipräparativen (rechts) (*n*-Hexan/Dichlormethan, 75:25 v/v; Flussrate 3.5 mL min⁻¹) Maßstab.

Die Enantiomerenüberschüsse betragen 99.7% für (R,R)-**7** und 98.6% für (S,S)-**7**. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde ausgehend von der Kristallstruktur des racemischen Gemisches (**Abb. 3.1.13**) analog zur Verbindung **28** das CD-Spektrum des (R,R)-Enantiomers berechnet.

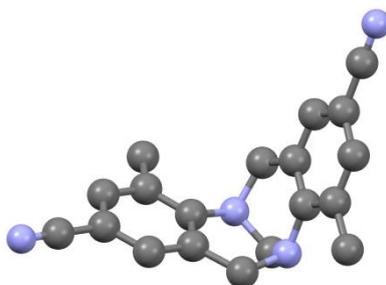


Abb. 3.1.13: Struktur von (R,R)-**7** (H-Atome sind ausgeblendet).

Der Vergleich mit den gemessenen Spektren zeigt eindeutig, dass dem zuerst eluierten (-)-Enantiomer die (R,R)-Konfiguration zuzuordnen ist (**Abb. 3.1.14**).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

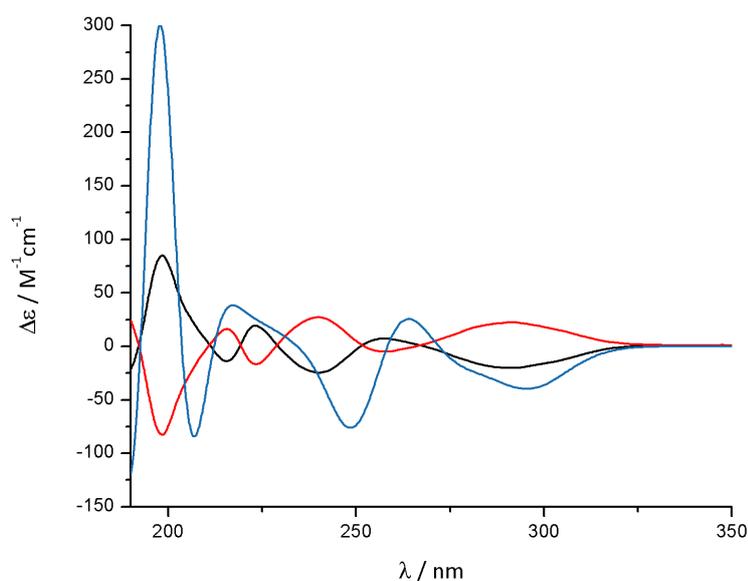


Abb. 3.1.14: CD-Spektren von (-)-7 (schwarz) und (+)-7 (rot), berechnetes Spektrum (blau) für (R,R)-7.

(R,R)-7: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -423.4$ ($c = 0.122 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

(S,S)-7: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +426.0$ ($c = 0.120 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

3.1.6 Enantiomerentrennung der 2,8-Diisocyano Tröger'schen Base 13

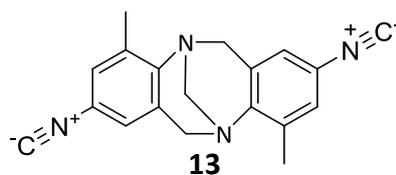


Abb. 3.1.15: 2,8-Diisocyano Tröger'sche Base **13**.

Die 2,8-Diisocyano-Tröger'sche Base **13** (**Abb. 3.1.15**) konnte ebenfalls an der *Daicel CHIRALPAK IA* Phase getrennt werden. Es ist eine Basislinientrennung mit einem Trennfaktor von $\alpha = 1.30$ und einer Auflösung von $R_s = 5.65$ auf der analytischen Säule möglich (**Abb. 3.1.16**). Bei der semipräparativen Trennung konnte das erste Enantiomer rein erhalten werden. Aufgrund der relativ breiten Peaks bei einer etwas höheren Beschickung der Säule konnte (R,R)-**13** mit einem Enantiomerenüberschuss von über 99.9% und (S,S)-**13** nur mit einem Enantiomerenüberschuss von 92.5% erhalten werden.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

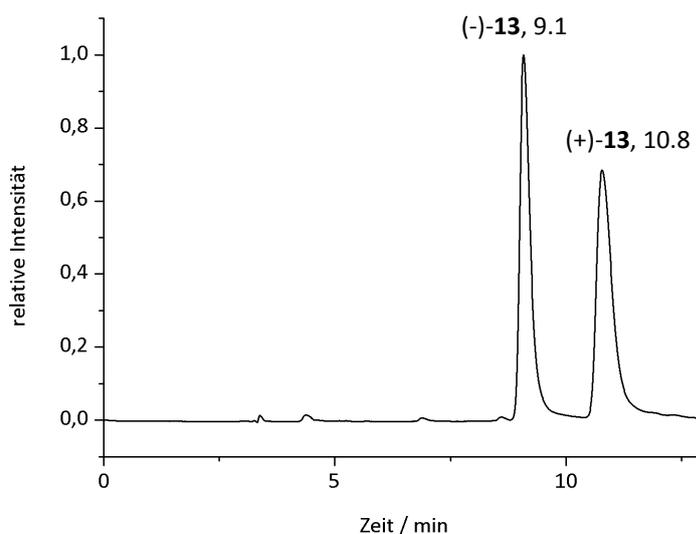


Abb. 3.1.16: HPLC-Trennung von (*rac*)-**13** auf einer analytischen chiralen *CHIRALPAK-IA* Phase (*n*-Hexan/DCM, 80:20: v/v; Flussrate 1.0 mL min⁻¹).

Wenn davon ausgegangen wird, dass die optische Reinheit dem Enantiomerenüberschuss entspricht, stimmen die gemessenen Drehwerte im Rahmen der Messfehler mit dem mittels analytischer HPLC ermittelten Enantiomerenüberschuss des zweiten Enantiomers überein.

Die strukturelle Ähnlichkeit der beiden Konstitutionsisomere mit gleichem Substitutionsmuster äußert sich somit auch in einem ähnlichen Laufverhalten und vergleichbaren Wechselwirkungen mit der chiralen stationären Phase. Im Falle der 2,8-Diisocyano Tröger'schen Base **13** ist die Trennung aufgrund des geringeren Dipolmoments des Substituenten jedoch etwas schlechter als beim Dicyano-Derivat. Eine Trennung mit der *CHIRALPAK-IB* Phase ist auch möglich, aber etwas schlechter.

Analog zum Cyano-Derivat **7** zeigt beim Diisocyanid **13** der Vergleich des experimentellen mit dem berechneten CD-Spektrum, dass das (R,R)-Enantiomer zuerst von der Säule eluiert wird (**Abb. 3.1.17**).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

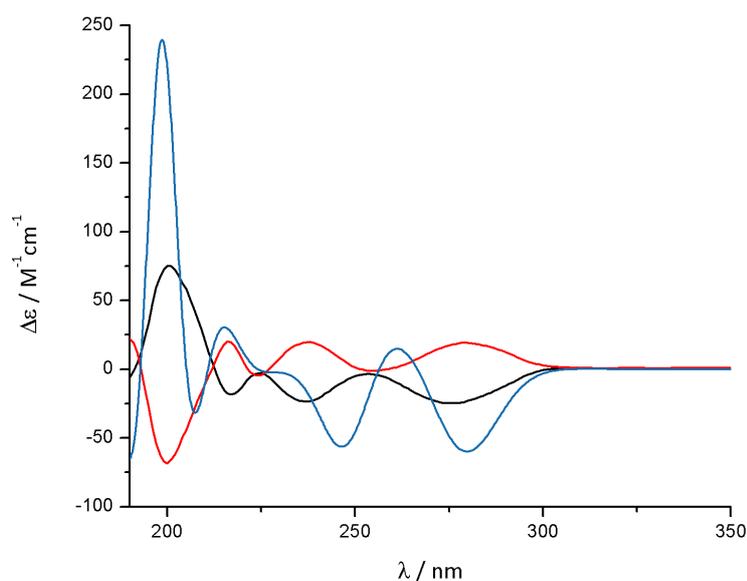


Abb. 3.1.17: CD-Spektren von (-)-**13** (schwarz) und (+)-**13** (rot) berechnetes Spektrum (blau) für (R,R)-**13**.

(R,R)-**13**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -149.4$ ($c = 0.105$ g/100 mL; Aceton)

(S,S)-**13**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +135.6$ ($c = 0.102$ g/100 mL; Aceton)

3.1.7 Enantiomerentrennung des Bis(salicylimin)-Liganden **31**

Das racemische Bis(salicylimin) **31** konnte klassisch per Iminkondensation in refluxierendem Ethanol in guter Ausbeute gewonnen werden (**Abb. 3.1.18**).

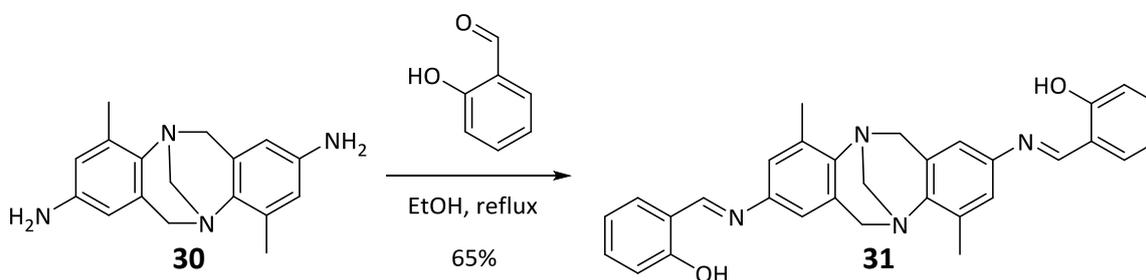


Abb. 3.1.18: Synthese des Liganden (*rac*)-**31**.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Die Kristallstruktur des racemischen Liganden **31** ist erwähnenswert, da in dieser sehr gut die häufig bei racemischen Derivaten der Tröger'schen Base beobachtete paarweise Stapelung der Enantiomere zu erkennen ist (**Abb. 3.1.19**).

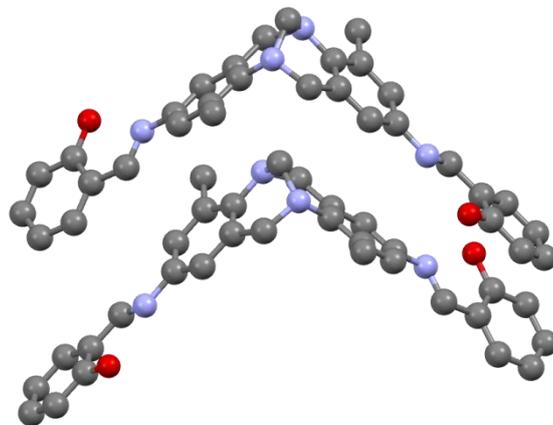


Abb. 3.1.19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (*rac*)-**31** (H-Atome sind ausgeblendet).

Der racemische Ligand **31** konnte per Recycling-Modus im analytischen Maßstab im vierten Durchgang mit einem Trennfaktor von $\alpha = 1.07$ und einer Auflösung von $R_s = 1.11$ getrennt werden (**Abb. 3.1.20**). Auf der präparativen Säule konnten pro Durchlauf 10 mg Racemat in 70 Minuten getrennt werden. Aufgrund der langen Laufzeit wurde eine sehr geringe Beladung auf der präparativen Phase gewählt, so dass nur drei Zyklen im Recycling-Modus nötig waren.

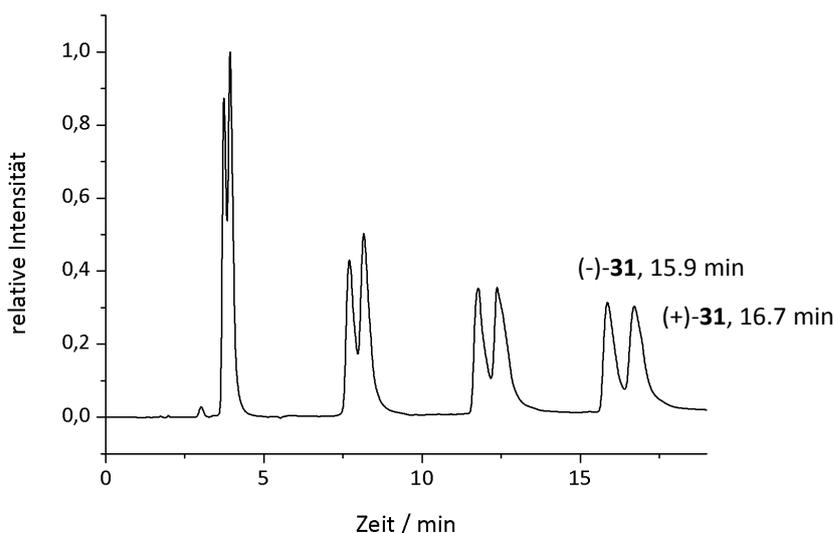


Abb. 3.1.20: HPLC-Trennung von (*rac*)-**31** auf einer analytischen chiralen (*S,S*)-*Whelk-O1* Phase (*n*-Hexan/Dichlormethan, 40:60: v/v; Flussrate 2.0 mL min⁻¹).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Die absolute Konfiguration konnte durch den Vergleich eines berechneten CD-Spektrums für das (R,R)-Enantiomer mit den gemessenen Spektren eindeutig zugewiesen werden. Die Berechnungen wurden analog zu den drei vormals gezeigten Berechnungen durchgeführt, allerdings musste *Bannwarth* aufgrund der größeren konformellen Flexibilität mit einer Boltzmann-Verteilung über die unterschiedlichen Konformationen gewichtet werden. Dies führt jedoch zu einer sehr guten Übereinstimmung von experimentellen und kalkulierten Spektren. So entspricht das (-)- eindeutig dem (R,R)-Enantiomer (**Abb. 3.1.21**).

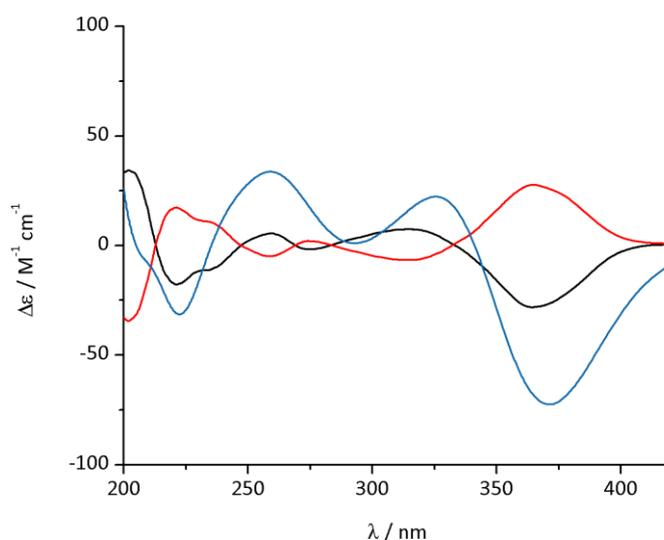


Abb. 3.1.21: CD-Spektren von (-)-**31** (schwarz) und (+)-**31** (rot), berechnetes Spektrum (blau) für (R,R)-**31**.

Die Enantiomerenüberschüsse dieser Trennung betragen über 99.9% für (R,R)-**31** und 99.7% für (S,S)-**31**.

(R,R)-**31**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -838.4$ ($c = 0.103 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

(S,S)-**31**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +837.6$ ($c = 0.109 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

3.1.8 Synthese der enantiomerenreinen 3,9-Diamino Träger'schen Base **33**

Amine sind generell sehr wertvolle Derivate, weil sie sich einfach und zuverlässig in viele andere Funktionalitäten umwandeln lassen. So können zum Beispiel chelatisierende Liganden gebildet werden, welche über eine Imin-Funktion eine weitere Koordinationsstelle an das Grundgerüst binden. Der klassische Weg der Synthese eines disubstituierten Diamins wurde von *Kiehne* bereits im Jahr 2007 für das 2,8- und 2010 für das 3,9-Substitutionsmuster der Träger'schen Base aufgezeigt (**Abb. 3.1.22**).^[31; 72]

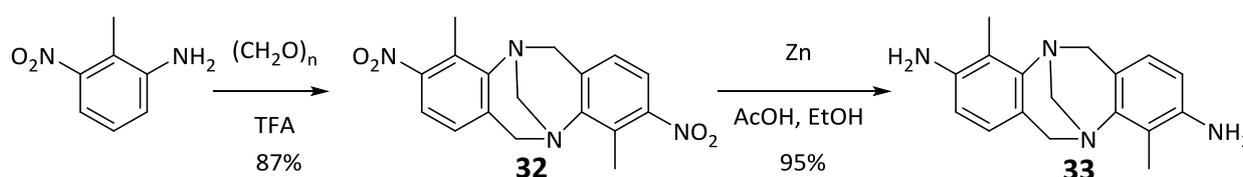


Abb. 3.1.22: Synthese von (*rac*)-**33** per Kondensationsreaktion und Reduktion der Dinitro-Verbindung **32**.^[31]

Eine direkte Enantiomerentrennung per chiraler HPLC ist nicht möglich, da die Wechselwirkung der primären Amin-Funktionen mit dem Säulenmaterial ein sehr starkes *tailing* zur Folge hat. Dies führt zu einem ineinanderlaufen der Peaks, wodurch keine Trennung der Enantiomere möglich ist. So wurde analog zum 2,8-Derivat von *Benkhäuser* das Diamin **30** für die Enantiomerentrennung per HPLC an einer chiralen stationären Phase Fmoc-geschützt.^[63] Fmoc ist hierbei die Schutzgruppe der Wahl, da es zum einen die Aminofunktion in eine Carbamatgruppe überführt, was die Basizität und somit die Wechselwirkung zwischen Analyt und Säulenmaterial stark herabsetzt. Zum anderen wird mit der Fluorenylgruppe ein großes π -System eingeführt, welches ideal für die (*S,S*)-*Whelk-O1*-Phase mit seinen π -Wechselwirkungsflächen geeignet ist. Des Weiteren erfolgt die Abspaltung der Schutzgruppe im basischen Milieu, in dem keine Racemisierung des Grundgerüsts der Träger'schen Base zu erwarten ist. Die Einführung der Fmoc-Gruppe wurde dahingehend verändert, dass als Lösemittel reines THF verwendet wurde (**Abb. 3.1.23**). Zudem konnte auf eine säulenchromatographische Reinigung verzichtet werden, da das Produkt durch Umkristallisieren aus Ethanol sehr rein erhalten werden konnte. Durch diese Veränderungen konnte das Produkt im Gegensatz zu einer Ausbeute von 58% beim 2,8-Analogen mit einer Ausbeute von 67% erhalten werden.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Dies ist umso erstaunlicher, da die Ausbeuten bei 3,9-disubstituierten Träger'schen Basen aufgrund sterischer Hinderung der Methylgruppen bei vielen Reaktionen schlechter sind, als bei vergleichbaren Reaktionen mit 2,8-disubstituierten Derivaten.

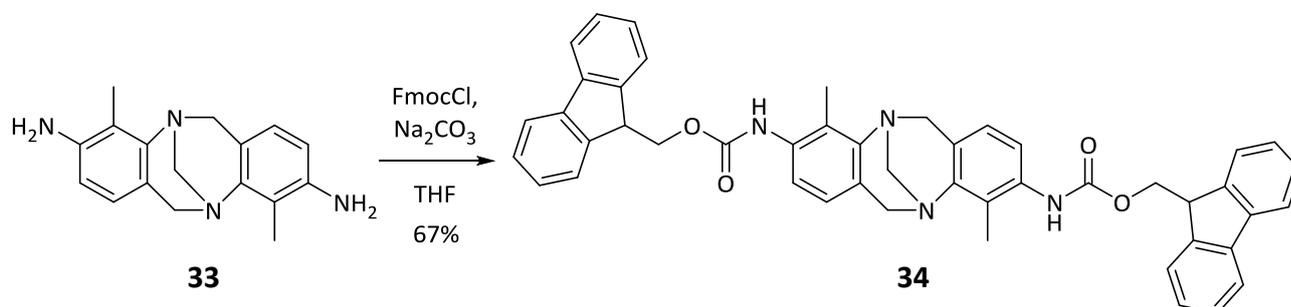


Abb. 3.1.23: Einführung der Fmoc-Schutzgruppe.

(*rac*)-**34** konnte im analytischen Maßstab mit einer Auflösung von $R_s = 3.41$ und einem Trennfaktor von $\alpha = 1.61$ getrennt werden (**Abb. 3.1.24**). Aufgrund dieser guten Trennwerte konnte ohne Probleme die präparative Säule genutzt und die Enantiomere mit einem Enantiomerenüberschuss von über 99.9% für (R,R)-**34** und 99.8% für (S,S)-**34** erhalten werden.

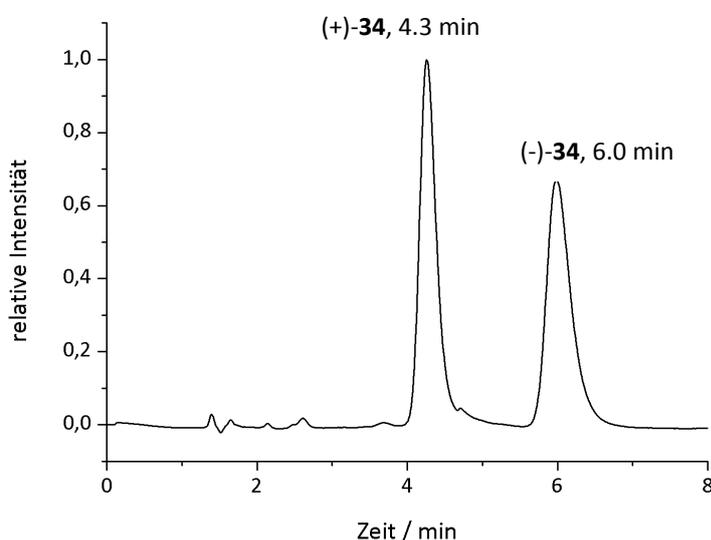


Abb. 3.1.24: HPLC-Trennung von (*rac*)-**34** auf einer analytischen chiralen (*S,S*)-*Whelk-O1* Phase (*n*-Hexan/Dichlormethan, 40:60: v/v; Flussrate 2.0 mL min⁻¹).

(R,R)-**34**: $[\alpha]_D^{20} = +73.9$ ($c = 0.156$ g/100 mL; CH₂Cl₂)

(S,S)-**34**: $[\alpha]_D^{20} = -74.2$ ($c = 0.150$ g/100 mL; CH₂Cl₂)

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Mit einer Flussrate von 15 mL min^{-1} konnten so pro Trennung 25 mg je Enantiomer nach 40 Minuten erhalten werden. Es mussten dennoch viele Trennungen durchgeführt werden, um eine ausreichende Menge der Fmoc-geschützten Träger'schen Base zu erhalten. Der Nachteil dieser Schutzgruppe ist die schlechte Löslichkeit und die hohe Molmasse. Nach der Entschützung beträgt die Molmasse nur noch etwa ein Drittel.

Es wurden beide Enantiomere mittels Piperidin in THF entschützt und das Diamin in sehr guten Ausbeuten erhalten (**Abb. 3.1.25**).

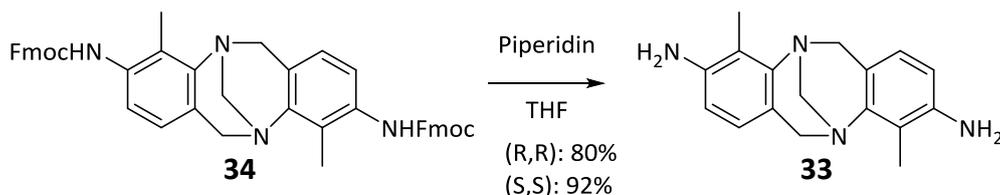


Abb. 3.1.25: Enantiomerenreine Abspaltung der Fmoc-Schutzgruppe.

Die Berechnung der CD-Spektren für die Fmoc-geschützten Diamine ist äußerst kompliziert, da neben der konformellen Flexibilität zusätzliche charge-transfer-Übergänge zur Fluorenyl-Gruppe und $n-\pi^*$ -Übergänge der Carbamat-Gruppe das Spektrum wesentlich komplexer machen als Derivate, die rigide Substituenten tragen.^[63] So wurde nach einem alternativen Weg gesucht, um die absolute Konfiguration zu bestimmen. Zur Bestimmung dessen mittels Einkristallröntgendiffraktometrie ist bei Verwendung von Molybdän-K α -Strahlung, wie sie in unserer Analytikabteilung verwendet wird, mindestens ein Schweratom aus der 3. Periode vonnöten. Da sowohl bei dem Fmoc-geschützten, als auch dem ungeschützten Diamin der Träger'schen Base lediglich Atome der 2. Periode vorhanden sind, müssen Schweratome eingebaut werden. Dies wurde über zwei unterschiedliche Wege verwirklicht. Zum einen wurde das vierfach bromierte Analogon der Fmoc-geschützten Träger'schen Base hergestellt.

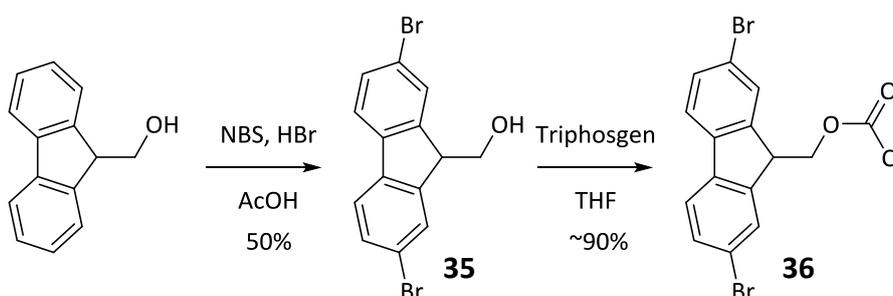


Abb. 3.1.26: Synthese des dibromierten Fmoc-Chlorids.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Dazu wurde zunächst 9-Fluorenylmethanol nach einer Vorschrift von *Carpino* in 2- und 7-Position bromiert.^[73] In einem weiteren Schritt wurde mit Triphosgen nach einer Vorschrift von *Ramesh* das Chloroformiat gebildet (**Abb. 3.1.26**).^[74] Mit diesem konnte mit der klassischen Vorschrift zur Einführung der Fmoc-Schutzgruppe die Diamino Träger'sche Base in ausreichenden Ausbeuten geschützt werden (**Abb. 3.1.27**).

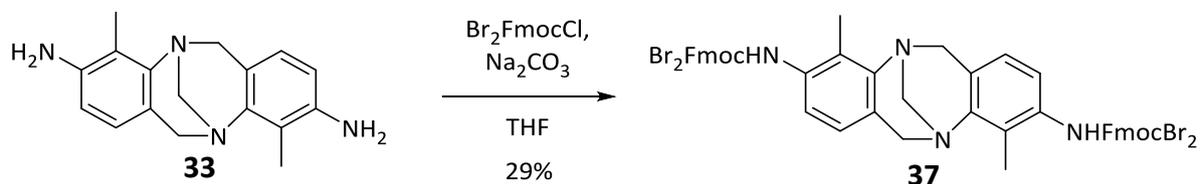


Abb. 3.1.27: Synthese des vierfach bromierten, geschützten Diamins (*rac*)-**37**.

Das so erhaltene, vierfach bromierte, geschützte Diamin **37** konnte aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit unter denselben Bedingungen wie die analoge, nicht-bromierte Verbindung **34** getrennt werden. Die Trennung verläuft mit einem Trennfaktor von $\alpha = 1.66$ und einer Auflösung von $R_s = 3.42$ fast identisch zum nicht-bromierten, geschützten Diamin **34** ($\alpha = 1.61$, $R_s = 3.41$). Lediglich die Retentionszeiten sind etwas länger (**Abb. 3.1.28**). Es ergibt sich hinsichtlich der Trennung somit kein Vorteil, aber auch bis auf den höheren synthetischen Aufwand kein Nachteil, wenn die bromierte Schutzgruppe verwendet wird.

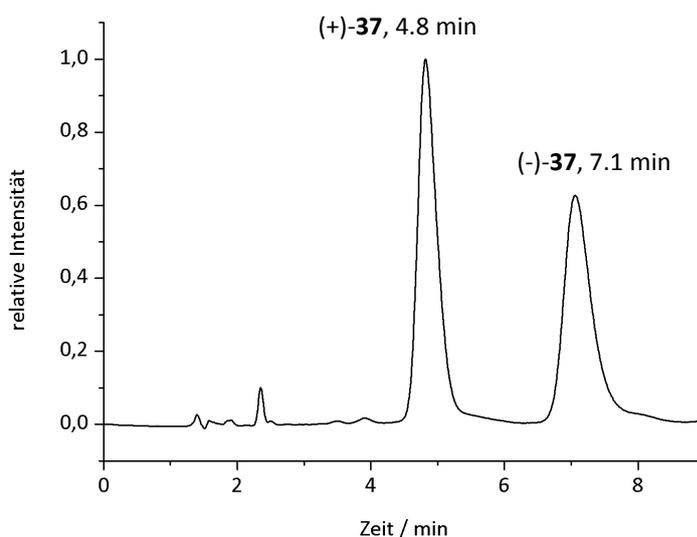


Abb. 3.1.28: HPLC-Trennung von (*rac*)-**37** auf einer analytischen chiralen (*S,S*)-*Whelk-O1* Phase (*n*-Hexan/Dichlormethan, 40:60: v/v; Flussrate 2.0 mL min⁻¹).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

(R,R)-**37**: $[\alpha]_D^{20} = +41.6$ ($c = 0.107$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

(S,S)-**37**: $[\alpha]_D^{20} = -41.9$ ($c = 0.100$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

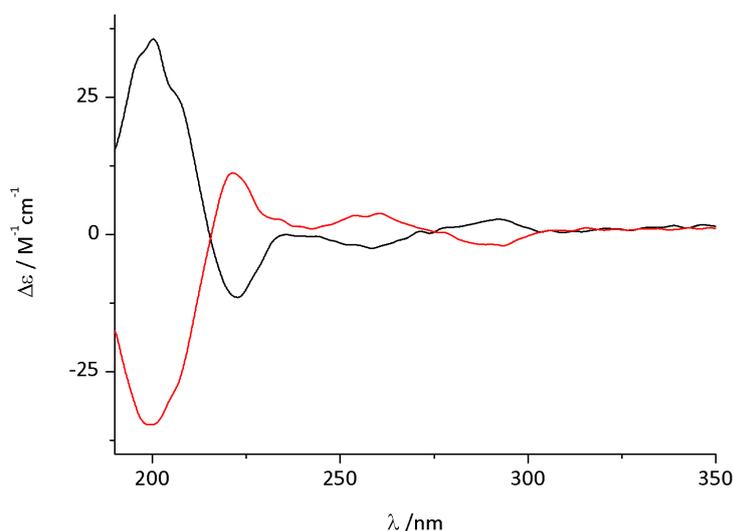


Abb. 3.1.29: CD-Spektren von (+)-**37** (schwarz) und (-)-**37** (rot).

Von beiden Enantiomeren wurde versucht, vermessbare Einkristalle zu züchten, was jedoch nicht erfolgreich war. Wäre dies erfolgreich gewesen, hätte nach Entfernen der Schutzgruppe ein Vergleich der Drehwerte oder der CD-Spektren des Diamins mit einer Probe des Diamins, welches durch das Entschützen von **34** erhalten wurde, die absolute Konfiguration geklärt werden können. Davon abgesehen kann aber aufgrund der sehr großen Ähnlichkeit des bromierten und nicht-bromierten Fmoc-geschützten Diamins davon ausgegangen werden, dass beim bromierten Derivat **37** dieselbe Elutionsreihenfolge hinsichtlich der absoluten Konfiguration wie bei **34** vorliegt.

Der zweite Weg, der verfolgt wurde um die absolute Konfiguration der Fmoc-geschützten oder entschützten Diamino Träger'schen Base zu bestimmen, war, ein Enantiomer von **33** mit einem schweratomhaltigen Aldehyd zu einem Diimin zu kondensieren und davon Einkristalle zu erhalten. Als Aldehyd wurde 4-Methylthiobenzaldehyd gewählt. Das Diimin **38** konnte mit guten 74 % Ausbeute erhalten werden (**Abb. 3.1.30**).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

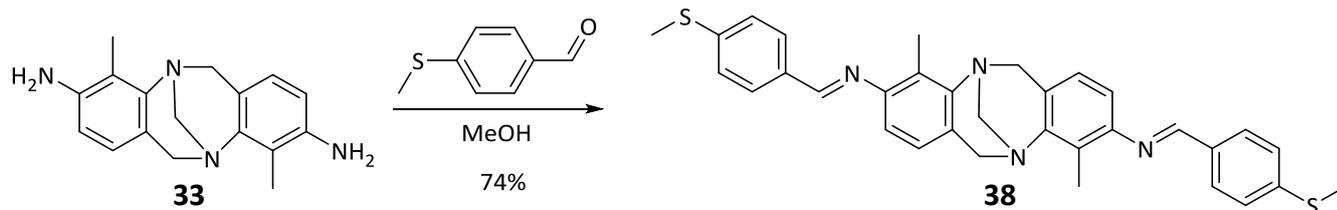


Abb. 3.1.30: Einführung des Schweratoms mittels Iminkondensation.

Dieser Weg war von Erfolg gekrönt, denn durch Verdampfen des Lösemittels (Gemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan) konnten analysierbare Einkristalle erhalten werden. Die Einkristallstruktur ist in **Abb. 3.1.31** zu sehen. Durch diese kann dem (+)-Enantiomer eindeutig die (R,R)-Konfiguration zugeordnet werden. Dies gilt auch für die vorangegangenen Stufen des Fmoc-geschützten Diamins **34** und dem ungeschützten Diamin **33**.

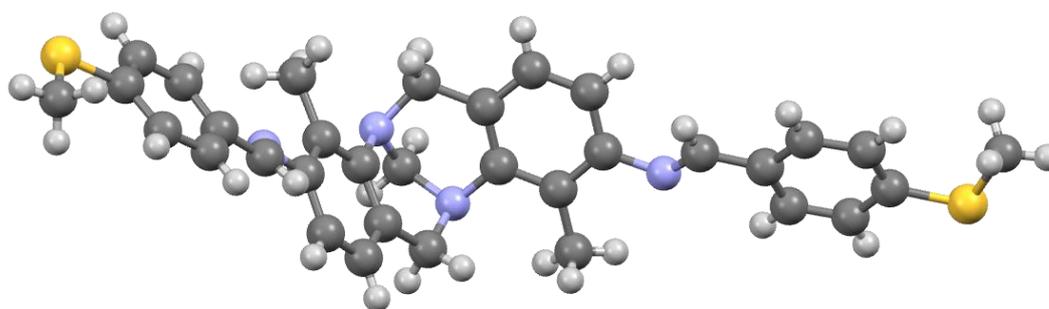
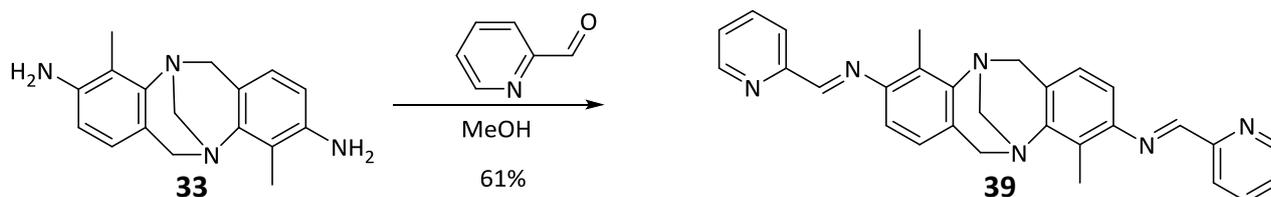


Abb. 3.1.31: Molekülstruktur von (+)-(R,R)-**38**, welche durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten wurde.

3.1.9 Enantiomerentrennung der 3,9-Bis(pyridylimin) Träger'schen Base **39**Abb. 3.1.32: Synthese von (*rac*)-**39**.

Mit der 3,9-Bis(pyridylimin) Träger'schen Base **39** konnte erstmals ein verbrückender, zweizähliger Ligand direkt in die Enantiomere getrennt werden. Die Synthese verläuft analog zum 2,8-Isomer von *Kiehne* (Abb. 3.1.32) in guten Ausbeuten.^[72] Ein Volumenprozent Triethylamin im Eluent war dabei ausreichend, die basische Wechselwirkung des Liganden mit dem Säulenmaterial herabzusetzen. So konnte mit einem Trennfaktor von $\alpha = 1.57$ und einer Auflösung von $R_s = 6.03$ eine sehr gute Trennung auf der analytischen (*S,S*)-*Whelk-O1*-Phase erzielt werden (Abb. 3.1.33). Auch diese Trennung konnte auf die präparativen Säule übertragen werden. Es wurden bis zu 30 mg des racemischen Liganden mit einem Durchgang getrennt.

Die Enantiomerenüberschüsse betragen dabei für beide Enantiomere von **39** >99.9%.

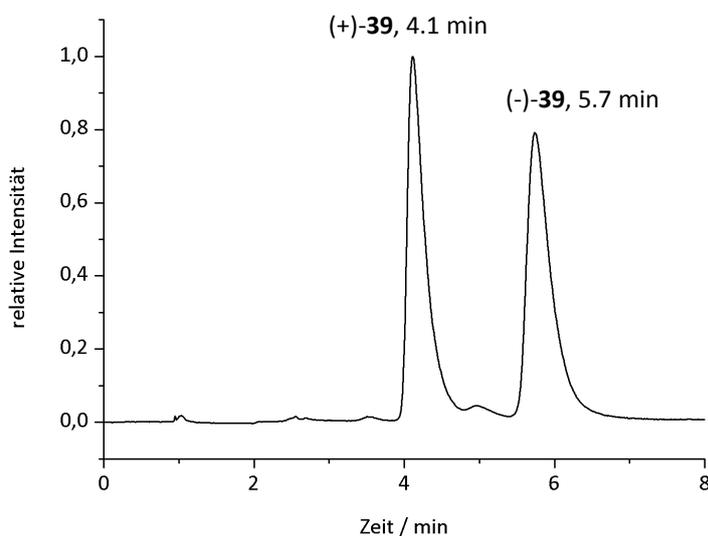
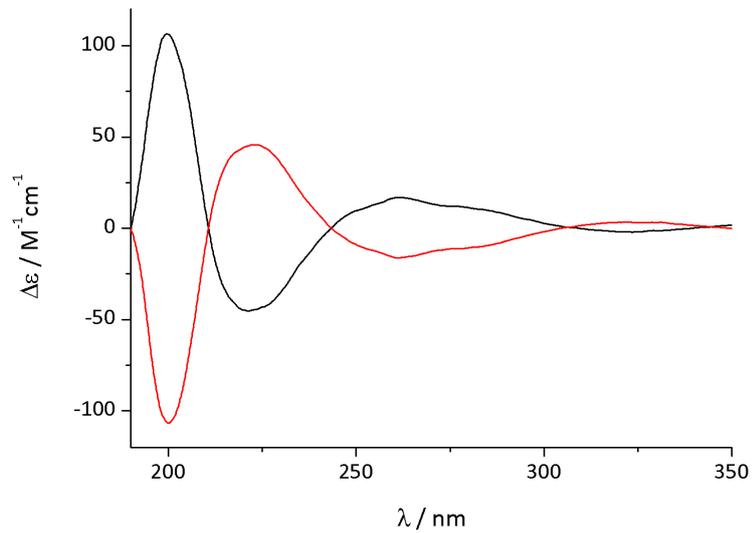


Abb. 3.1.33: HPLC-Trennung von (*rac*)-**39** auf einer analytischen chiralen (*S,S*)-*Whelk-O1*-Phase (*n*-Hexan/Dichlormethan/Triethylamin, 60:39:1: v/v; Flussrate 2.0 mL min⁻¹).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

(R,R)-**39**: $[\alpha]_D^{20} = +244.8$ ($c = 0.148$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

(S,S)-**39**: $[\alpha]_D^{20} = -246.0$ ($c = 0.159$ g/100 mL; CH_2Cl_2)



39

Abb. 3.1.34: CD-Spektren von (+)-**39** (schwarz) und (-)-**39** (rot).

Bis jetzt konnte die absolute Konfiguration über den Vergleich von berechneten mit experimentellen Spektren nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Auch eine Boltzmann-Gewichtung über verschiedenste Konformere zeigte noch keine große Übereinstimmung zu den experimentellen Spektren.

3.1.10 Synthese der enantiomerenreinen 3,9-Dicyano Träger'schen Base **40**

Es konnte, ausgehend vom 3,9-disubstituierten Dibromid **23**, dessen Enantiomertrennung mittels chiraler HPLC bereits 2008 veröffentlicht wurde,^[62] das Dicyanid **40** enantiomerenrein synthetisiert werden (**Abb. 3.1.35**).

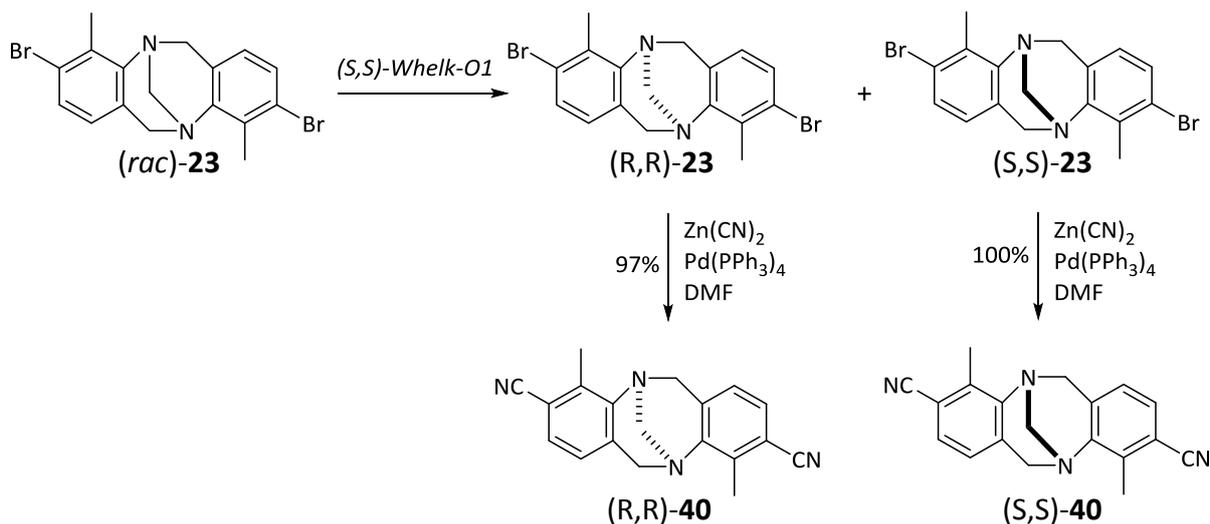


Abb. 3.1.35: Racematspaltung und enantiomerenreine Synthese von *(R,R)*-**40** und *(S,S)*-**40**.

Es kann davon ausgegangen werden, dass bei der Palladium-katalysierten Cyanidierungsreaktion, welche analog zur Synthese des 2,8-Derivats **7** abläuft, sowie der Aufarbeitung und säulenchromatographischen Trennung keine Racemisierung des Träger'schen Basen Grundgerüsts auftritt. Ein Enantiomerenüberschuss kann über die HPLC nicht bestimmt werden, da auf beiden verwendeten stationären Phasen keine Trennung auftritt.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

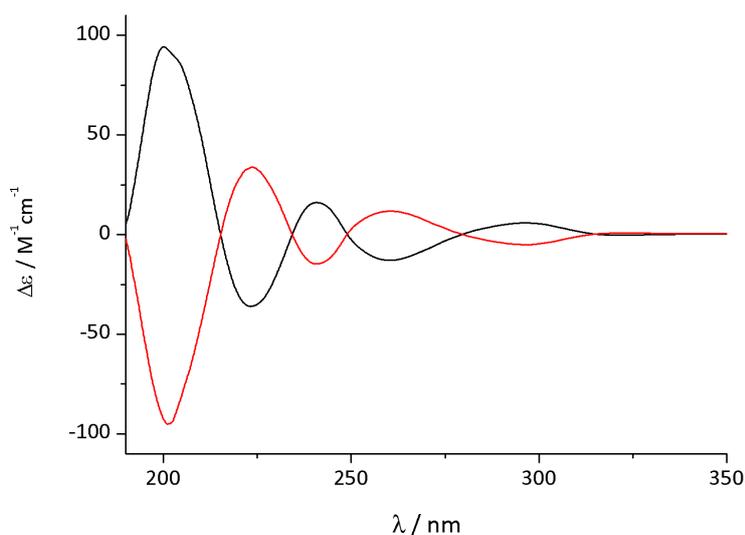


Abb. 3.1.36: CD-Spektren von (R,R)-**40** (schwarz) und (S,S)-**40** (rot).

(R,R)-**40**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +304.4$ ($c = 0.185 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

(S,S)-**40**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -301.9$ ($c = 0.160 \text{ g}/100 \text{ mL}$; CH_2Cl_2)

3.1.11 Synthese der enantiomerenreinen 4,10-Diamino Tröger'schen Base **46**

Um das 4,10-disubstituierte Amin der Tröger'schen Base zu erhalten, ist der klassische Weg über die Reduktion des Dinitroderivats nicht möglich, da dieses nicht über die von *Wärnmark* etablierte Kondensation des Anilins mit Paraformaldehyd zugänglich ist.^[40] Die Stellung der Nitrogruppe *ortho* zur Amino-Funktion des 4-Methyl-2-nitroanilins ist elektronisch so ungünstig, dass beim Rühren in Trifluoressigsäure mit Paraformaldehyd der finale Brückenschluss zum Bizyclus nicht stattfindet (**Abb. 3.1.37**).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

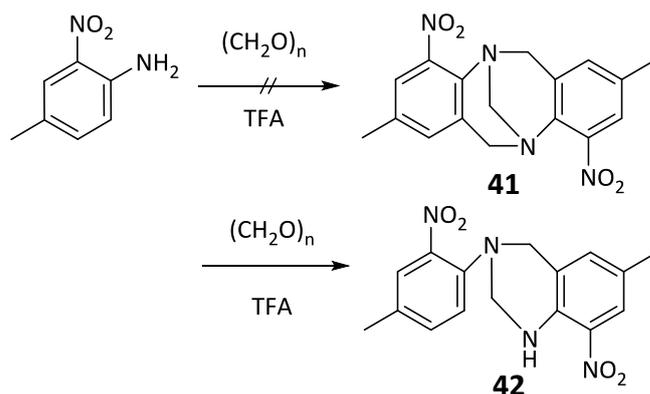


Abb. 3.1.37: Unvollständige Kondensation der 4,10-Dinitro Träger'schen Base.

Im $^1\text{H-NMR}$ und ESI-Massenspektrum kann das Produkt **42** eindeutig identifiziert werden. So ist zum einen das breite Singulett des Amino-Protons bei 8.2 ppm zu erkennen. Zudem zeigt die Zahl der aromatischen Protonensignale, dass ein dreifach und ein vierfach substituierter Aromat in den erwarteten Substitutionsmustern vorliegen muss (**Abb. 3.1.38**).

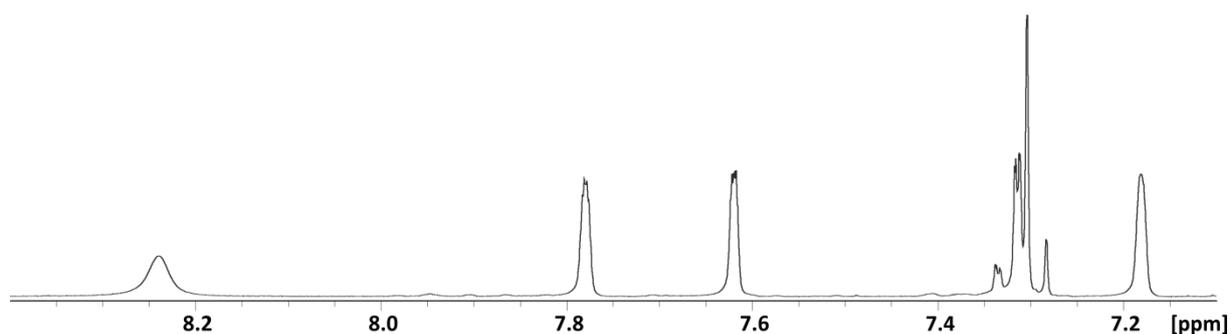


Abb. 3.1.38: $^1\text{H-NMR}$ des aromatischen Bereichs von **42**.

Sergeyev konnte auch unter harscheren Bedingungen, wie refluxierender Trifluoressigsäure, lediglich das nicht vollständig verbrückte Produkt erhalten.^[60] Sie beobachteten jedoch eine andere, unerwartete Spezies **43**, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ausschließlich mit dem 2-Nitro-4-methylanilin als Edukt entstand (**Abb. 3.1.39**).

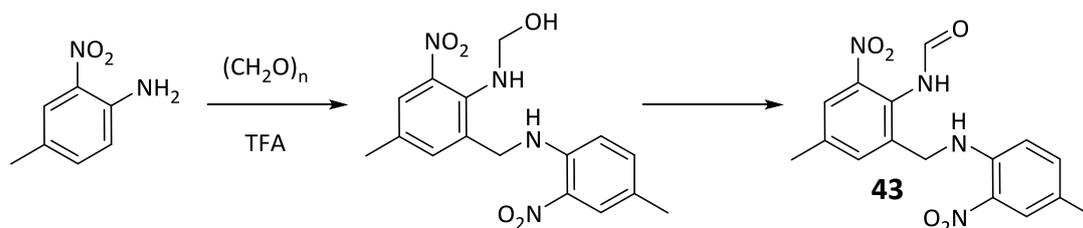


Abb. 3.1.39: Unerwartete Produktbildung, beobachtet von *Didier*.^[60]

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Um schließlich doch zum Diamin **46** zu gelangen, wählten sie dann den Weg einer Palladium-katalysierten *Buchwald-Hartwig*-Reaktion des Dibromids **44** mit Benzophenonimin und anschließender Hydrolyse des Diimins **45**, um **46** in einer Ausbeute von 67%, ausgehend von **44**, zu erhalten (**Abb. 3.1.40**).^[75]

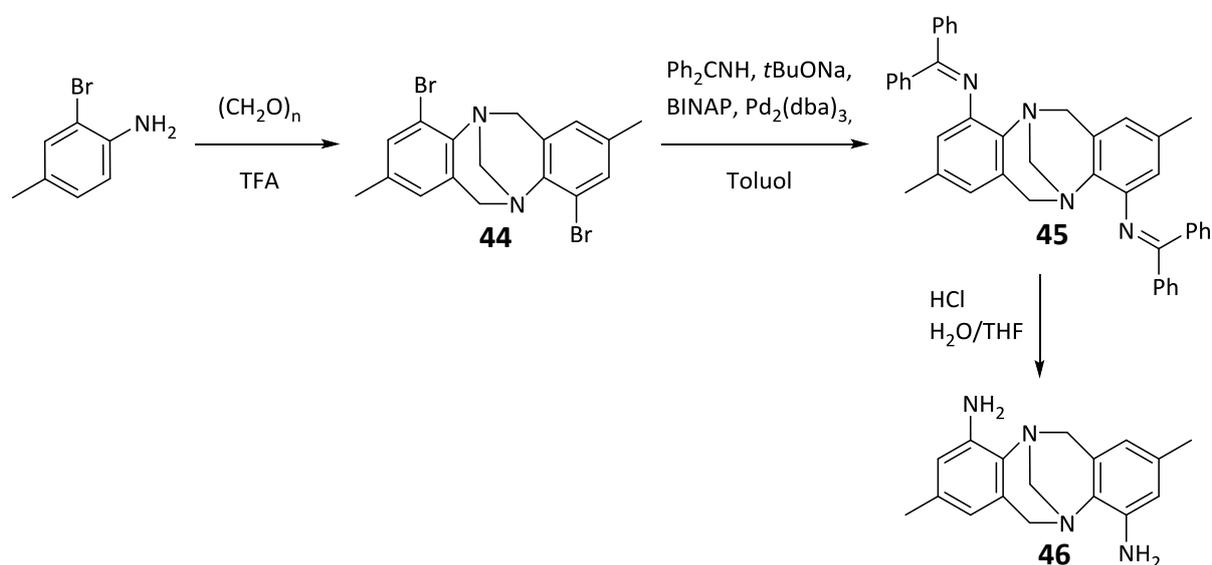


Abb. 3.1.40: Syntheseweg zur 4,10-Diamino Tröger'schen **46** Base von *Sergeyev*.^[75]

Try schaffte es schließlich die 4,10-Dinitro Tröger'sche Base zu synthetisieren.^[76] Er verwendete dafür Diglycolsäure als Formaldehyd-Ersatz und Polyphosphorsäure als Säurekomponente bei 80°C. Davon ausgehend könnte die Reduktion mit Eisen oder Zink in Essigsäure/Ethanol, analog zum 2,8- oder 3,9-Substitutionsmuster, die 4,10-Diamino Tröger'sche Base ergeben. Diese Reaktion wurde aber bislang noch nicht durchgeführt. Ausgehend von den Erfahrungen mit den analogen Diaminen mit 2,8- und 3,9-Substitutionsmuster kann davon ausgegangen werden, dass das freie Diamin nicht getrennt werden kann. So müsste wieder die Fmoc-Schutzgruppe vor dem Trennen per HPLC eingeführt und danach wieder abgespalten werden, was nicht besonders attraktiv erschien. Es musste daher eine alternative Syntheseroute erdacht werden, da *Sergeyevs* Syntheseweg die Iminspaltung im Säuren beinhaltet, die zu einer Racemisierung des Grundgerüsts der Tröger'schen Base führen würde. Das bedeutet, dass zwei Voraussetzungen für eine enantiomerenreine Synthese des 4,10-Diamins gegeben sein müssen. Eine Ausgangssubstanz muss per chiraler HPLC trennbar sein und die Syntheseroute muss vollständig säurefrei ablaufen.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Das über *Wärnmarks* Protokoll leicht und in guten Ausbeuten zugängliche Bromid wurde für den alternativen Syntheseweg als Ausgangssubstanz gewählt. Nach Lithiierung mit *n*-Butyllithium in THF bei -78°C konnte mittels *p*-Tosylazid das Diazid in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden.

Davon ausgehend konnte das Diamin entweder mit einer *Staudinger*-Reaktion oder durch Reduktion mit Natriumborhydrid in THF und Zugabe von Methanol nach einer Vorschrift von *Soai* erhalten werden.^[77] Dabei ist die Reduktion mit Natriumborhydrid der schnellere und synthetisch leichter durchführbare Weg, bei dem die Aubeute auch etwas höher ist. Die Gesamtausbeute ist mit 51% etwas niedriger als bei *Sergeyev*, allerdings werden wesentlich günstigere Chemikalien eingesetzt und der Syntheseweg verläuft wie gewünscht säurefrei (**Abb. 3.1.41**).

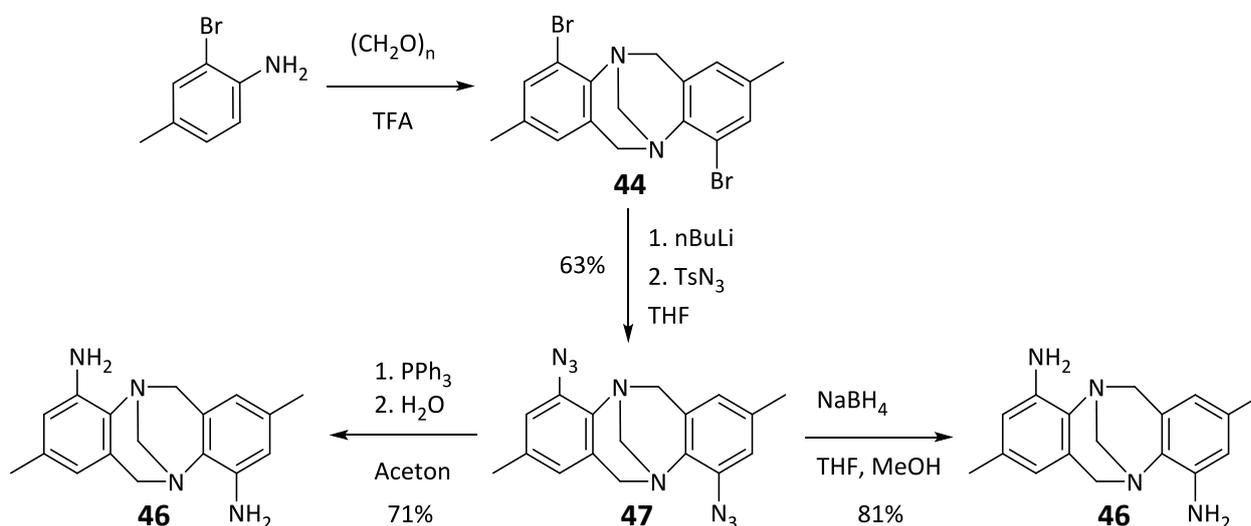


Abb. 3.1.41: Syntheseroute zur 4,10-Diamino Träger'schen Base (*rac*)-46.

Das 4,10-Dibromo-Derivat **44** zeigt mit einem Trennfaktor von $\alpha = 1.64$ und einer hervorragenden Auflösung von $R_s = 5.37$ eine sehr gute Wechselwirkung mit der chiralen (*S,S*)-*Whelk-O1* Phase. Dabei ist der geringe Zusatz von 0.5 Volumenprozent Triethylamin hilfreich (**Abb. 3.1.42**).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

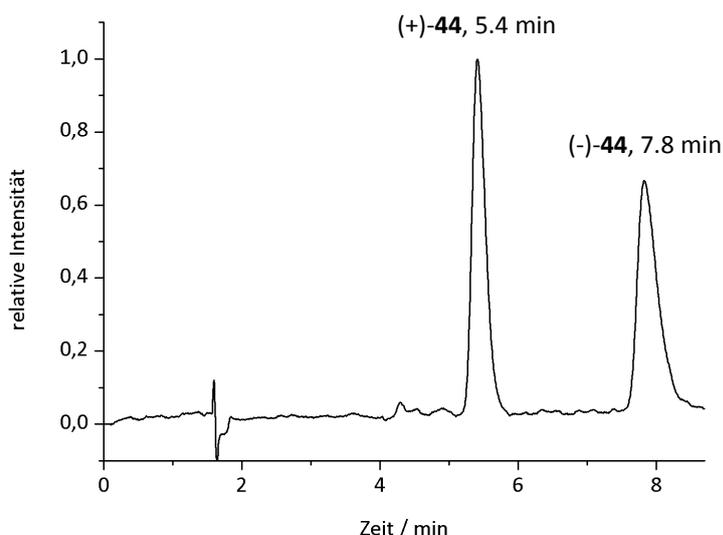


Abb. 3.1.42: HPLC-Trennung von (*rac*)-**44** auf einer analytischen chiralen (*S,S*)-*Whelk-O1* Phase (*n*-Hexan/Dichlormethan/Triethylamin, 95:4.5:0.5: v/v; Flussrate 2.0 mL min⁻¹).

Auf der präparativen Säule konnten mit einem etwas polareren Lösemittel (*n*-Hexan/Dichlormethan/Triethylamin 90:9:1) bis zu 150 mg eines racemischen Gemisches von **44** in unter 35 Minuten in die Enantiomere, die beide mit einem Enantiomerenüberschuss von über 99.9% erhalten wurden, getrennt werden. Beim Entfernen des Lösemittels nach der Trennung konnten zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Mit diesen konnte die absolute Konfiguration der Enantiomere geklärt werden (**Abb. 3.1.43**).

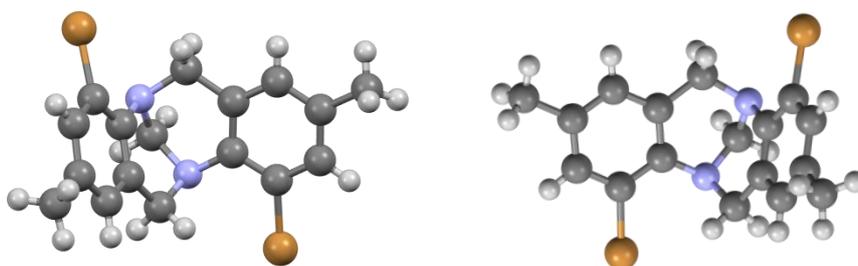


Abb. 3.1.43: Molekülstruktur von (+)-(R,R)-**44** (links) und (-)-(S,S)-**44** (rechts), durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

In **Abb. 3.1.44** ist die Synthesesequenz der enantiomerenreinen 4,10-Disubstituierten Amino Träger'schen Base **46** gezeigt.

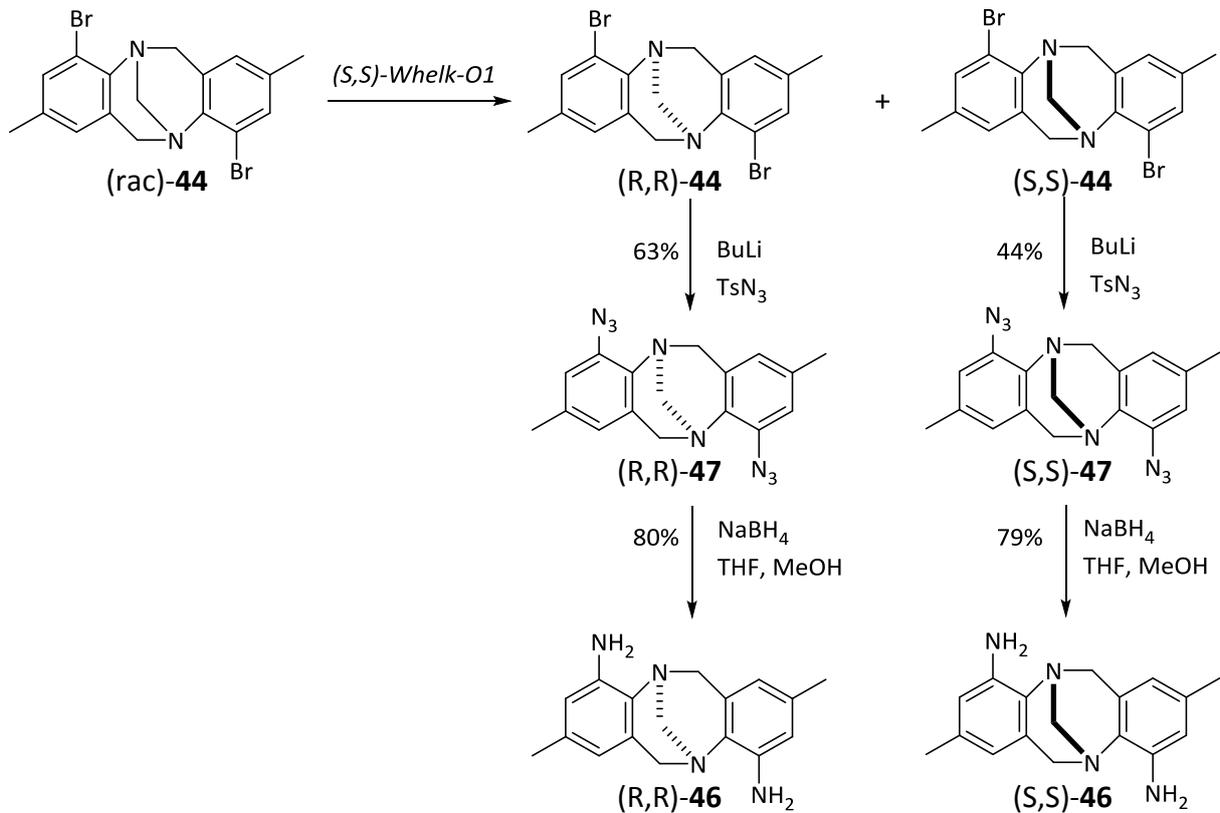


Abb. 3.1.44: Synthese der enantiomerenreinen 4,10-Diamino Träger'schen Base (R,R)- und (S,S)-**46**.

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Nachfolgend sind die CD-Spektren und Drehwerte der enantiomerenreinen 4,10-disubstituierten Derivate **47** und **46** gezeigt (Abb. 3.1.45).

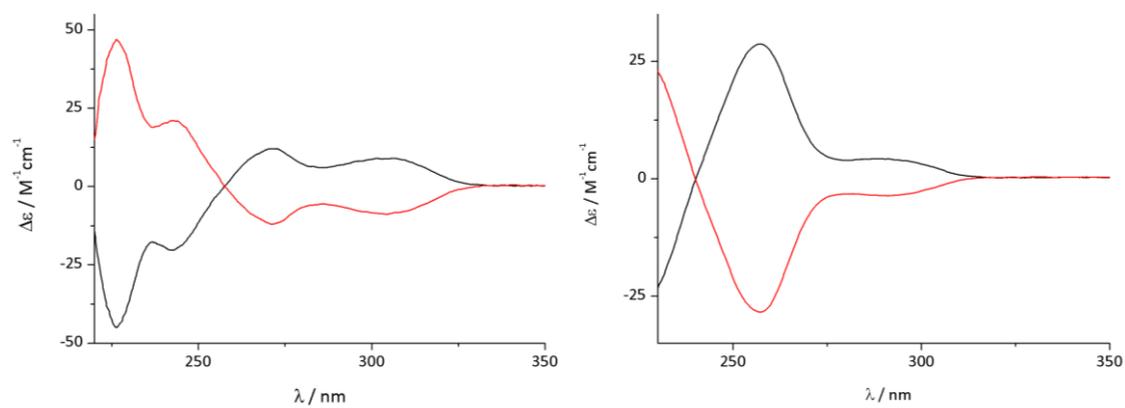


Abb. 3.1.45: CD-Spektren von **47** (links) und **46** (rechts), jeweils (R,R): schwarz, (S,S): rot.

(R,R)-**47**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +309.3$ ($c = 0.135$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

(S,S)-**47**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -308.8$ ($c = 0.128$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

(R,R)-**46**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +277.0$ ($c = 0.176$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

(S,S)-**46**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -277.2$ ($c = 0.167$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

3.1.12 Neue enantiomerenreine Derivate der Tröger'schen Base

Im Zuge dieser Arbeit konnten acht symmetrisch disubstituierte Derivate der Tröger'schen Base erstmalig mit Hilfe der HPLC in ihre Enantiomere getrennt und charakterisiert werden (**Abb. 3.1.46**)

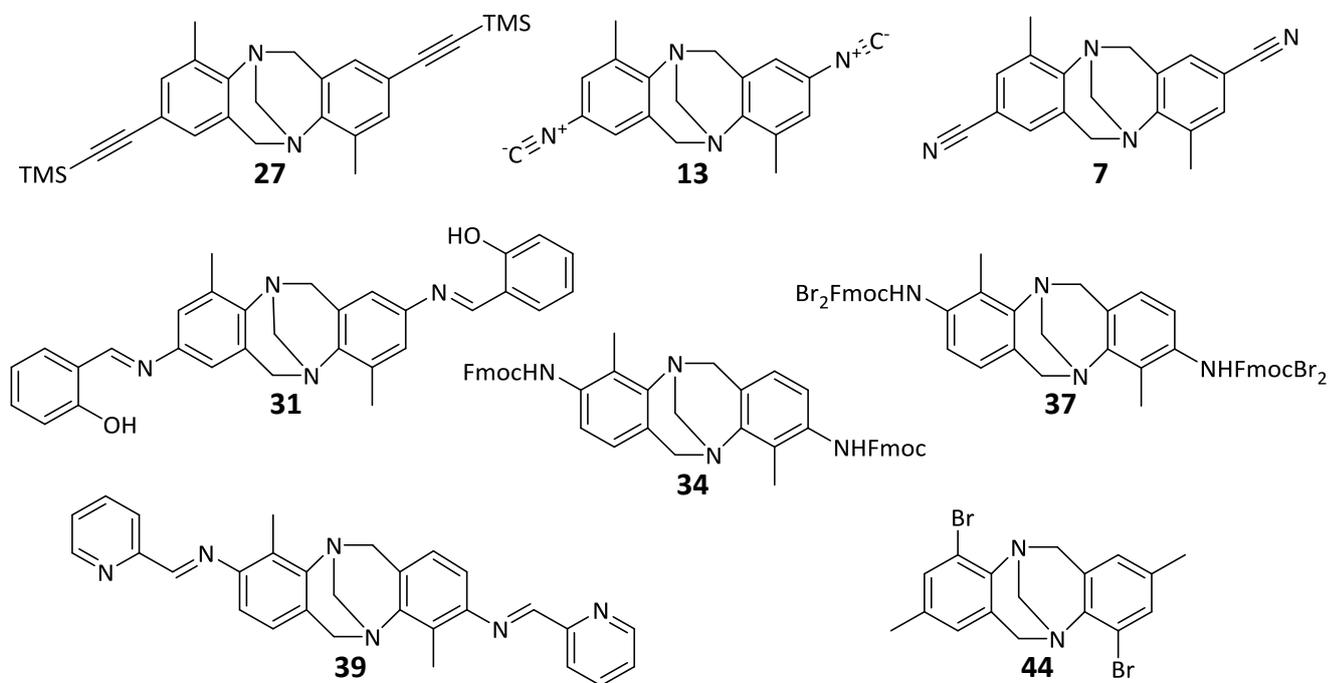


Abb. 3.1.46: Im Zuge dieser Arbeit erstmalig mittels chiraler HPLC in die Enantiomere getrennte und charakterisierte Derivate der Tröger'schen Base.

Neben den erstmals in die Enantiomere getrennten Derivaten der Tröger'schen Base konnten sechs Derivate zum ersten Mal enantiomerenrein synthetisiert werden. Ausgehend von **27** wurden das Diethinyl-Derivat **28** sowie das Diisocyanid **29** mit Ethinylphenyl-Spacer synthetisiert. Das Fmoc-geschützte Diamin **34** konnte zum Diamin **33** entschützt und die absolute Konfiguration mittels Iminkondensation zu **38** und nachfolgender Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Ausgehend vom Dibromid **44** wurde enantiomerenrein das Diazid **47** und das Diamin **46** synthetisiert. Außerdem konnte das Dicyanid **40** ausgehend vom nach Literaturvorschrift in die Enantiomere getrennten Dibromid **23** hergestellt werden (**Abb. 3.1.47**).

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

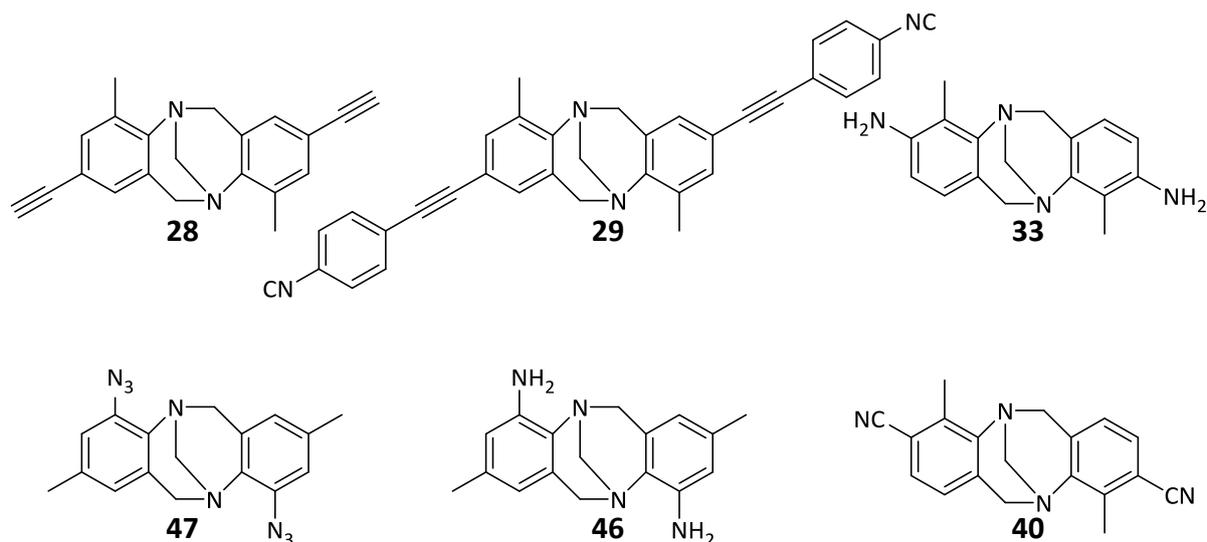


Abb. 3.1.47: Erstmalig enantiomerenrein synthetisierte TB Derivate.

Bei den Derivaten, deren absolute Konfiguration zweifelsfrei bestimmt werden konnte, konnten die Tendenzen von *Benkhäuser* bestätigt werden (**Tab. 3.1.4**).^[43] So wird unabhängig des Substitutionsmusters jeweils das (R,R)-Enantiomer zuerst von der (S,S)-konfigurierten Säule eluiert. Das gleiche Verhalten findet sich überraschenderweise auch bei den Verbindungen, die auf der *CHIRALPAK IA* Säule getrennt wurden.

Zudem konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Triethylamin den Trenneigenschaften zuträglich sein kann. Vor allem beim Pyridylimin-substituierten Derivat **39** ist dies notwendig, um die basischen Wechselwirkungen herabzusetzen.

Substituenten	Enantiomer 1	Enantiomer 2
2,8-CCTMS	(-)-(5R,11R)	(+)-(5S,11S)
2,8-Salimin	(-)-(5R,11R)	(+)-(5S,11S)
3,9-NHFmoc	(+)-(5R,11R)	(-)-(5S,11S)
4,10-Br	(+)-(5R,11R)	(-)-(5S,11S)

Tab. 3.1.4: Eluatiionsreihenfolge der Derivate der Tröger'schen Base auf der (S,S)-*Whelk-O1*-Säule.

Die Ergebnisse entsprechen auch den Untersuchungen von *Sergeyev*, welche besagen, dass elektronenziehende Substituenten zum einen die chirale Auflösung verschlechtern und außerdem die Retentionszeiten erhöhen.^[60]

3.1 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Zum Vergleich können hierbei die 2,8-Derivate **20** und **27** herhalten. Das Dibromid **20** zeigt nur eine geringe Antrennung während unter vergleichbaren Bedingungen beim TMS-Ethynyl disubstituierten Derivat **27** eine Basislinientrennung erfolgt. Entscheidend ist dabei nicht die Ausdehnung der möglichen Wechselwirkungsflächen sondern die komplementäre elektronische Struktur. So ist eine Basislinientrennung des 2,8-disubstituierten, TMS-geschützten Ethynylderivats **27** möglich, während beim 2,8-Disalicylimin **31** die Trennung im recycling-Modus durchgeführt werden muss.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

In diesem Kapitel werden supramolekulare Koordinationsverbindungen gezeigt, die nach dem in der Einleitung vorgestellten Konzept der *symmetry interaction* entstehen. So sollen verbrückende Liganden mit tetraedrisch koordinierten Kationen zweikernige, zweisträngige Helicate und mit oktaedrisch koordinierten Kationen zweikernige, dreisträngige Helicate bilden.

Bis(bipyridin)-Liganden der Tröger'schen Base, welche in unserem Arbeitskreis erstmals synthetisiert wurden, haben unter allen neutralen Liganden die größte Neigung, Helicate zu bilden.^[78; 79] So besitzen diese Liganden eine extrem große Präorganisation, welche zur höchsten effektiven Molarität ($1.5 \leq c_{\text{Cu, Ag}}^{\text{eff}} \leq 5 \text{ M}$) für Helicate führt. Dies bedeutet, dass selbst in Konzentrationsbereichen, in denen andere Helicate dissoziieren, um Oligomere oder Polymere zu bilden, das Helicat dieses Liganden die bevorzugte Spezies ist. *Kiehne* und *Benkhäuser* fanden heraus, dass die 3,9-disubstituierte, mittels Ethinylspacer verbundene, Bis(bipyridin) Tröger'sche Base **48** diastereoselektiv dreisträngige Helicate mit Zink(II)ionen bildet (**Abb. 3.2.1**).^[42; 44]

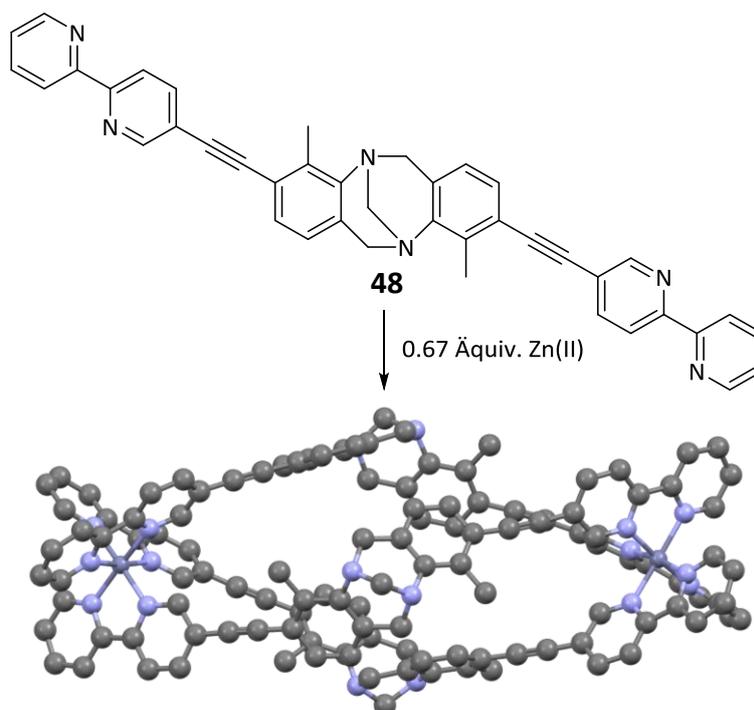


Abb. 3.2.1: Dreisträngiges, zweikerniges Zink(II)-Helicat von *Kiehne* (H-Atome sind ausgeblendet).^[44]

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

In weitergehenden Arbeiten zeigte *Benkhäuser*, dass auch das 4,10-disubstituierte Analogon **49** mit Zink(II)- und Eisen(II)ionen selektiv ein dreisträngiges, zweikerniges Helicat bildet (**Abb. 3.2.2**).^[43]

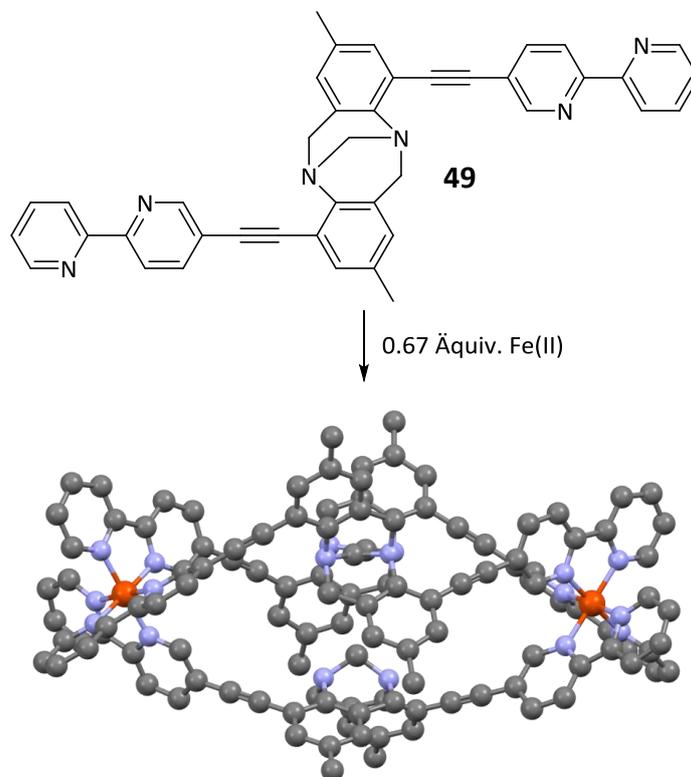


Abb. 3.2.2: Dreisträngiges, zweikerniges Eisen(II)-Helicat von *Benkhäuser* (H-Atome sind ausgeblendet).^[43]

Zudem stellte er fest, dass die Diastereoselektivität und die Neigung zur Bildung dreisträngiger, zweikerniger Helicate für den Fall der Bis(ethynylbipyridin)-Liganden vom 1,7- über das 2,8 und das 3,9-Derivat zum 4,10-Derivat zunimmt.

Kiehne zeigte bereits, dass durch den Wechsel des Bipyridin- zum Pyridylimin-Koordinationsmotiv Helicate mit derselben Diastereoselektivität gebildet werden können.^[41; 44] Durch die zuverlässige Reaktion der Imin-Kondensation aus einem Amin und verschiedenen Aldehyden kann eine Bandbreite an Liganden erhalten werden, die sich graduell in ihren Donoreigenschaften unterscheiden (**Abb. 3.2.3**).

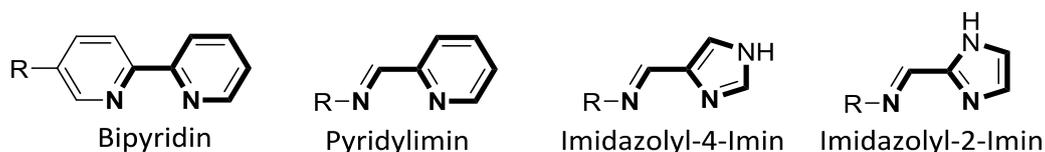


Abb. 3.2.3: Variationsmöglichkeiten des chelatisierenden Koordinationsmotivs.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Die außergewöhnliche Affinität der Bipyridinliganden zur Helicatbildung soll nun auf das Iminpyridyl- beziehungsweise Imidazolylimin-Koordinationsmotiv übertragen werden. Durch unterschiedliche Aldehyde und den daraus resultierenden Chelat-Koordinationsmotiven kann zum Beispiel ein Einfluss auf das Ligandenfeld ausgeübt werden.^[80] Im Fall von Eisen(II)-Kationen mit ihrer d^6 -Elektronenkonfiguration kann die Verkleinerung der Ligandenfeldaufspaltung unter bestimmten Drücken oder Temperaturen zum *spin-crossover* und somit zu einer *high-spin*-Konfiguration führen.^[81]

3.2.1 Silberkomplexe der Imidazolylimin-Liganden 51 und 52

Kiehne stellte eine diastereoselektive Bildung von zweisträngigen, zweikernigen Helicaten bei der Komplexbildung der 2,8-disubstituierten Imin-2-pyridyl Träger'schen Base **50** mit Silber(I)- und Kupfer(I)ionen fest (**Abb. 3.2.4**).^[72]

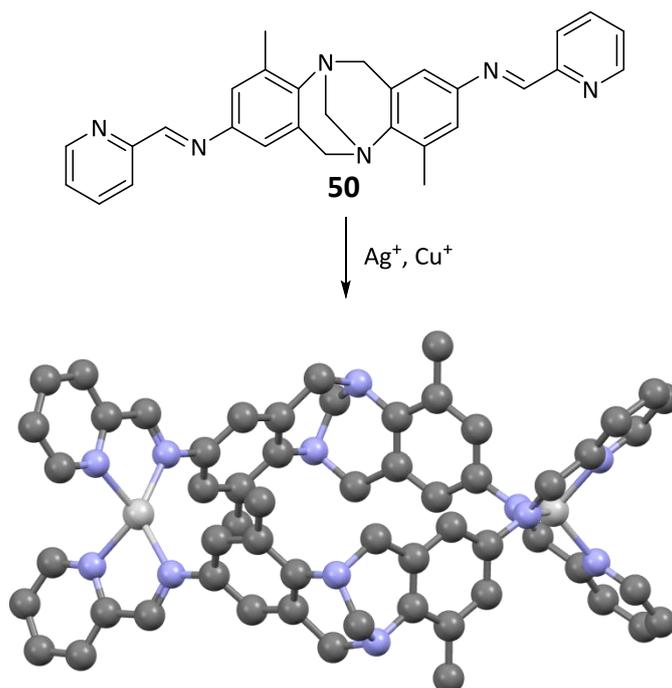


Abb. 3.2.4: Zweisträngiges Silber(I)-Helicat von *Kiehne* (H-Atome sind ausgeblendet).^[72]

Da diese Helicate die bisher einzigen mit einem Pyridylimin-Liganden auf Basis der Träger'schen Base sind, wurden die beiden 2,8-disubstituierten Imidazolylimine **51** und **52** hergestellt, um zu überprüfen, ob Helicate der Träger'schen Base mit diesen Koordinationsmotiven überhaupt möglich sind.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Als Kation wurde dazu Silber(I) gewählt, da die Komplexbildung im Falle des Pyridyl-Analogons zu einem zweikernigen, zweisträngigen Helicat diastereoselektiv verlief. Die NMR-Spektren zeigten im Gegensatz zum Kupfer(I)-Analogon scharfe Signale, was ein guter Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexbildung ist.

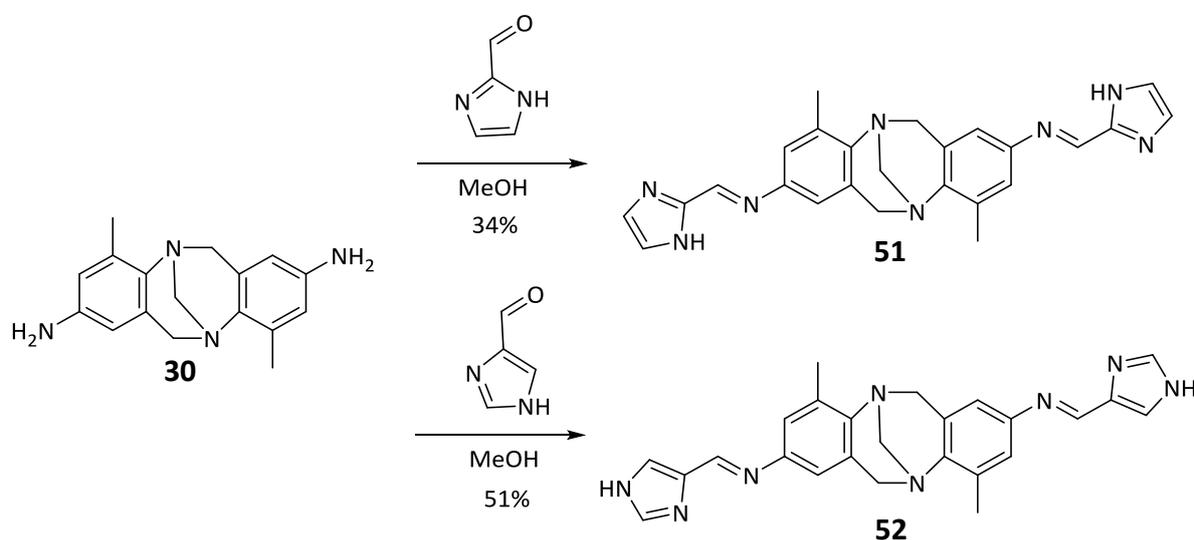


Abb. 3.2.5: Synthese der 2,8-Imidazolylimin-Liganden (*rac*)-**51** und (*rac*)-**52**.

Die Synthese der Liganden per Imin-Kondensation verläuft leider nur mit ausreichenden Ausbeuten zu sauberen Liganden (**Abb. 3.2.5**). Beide sind sehr schlecht löslich weshalb auch keine ^{13}C -NMR-Spektren gemessen werden konnten. Selbst in DMSO-d_6 konnten nur ein bis zwei Milligramm pro Milliliter in Lösung gebracht werden. Im Zuge der Komplexbildung lösen sich die Liganden jedoch, so dass die Komplexe sowohl in DMSO als auch in Acetonitril, worin die Liganden allein noch schlechter löslich sind, entstehen.

In **Abb. 3.2.6** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Silberkomplexes von Ligand **51** die Tieffeld-Verschiebung der Signale des Imidazol-Ringes und des Imin-Protons, was ein guter Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexbildung ist. Außerdem ist der Hochfeld-Shift der Signale der Methylenbrücken-Protonen des Ligandengrundgerüsts bei 4.0 - 4.6 ppm eindeutig zu erkennen.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

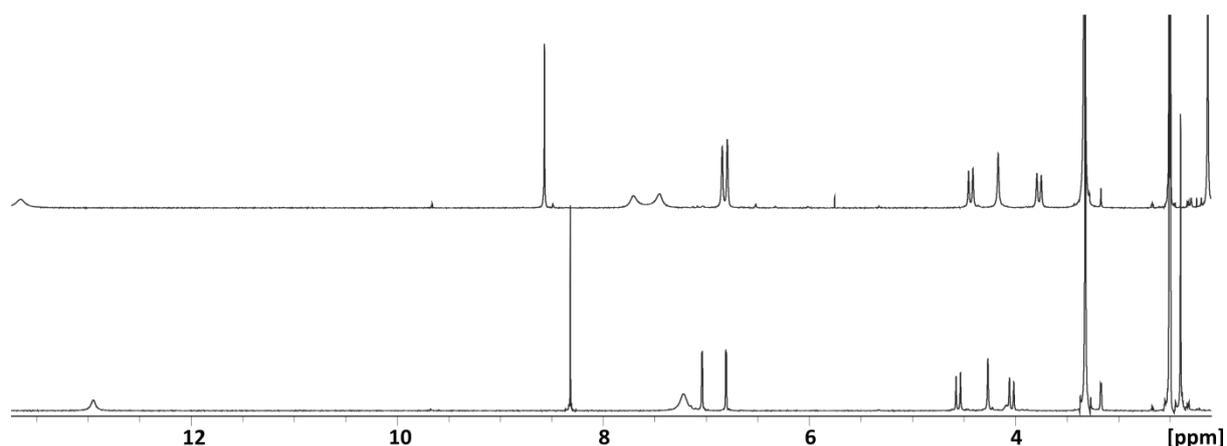


Abb. 3.2.6: ¹H-NMR des Liganden (*rac*)-51 (unten) und (*rac*)-51 + Ag⁺ (oben).

Das im freien Liganden durch schnelle Drehung um die C-C-Bindung zwischen dem Imidazol-2-Kohlenstoff und dem Imin-Kohlenstoffatom vorliegende einfache Signal der Imidazol-Protonen in 4- und 5-Position bei 7.2 ppm wird im Zuge der Komplexbildung in zwei Signale aufgespalten, da die Rotation durch die Koordination unterbunden wird (**Abb. 3.2.7**).

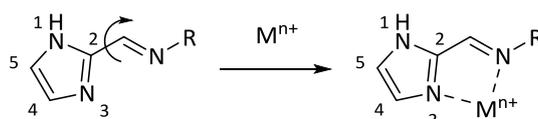


Abb. 3.2.7: Unterbindung der Rotation des Imidazolrestes durch Metallkoordination.

Zur Messung des ESI-Massenspektrums wurde die NMR-Lösung in DMSO-d₆ mit Acetonitril auf 10⁻⁴ mol L⁻¹ verdünnt. Das Spektrum zeigt deutlich Signale des 2:2-Komplexes (**Abb. 3.2.8**). So zeigt das Isotopenmuster eindeutig, dass zwei Silber(I)ionen vorliegen. Im Zuge der Komplexbildung wird das Imidazol-Proton sehr azid, so dass ein Ligand selbst im ESI(+)-Modus deprotoniert vorliegen kann. Die Signale bei m/z = 993.2 und 1429.5 sind auch nennenswert, da diese im Zuge des ESI-Prozesses durch Fragmentierung eines Liganden und Anlagerung eines Lösemittelmoleküls entstehen.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

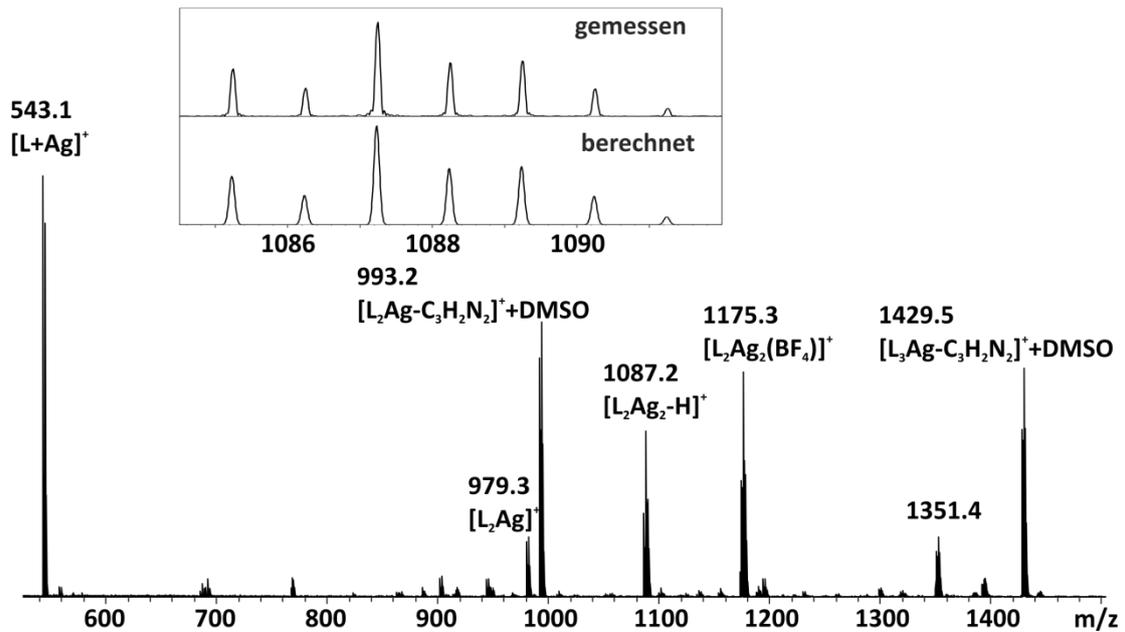


Abb. 3.2.8: ESI-MS des Helicats (*rac*)-51 + Ag⁺.

Im Falle des 4-Imidazolyl-Liganden **52** zeigt das ¹H-NMR nach Komplexierung des Liganden mit Silber einen einfachen Signalsatz (Abb. 3.2.9). Dies ist in diesem Fall besonders interessant, da der freie Ligand im aromatischen Bereich eine Signalverdoppelung aufweist.

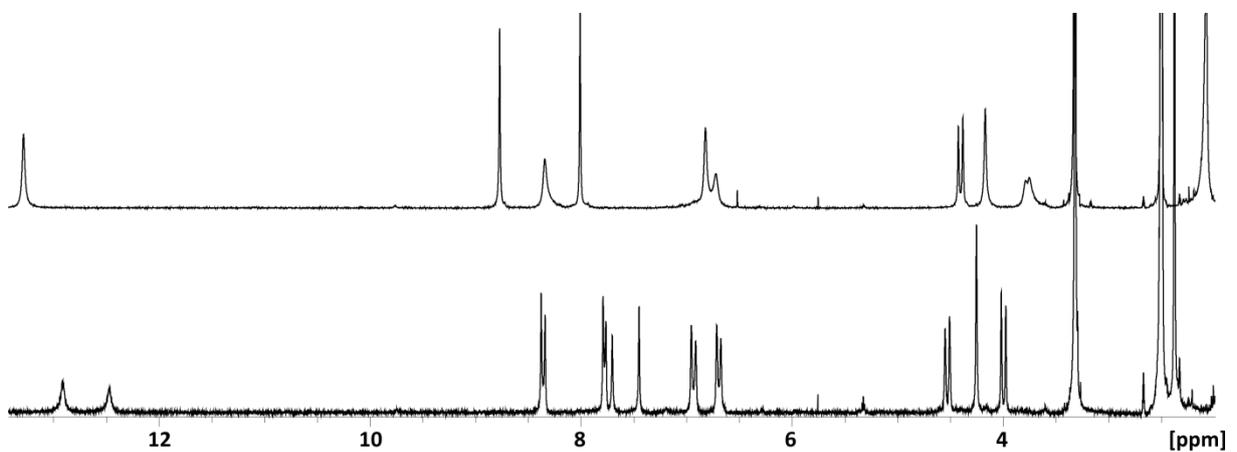


Abb. 3.2.9: ¹H-NMR des Liganden (*rac*)-52 (unten) und (*rac*)-52 + Ag⁺ (oben).

Dies rührt von zwei möglichen tautomeren Formen des Imidazol-Restes her, da dort die beiden Stickstoffatome protoniert vorliegen können und unterschiedliche Signale verursachen (Abb. 3.2.10).

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

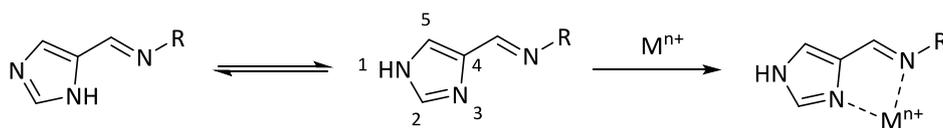


Abb. 3.2.10: Tautomerie des 4-Imidazolylrestes.

Im Zuge der Komplexbildung wird dieses Gleichgewicht aber aufgehoben, da eine Chelatisierung nur über den Imidazol-3- und den Imin-Stickstoff möglich ist. So findet sich das Proton immer am Imidazol-1-Stickstoff wieder.

Das NMR des Silberkomplexes zeigt bei dem einfachen Signalsatz einen Tieffeldshift der aromatischen Signale sowie einen Hochfeldshift der Brückenprotonensignale der Träger'schen Base. Das ESI-Massenspektrum wurde analog zum Silberkomplex des anderen Imidazol-Liganden aufgenommen. Es zeigt deutlich die beiden Signale des zweisträngigen Helicats, sowie Fragmente mit einem oder zwei Liganden und mit einem Silberion oder Signale, bei denen analog zum isomeren Komplex die Liganden fragmentieren (**Abb. 3.2.11**).

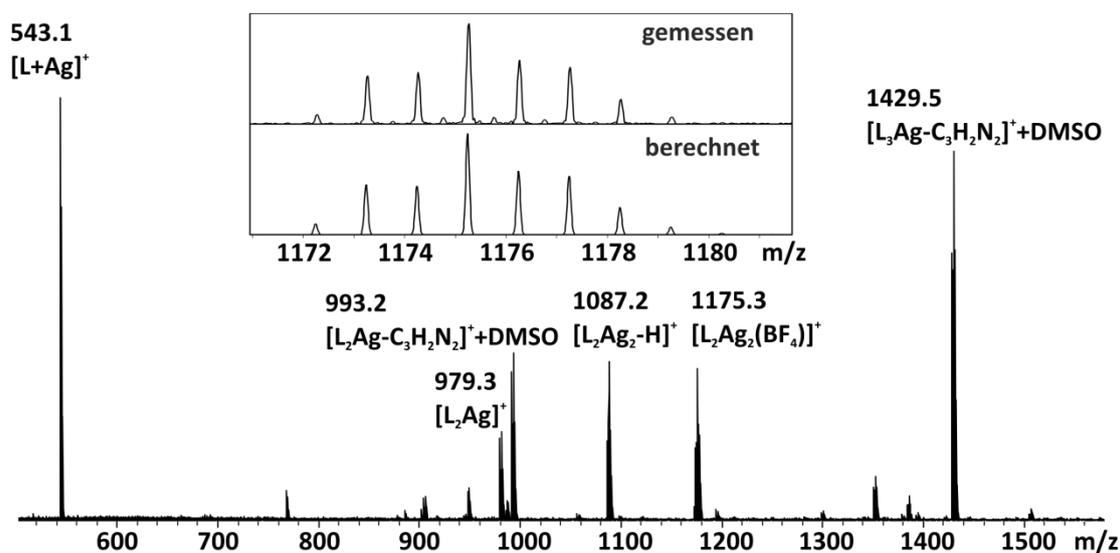


Abb. 3.2.11: ESI-MS des Helicats (*rac*)-52 + Ag⁺.

Mögliche Strukturen der Helicate werden in **Abb. 3.2.12** gezeigt. Aufgrund der sehr großen strukturellen Ähnlichkeit wird von derselben Stereoselektivität ausgegangen, wie *Kiehne* sie beim Pyridylimin-äquivalenten Komplex über ROESY-NMR bestätigte. So liegt ein homochirales zweisträngiges, zweikerniges Helicat vor, bei dem mit dem (R,R)-konfigurierten Liganden die Metallionen (Δ,Δ)-konfiguriert sind.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

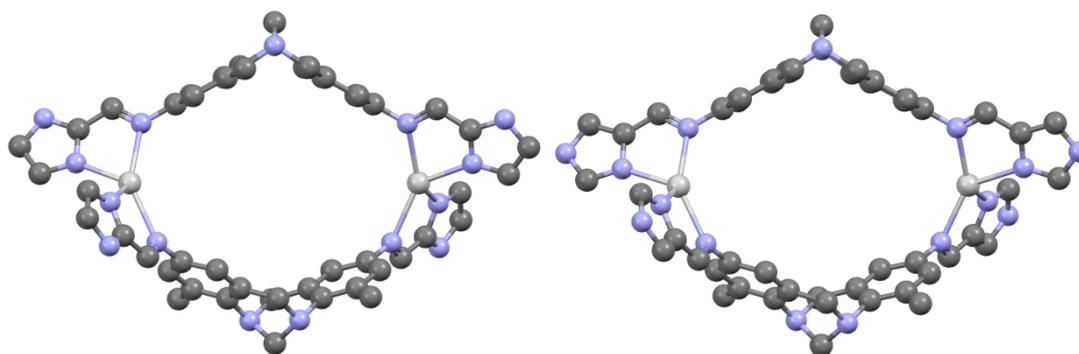


Abb. 3.2.12: PM6-minimierte Strukturen von $[Ag_251_2]^{2+}$ (links) und $[Ag_252_2]^{2+}$ (rechts) (H-Atome sind ausgeblendet).

Von diesen Modell-Helicaten ausgehend soll nun das nächstkomplexe dreisträngige, zweikernige Helicat gebildet werden.

3.2.2 Eisenkomplexe des Pyridylimin-Liganden 39

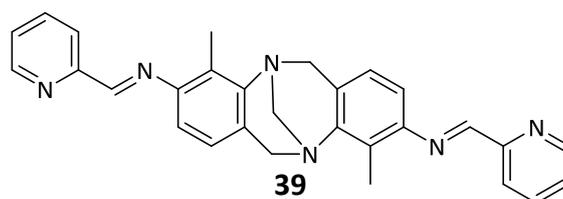


Abb. 3.2.13: Ligand 39.

Im Zuge dieser Arbeit fiel aber auf, dass im Gegensatz zu *Kiehnes* 3,9-disubstituierten Bis(bipyridin)-Liganden, welche diastereoselektiv dreisträngige, zweikernige Helicate bilden können, bei dem entsprechenden Pyridylimin-Analogon **39** (**Abb. 3.2.13**), dessen Synthese und Enantiomerentrennung bereits im vorherigen Kapitel gezeigt wurden, nicht möglich ist. Grund dafür könnte die räumliche Nähe der Imin-Gruppe zur *ortho* dazu stehenden Methylgruppe sein, die die Koordination an das Metallzentrum behindert. Beim Bipyridin ist das erste, dem Grundgerüst des Liganden näher liegende, koordinierende Stickstoffatom um zwei Kohlenstoffatome weiter vom Grundgerüst entfernt als beim Pyridylimin, bei dem das Imin-Stickstoff-Atom direkt an das Grundgerüst gebunden ist. Zudem versah *Kiehne* seine Bipyridin-Liganden teilweise mit einem Ethinylspacer, wodurch die sterische Behinderung der Methyl-Gruppe durch die lineare Ausdehnung minimiert wird.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Sowohl das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexansatzes mit dem racemischen, als auch mit dem enantiomerenreinen Liganden zeigt keine Hinweise auf einen einfachen Signalsatz und somit auf eine selektive Helicat-Bildung (**Abb. 3.2.14**). So sind zum einen die Signale des freien Liganden, zum anderem aber Hydrolyseprodukte des Liganden, bei denen die Iminbindung gespalten wurde, zu erkennen.

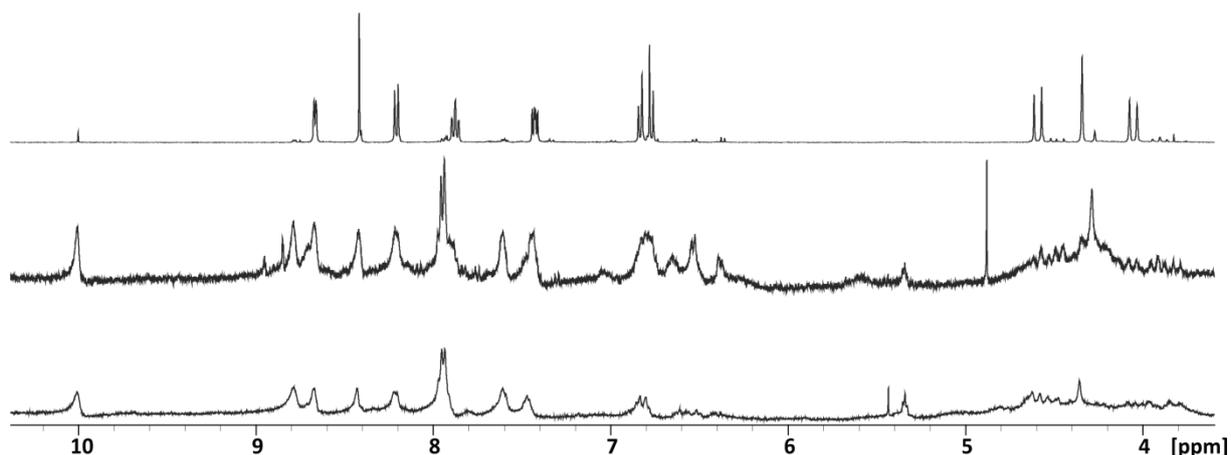


Abb. 3.2.14: ^1H -NMR von *(rac)*-39 (oben), *(-)*-39 + Fe^{2+} (mitte) und *(rac)*-39 + Fe^{2+} (unten).

Auch im Massenspektrum finden sich vor allem Fragmente des Helicates (**Abb. 3.2.15**). Lediglich im Grundrauschen ist unter einem anderen Signal liegend ein Signal eines zweikernigen, dreisträngigen Helicates bei $m/z = 778$ zu erkennen, was für derartige Eisen(II)-komplexe normalerweise sehr ungewöhnlich ist, da die Spektren in der Regel sehr aufgeräumt erscheinen. Die Kombination von NMR und MS lässt somit die Schlussfolgerung zu, dass mit dem 3,9-disubstituierten Pyridylimin-Liganden der Tröger'schen Base keine selektive Bildung eines zweikernigen, dreisträngigen Helicates mit Eisen(II)ionen erfolgt.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

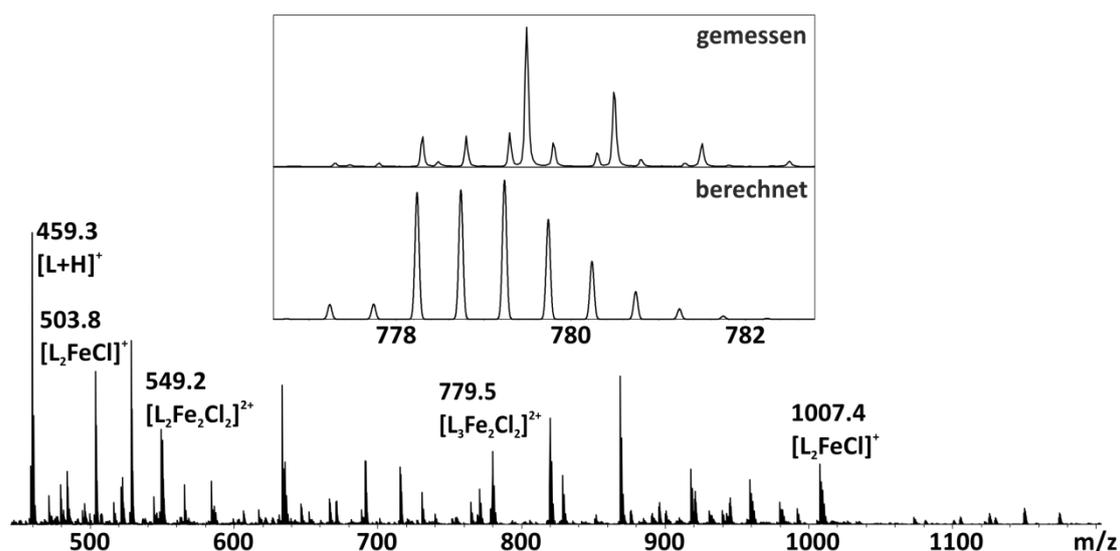


Abb. 3.2.15: ESI(+)-Massenspektrum von **39** + Fe²⁺.

3.2.3 Zink- und Eisenkomplexe des Imidazolyimin-Liganden **53**

Da die Selektivität zur Bildung dreisträngiger, zweikerniger Helicate nach den Ergebnissen von *Benkhäuser* beim 4,10-Substitutionsmuster am höchsten sein müsste, wurde analog zum 2,8-disubstituierten Imidazolyl-Liganden **52** mit vergleichbaren Ausbeuten das 4,10-disubstituierte Analogon **53** synthetisiert (Abb. 3.2.16).

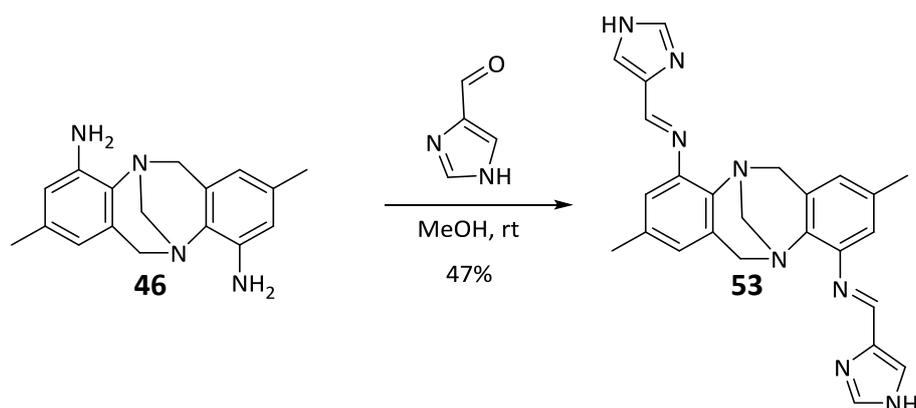


Abb. 3.2.16: Synthese des Liganden **53**.

Mit diesem Liganden zur Hand wurden Komplexierungsversuche mit Zink(II)triflat und Eisen(II)tetrafluoroborat durchgeführt. Eine erfolgreiche Komplexierung mit Zink sollte das ¹H-NMR als ersten Hinweis einer selektiven Helicatbildung durch den Symmetrierhalt der Ligandensignale anzeigen (Abb. 3.2.17).

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

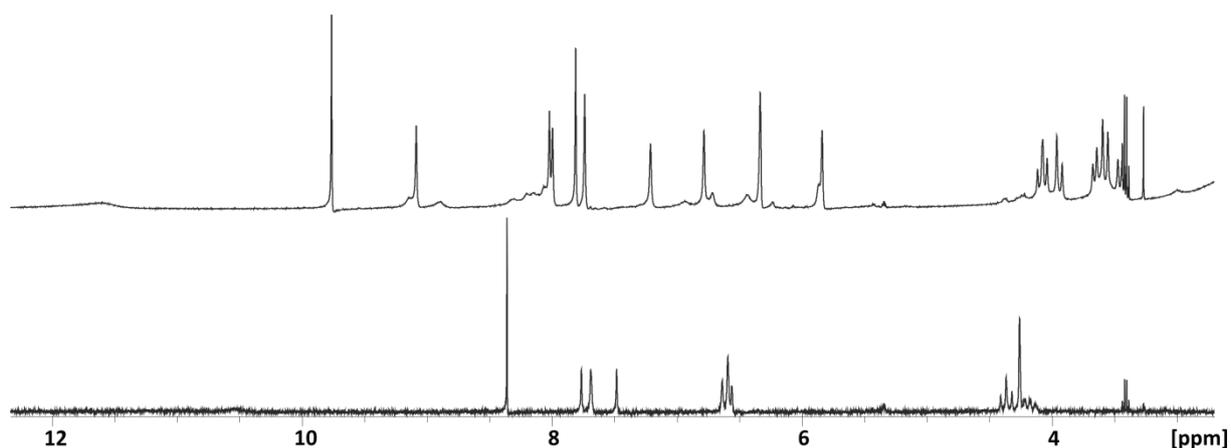


Abb. 3.2.17: ^1H -NMR von (*rac*)-**53** (unten) und (*rac*)-**53** + Zn^{2+} (oben).

Es bildet sich aber nur ein Gemisch aus Hydrolyseprodukten und einfach-komplexierten Addukten. Dabei findet sich dasselbe Spektrum, unabhängig von den Bedingungen der Komplexierung.

Zum einen wurde der Ligand **53** vorher synthetisiert und so vollständig eingesetzt. Zum anderen wurde der Ansatz der *sub-component-self-assembly* versucht, wobei die Diamino Träger'sche Base **46**, der entsprechende Aldehyd und das Metallsalz eingesetzt wurden, um den Liganden erst im Zuge der Komplexierung durch die Iminkondensation zu bilden (**Abb. 3.2.18**).^[82; 83]

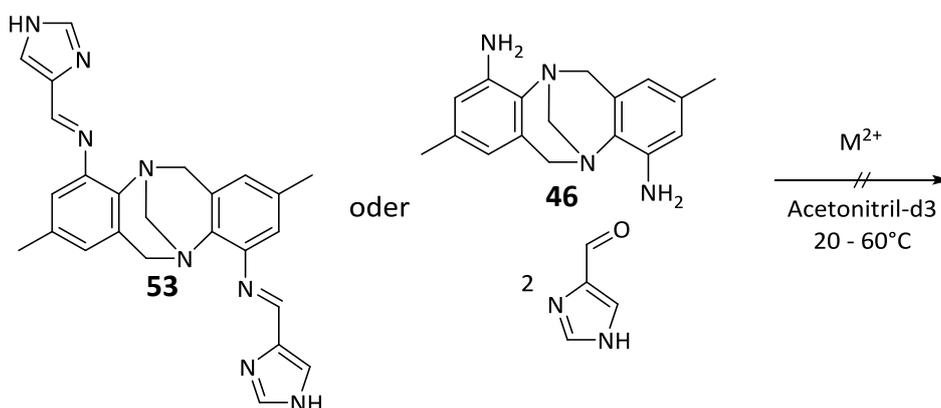


Abb. 3.2.18: Komplexierungsbedingungen zur Helicatbildung.

Auch die Variation der Temperatur zwischen Raumtemperatur und 60°C führte zu keinem Unterschied im NMR-Spektrum. So zeigte auch das ESI-Massenspektrum, dass keine Helicatbildung aufgetreten ist (**Abb. 3.2.19**). Es fanden sich lediglich Fragmente, bestehend aus bis zu zwei Liganden mit einem Zink(II)-ion.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Erfolgreiche Zink(II)-Helicate zeigen üblicherweise nicht so starke Fragmentierungen, sondern sehr aufgeräumte Massenspektren, was ein weiterer Hinweis gegen eine erfolgreiche Helicatbildung ist.

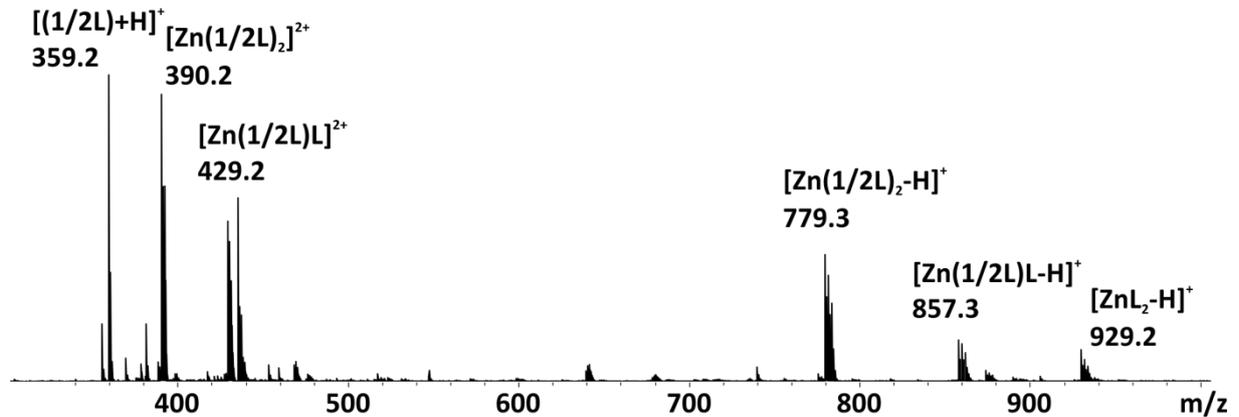


Abb. 3.2.19: ESI(+)-Massenspektrum von (*rac*)-**53** + Zn^{2+} .

Vor allem der einfach hydrolysierte Ligand **54** ist im Massenspektrum häufig zu finden (Abb. 3.2.20).

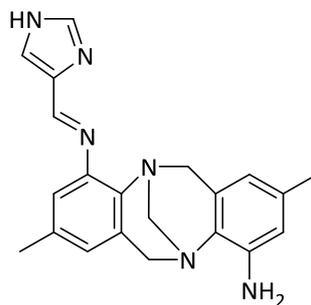


Abb. 3.2.20: Halber Ligand (1/2L) **54**.

Auch die Veränderung des Übergangsmetallkations zum Eisen(II) führte nicht zum Erfolg. Zwar konnte durch die charakteristische orange-Färbung und das 1H -NMR mit seinen Protonen-Signalen (Abb. 3.2.21) bis über 100 ppm gezeigt werden, dass das Eisen durch die Koordinationssphäre des Imidazolylimins zumindest zum Teil in eine high-spin Konfiguration gebracht wurde, jedoch konnte darüber hinaus nicht ermittelt werden, ob die Helicatbildung erfolgreich war.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

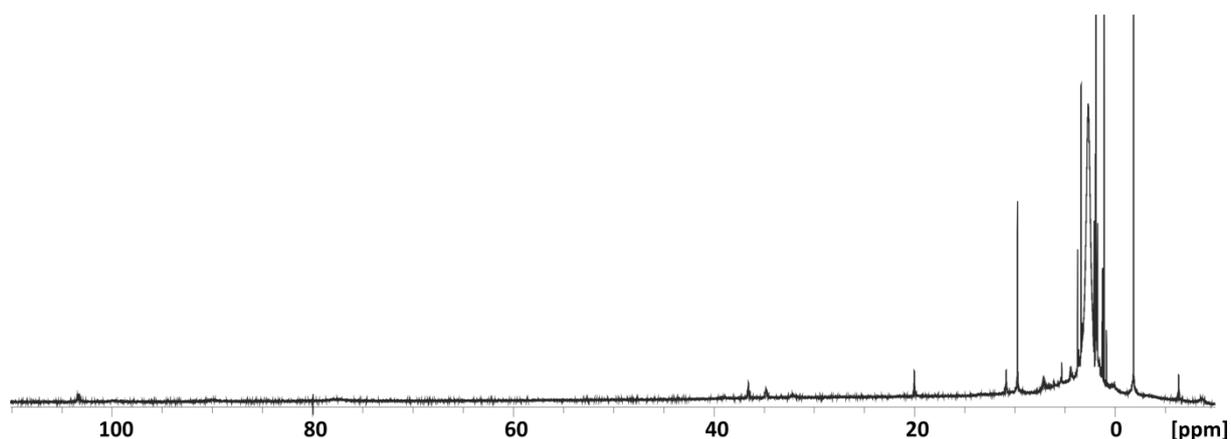


Abb. 3.2.21: ¹H-NMR von (*rac*)-**53** + Fe²⁺.

Das ESI-Massenspektrum des Ansatzes von **53** mit Eisen(II) zeigt analog zum Ansatz mit Zink(II)ionen ebenfalls nur Fragmente eines möglichen Helicats (**3.2.22**).

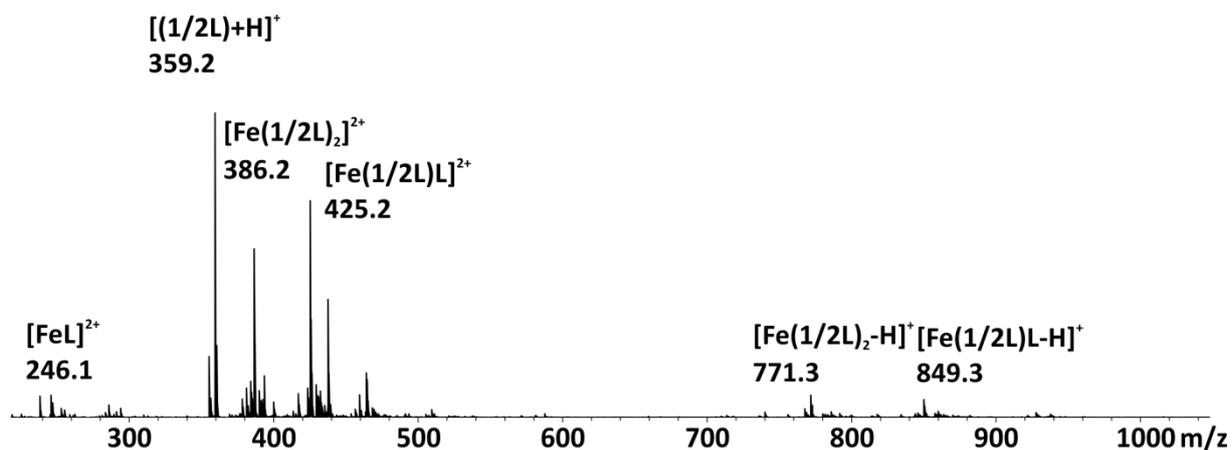


Abb. 3.2.22: ESI(+)-Massenspektrum von (*rac*)-**53** + Fe²⁺.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Pyridiyl- und Imidazolylimin-Liganden der 3,9- und 4,10-substituierten Träger'schen Base, bei denen die Chelateinheit direkt an dem Gerüst der Träger'schen Base angebracht ist, nicht dazu geeignet sind, dreisträngige, zweikernige Helicate zu bilden. Die Koordinationseinheit liegt zu nah am Gerüst der Träger'schen Base, welche einen zu hohen sterischen Anspruch hat, um eine oktaedrische Koordinationsgeometrie mit jeweils drei chelatisierenden Liganden an zwei Kationen in einem Helicat zu ermöglichen.

3.2.4 Silberkomplexe der Triazolpyridinliganden 58 und 60

Es wurden zudem zwei weitere Liganden synthetisiert, die ähnlich Modular aufgebaut sind, wie die auf Iminen basierenden Liganden. Dabei wird die eine chelatisierende Koordinationskomponente mittels Kupfer katalysierter Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC) mit der anderen Komponente, dem Triazol, verknüpft. Dies soll über zwei unterschiedliche Wege durchgeführt werden. Zum einen soll bei den Ausgangsstoffen das Azid am Pyridin und zum anderen soll das Azid am Grundgerüst der Träger'schen Base vorliegen (**Abb. 3.2.23**).

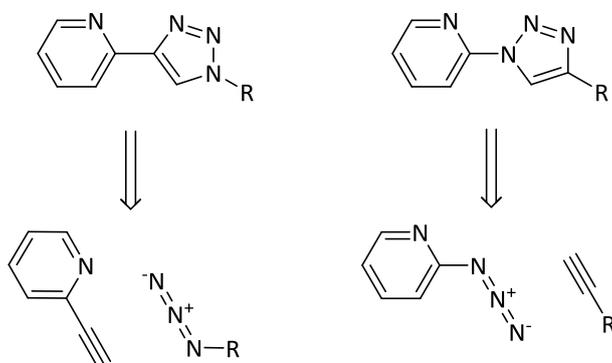


Abb. 3.2.23: Retrosynthese der Triazolpyridin-Liganden.

In der Literatur finden sich für über den 2-Stickstoff koordinierende Triazolpyridin-Liganden und deren Komplexe nur Beispiele, bei denen eine Methylenbrücke zwischen Pyridin und Triazol liegt und somit ein Chelat-Sechsring aufgespannt wird. *Košmrlj* berechnete die Elektronendichten in Komplexen mit chelatisierenden Triazol-Amin-Liganden.^[84] Die Elektronendichte am 2-Stickstoffatom beim Liganden mit Koordination über dieses Atom (**Abb. 3.2.24** rechts) des Triazols ist nur etwa halb so groß wie beim 3-Stickstoffatom des isomeren Liganden (**Abb. 3.2.24** links). Im Zuge dieser Arbeit soll nun die Koordinationsfähigkeit der folgenden zwei Koordinationsmotive verglichen werden.

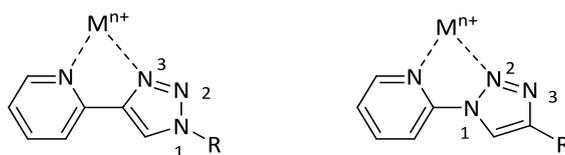


Abb. 3.2.24: Koordinationsmotive der Triazolpyridine

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Van Koten fand durch Substitutionsexperimente heraus, dass die Koordinationsfähigkeit des Triazols in 3-Position je nach Substituent zwischen der des Anilins und des Pyridins liegt.^[85]

Die Koordination der chelatisierenden Triazolpyridine sollte somit zumindest über das Stickstoffatom in 3-Position mit einer dem Bipyridin nahekommenden Koordinationsfähigkeit in der Lage sein Helicate zu bilden.

Mit ersterem Koordinationsmotiv bildete *Crowley* erstmals 2010 mehrkernige Silberkomplexe, die aber meist eine polymere Struktur besaßen.^[86] 2013 synthetisierte er erstmals Helicate mit Eisen(II)ionen. **Abb. 3.2.25** zeigt die Kristallstruktur des dreisträngigen, zweikernigen Helicats mit dem achiralen Triazolpyridin-Liganden **55**.^[87]

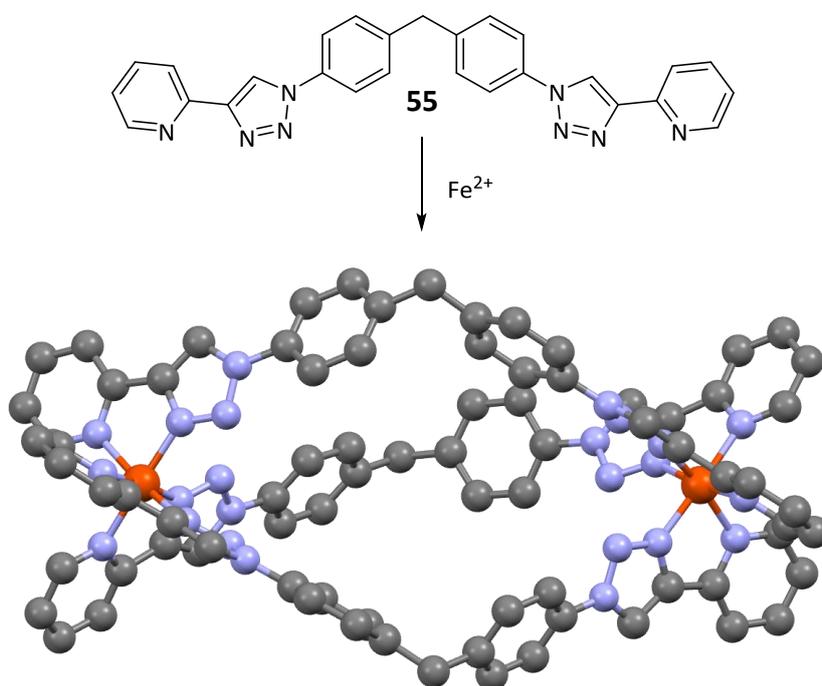


Abb. 3.2.25: Kristallstruktur des dreisträngigen, zweikernigen Eisen(II)-Helicats von *Crowley* (H-Atome sind ausgeblendet).^[87]

Es sollen nun chirale Liganden mit dem Grundgerüst der Träger'schen Base und beiden isomeren Triazolpyridin-Koordinationsmotiven synthetisiert werden. Diese sollen schließlich, aufbauend auf den Arbeiten von *Crowley*, mit Silber(I)ionen komplexiert werden, um die Selbstorganisation zu Helicaten zu untersuchen.^[86]

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Die Edukte für die ersten Versuche der Pyridin-Triazol-Verknüpfung wurden wie in **Abb. 3.2.26** gezeigt gewonnen. Die 2,8-disubstituierte Azido Träger'sche Base wurde ausgehend von der Dibrom Träger'schen Base **20** mittels Lithiierung mit *n*-Butyllithium und Umsetzung mit Tosylazid erhalten. Das TMS-geschützte 2-Ethynylpyridin **57** wurde durch eine *Sonogashira*-Kupplung von 2-Brompyridin mit TMS-Acetylen und dem Katalysator Pd(PPh₃)₂Cl₂ mit Kupferiodid in Triethylamin als Base und Lösemittel synthetisiert.

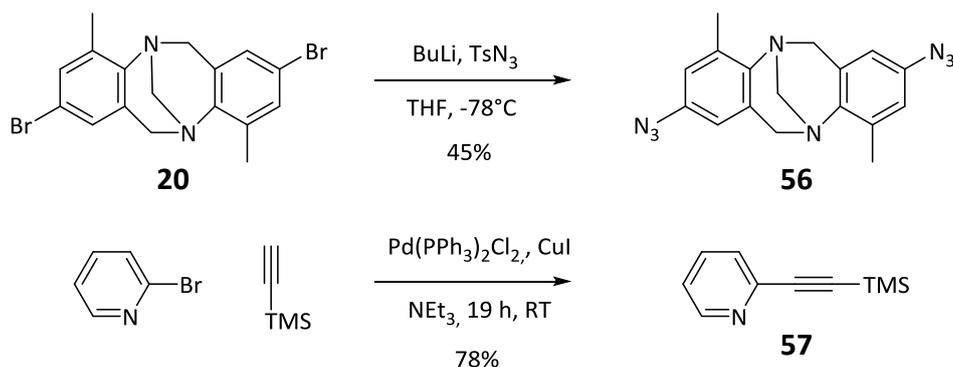


Abb. 3.2.26: Synthese der Edukte für die CuAAC-Reaktion.

Der Ligand konnte schließlich durch eine klassische CuAAC gebildet werden (**Abb. 3.2.27**). Dabei konnten das TMS-geschützte 2-Ethynylpyridin und die Diazido Träger'sche Base **56** mit Kupfersulfatpentahydrat und Natriumascorbat in Wasser/*tert*-Butanol/THF 1:1:1 cycloaddiert werden. Die TMS-Schutzgruppe wurde dabei in situ mit Kaliumfluorid entfernt.

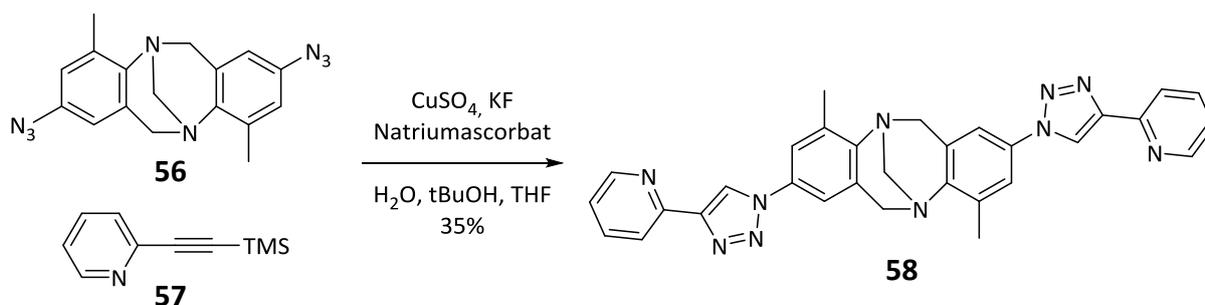


Abb. 3.2.27: Synthese des Liganden **58**.

Zur Komplexierung wurde der racemische Ligand im Verhältnis 1:1 mit Silber(I)hexafluoroantimonat in deuteriertem Acetonitril eine Stunde bei 60°C erhitzt.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren konnte das in **Abb. 3.2.28** gezeigte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden. Es zeigt deutlich, dass im Zuge der Komplexbildung keine Symmetrierniedrigung eingetreten ist. Es ist immernoch der halbe Signalsatz des C_2 -symmetrischen Liganden zu sehen. Des Weiteren ist ein Tieffeldshift der für die Komplexbildung besonders relevanten Signale, und zwar das Proton *ortho* zum Pyridin-Stickstoff sowie das Triazol-Proton, zu erkennen. Dies deutet auf eine erfolgreiche Übergangsmetall-Koordination hin.

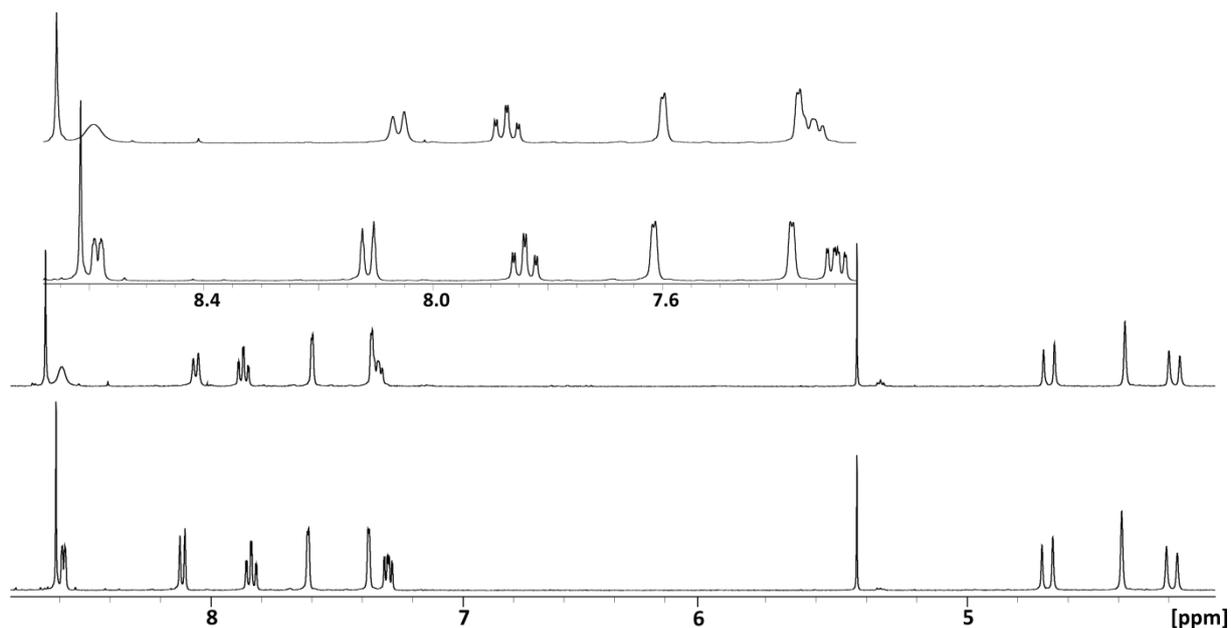


Abb. 3.2.28: $^1\text{H-NMR}$ von (*rac*)-**58** (unten) und (*rac*)-**58** + AgSbF_6 (oben).

Das ESI(+)-Massenspektrum der NMR-Lösung des oben gezeigten Spektrums zeigt als Molpeak bei $m/z = 646.1$ das Signal einer zweifach geladenen Spezies, die dem gewünschten 2:2-Helicat zuzuordnen ist (**Abb. 3.2.29**). Die große Intensität spricht für eine hohe Selektivität in der Helicatbildung. In geringer Intensität findet sich unter dem Helicat-Signal auch eine 1:1-Spezies, die jedoch im deutlichen Unterschuss vorliegt.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

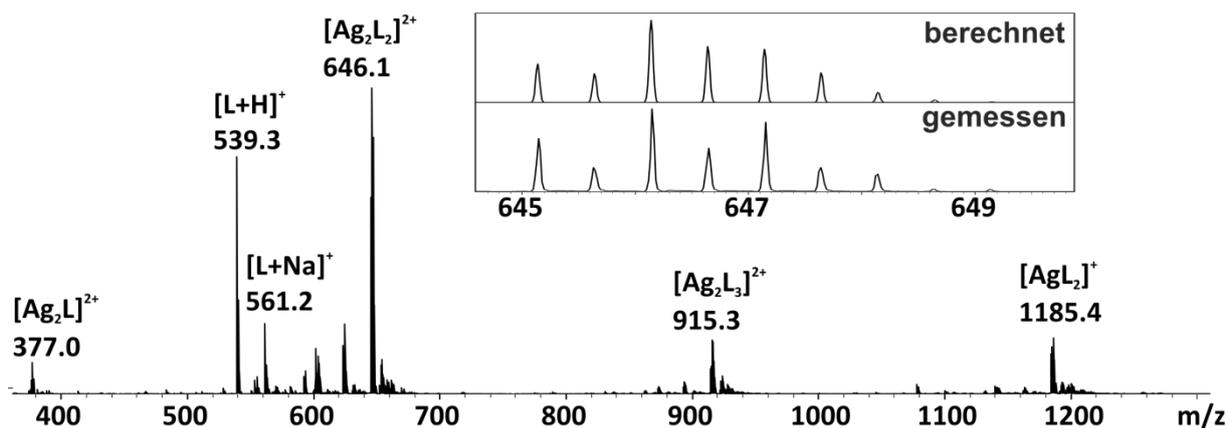


Abb. 3.2.29: ESI(+)-Massenspektrum von (*rac*)-**58** + AgSbF₆.

Abbildung 3.2.30 zeigt eine mögliche Struktur des homochiralen 2:2 Helicats mit Δ -konfigurierten Metallionen bei Einsatz von (*R,R*)-konfigurierten Liganden. Diese ist die Wahrscheinlichste, da eine Δ,Λ -Konfiguration zu einer Symmetrierniedrigung führen würde, was durch das ¹H-NMR ausgeschlossen ist.

Eine Λ,Λ -Konfiguration ist ausgehend vom (*R,R*)-Liganden nicht möglich, da das Triazol einen Winkel von 155° zwischen Grundgerüst und Pyridin vorgibt, welcher den Öffnungswinkel des V-förmigen Gerüsts der Träger'schen Base verkleinert. Bei dieser Struktur des Liganden kann kein Helicat aufgespannt werden. Da der Ligand racemisch eingesetzt wird, führt das (*S,S*)-Enantiomer zu Λ,Λ -konfigurierten Metallzentren.

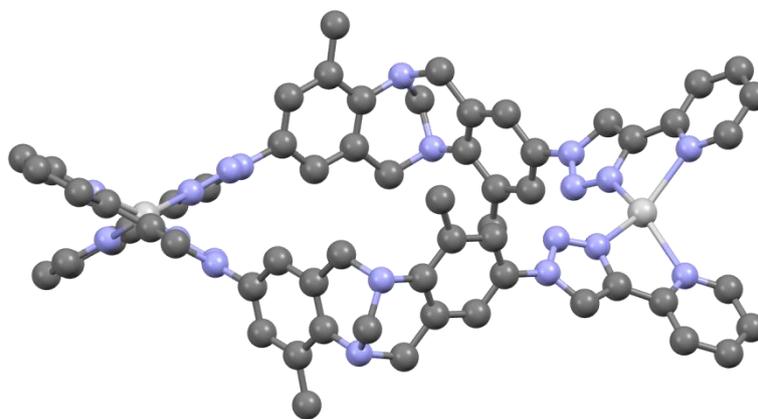


Abb. 3.2.30: PM6-minimierte, mögliche Struktur des homochiralen Helicats Δ,Δ -[Ag₂(*R,R*)-**58**]₂²⁺ (H-Atome sind ausgeblendet).

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Die Synthese des konstitutionsisomeren Liganden verlief wie folgt. Das 2-Azidopyridin konnte mittels nukleophiler aromatischer Substitution aus 2-Brompyridin mit Natriumazid in refluxierendem DMF nach einer Vorschrift von *Gevorgyan* synthetisiert werden (**Abb. 3.2.31**).^[88] Auffällig ist hierbei allerdings, dass es sich in einem tautomeren Gleichgewicht befindet, welches nahezu vollständig auf Seite der Tetrazol-Form liegt.

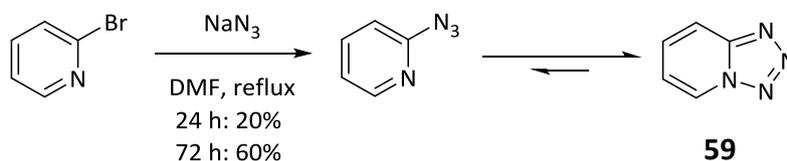


Abb. 3.2.31: Synthese von Tetrazolo[1,5-*a*]pyridin.^[88]

Diese Tatsache ist auch entscheidend für die folgende Cyclisierungsreaktion. Denn bei klassischen Bedingungen unter Verwendung von Kupfersulfatpentahydrat und Natriumascorbat in Wasser/*tert*-Butanol 1:1 findet keine Cyclisierung bei Einsatz des vermeindlichen 2-Azidopyridins statt.^[89] *Gevorgyan* fand jedoch Bedingungen, bei denen die Cyclisierung schon bei Raumtemperatur stattfinden kann (**Abb. 3.2.32**).^[88]

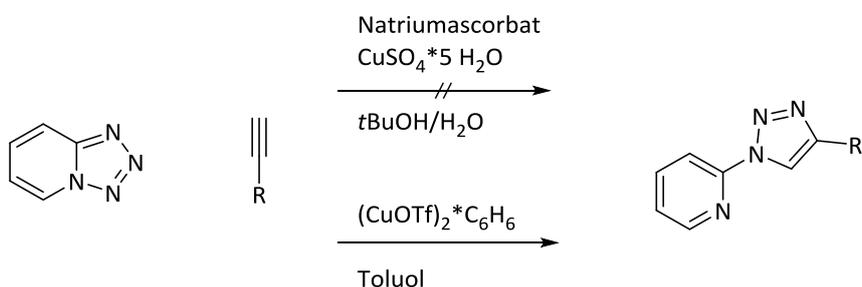
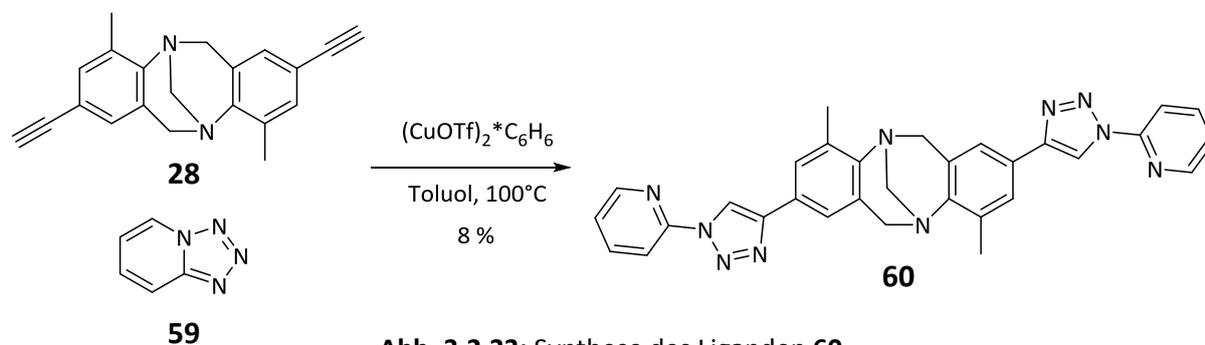


Abb. 3.2.32: CuAAC mit Tetrazolo[1,5-*a*]pyridin als Azid-Komponente.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Mit etwas modifizierten Reaktionsbedingungen konnte ausgehend von der Diethinyl-Tröger'schen Base **28** der Ligand **60** synthetisiert werden (**Abb. 3.2.33**).



Mit dem Liganden **60** wurde unter denselben Bedingungen wie für Ligand **58** eine Komplexverbindung mit Silberhexafluoroantimonat als Kationenquelle angesetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ der Koordinationsverbindung zeigt vergleichbar zum Komplex mit Ligand **58** einen einfachen Signalsatz, was auf den Erhalt der Symmetrie in der Koordinationsverbindung hinweist. Im Unterschied zum Helicat der isomeren Verbindung ist jedoch in diesem Fall ein Hochfeldshift aller Signale zu erkennen (**Abb. 3.2.34**). Diese undifferenzierte Verschiebung der Signale ist ein erster Hinweis auf eine nicht definierte Struktur in Lösung.

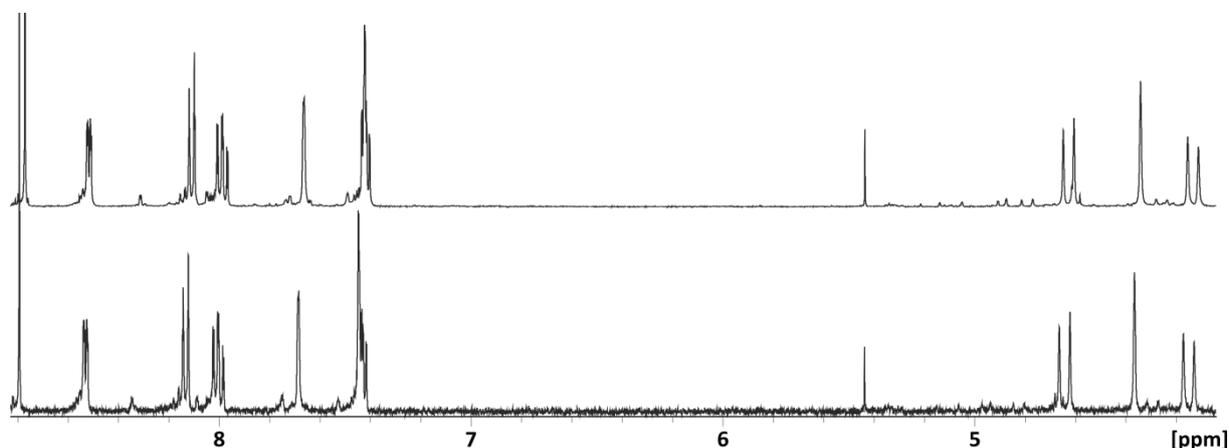


Abb. 3.2.34: $^1\text{H-NMR}$ von (*rac*)-**60** (unten) und (*rac*)-**60** + AgSbF_6 (oben).

Dies ist außergewöhnlich und lässt sich nicht ohne weitere Untersuchungen erklären. Das ESI-Massenspektrum der NMR-Probe zeigt jedoch eine Möglichkeit, wie es zu dieser Signalverschiebung kommt (**Abb. 3.2.35**). So finden sich im Massenspektrum keine Signale, die auf das 2:2 Helicat hindeuten würden.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Sehr auffallend ist die Signalreihe $[\text{Ag60}]^+$, $[\text{Ag60}_2]^+$, $[\text{Ag60}_3]^+$, die jedoch keinen Hinweis auf diskrete Aggregate gibt.

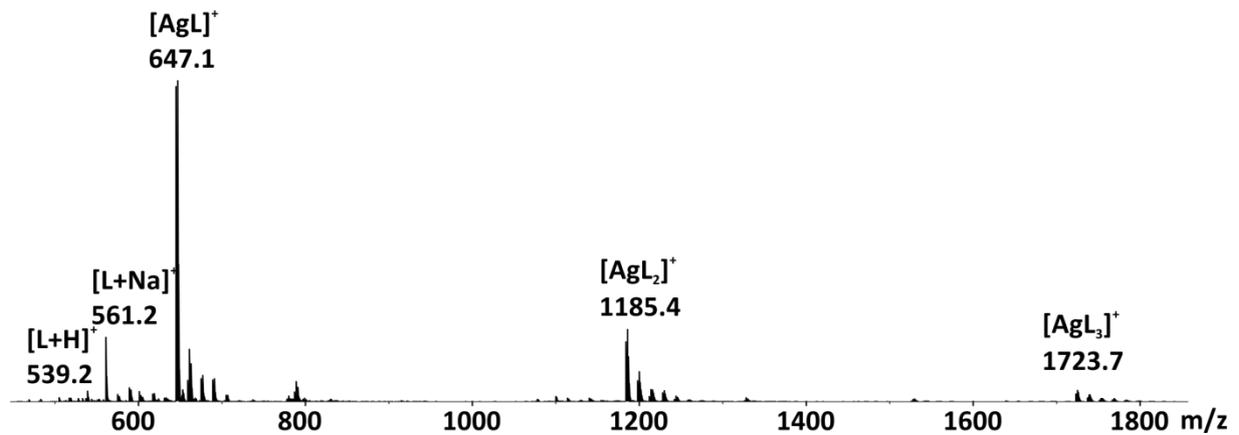


Abb. 3.2.35: ESI(+)-Massenspektrum von *(rac)*-**60** + AgSbF₆.

Die Ergebnisse bestätigen, dass Helicate mit dem Triazolpyridinliganden **58** möglich sind. Die Koordinationsfähigkeit von **60** ist wie eingangs beschrieben kleiner als die von **58** und führt zu keiner Helicatbildung. Die stärkere Bindung des Stickstoffs in 3-Position führt zu einem stärkeren Chelateffekt und somit einer höheren Komplexbildungskonstante. Beim Triazolpyridin mit koordinierendem Stickstoff in 2-Position des Triazolringes ist eine Koordination eines weiteren Stickstoffatoms als einzähliger Ligand an das Silberion kinetisch begünstigter als die Koordination des Triazols als Chelat.

Somit konnte mit dem Helicat $[\text{Ag}_2\mathbf{58}_2]^{2+}$ erstmals ein Helicat ausgehend von einem chiralen Liganden mit diesem Koordinationsmotiv gebildet werden. Darüber hinaus findet die Komplexierung diastereoselektiv nach einem *narcissistic self-sorting* statt, wobei der (R,R)-Ligand das Δ,Δ -Helicat und der (S,S)-Ligand das Λ,Λ -Helicat bildet.

3.2.5 Zinkkomplex des Salicylimin-Liganden **31**

In den zuvor präsentierten Ergebnissen waren alle Koordinationsverbindungen kationisch. So wurden Metallkationen von neutralen Liganden koordiniert. Im Folgenden wird ein Ligand gezeigt, der den Zugang zu neutralen Komplexen erlaubt.

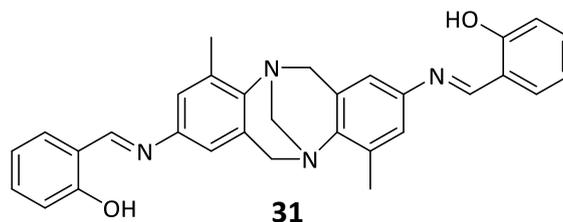


Abb. 3.2.36: Bis(salicylimin)-Ligand (*rac*)-**31**.

Der Salicylimin-Ligand **31** (**Abb. 3.2.36**), dessen Synthese in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, ist in der Lage nach dem Deprotonieren mit zweifach geladenen Kationen neutrale, zweisträngige, zweikernige Helicate zu bilden. Sein Koordinationsmotiv ähnelt dem des Salen-Liganden. Ein großer Unterschied ist aber, dass die beiden chelatisierenden Salicylimin-Einheiten nicht dasselbe Metallion koordinieren, sondern zwei Liganden jeweils zwei Metallionen koordinieren sollen. *Maverick* synthetisierte ähnliche Komplexe, bei denen cofacial jeweils zwei Kupfer(II)- oder Palladium(II)ionen quadratisch planar übereinander gestapelt wurden.^[90] Vergleichbare Komplexe mit Kupfer(II)- und Nickel(II)ionen zeigte *Barretta*^[91] *Su* synthetisierte 2000 erstmals ein neutrales, zweisträngiges, zweikerniges Helicat mit Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Cadmium(II)ionen und achiralen Liganden mit dem Salicylimin-Koordinationsmotiv.^[92] Im Falle des chiralen Liganden **31** sollen die Kationen ebenfalls tetraedrisch koordiniert werden und ein chirales Helicat bilden. So wurde eine Koordination mit Zink(II)acetatdihydrat nach einer Vorschrift von *Meng* durchgeführt.^[93] Die Bildung des 2:2-Helicates verläuft dabei in refluxierendem Ethanol. Als Zinksalz wurde dabei Zinkacetat verwendet, welches gleichzeitig als Base für die phenolischen Protonen diente. Im ¹H-NMR-Spektrum des Zinkkomplexes findet sich, wie zu erwarten ist, kein Phenol-Proton (**Abb. 3.2.37**). Zudem spalten die drei Signale, welche im Liganden-Spektrum um 7.0 ppm zusammenfallen, in drei separate Signale auf. Bis auf das Signal bei 7.4 ppm werden alle Liganden-Signale ins Hochfeld verschoben, was auf eine erfolgreiche Komplexbildung hindeutet.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

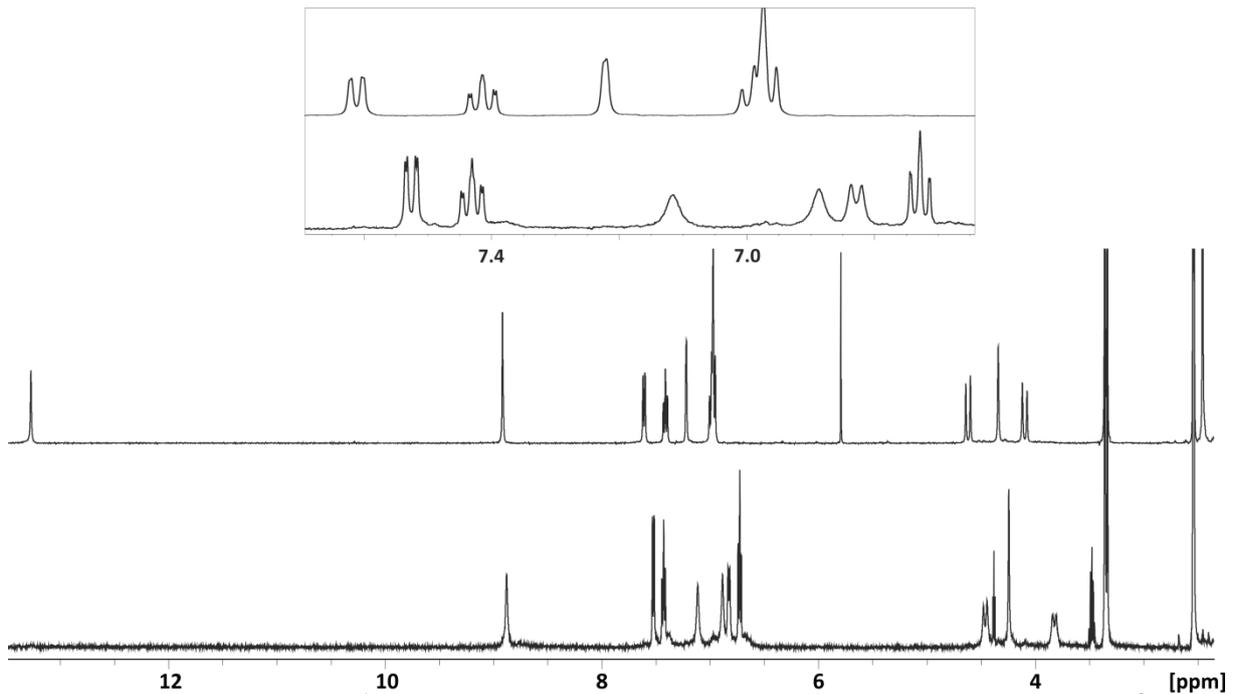


Abb. 3.2.37: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Liganden (*rac*)-**31** (oben) und (*rac*)-**31** + Zn^{2+} in DMSO-d_6 .

Der einfache Signalsatz zeigt, dass im Zuge der Komplexbildung keine Symmetrierniedrigung stattgefunden hat, die Komplexverbindung also eine zweizählige Symmetrie aufweisen muss. Im ESI-Massenspektrum sind neben dem Liganden vor allem die neutralen zweisträngigen, zweikernigen Helicate als Addukt mit einem Natrium- oder Kaliumion zu finden (**Abb. 3.2.38**).

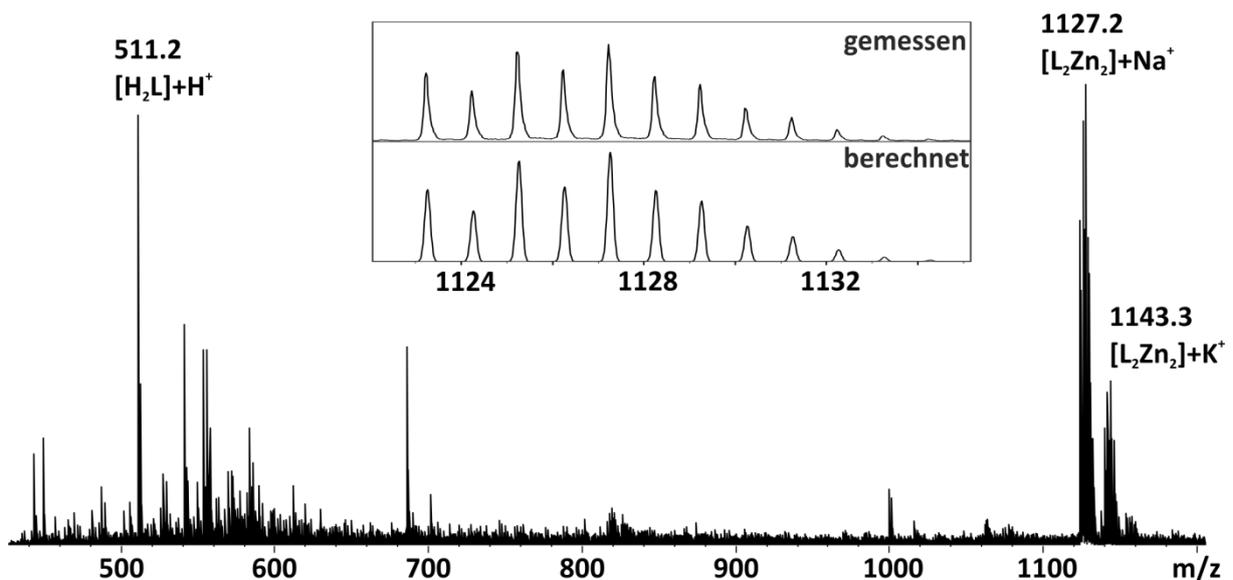


Abb. 3.2.38: ESI(+)-Massenspektrum von (*rac*)-**31** + Zn^{2+} .

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Bei Einsatz des enantiomerenreinen Liganden musste die Synthesevorschrift des Komplexes verändert werden, da nun der vollständige Ligand eingesetzt wurde und nicht der racemische Ligand erst im Zuge der Komplexbildung hergestellt wurde. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind deutlich dieselben Signale wie im Komplex des racemischen Liganden zu finden (**Abb. 3.2.39**). Dies lässt darauf schließen, dass auch bei Einsatz des Liganden in racemischer Form diastereoselektiv ein homochirales zweisträngiges, zweikerniges Helicat gebildet wird.

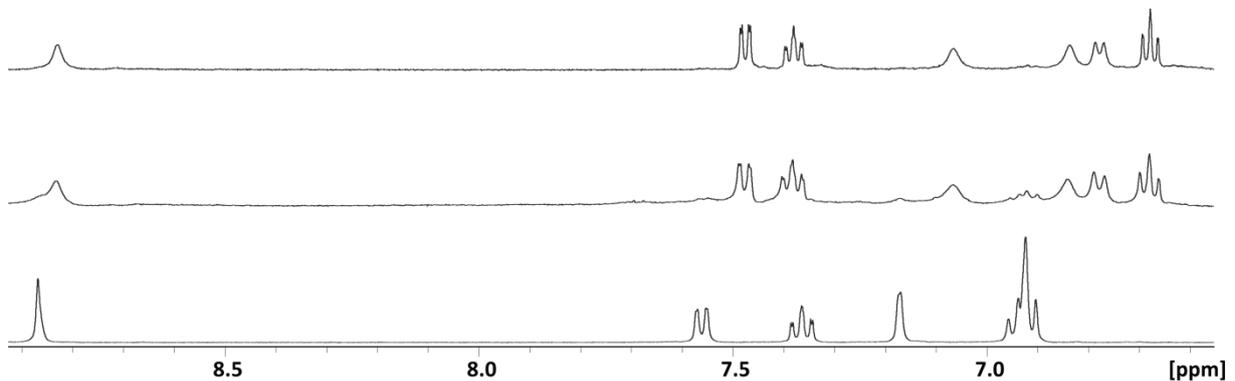


Abb. 3.2.39: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $(rac)\text{-31} + \text{Zn}^{2+}$ (oben), $(R,R)\text{-31} + \text{Zn}^{2+}$ (mitte) und $(rac)\text{-31}$ (unten).

In **Abb. 3.2.40** wird eine auf $PM6$ -Niveau berechnete mögliche Struktur des homochiralen zweisträngigen, zweikernigen Helicats gezeigt.

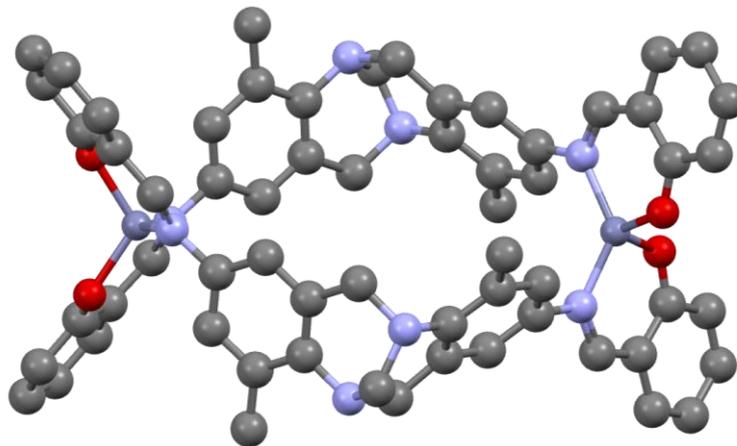


Abb. 3.2.40: $PM6$ -minimierte Struktur von $[\text{Zn}_2\mathbf{31}_2]$ (H-Atome sind ausgeblendet).

Es konnte schließlich durch Verdampfen des Lösemittels aus einer Komplexlösung in Dichlormethan/Ethanol ein vermessbarer Einkristall gewonnen werden.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

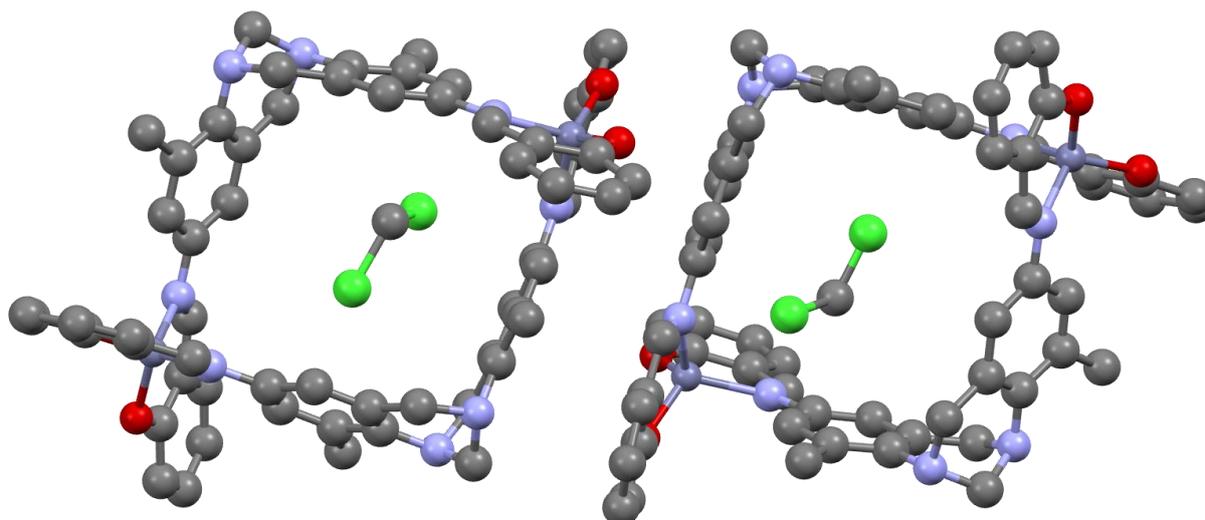


Abb. 3.2.41: Kristallstruktur des Komplexes $[\text{Zn}_2\mathbf{31}_2]$ (H-Atome sind ausgeblendet).

Bis auf die Orientierung der Phenylgruppen des Salicylrestes entspricht die Kristallstruktur der zuvor berechneten Struktur. In **Abb. 3.2.41** ist zudem gut die paarweise Anordnung der zueinander Enantiomeren Helicate im Kristall zu sehen (links (S,S)-konfigurierte Liganden und Λ -konfigurierte Metallzentren und rechts (R,R)-konfigurierte Liganden und Δ -konfigurierte Metallzentren). In der Cavität der Helicate findet sich jeweils ein Molekül Dichlormethan.

3.2.6 Neue Helicate mit Liganden auf Basis der Tröger'schen Base

Es konnten mit den zwei isomeren Formen des Imidazolylimins, den zwei isomeren Formen des Triazolpyridins und dem Salicylimin fünf neue Koordinationsmotive synthetisiert werden, die noch nie zuvor mit der Tröger'schen Base kombiniert wurden. Die Bildung dreisträngiger, zweikerniger Helicate konnte mit den hier vorgestellten Liganden nicht synthetisiert werden, da dafür ein größerer Abstand zwischen Metallbindungsstelle und dem Gerüst der Tröger'schen Base benötigt wird.

Im Falle von 2,8-disubstituierten Liganden auf Basis der Tröger'schen Base konnten mit den Imidazolylimin-Liganden **51** und **52** mit Silber(I)ionen diastereoselektiv homochirale, zweisträngige, zweikernige Helicate aufgebaut werden.

3.2 Komplexverbindungen zweizähliger, verbrückender Liganden

Mit dem Triazolpyridin-Ligand **58** konnte erstmals mit Silber(I)ionen diastereoselektiv ein zweisträngiges, zweikerniges Helicat gebildet werden. Dies ist bis jetzt das erste Helicat mit einem chiralen Liganden, der dieses Koordinationsmotiv trägt. Das isomere Triazolpyridin **60** ist durch die deutlich schwächere koordinative Bindung des Triazol-2-Stickstoffs nicht in der Lage, Helicate zu bilden. Mit dem Bis(salicylimin)-liganden **31** konnte erstmals diastereoselektiv ein neutrales zweisträngiges, zweikerniges Helicat mit Zink(II)ionen synthetisiert und durch eine Kristallstruktur bestätigt werden.

Es findet auch bei diesen Beispielen mit neuen Bindungsmotiven jeweils ein *narcissistic self-sorting* statt, das zu homochiralen Komplexen führt.

3.3 Komplexverbindungen einzähniger, verbrückender Liganden

In diesem Kapitel werden einzähnige, über das Grundgerüst der Träger'schen Base verbrückende Liganden vorgestellt. Mit diesen wird im Gegensatz zu den im vorigen Kapitel gezeigten, chelatisierenden Liganden das Konzept der *molecular library* verfolgt.

Weilandt und *Kiehne* fanden eine stereoselektive Selbstdiskriminierung bei der Komplexbildung der racemischen 2,8-Dicyano Träger'schen Base **7** mit *cis*-koordinativ abgesättigten Palladium(II)ionen, der sogenannten *Stang*-Ecke $(\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2)$.^[30] So finden sich bei racemischem Einsatz in diesem heterochiralen Komplex jeweils beide Enantiomere, sowie zwei Palladium(II)ionen mit dppp Rückgrat, was zusammen die Form einer Raute entstehen lässt (**Abb. 3.3.1**). *Weilandt* und *Kiehne* werteten die Anzahl an Signalen im ¹H-NMR des Komplexes als Hinweis für die Bildung eines diskreten Komplexes.^[31]

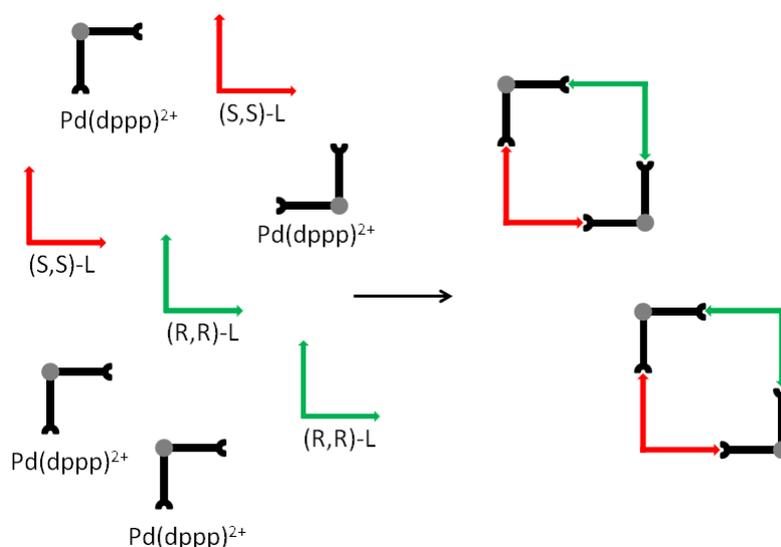


Abb. 3.3.1: Stereoselektive Selbstdiskriminierung.

Anhand von 4-Pyridylliganden zeigten sie zudem, dass eine erfolgreiche Selbstdiskriminierung zu heterochiralen Rauten aufgrund des Öffnungswinkels des Grundgerüsts ausschließlich mit Liganden der 2,8-disubstituierten Träger'schen Base möglich ist. Eine systematische Untersuchung aller Substitutionsmuster der Dicyano Träger'schen Base in Bezug auf ihre Koordination der *Stang*-Ecke wird im Folgenden gezeigt.

3.3.1 Synthese der Cyano- und Isocyano-Liganden

Sergeyev synthetisierte bereits die 4,10-Dicyano Träger'sche Base **64**,^[75] so dass im Zuge dieser Arbeit das 1,7- und 3,9-Derivat mit der Synthesevorschrift von *Weilandt* und *Kiehne* als neue Verbindungen hergestellt wurden (**Abb. 3.3.2**).

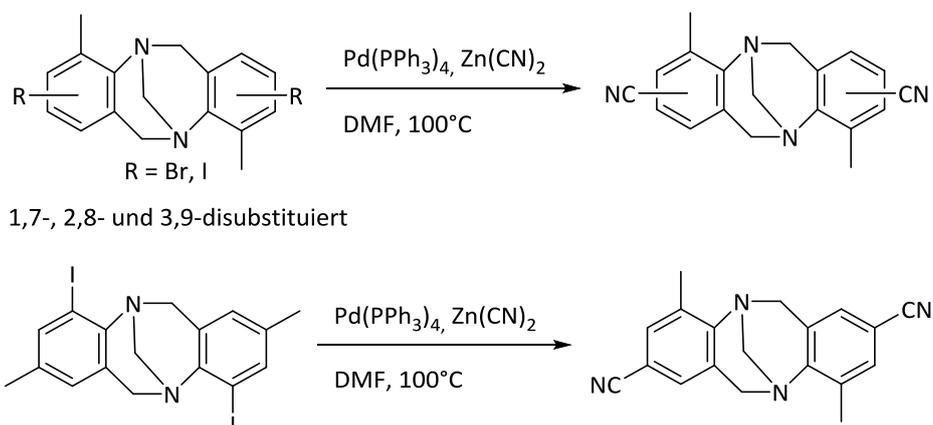


Abb. 3.3.2: Synthese der Dicyano Träger'schen Base.

Die Ausbeuten sind bei den 1,7- 2,8- und 3,9-Substitutionsmustern vergleichbar und liegen bei 88-100% (**Tab. 3.3.1**). Die C-C-Knüpfungsreaktion ist dabei so potent, dass es keinen signifikanten Unterschied macht, ob das Iod- oder Bromderivat als Ausgangssubstanz eingesetzt wird. Lediglich beim 4,10-Derivat, an dem die Reaktion *ortho* zum Gerüst-Stickstoffatom der Träger'schen Base abläuft, ist die Reaktion mit dem Iod-Edukt besser. Aber auch dieses führt lediglich zu einer Ausbeute von 72%.

	Br	I
1,7	-	88%
2,8	92%	98% (Lit.)
3,9	100%	92%
4,10	62% (Lit.)	72%

Tab. 3.3.1: Ausbeuten der Dicyano-TB-Synthese.

Wie von *Weilandt* und *Kiehne* gezeigt, können durch das ¹H-NMR erste Hinweise auf die Symmetrie des Komplexes erhalten werden.

3.3 Komplexverbindungen einzähniger, verbrückender Liganden

Da jedoch massenspektrometrische Untersuchungen von Koordinationsverbindungen mit Palladium-Kationen und Cyanid-Liganden lediglich mittels *cold-spray*-Massenspektrometrie möglich sind,^[94] auf die wir keinen Zugriff hatten, wurde eine alternative koordinierende Gruppe gesucht. Um Rückschlüsse auf die Struktur der Komplexe der Cyanid-Liganden machen zu können, sollte idealerweise die Geometrie des Liganden nicht verändert werden. Schließlich fiel die Wahl auf die kleinstmögliche Veränderung der koordinierenden Gruppe, ein einfaches Vertauschen des Stickstoff- und des Kohlenstoffatoms. So wurde anstatt der Cyano- beziehungsweise Nitril-Gruppe die Isocyano- oder Isonitril-Gruppe gewählt. Durch diese kleinstmögliche Veränderung bleibt die Geometrie des Liganden identisch, während sich das Koordinationsvermögen drastisch ändert.

Obwohl beide funktionellen Gruppen isoelektronisch zum Kohlenstoffmonoxid sind, ist die Isonitril-Gruppe durch die terminale Stellung des Kohlenstoffatoms dem Kohlenstoffmonoxid im Bindungsverhalten in Koordinationsverbindungen deutlich ähnlicher. Dadurch, dass beim Isonitril der weichere Kohlenstoff koordiniert, ist die Bindung zu Übergangsmetallen der höheren Perioden deutlich stärker und die Koordinationsverbindungen besitzen im Vergleich zu denen der Nitril-Liganden eine höhere kinetische Stabilität. Als ebenfalls starker σ -Donor und höchstens sehr schwacher π -Akzeptor ist die Koordinationsgeometrie der Isonitrilgruppe linear und eignet sich damit sehr gut für die Verwendung im Konzept der *molecular library*.^[95; 96]

In dieser Arbeit konnte auch das 1,7-Substitutionsmuster der Diamino Träger'schen Base racemisch erhalten werden. Die Synthese läuft dabei analog zum 2,8- und 3,9-Substitutionsmuster mittels Kondensation des entsprechenden Nitromethylanilins zum Grundgerüst der Träger'schen Base in Trifluoressigsäure. Diese 1,7-Dinitro Träger'sche Base wurde bereits von *Bhuiyan* im Jahr 2009 synthetisiert.^[76] Im zweiten Schritt wird die Dinitro-Verbindung mit elementarem Zink oder Eisen in Essigsäure/Ethanol reduziert (**Abb. 3.3.3**).

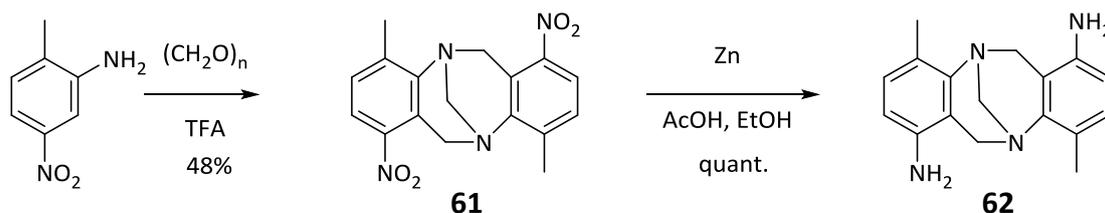


Abb. 3.3.3: Synthese der 1,7-Diamino Träger'schen Base.

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

Mit dem Diamin **62** zur Hand sind alle Substitutionsmuster der Diamino Träger'schen Base zugänglich. Die von den Diaminen ausgehende Synthesesequenz zum Isonitril wird anhand der 2,8-Diisocyano Träger'schen Base gezeigt, da diese als erstes synthetisiert wurde (**Abb. 3.3.4**). Die daran entwickelten Reaktionsbedingungen wurden anschließend auf die anderen Substitutionsmuster übertragen. Von der Diamino Träger'schen Base ausgehend kann durch säurekatalysierte Kondensation mit Ethylformiat das *N*-Formamid gebildet werden. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit kann dieses durch Filtration gewonnen werden. Aus demselben Grund wurde auch auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. Nach Trocknung im Hochvakuum wurde das Formamid nach einer Vorschrift von *Kitano* mit Hilfe von Dichloroethylphosphat durch eine Dehydratisierung zum Isocyanid umgesetzt.^[97]

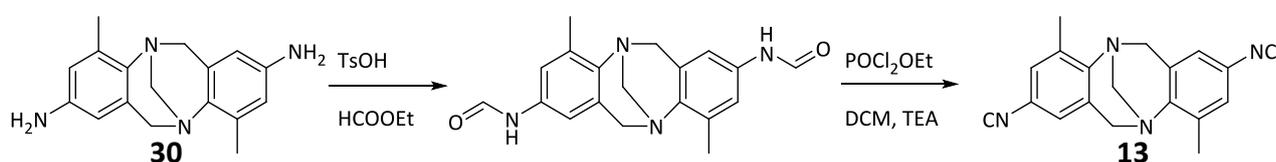


Abb. 3.3.4: Synthese der Diisocyano Träger'schen Base am Beispiel von **13**.

Das Diisonitril lässt sich schließlich, wie auch das Dinitril der Träger'schen Base sehr gut säulenchromatographisch aufreinigen. Die Ausbeuten liegen, je nach Substitutionsmuster, zwischen 9% für das 3,9-disubstituierte Isocyanid **66** und 22% für das 4,10-disubstituierte Isocyanid **67**. Von allen Substitutionsmustern konnten Kristallstrukturen erhalten werden (**Abb. 3.3.5**).

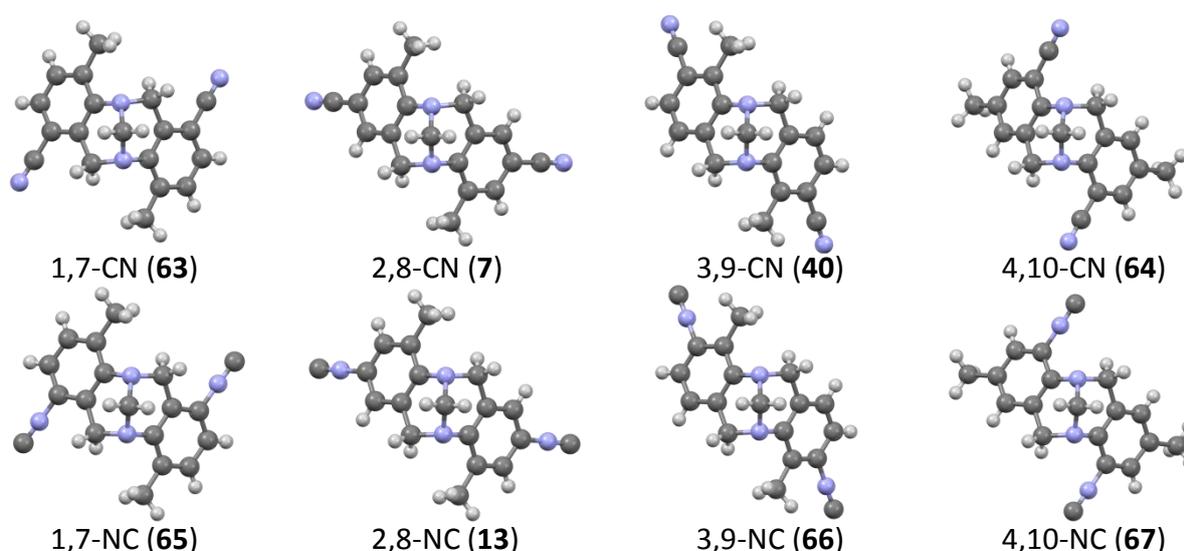


Abb. 3.3.5: Kristallstrukturen aller Dicyano und Diisocyano Träger'schen Basen.

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

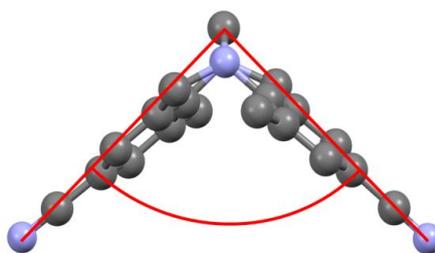
Der Vergleich der Kristallstrukturen der Cyanide und Isocyanide verdeutlicht noch einmal die strukturelle Ähnlichkeit. Diese geht so weit, dass gleiche Substitutionsmuster in identischen Punktgruppen (3,9- und 4,10-Substitutionsmuster) oder sogar in identischen Raumgruppen (1,7- und 2,8-Substitutionsmuster) kristallisieren (**Tab. 3.3.2**).

	-CN	-NC
1,7	P-1	P-1
2,8	C2/c	C2/c
3,9	Pbnb	Pccn
4,10	C2/c	P21/c

Tab. 3.3.2: Raumgruppen der Dicyano und Diisocyano Träger'schen Basen

Die entscheidende Eigenschaft der verbrückenden Liganden ist beim Konzept der *molecular library* der Winkel, der zwischen den beiden koordinierenden Einheiten aufgespannt wird. Im Falle der Träger'schen Base kann dieser Winkel über die Wahl der Substitution des Grundgerüsts eingestellt werden. In **Tab. 3.3.3** sind die entsprechenden Winkel zwischen den terminalen Atomen der koordinierenden Gruppen und dem Brücken-Kohlenstoffatom zwischen den beiden tertiären Aminen des Grundgerüsts gezeigt, die mittels der Kristallstrukturen bestimmt werden konnten.

	CN	NC
1,7	109.4°	108.9°
2,8	93.3°	94.1°
3,9	104.8°	106.2°
4,10	141.5°	134.2°



Tab. 3.3.3: Winkel der Dicyano und Diisocyano Träger'schen Basen.

Die Abweichungen der Winkel der 4,10-disubstituierten Träger'schen Basen stammen daher, dass bei der Dicyanoverbindung in der Kristallstruktur innerhalb der Cavität der Träger'schen Base fehlgeordnete Moleküle des Lösemittels Dichlormethan eingeschlossen sind.

3.3.2 Komplexverbindungen der Dicyano-substituierten Träger'schen Basen

Die Synthese der Palladium-Komplexe der Dicyano-Liganden entspricht der Literatur-Vorgabe von *Weilandt* und *Kiehne*.^[30] So bilden sich diese unmittelbar nach Zusammengeben des Liganden und des Metallsalzes in deuteriertem Dichlormethan.

1,7-Dicyano Träger'sche Base **63** mit Pd(dppp)(OTf)₂

Das ¹H-NMR-Spektrum des 1:1-Gemisches vom 1,7-Dicyanid **63** mit Pd(dppp)(OTf)₂ weist einen einfachen, scharfen Signalsatz auf, der auf keine Symmetrierniedrigung hinweist (**Abb. 3.3.6**). Die Signale sind zudem hochfeldverschoben, was auf eine erfolgreiche Komplexierung des Palladiums hindeutet.

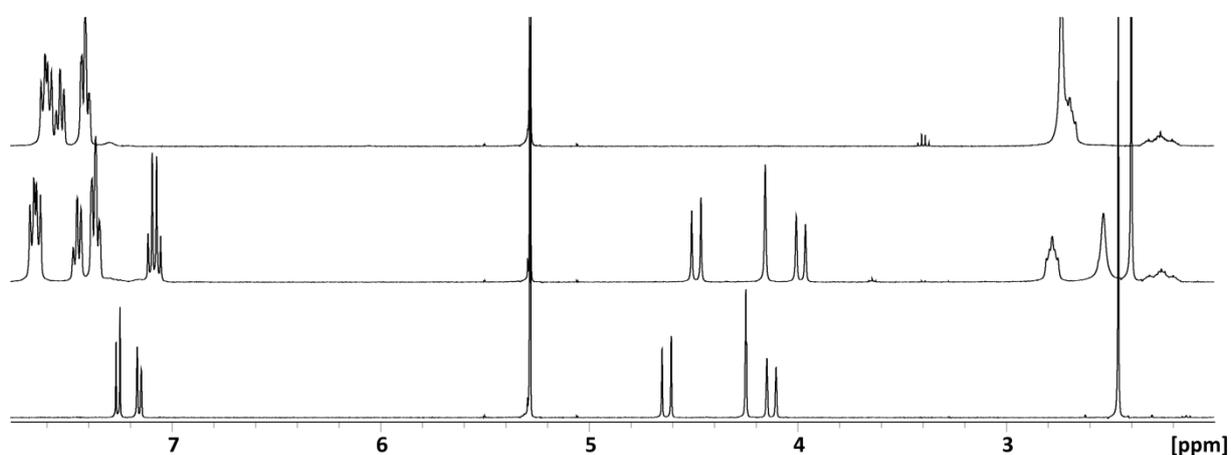


Abb. 3.3.6: ¹H-NMR von Pd(dppp)(OTf)₂ (oben), (*rac*)-**63** + Pd(dppp)(OTf)₂ (mitte) und (*rac*)-**63** (unten) in Dichlormethan-d₂.

Berechnungen zeigen, dass die Bildung einer heterochiralen 2:2-Raute durch eine selbstdiskriminierende Selbst-Sortierung möglich wäre. Dazu muss sich der Ligand extrem zum Palladium hin kippen, was eine Stufe in der Raute bewirkt (**Abb. 3.3.7**).

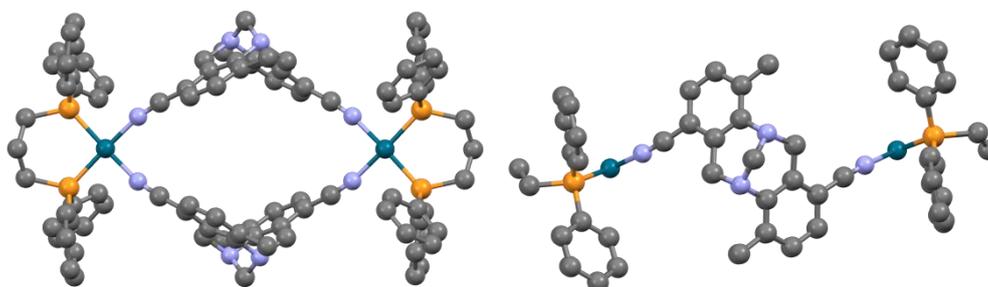


Abb. 3.3.7: PM6-minimierte Struktur einer 2:2-Raute von (*rac*)-**63** + Pd(dppp)(OTf)₂ (H-Atome sind ausgeblendet).

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

Ebenfalls möglich wäre eine dreieckige Komplexstruktur, bestehend aus drei *Stang*-Ecken und drei Liganden.

Es konnte aber durch Diffusion von Cyclopentan in eine Dichlormethanolösung des Komplexes vermessbare Einkristalle erhalten werden. Die so gewonnene Struktur zeigt jedoch eine vollkommen andere Anordnung der Liganden zueinander, als es die Berechnungen ergaben (**Abb. 3.3.8**). So bilden sich Zick-Zack-Stränge aus Koordinationspolymeren, die aus jeweils nur einem Enantiomer des Liganden gebildet werden. In der Seitenansicht erkennt man die optimale Raumauffüllung, die nur bei den enantiomerenreinen Polymeren auftritt. Dies könnte jedoch auch neben der Signalschärfe im $^1\text{H-NMR}$ als ein Hinweis darauf gedeutet werden, dass die Polymerstruktur lediglich ein Packungseffekt im Kristall ist und möglicherweise nicht das Koordinationsverhalten in Lösung widerspiegelt. So könnte durch eine alternative Kristallisationsmethode mit einem anderen Antisolvens eventuell eine andere Kristallstruktur erhalten werden, bei der nicht die polymere Spezies entsteht.

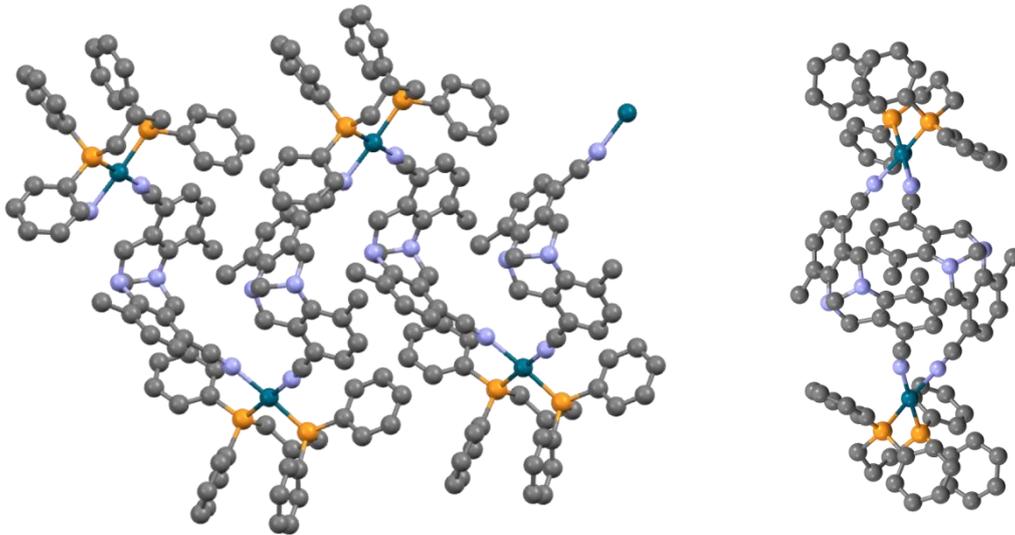


Abb. 3.3.8: Kristallstruktur von (*rac*)-**63** + Pd(dppp)(OTf)₂ in der Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) (H-Atome sind ausgeblendet).

3,9-Dicyano Träger'sche Base 40 mit Pd(dppp)(OTf)₂

Das 3,9-Derivat zeigt ebenfalls den erwarteten einfachen Signalsatz und einen Hochfeldshift der Ligandensignale (**Abb. 3.3.9**). Berechnungen zeigten, dass auch in diesem Fall eine heterochirale 2:2-Raute möglich ist.

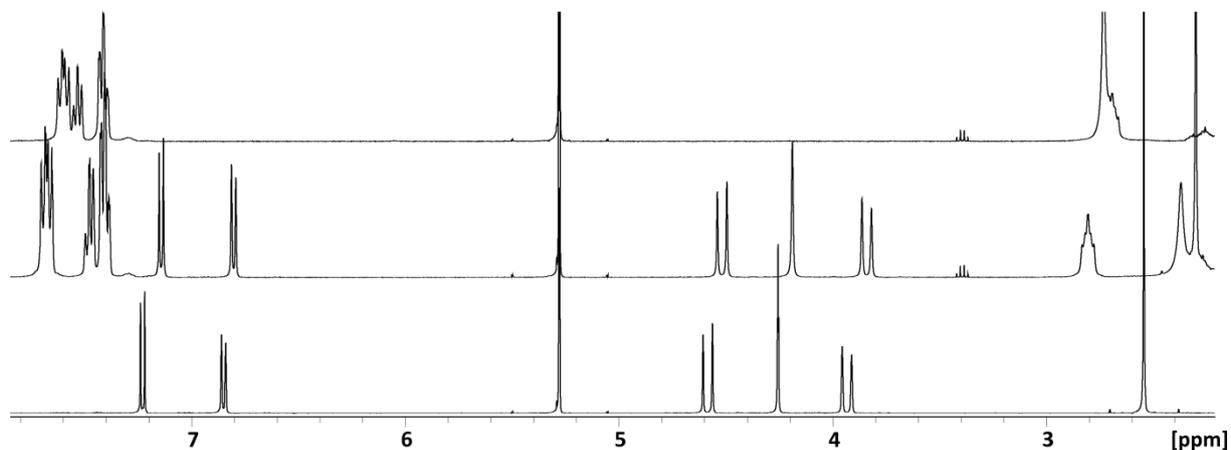


Abb. 3.3.9: ¹H-NMR von Pd(dppp)(OTf)₂ (oben), (*rac*)-**7** + Pd(dppp)(OTf)₂ (mitte) und (*rac*)-**7** (unten) in Dichlormethan-d₂.

Es konnte auch von diesem Komplex eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abb. 3.3.10**), die die Annahme des selbstdiskriminierenden Verhaltens bestätigte. So ist in dieser analog zum 2,8-Derivat und der von *Kiehne* und *Weilandt* erhaltenen Kristallstruktur ein fehlgeordnetes Molekül Dichlormethan in der Cavität der Raute enthalten, welches den Hohlraum der Raute sehr gut ausfüllt. Aufgrund des größeren Abstandes der Cyanogruppen innerhalb des Liganden bei der 3,9-Dicyano Träger'schen Base ist der Pd-Pd-Abstand mit 14.1 Å um 0.8 Å größer als bei der Komplexstruktur des 2,8-Derivats.

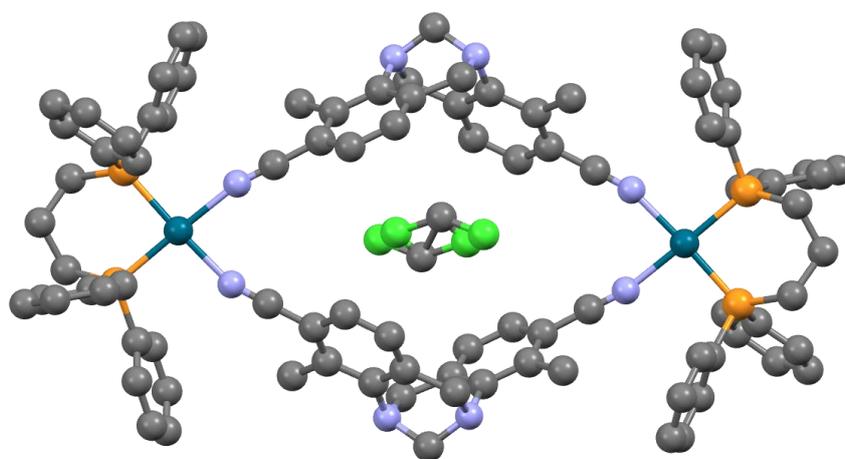


Abb. 3.3.10: Kristallstruktur von (*rac*)-**40** + Pd(dppp)(OTf)₂ (H-Atome sind ausgeblendet).

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

Auffallend ist hierbei zum einen, dass sich diese Raute überhaupt bildet, da dieses Ergebnis im klaren Widerspruch zu den Ergebnissen mit 4-Pyridylliganden von *Kiehne* und *Weilandt* steht.^[31] Entscheidend können hierbei aber neben der Vororganisation des 3,9-disubstituierten 4-Pyridylliganden mit seinem weiteren Öffnungswinkel auch sterische Gründe sein. So muss die Pyridylgruppe der *ortho* zu ihr liegenden Methylgruppe aus dem Weg gehen. Die Cyanogruppe hingegen ist aufgrund ihrer eindimensionalen Ausdehnung sterisch weniger anspruchsvoll.

4,10-Dicyano Träger'sche Base **64** mit Pd(dppp)(OTf)₂

Beim 4,10-Substitutionsmuster findet sich im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes ebenfalls ein definierter, einfacher Signalsatz (**Abb. 3.3.11**). Die Ligandensignale sind bis auf das Protonensignal *para* zur Cyanogruppe hochfeldverschoben. Durch die Signalschärfe ist eine definierte Struktur zu erwarten, Berechnungen ergaben aber kein sinnvolles Ergebnis. Aufgrund der Geometrie des Liganden ist jedoch keine 2:2-Raute möglich, was auf eine größere Komplexspezies hindeutet, die allerdings mangels vermessbarer Einkristalle nicht bewiesen werden konnte. Ein DOSY-NMR-Experiment bringt keine Ergebnisse für die Komplexe der Dicyano Träger'schen Base da die Bindung zu dynamisch ist. Die Signale des Liganden und der Palladiumecke scheinen in der Zeitskala der DOSY-Messung in Lösung separiert zu sein. NOESY-Experimente konnten jedoch anhand des Beispiels des 3,9-Derivats zeigen, dass Ligand und Palladium-Ecke in Lösung in räumlicher Nähe vorliegen.

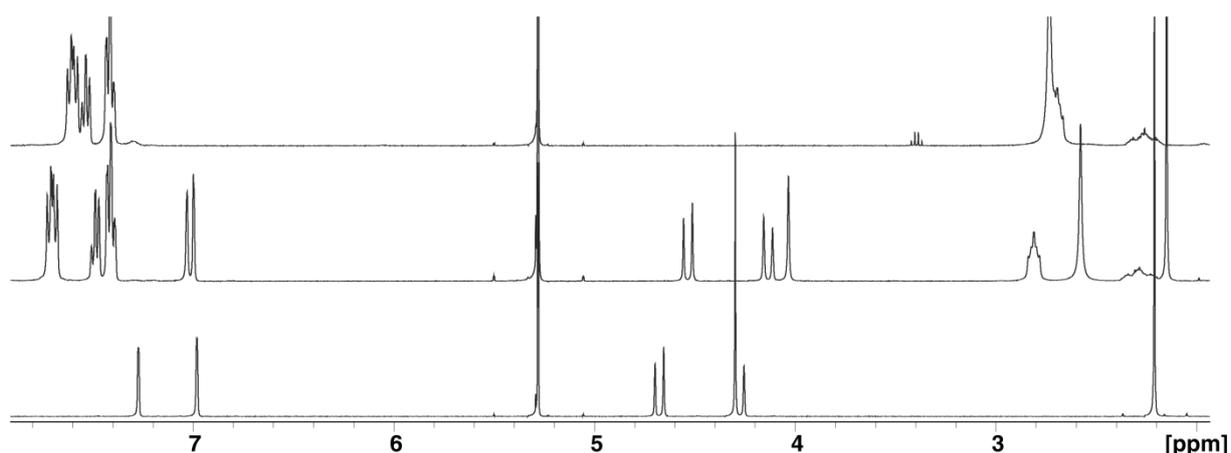


Abb. 3.3.11: ¹H-NMR von Pd(dppp)(OTf)₂ (oben), (*rac*)-**64** + Pd(dppp)(OTf)₂ (mitte) und (*rac*)-**64** (unten) in Dichlormethan-d₂.

Enantiomerenreine Komplexe der Dicyano-Liganden

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der enantiomerenreinem 2,8-Dicyano Träger'schen Base **7** mit $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ weist auf den ersten Blick nur geringe Unterschiede zum Spektrum des racemischen Liganden auf (**Abb. 3.3.12**). Dies ist bei den geringen strukturellen Unterschieden auch zu erwarten.

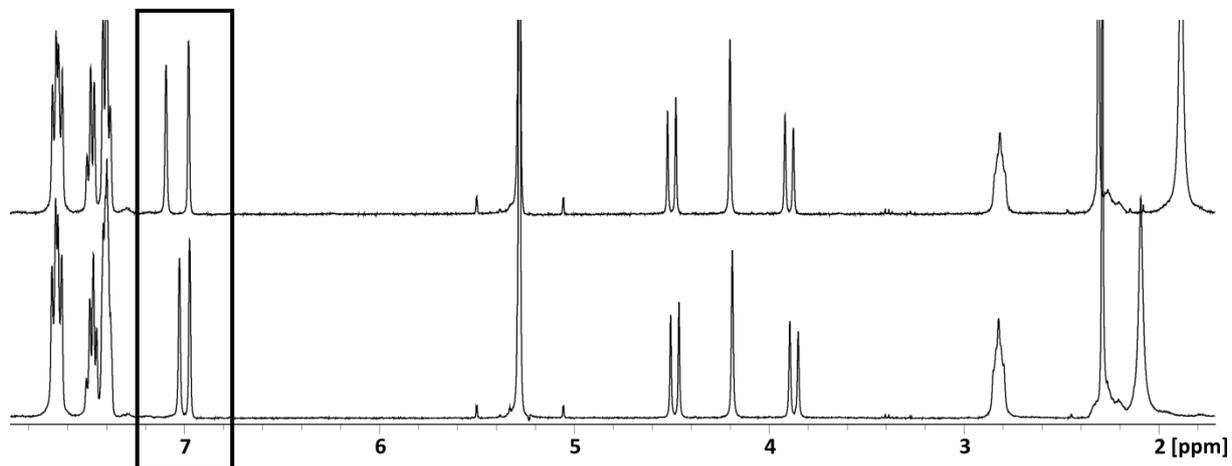


Abb. 3.3.12: $^1\text{H-NMR}$ von $(rac)\text{-7} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (oben) und $(R,R)\text{-7} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (unten).

Anhand der Signale der aromatischen Protonen der Liganden können die Spektren des racemischen und enantiomerenreinen Komplexes jedoch eindeutig unterschieden werden.

Da sich beim Einsatz des enantiomerenreinen Liganden nur der homochirale Komplex bilden kann, muss das davon verschiedene Komplexspektrum bei Einsatz des racemischen Liganden das des heterochiralen Komplexes sein. Diese beiden zueinander diastereomeren Komplexe können also anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums unterschieden werden. **Abb. 3.3.13** zeigt die von *Weilandt* und *Kiehne* erhaltene Kristallstruktur der heterochiralen Raute, sowie eine *PM6*-minimierte Struktur der homochiralen Raute.

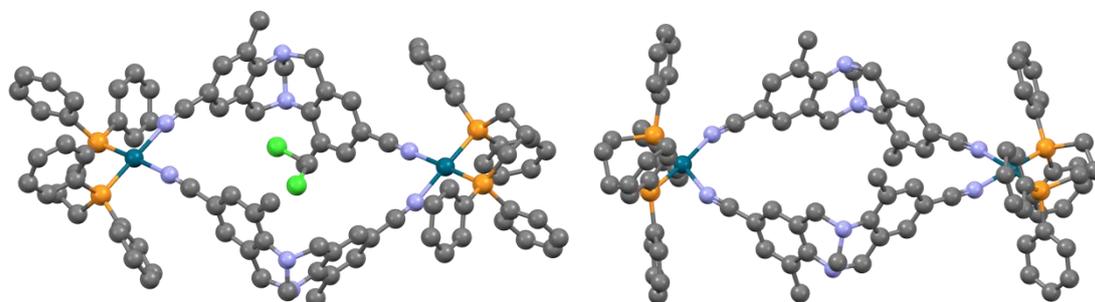


Abb. 3.3.13: Kristallstruktur von $(rac)\text{-7} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (links) und *PM6*-minimierte Struktur von $(R,R)\text{-7} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (H-Atome sind ausgeblendet).

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

Analog dazu folgt die Zuordnung beim 3,9-Dicyano Derivat **40**. Die allgemein sehr ähnlichen ^1H -NMR-Spektren bei der Komplexbildung des enantiomerenreinen und des racemischen Liganden mit der *Stang*-Ecke unterscheiden sich im aromatischen Bereich aber doch so deutlich, dass sie zwei unterschiedlichen Strukturen zugeordnet werden können (**Abb. 3.3.14**). Der enantiomerenreine Ligand führt zwangsläufig zu homochiralen Komplexen während der racemische Ligand auch in Lösung einen heterochiralen Komplex bildet.

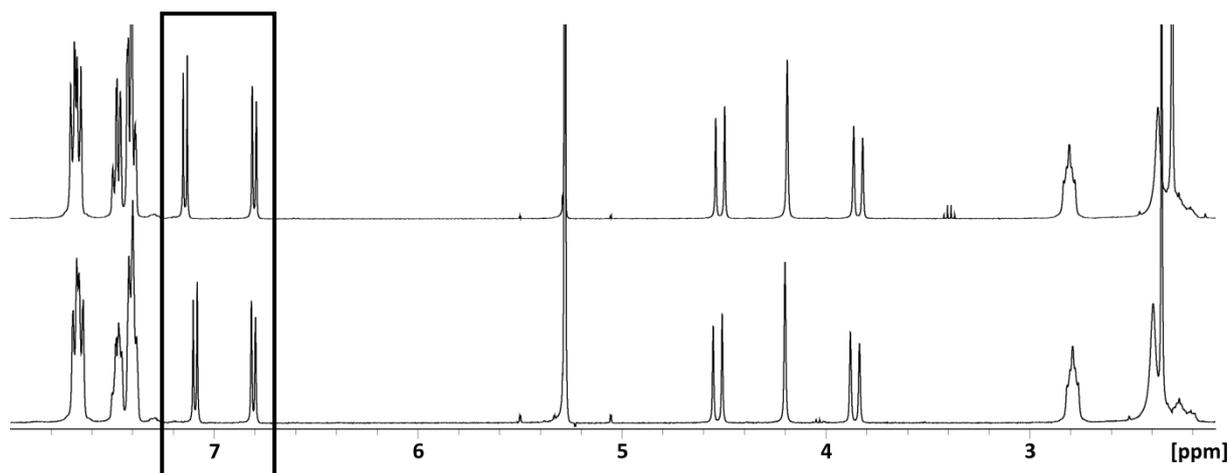


Abb. 3.3.14: ^1H -NMR von *(rac)*-**40** + $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (oben) und *(R,R)*-**40** + $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (unten).

Es kann geschlussfolgert werden, dass die heterochiralen, rautenförmigen Komplexe, die sich bei der Komplexbildung zweier enantiomerer Liganden mit zwei mittels *dppp* *cis*-verbrückten Palladium(II)ionen bilden, sowohl beim 2,8-, als auch beim 3,9-Derivat die energetisch günstigeren Diastereomere sind. Wäre dies nicht der Fall würden die Spektren des Komplexes mit racemischen Liganden denen des Komplexes mit enantiomerenreinen Liganden entsprechen, da sich die homochiralen Komplexe auch aus racemischer Lösung bilden können. Es findet somit bei allen Liganden, bei denen die Bildung der 2:2-Rauten möglich ist, eine Selbstdiskriminierung beziehungsweise ein *social self-sorting* der racemischen Liganden statt. Dies ist dahingehend interessant, dass sich die sehr ähnlichen 4-Pyridin-substituierten Liganden von *Kiehne* anders verhalten. So findet bei diesen Liganden ausschließlich bei den 2,8-disubstituierten Liganden ein *social self-sorting* statt, während beim 3,9-disubstituierten Liganden keinerlei Selektivität beobachtet wurde. So ist für die Selektivität nicht nur der Öffnungswinkel der Träger'schen Base entscheidend, sondern auch die räumliche Ausdehnung der koordinierenden Gruppe.

3.3.3 Komplexverbindungen der Diisocyano-substituierten Träger'schen

Basen

Die Komplexbildung der Dicyano Träger'schen Base mit dem *cis*-verbrückten Palladium(II)-Salz verlief in Dichlormethan unmittelbar nach dem Lösen bei Raumtemperatur. Die Bildung vergleichbarer Komplexe der Diisocyano Träger'schen Base wurde zunächst unter entsprechenden Bedingungen und in derselben Konzentration (10 mmol/L) mit der zuerst synthetisierten 2,8-Diisocyano Träger'schen Base **13** versucht. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Komplexbildungsversuches zeigt die charakteristische Verschiebung der Ligandensignale ins Hochfeld (**Abb. 3.3.15**). Im Gegensatz zu dem vergleichbaren Cyano-Komplex sind jedoch im Aromatenbereich deutlich zwei Spezies im Integralverhältnis 1:1.5 zu erkennen. Eine erneute Messung des Spektrums nach 12 Stunden zeigte keinerlei Veränderung, was darauf schließen lässt, dass sich zumindest eine Spezies in einem kinetischen lokalen Minimum befindet. Die kinetische Stabilität scheint also deutlich höher zu sein als bei den entsprechenden Cyano-Komplexen, bei denen unmittelbar das globale Minimum erreicht wird.

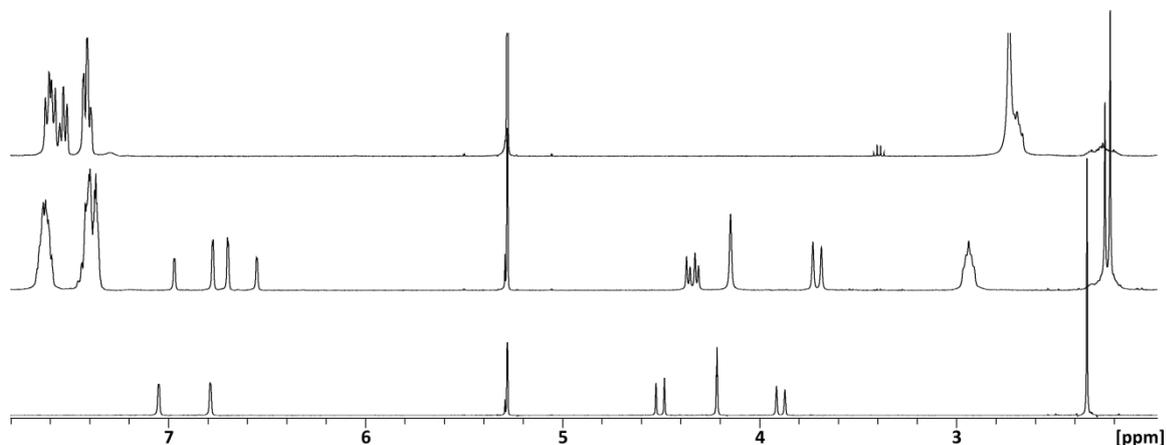


Abb. 3.3.15: ^1H -NMR von $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (oben), $(rac)\text{-13} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (mitte) und $(rac)\text{-13}$ (unten) in Dichlormethan- d_2 .

Da jedoch selektiv nur eine Spezies der 2:2-Raute entstehen sollte, wurde ein kurzes Erhitzen der Reaktionslösung in Betracht gezogen. Dazu musste jedoch aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Dichlormethan das Lösemittel gewechselt werden.

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

Wegen der guten Löslichkeit des Palladiumsalzes in Acetonitril bot sich dieses als höhersiedendes Lösemittel an. Die Isocyanid-Liganden lösen sich zwar nicht gut in Acetonitril, im Zuge der Komplexbildung gehen sie jedoch vollständig in Lösung. In ersten Versuchen wurde die Reaktionsmischung bei 60°C für 1 Stunde gerührt und nach Abkühlen ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen (**Abb. 3.3.16**).

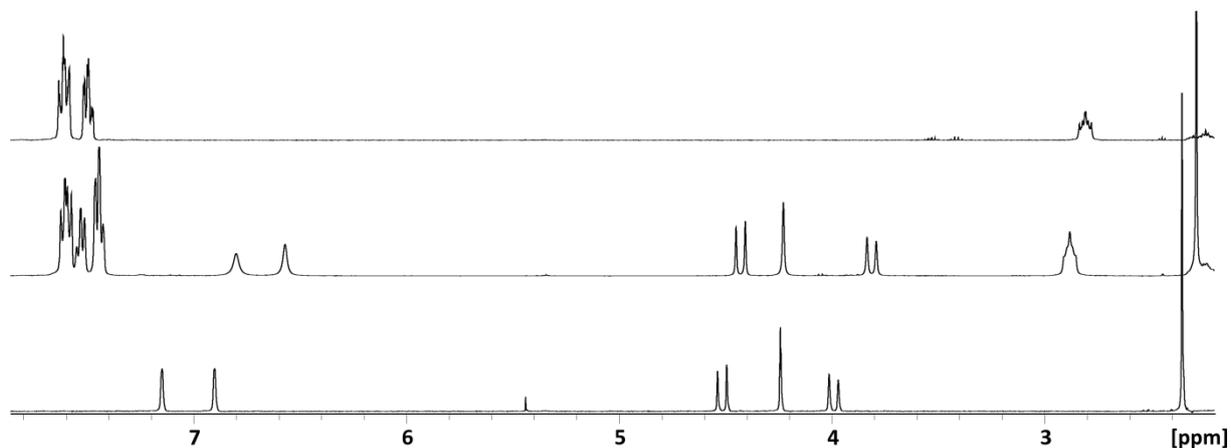


Abb. 3.3.16: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (oben), $(\text{rac})\text{-13} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (mitte) und $(\text{rac})\text{-13}$ (unten) in Acetonitril- d_3 .

Dieses zeigte den erwarteten einfachen Signalsatz, welcher durch den Symmetrieerhalt des Liganden ein erster Hinweis auf die erfolgreiche Bildung der 2:2-Raute war. In weiteren Versuchen zeigte sich, dass eine Reaktionszeit von unter zehn Minuten und eine Temperatur von 50°C ausreicht, um die Komplexbildung zu vervollständigen. Diese Bedingungen konnten auf alle folgenden Komplexbildungsversuche übertragen werden.

Wie anfangs in diesem Kapitel gezeigt, sind die Palladium-Komplexverbindungen der Diisocyanido Tröger'schen Base sowohl kinetisch als auch thermodynamisch stabiler als die entsprechenden Dicyano-Analoga und damit für massenspektrometrische Untersuchungen zugänglich. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektrospray-Ionisierung (ESI) gewählt, die sich bei vielen supramolekularen Aggregaten als ausreichend sanft erwiesen hat. Ein weiterer Vorteil davon ist, dass die Komplexlösungen, welche in NMR-Konzentrationen angesetzt wurden, nach Verdünnung direkt ins Massenspektrometer injiziert werden können. Es entfällt eine weitere Probenpräparation.

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

Erste Massenspektren wurden nach Verdünnung mit Acetonitril aufgenommen und zeigten die gewünschten Aggregate. Eine Verdünnung mit Methanol führte jedoch zu einer weiteren Stabilisierung der Komplexe im Electro-Spray und somit zu einem wesentlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis, weshalb Methanol als verdünnendes Lösemittel standardmäßig eingesetzt wurde und nur die so präparierten Proben in Folge gezeigt werden.

1,7-Diisocyano Träger'sche Base **65** mit Pd(dppp)(OTf)₂

Im ¹H-NMR-Spektrum der Komplexbildung von Pd(dppp)(OTf)₂ mit der 1,7-Diisocyano Träger'schen Base **65** sind deutlich mehrere Signalsätze zu sehen (**Abb. 3.3.17**). Es findet somit keine selektive Bildung eines einzelnen diskreten Aggregats statt. Die Signale des Liganden sind aber stark hochfeldverschoben, was auf eine erfolgreiche Komplexbildung hindeutet. Anhand der Methylgruppensignale des Liganden im Bereich von 2 ppm sind mindestens drei unterschiedliche Spezies zu erkennen.

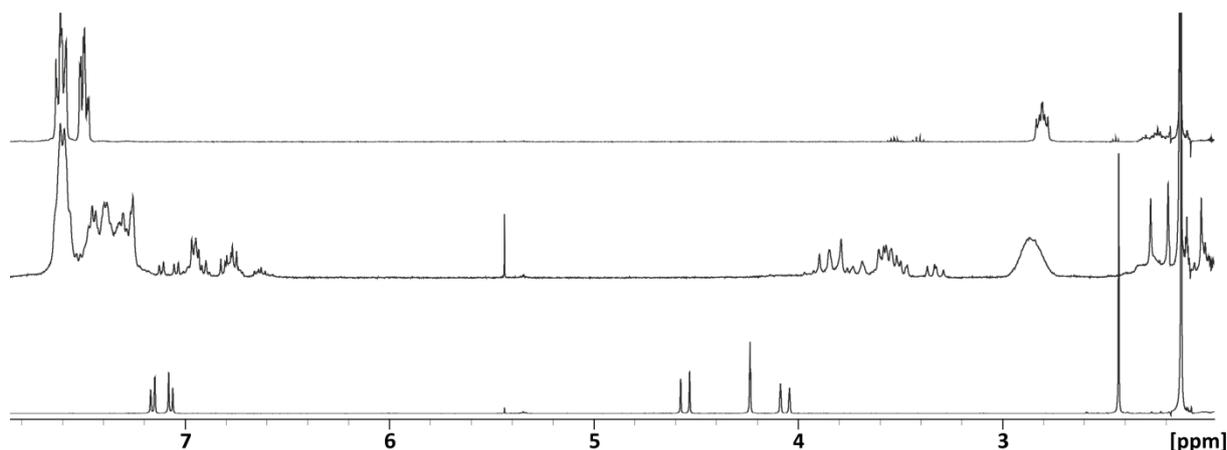


Abb. 3.3.17: ¹H-NMR von Pd(dppp)(OTf)₂ (oben), (*rac*)-**65** + Pd(dppp)(OTf)₂ (mitte) und (*rac*)-**65** (unten) in Acetonitril-d₃.

Das ESI(+)-Massenspektrum der Komplexverbindung von (*rac*)-**65** und Pd(dppp)(OTf)₂ zeigt den Molpeak bei m/z = 850.3 (**Abb. 3.3.18**). Unter diesem Signal lassen sich eine einfach, eine zweifach und eine dreifach geladene Spezies erkennen, die die *Stang*-Ecke, den Liganden und die Methoxy-Anionen jeweils im Verhältnis 1:1:1, 2:2:2 und 3:3:3 enthalten. Die einfach und dreifach geladenen Spezies zeigen sich dabei in der stärksten Intensität. Zudem sind weitere zweifach geladene Spezies mit drei Pd-Ecken und drei Liganden und unterschiedlichem Anteil an Methoxy-substituierten Triflat-Anionen zu finden.

3.3 Komplexverbindungen einzähniger, verbrückender Liganden

Diese Massenspektrometrischen Ergebnisse sprechen sehr stark für eine diskrete 3:3 Verbindung.

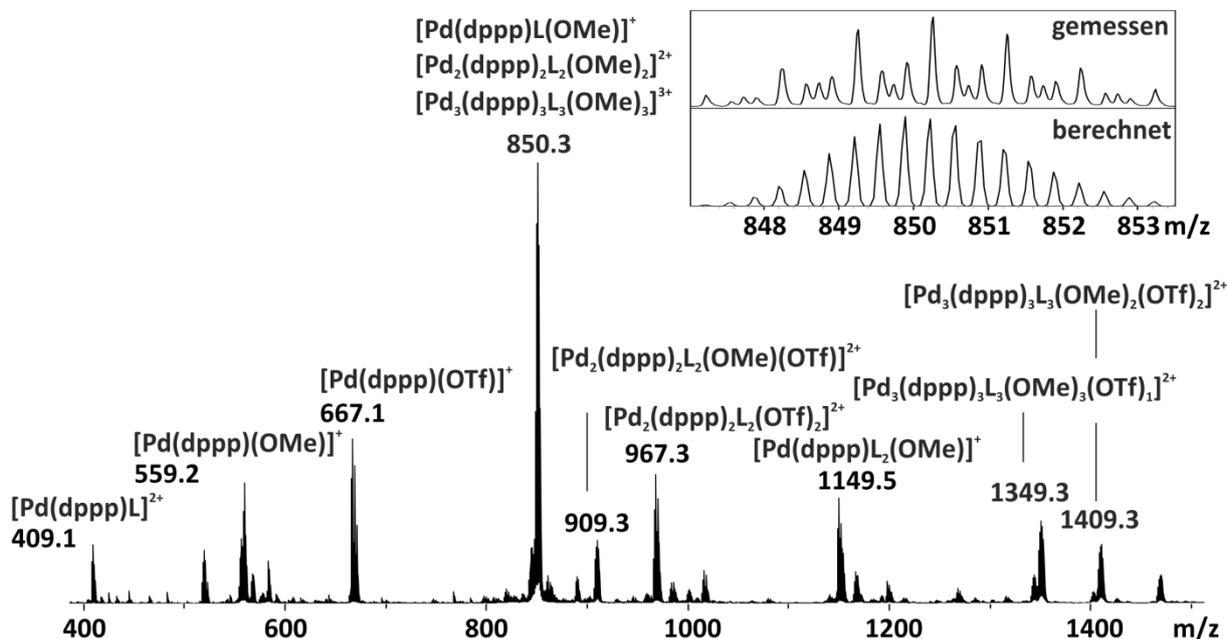


Abb. 3.3.18: ESI-Massenspektrum von *(rac)*-65 + Pd(dppp)(OTf)₂.

Berechnungen zeigen, dass durch den großen Öffnungswinkel des Liganden die Struktur eines D₃-symmetrischen Komplexes in Form eines Dreiecks, bestehend aus drei Palladium-Ecken und drei Liganden, plausibel ist. Bei racemischem Einsatz des Liganden können dabei verschiedene symmetrische und auch unsymmetrische Diastereomere entstehen, welche die verschiedenen Spezies im NMR erklären würde. **Abb. 3.3.19** zeigt eines dieser Diastereomere, bei dem alle Liganden die gleiche Konfiguration besitzen.

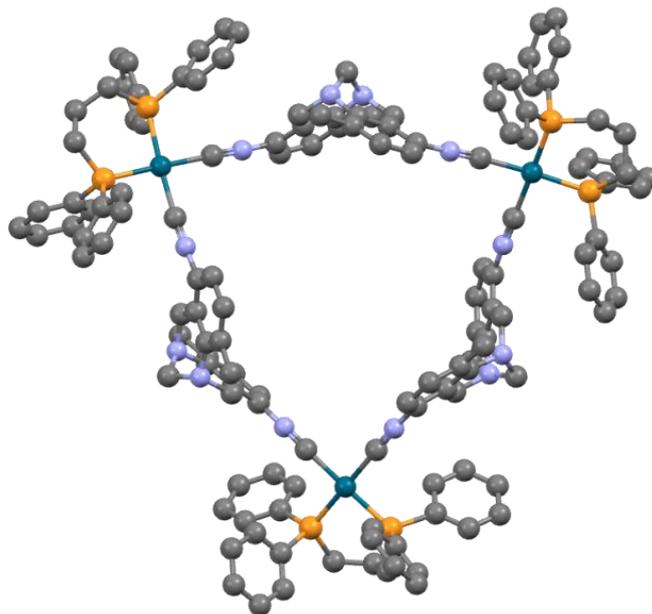


Abb. 3.3.19: *PM6*-minimierte Struktur von (*S,S*)-**65** + Pd(dppp)(OTf)₂ (H-Atome sind ausgeblendet).

Diese Ergebnisse sprechen auch dafür, dass die Kristallstruktur des Cyano-Analogons mit demselben Substitutionsmuster auf einen Packungseffekt im Zuge der Kristallisation zurückzuführen ist und nicht das Verhalten in Lösung widerspiegelt. Weitere Bestätigung dafür könnte der Einsatz des enantiomerenreinen Liganden bringen, der allerdings noch nicht zugänglich ist. Mit diesem sollte aber im ¹H-NMR-Spektrum nur eine Spezies entstehen.

2,8-Diisocyano Träger'sche Base 13 mit Pd(dppp)(OTf)₂

Wie schon in **Abb. 3.3.16** gezeigt, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum vom Diisonitril **13** mit der *Stang*-Ecke einen scharfen Signalsatz. Es ist keine Symmetrierniedrigung eingetreten. Ein DOSY-NMR-Experiment zeigt zudem eindeutig, dass alle Signale zu einer Spezies gehören (**Abb. 3.3.20**). Als hydrodynamischer Radius wurde nach Einberechnung eines Korrekturfaktors von *Macchioni* für nicht-kugelförmige Moleküle ein hydrodynamischer Radius von 18.2 Å gefunden, was sehr gut zu den 13.8 Å für den kleineren Radius und 24.2 Å für den größeren Radius der Raute, ermittelt aus einer *PM6*-minimierten Struktur, passt.^[98]

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

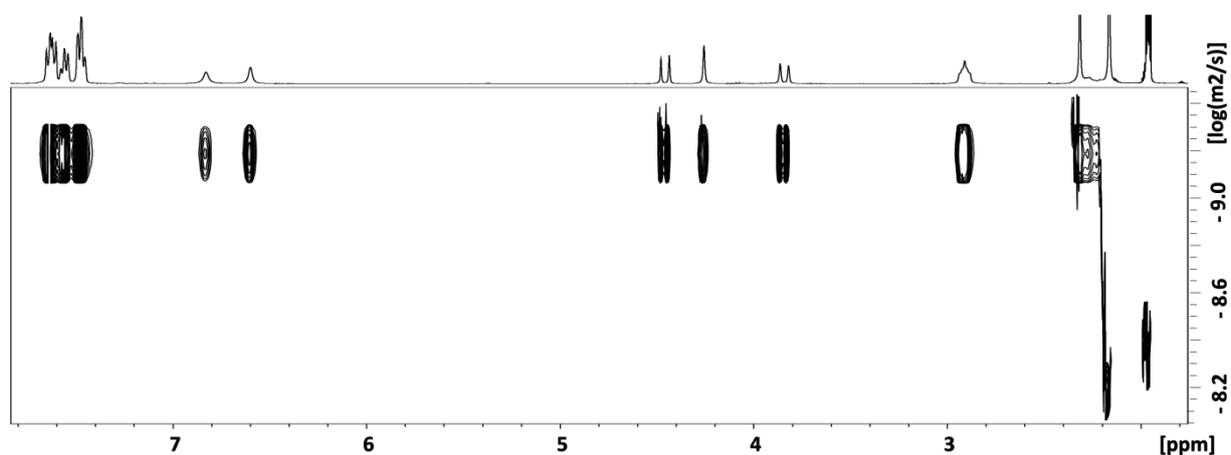


Abb. 3.3.20: DOSY-NMR-Spektrum von *(rac)*-13 + Pd(dppp)(OTf)₂.

Das ESI(+)-Massenspektrum zeigt ausschließlich die gewünschten 2:2-Aggregate (Abb. 3.3.21). Im Isotopenmuster des Molpeaks ist ein kleiner Anteil des 1:1-Fragmentes zu sehen, jedoch überwiegt der Anteil der zweifach geladenen Spezies. In diesem Spektrum zeigt sich wieder der stabilisierende Effekt der Methoxy-Anionen aus dem verdünnenden Lösemittel für die rautenförmigen Komplexverbindungen.

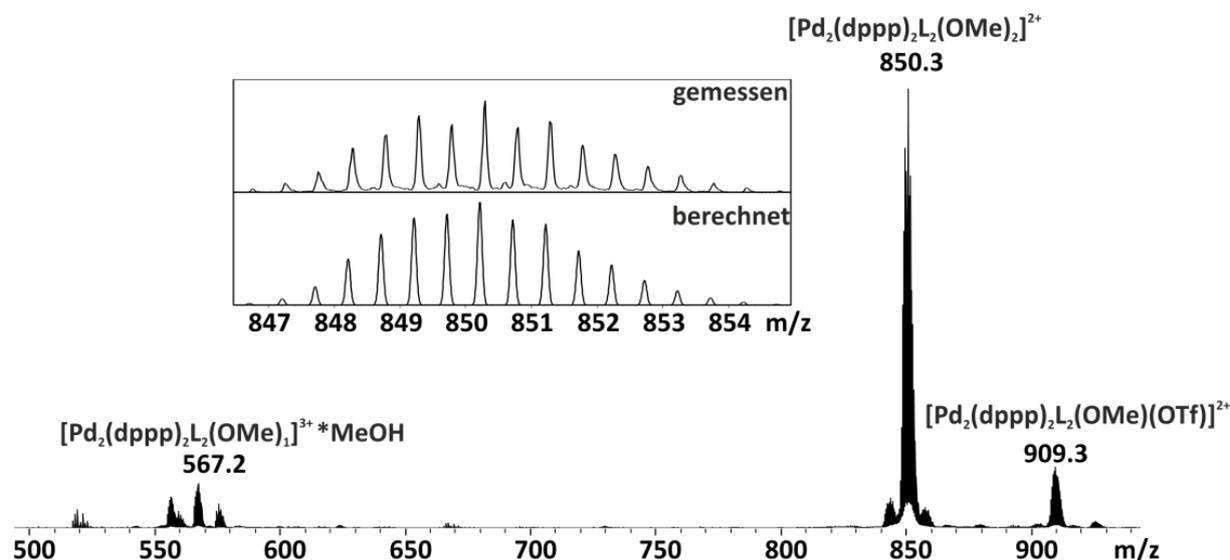


Abb. 3.3.21: ESI-Massenspektrum von *(rac)*-13 + Pd(dppp)(OTf)₂.

Aus der Komplex-NMR-Lösung konnte durch Diffusion von Diethylether in die Acetonitrillösung ein für die Röntgenstrukturanalyse vermessbarer Einkristall gewonnen werden. Die erhaltene Kristallstruktur bestätigt die Ergebnisse aus NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (Abb. 3.3.22).

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

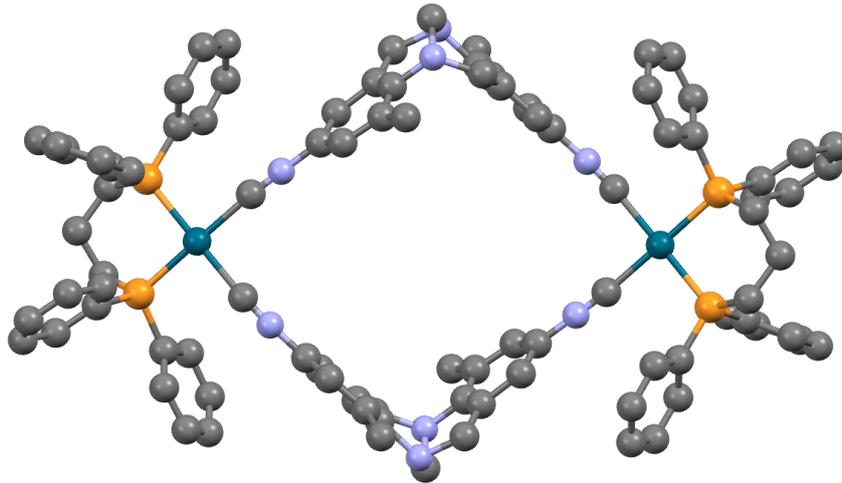


Abb. 3.3.22: Kristallstruktur von (*rac*)-**13** + Pd(dppp)(OTf)₂ (H-Atome sind ausgeblendet).

Die Ausmaße dieser Raute betragen im Kristall $r_{\max} = 25.1 \text{ \AA}$ und $r_{\min} = 14.5 \text{ \AA}$. Der Wert der DOSY-NMR-Messung liegt somit wie erwartet dazwischen. Der Pd-Pd- Abstand ist mit 13.1 \AA nur minimal kleiner als die 13.3 \AA des Cyano-Analogons von *Weilandt*,^[30] was die Vergleichbarkeit unterstreicht. Die N-C-Bindungslänge ist mit $1.08\text{-}1.1 \text{ \AA}$ geringer als die im Liganden vorliegenden 1.16 \AA , was gegen eine π -Rückbindung spricht, durch die zum einen die Bindung verlängert werden würde, sowie der Winkel von einer linearen Koordination abweichen kann. Bei der C-Pd-Bindung kann also im Falle des Diisocyano-Liganden der Tröger'schen Base von einer reinen σ -Bindung ausgegangen werden.

3,9-Diisocyano Träger'sche Base 66 mit Pd(dppp)(OTf)₂

Im ¹H-NMR-Spektrum der 3,9-Diisocyano Träger'schen Base **66** findet sich ein einfacher Signalsatz, der auf ein Aggregat mit gleicher Symmetrie wie die des Liganden deutet (**Abb 3.3.23**). Die Protonen-Signale des Liganden sind im Vergleich zum freien Liganden hochfeldverschoben.

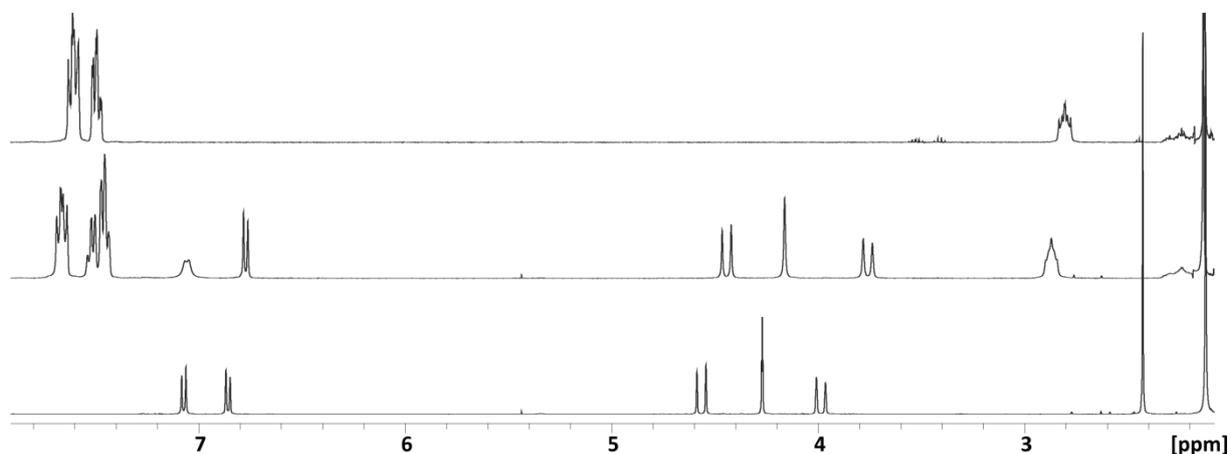


Abb. 3.3.23: ¹H-NMR von Pd(dppp)(OTf)₂ (oben), (*rac*)-**66** + Pd(dppp)(OTf)₂ (mitte) und (*rac*)-**66** (unten) in Acetonitril-d₃.

Ein DOSY-NMR zeigt auch hier, dass alle Signale zu einem Aggregat gehören (**Abb. 3.3.24**). Der daraus ermittelte hydrodynamische Radius beträgt 18.1 Å. Auch hier ist die Übereinstimmung mit den berechneten Werten (12.9 Å für den kleineren Radius und 24.4 Å für den größeren Radius der Raute) sehr groß.

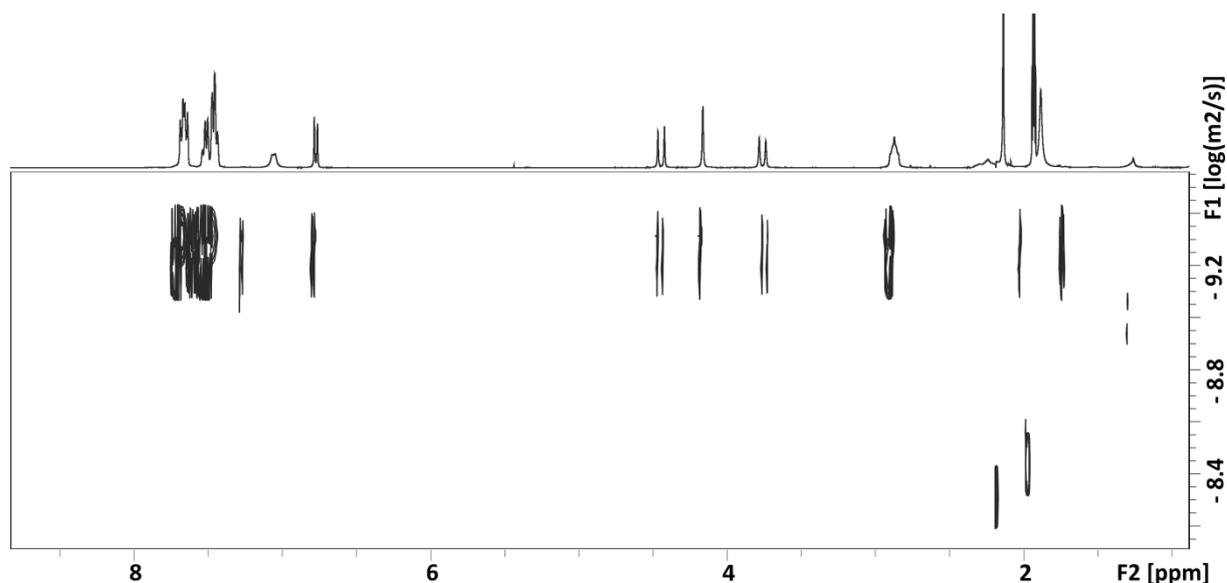


Abb. 3.3.24: DOSY-NMR-Spektrum von (*rac*)-**66** + Pd(dppp)(OTf)₂.

3.3 Komplexverbindungen einzähniger, verbrückender Liganden

Das ESI(+)-Massenspektrum zeigt deutlich die Signale eines 2:2 Komplexes des Liganden mit der *Stang*-Ecke (**Abb. 3.3.25**). Der höhere Anteil an nicht-komplexierter Palladium-Ecke im Vergleich zum 2,8-Isomer des Liganden kann darauf hindeuten, dass die Komplexierung etwas gehinderter und durch den größeren Winkel des Liganden geometrisch nicht ideal vororganisiert sein könnte.

Die drei Signale bei $m/z = 850.3$, 909.3 und 967.3 zeigen die 2:2-Raute mit zwei Methoxy-Anionen, einem Methoxy- und einem Triflat-Anion und zwei Methoxy Triflat-Anionen.

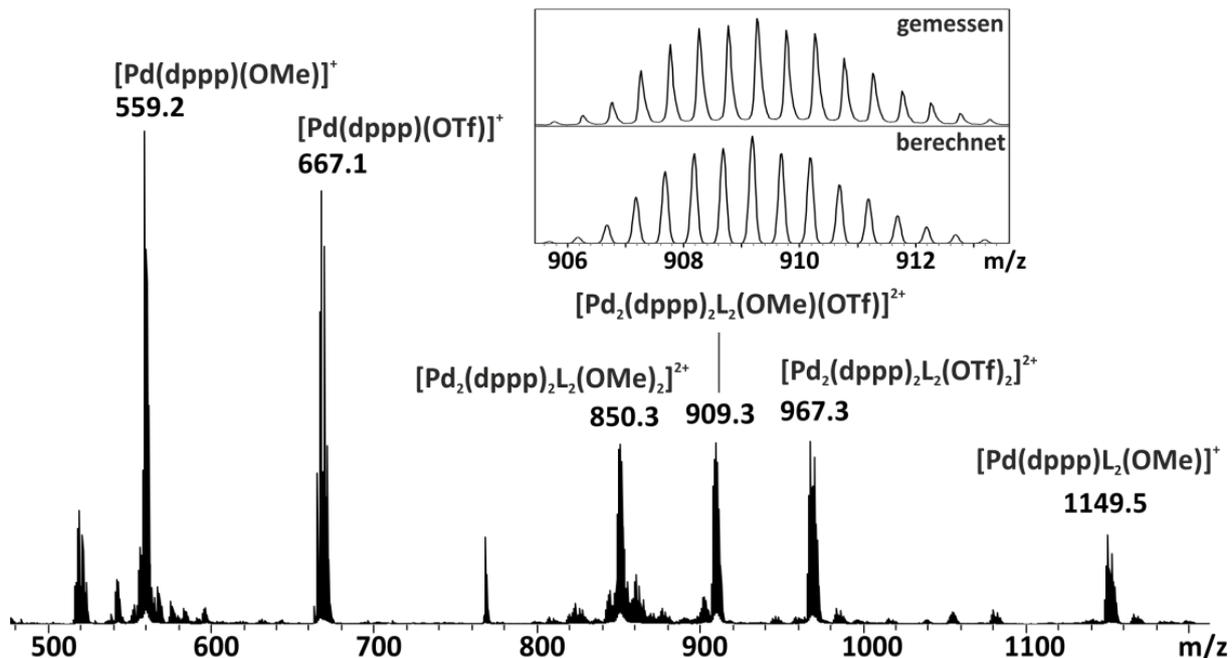


Abb. 3.3.25: ESI-Massenspektrum von *(rac)*-66 + Pd(dppp)(OTf)₂.

Es konnte auch bei diesem Komplex analog zum 2,8-disubstituierten Liganden ein vermessbarer Einkristall durch Diffusion von Diethylether in die Komplexlösung aus Acetonitril erhalten werden (**Abb. 3.3.26**).

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

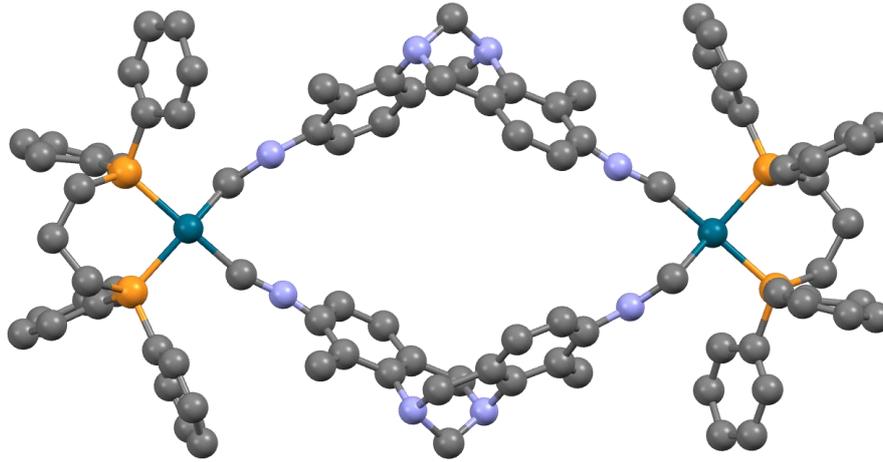


Abb. 3.3.26: Kristallstruktur von (*rac*)-**66** + Pd(dppp)(OTf)₂ (H-Atome sind ausgeblendet).

Die Kristallstruktur bestätigt die Annahme, dass die Raute wie auch beim 2,8-Isomer nach einem *social self-sorting* heterochiral gebildet wird, das heißt, ein Ligand mit (R,R)- und ein Ligand mit (S,S)-Konfiguration enthält. Zudem wird erneut die strukturelle Ähnlichkeit zum Komplex des Dicyano-Liganden des gleichen Substitutionsmusters deutlich. So beträgt die Differenz der Abstände der Palladiumionen nur 0.03 Å.

4,10-Diisocyano Träger'sche Base **67** mit Pd(dppp)(OTf)₂

Das NMR-Spektrum des Komplexes von **67** mit Pd(dppp)(OTf)₂ zeigt eine solche Vielzahl an Signalen, dass keine Zuordnung möglich ist (**Abb. 3.3.27**). Lediglich die Tatsache, dass eine Komplexierung stattgefunden hat, kann durch die Abwesenheit der reinen Ligandensignale nachgewiesen werden.

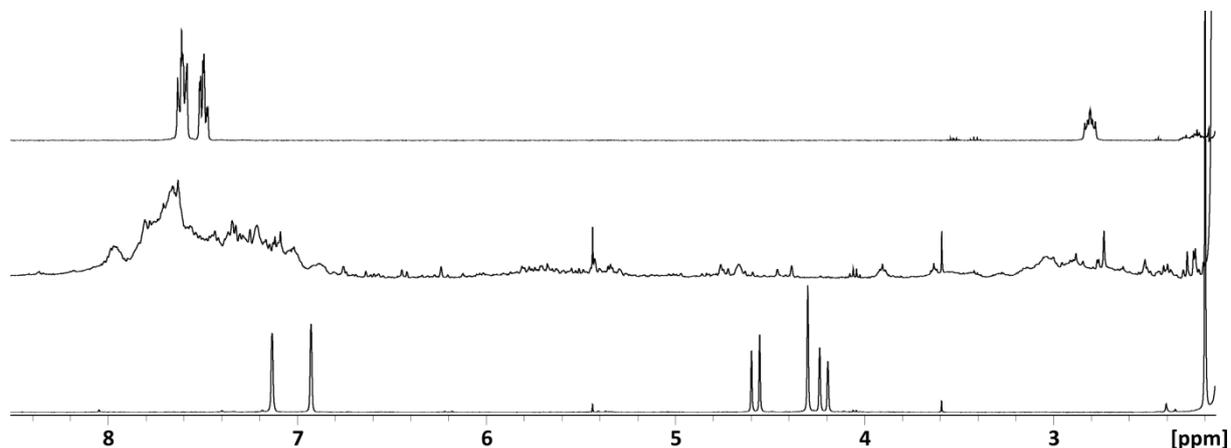


Abb. 3.3.27: ¹H-NMR von Pd(dppp)(OTf)₂ (oben), (*rac*)-**67** + Pd(dppp)(OTf)₂ (mitte) und (*rac*)-**67** (unten) in Acetonitril-d₃.

Auch das ESI(+)-Massenspektrum zeigt sehr viele, meist einfach geladene Signale (**Abb. 3.3.28**), die keiner diskreten Ligand-Metallsalz-Stöchiometrie zugeordnet werden können. Aufgrund dieser Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass sich keine diskreten Aggregate oder aber eine Vielzahl verschiedener Aggregate bilden.

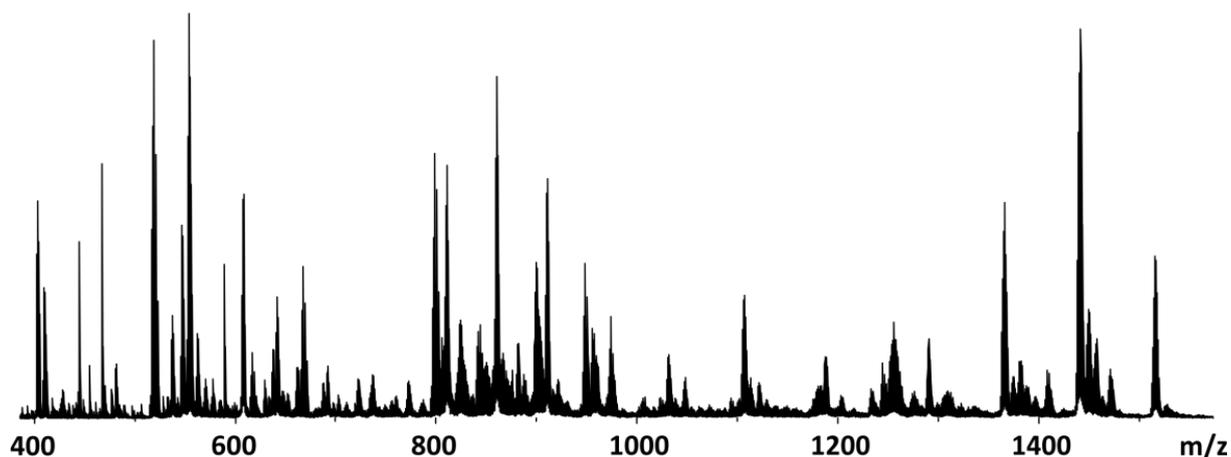


Abb. 3.3.28: ESI-Massenspektrum von (*rac*)-**67** + Pd(dppp)(OTf)₂.

Synthese des verlängerten Isonitrilliganden **29**

Um die Entfernung des chiralen Grundgerüsts zu der koordinierenden Gruppe und damit den Metallkationen zu erhöhen, wurde ein verlängerter Ligand mit 2,8-Substitutionsmuster synthetisiert (**Abb. 3.2.29**). Die Synthese wurde bereits in Kapitel 3.1 vorgestellt.

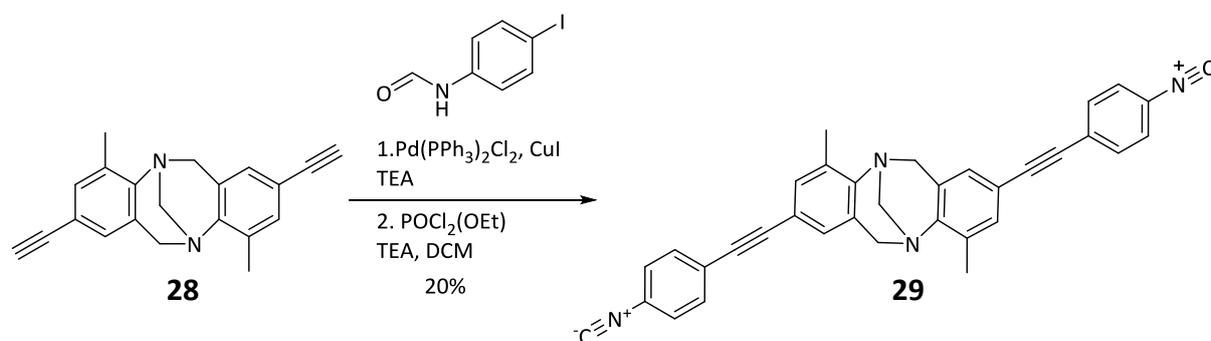


Abb. 3.3.29: Synthese von (*rac*)-**29**.

Von diesem racemischen Liganden konnte durch Verdampfen des Lösemittels eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abb. 3.3.30**).

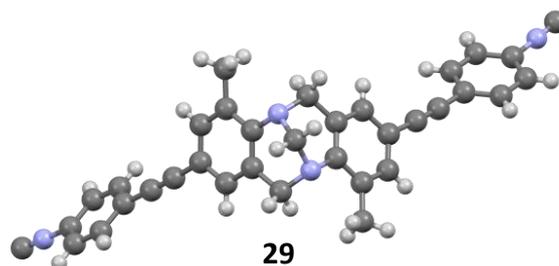


Abb. 3.3.30: Kristallstruktur von (*rac*)-**29**.

2,8-Ethynylphenyl-Diisocyano Träger'sche Base **29** mit Pd(dppp)(OTf)₂

Auch Ligand **29** wurde zuerst racemisch mit Pd(dppp)(OTf)₂ im äquimolaren Verhältnis versetzt und in Acetonitril-d₃ kurz erwärmt. Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum zeigt deutlich einen scharfen, einfachen Signalsatz (**Abb. 3.3.31**). Dabei sind die Protonensignale des Grundgerüsts leicht hochfeldverschoben. Das Signal der Phenyl-Protonen *ortho* zur Isonitril-Gruppe ist extrem hochfeldverschoben. Dies ist durch die starke Abschirmung der dppp-Phenylringe in der Umgebung des Palladiumions zu erwarten.

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

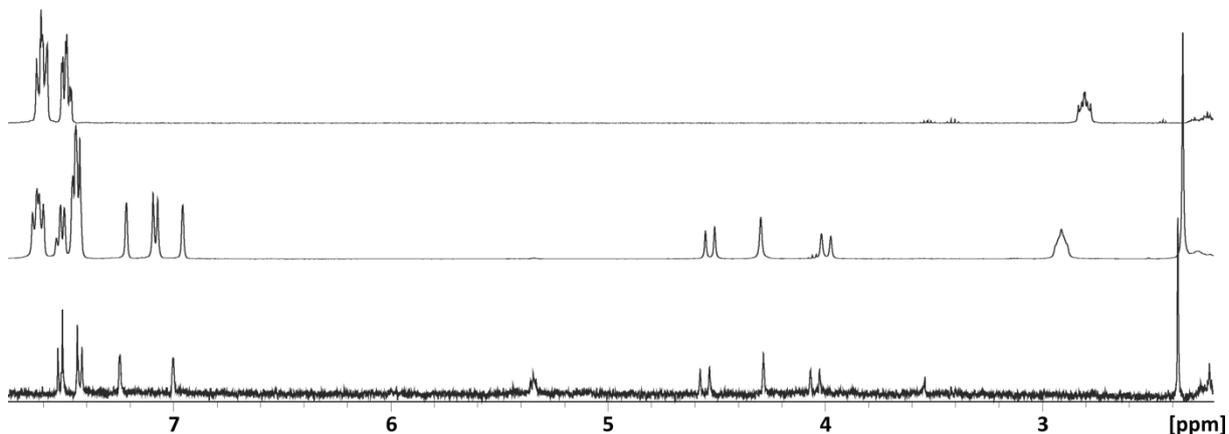


Abb. 3.3.31: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (oben), $(\text{rac})\text{-29} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (mitte) und $(\text{rac})\text{-29}$ (unten) in Acetonitril- d_3 .

Das Massenspektrum zeigt deutlich die zu erwartende 2:2-Spezies bei $m/z = 1050.3$ als Molpeak (**Abb. 3.3.32**).

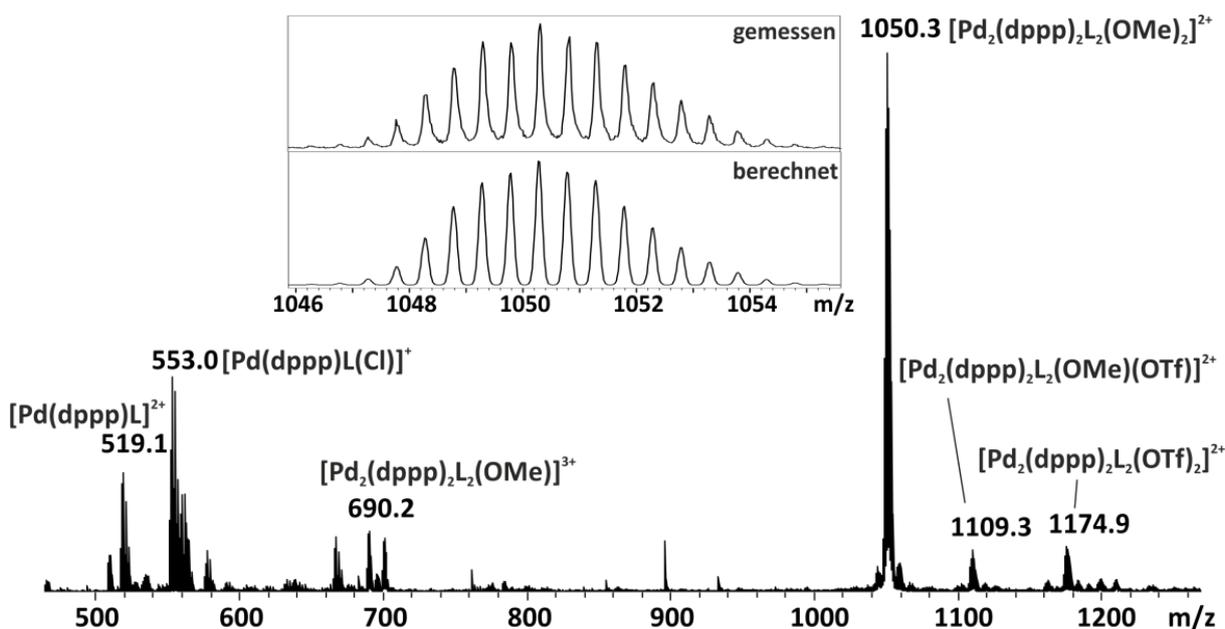


Abb. 3.3.32: ESI-Massenspektrum von $(\text{rac})\text{-29} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$.

Um die Stereoselektivität der Rautenbildung zu untersuchen, wurde der Komplex auch unter Verwendung des enantiomerenreinen Liganden gebildet. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt auf den ersten Blick keine nennenswerten Unterschiede (**Abb. 3.3.33**).

3.3 Komplexverbindungen einzähniger, verbrückender Liganden

Lediglich das Signal der Phenylprotonen bei 7.1 ppm ist signifikant verschoben und lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich die Raute bei der Verwendung des racemischen Liganden diastereoselektiv und selbstdiskriminierend bildet. Der heterochirale Komplex kann sich bei Einsatz des enantiomerenreinen Liganden nicht bilden und zeigt somit ein zwar nur geringfügig anderes aber dennoch eindeutig unterscheidbares $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

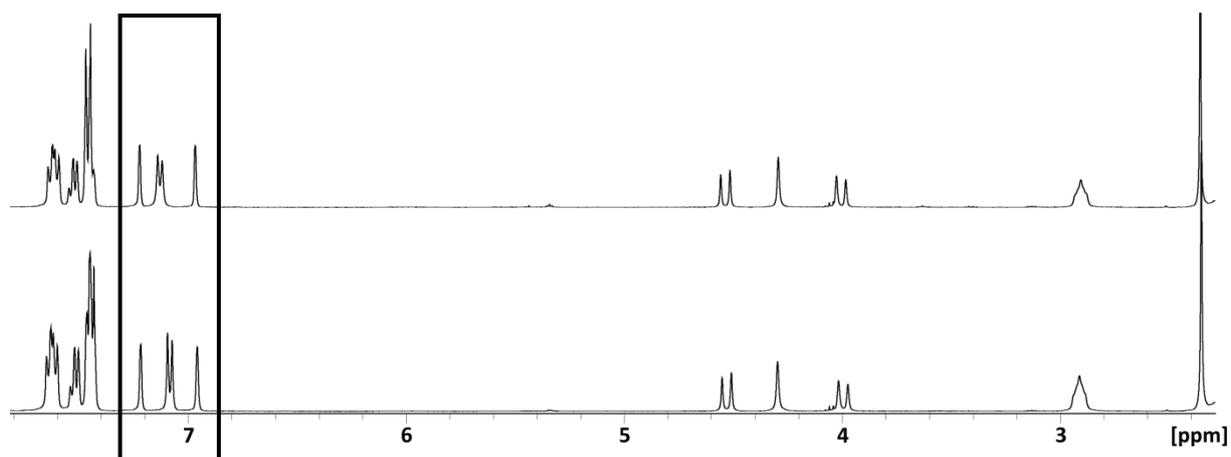


Abb. 3.3.33: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $(rac)\text{-29} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (unten) und $(S,S)\text{-29} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$ (oben).

Das Massenspektrum des Komplexes, welcher mit dem enantiomerenreinen Liganden gebildet wurde, zeigt als Molpeak das Signal der erwarteten 2:2-Raute (**Abb. 3.3.34**). Überraschenderweise bilden sich auch 2:2-Aggregate mit drei dppp-Liganden. Dies sind jedoch weniger intensive Signale, die auf Fragmentierungen im Laufe des ESI-Prozesses zurückzuführen sind.

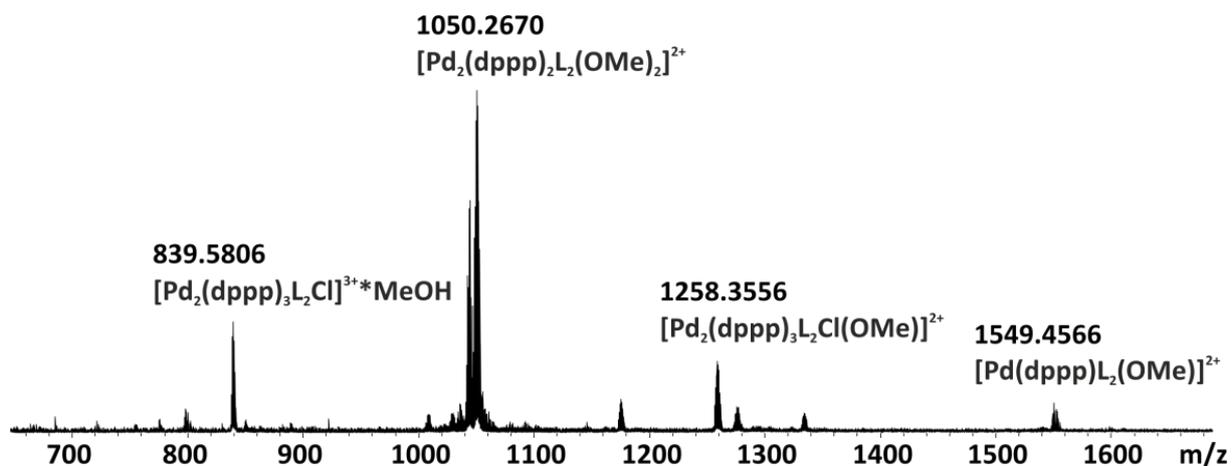


Abb. 3.3.34: ESI-Massenspektrum von $(S,S)\text{-29} + \text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2$.

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

Es ist durchaus interessant, dass sich der heterochirale Komplex vollständig selektiv bildet, obwohl aufgrund des größeren Abstandes zwischen koordinierender Gruppe und des chiralen Grundgerüsts der Tröger'schen Base mit relativ flexiblen Spacern eine geringere Selektivität denkbar wäre. In **Abb. 3.3.35** ist die berechnete *PM6*-minimierte Struktur der Raute gezeigt.

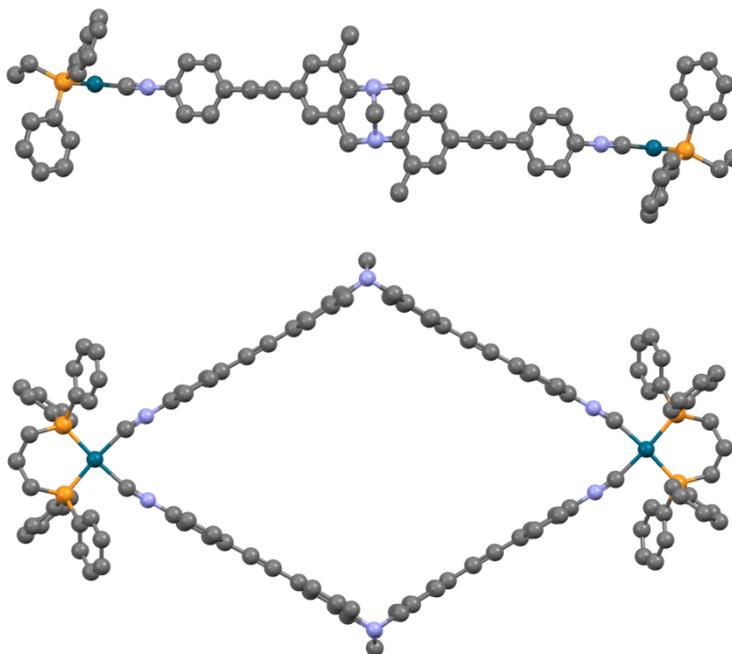


Abb. 3.3.35: *PM6*-minimierte Struktur einer heterochiralen Raute von von (*rac*)-**29** + Pd(dppp)(OTf)₂ (H-Atome sind ausgeblendet).

Um weiteregehende Selbstorganisationsprozesse zu verstehen wurde ein doppeltes Selbstorganisationsexperiment mit zwei verschiedenen großen racemischen Liganden mit dem gleichen Winkel durchgeführt. So soll gleichzeitig die Selbsterkennung bezüglich der Größe und andererseits die Selbstorganisation bezüglich der Chiralität untersucht werden.

Es wurde jeweils ein Äquivalent der racemischen 2,8-Diisocyano-Liganden **13** und **29**, sowie zwei Äquivalente der *Stang*-Ecke gemäß der Standard-Komplexierungsvorschrift für Isonitrile gemischt. Von der resultierenden Lösung wurde neben einem ¹H- zusätzlich ein DOSY-NMR-Experiment durchgeführt. Zum einen finden sich im ¹H-NMR die identischen Signale wie bei reinem Einsatz des mit Ethinyl-Phenyl-Spacer versehenen Liganden **29**. Zudem finden sich vergleichbare Signale wie im Komplex-¹H-NMR vom Liganden **13** (**Abb. 3.3.36**).

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

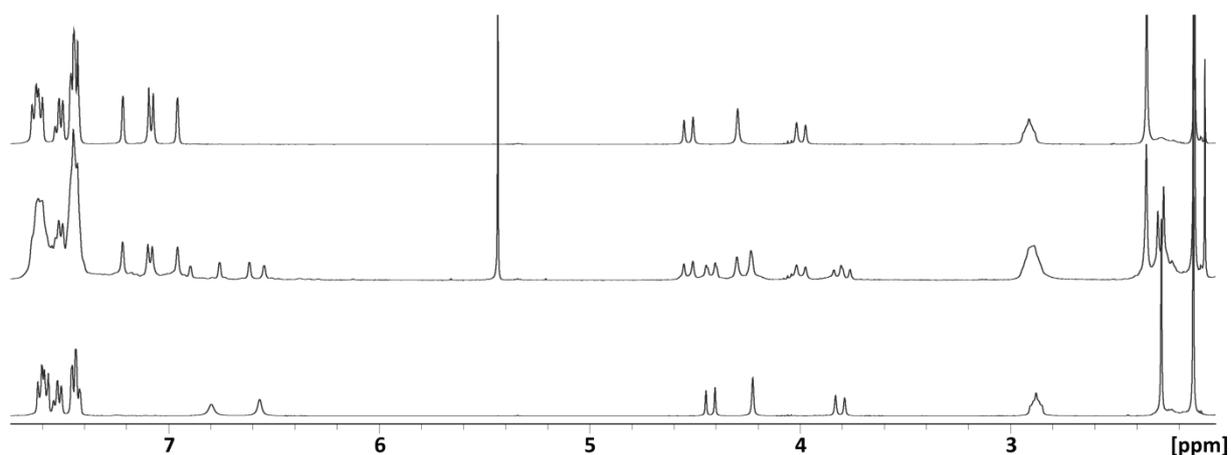


Abb. 3.3.36: $^1\text{H-NMR}$ von $(rac)\text{-29} + \text{Pd(dppp)(OTf)}_2$ (oben), von $(rac)\text{-13} + (rac)\text{-29} + \text{Pd(dppp)(OTf)}_2$ (mitte) und von $(rac)\text{-13} + \text{Pd(dppp)(OTf)}_2$ (unten).

Die hydrodynamischen Radien, die aus dem DOSY-NMR bestimmt wurden zeigen dieselben Werte, wie in der Lösung, bei der nur Ligand **13** eingesetzt wurde. Es sind zudem deutlich die zwei unterschiedlich großen Aggregate zu erkennen (**Abb. 3.3.37**).

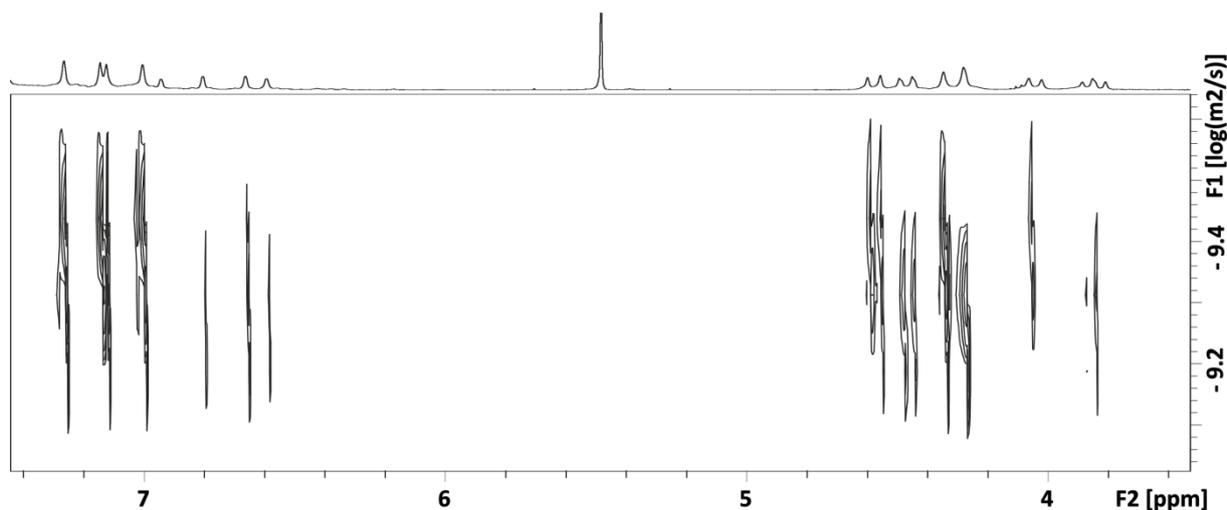


Abb. 3.3.37: DOSY-NMR des Gemisches aus $(rac)\text{-13}$ und $(rac)\text{-29} + \text{Pd(dppp)(OTf)}_2$.

Das ESI(+)-Massenspektrum der NMR-Lösung zeigt zudem eine Aufsummierung derselben Signale wie bei den Komplex-Spektren der einzelnen Liganden (**Abb. 3.3.38**). Lediglich zwei zusätzliche Signale, bei denen jeweils nur ein Anion ausgetauscht ist, sind zusätzlich zu sehen.

3.3 Komplexverbindungen einzähniger, verbrückender Liganden

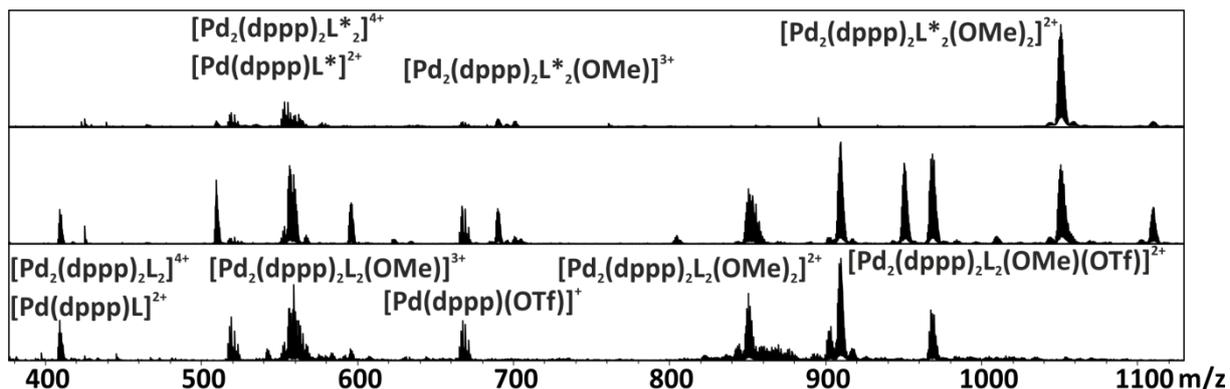


Abb. 3.3.38: ESI-MS von (*rac*)-**29** (L^*) + Pd(dppp)(OTf)₂ (oben), (*rac*)-**13** + (*rac*)-**29** + Pd(dppp)(OTf)₂ (mitte) und (*rac*)-**13** (L) + Pd(dppp)(OTf)₂ (unten).

Durch die Kombination von NMR- und Massenspektren kann geschlossen werden, dass bei Einsatz der Liganden mit und ohne Spacer zum einen ein größenselektives *narcissistic self-sorting* stattfindet. Darüber hinaus gibt es ein *social self-sorting* in Bezug auf die einzelnen Stereoisomere der Liganden, welches bei den einzelnen Liganden schon beobachtet wurde. Dieses Verhalten wird in **Abb. 3.3.39** schematisch gezeigt.

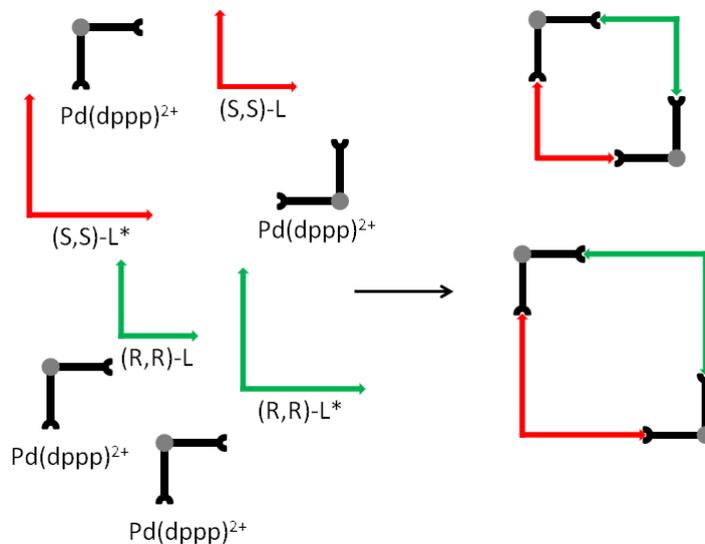


Abb. 3.3.39: Zweidimensionale Selbstsortierung zu heterochiralen Rauten.

3.3.4 Komplexverbindungen mit freien Palladium(II)ionen

Ein weiterer Bereich der *molecular library* umfasst die Bildung größerer Aggregate durch die Koordination freier Palladium(II)ionen. Bei der Verwendung linearer Liganden würden erwartungsgemäß 2-dimensionale Netzwerke gebildet. Gekrümmte Liganden führen aber zwangsläufig zur Bildung diskreter, sphärischer Aggregate. *Fujita* fand empirisch heraus, dass feine Änderungen des Öffnungswinkels der bidentaten Liganden zu unterschiedlich großen Sphären führen.^[99; 100] So bilden Liganden mit einem Öffnungswinkel von 127° - 131° Kuboktaeder mit der Zusammensetzung $M_{12}L_{24}$, während größere Liganden mit einem größeren Öffnungswinkel von 134° - 149° Rhombenkuboktaeder der Zusammensetzung $M_{24}L_{48}$ bilden.^[101; 102]

Arbeiten in unserer Gruppe führten erstmals durch den Einsatz enantiomerenreiner Bis(pyridin)-BINOL-Liganden zu chiralen Sphären der Zusammensetzung M_6L_{12} und $M_{12}L_{24}$.^[103; 104] Da der Öffnungswinkel der Liganden mit etwas über 90° in einer vergleichbaren Größenordnung zu den 94.1° der 2,8-Diisocyano Träger'schen Base **13** liegt, sollen auch mit diesem Liganden Untersuchungen hinsichtlich der Komplexbildung mit freien Palladium(II)ionen zu größeren M_nL_{2n} -Aggregaten angestellt werden.

Es wurden schließlich Metallsalz und Ligand im Verhältnis 1:2 in deuteriertem Acetonitril für 3 Stunden bei 70°C erhitzt und abfiltriert. Das ¹H-NMR zeigt deutlich, dass bei enantiomerenreinem Einsatz des Liganden erwartungsgemäß weniger Signale entstehen, da keine Diastereomerenmischungen möglich sind (**Abb. 3.3.40**).

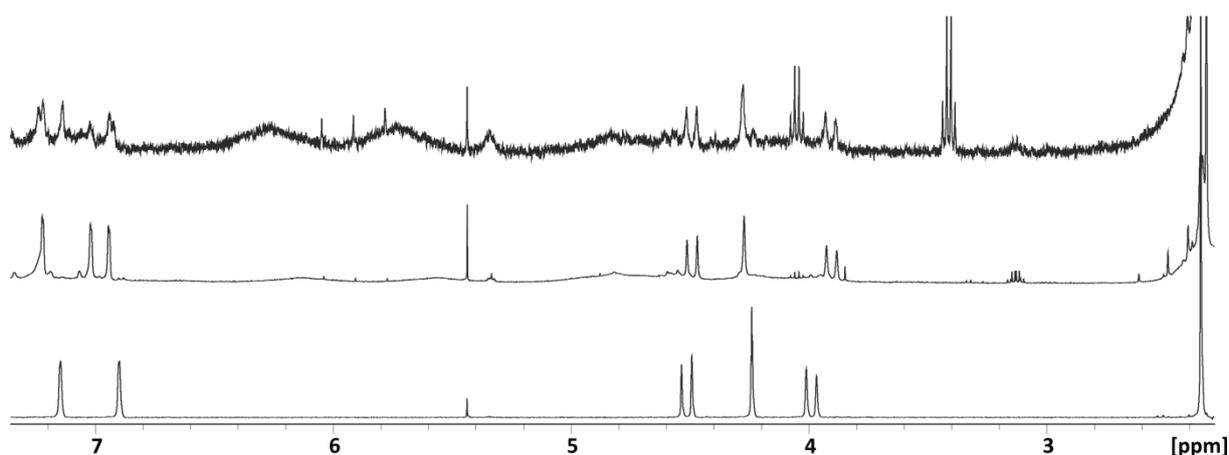


Abb. 3.3.40: ¹H-NMR von (*rac*)-**13** + Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ (oben), (*S,S*)-**13** + Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ (mitte) und (*rac*)-**13** (unten).

3.3 Komplexverbindungen einzähliger, verbrückender Liganden

Über ein DOSY-NMR Experiment wurde zudem festgestellt, dass bei Einsatz des enantiomerenreinen Liganden alle Signale zu einer Spezies gehören (**Abb. 3.3.41**).

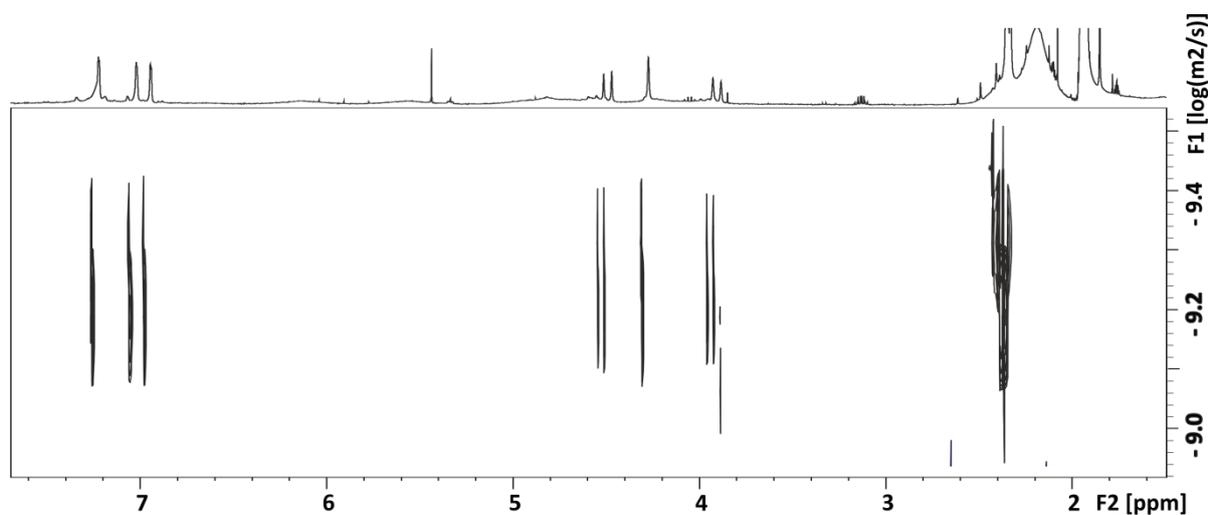


Abb. 3.3.41: DOSY-NMR von (S,S)-**29** + Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂.

Über das DOSY-NMR konnte auch der hydrodynamische Radius des gebildeten Aggregats ermittelt werden. Mit 17.7 Å liegt der Wert unter dem, der einer M₆L₁₂-Struktur entsprechen würde. Berechnungen zeigen, dass bei dieser der Abstand zwischen den Flächen 20.4 Å und die Raumdiagonale 26.3 Å betragen würde. Der gemessene Radius liegt allerdings auch deutlich über dem eines kronenförmigen Komplexes der Zusammensetzung M₃L₆ (**Abb. 3.3.42**), dessen Durchmesser zwischen 16.7 und 19.2 Å liegt und dessen hydrodynamischer Radius aufgrund des großen Hohlraums deutlich kleiner ausfallen müsste.

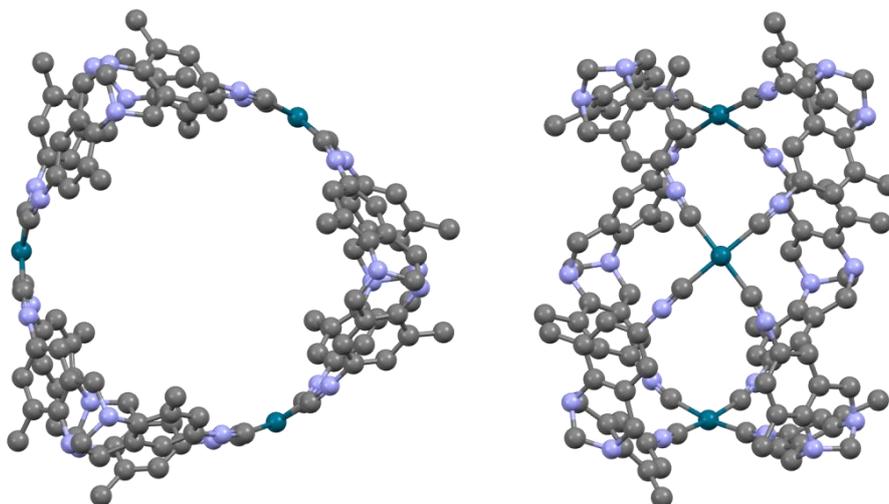


Abb. 3.3.42: PM6-minimierte Struktur von [Pd₃**13**₆]⁶⁺ (H-Atome sind ausgeblendet).

3.3 Komplexverbindungen einzähniger, verbrückender Liganden

Massenspektren, die von der NMR-Lösung nach Verdünnung aufgenommen wurden, zeigen jedoch keine der erwarteten, diskreten Aggregate. Dies spricht gegen einen M_3L_6 -Komplex, da dieser nach den Erfahrungen mit den Isonitril-Komplexen der Palladium-Ecke gut im Spektrum erkennbar wäre. Größere Aggregate allerdings sind aufgrund ihrer sehr hohen Ladung äußerst schwierig zu vermessen. Es bedarf also noch weiteren, aufwändigeren massenspektrometrischen Untersuchungen, um die Zusammensetzung dieser Struktur zu klären.

4. Zusammenfassung/Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer metallosupramolekularer Aggregate. So sollten mit Hinblick auf das Prinzip der *symmetry interaction* neue Bindungsmotive für die Bildung von Helicaten etabliert werden. Des Weiteren sollten die Bedingungen zur Bildung metallosupramolekularer Rauten systematisch, in Bezug auf alle Substitutionsmuster der Träger'schen Base, untersucht werden. Zur Untermauerung der Ergebnisse hinsichtlich der Diastereoselektivität sollten neue enantiomerenreine Derivate der Träger'schen Base gewonnen werden, um Zugang zu enantiomerenreinen Liganden zu erhalten und diese mit dem Verhalten racemischer Liganden zu vergleichen.

Enantiomerenreine Derivate der Träger'schen Base

Im Zuge dieser Arbeit konnten acht verschiedene, symmetrisch disubstituierte Derivate der Träger'schen Base erstmals mittels der HPLC an einer chiralen stationären Phase in ihre Enantiomere getrennt werden. Die 2,8-Bis(trimethylsilylethynyl) (**27**), die 2,8-Dicyano (**7**), die 2,8-Diisocyano (**13**), die 2,8-Bis(salicylimin) (**31**), die 3,9-Bis(pyridylimin) (**39**) und die vierfach bromierte, Fmoc-geschützte 3,9-Diamino Träger'sche Base (**37**) tragen dabei Substituenten, die, mit der Träger'schen Base verbunden, noch nie zuvor per chiraler HPLC getrennt wurden.

Darüber hinaus konnten sechs weitere Derivate der Träger'schen Base erstmals enantiomerenrein synthetisiert werden.

Helicate

Zur Untersuchung der Diastereoselektivität der Helicatbildung von verbrückenden chelatisierenden Liganden auf Basis der Träger'schen Base wurden verschiedene Koordinationsmotive ausgesucht. So wurden erstmals erfolgreich zweikernige, zweisträngige Helicate mit dem Imidazolyl-2-imin und Imidazolyl-4-imin Koordinationsmuster gebildet. Die Koordination von Silber(I)-Ionen verlief dabei diastereoselektiv unter Bildung von homochiralen Komplexen.

4. Zusammenfassung/Ausblick

Weitergehende Untersuchungen zur Bildung dreisträngiger Helicate mit diesem Koordinationsmotiv waren hingegen nicht erfolgreich. So führte weder die Synthese von 3,9-, noch von 4,10-disubstituierten Liganden und deren Koordination von Zink(II)- oder Eisen(II)ionen zu den gewünschten Helicaten.

Eine Möglichkeit erfolgreich zweikernige, dreisträngige Helicate zu bilden, könnte das Einbringen von Spacern zwischen dem chiralen Grundgerüst der Träger'schen Base und der koordinierenden Chelat-Gruppe sein (**Abb. 4.1** oben). So könnten analog zu den Bis(bipyridin)-Liganden von *Kiehne* und *Benkhäuser*,^[41; 43; 44] bei denen die koordinierenden Einheiten weiter voneinander entfernt sind, Helicate gebildet werden. Beim 3,9-Substitutionsmuster könnte die Lösung das Entfernen der Methylgruppen sein (**Abb. 4.1** unten). So würden über diesen Weg ebenfalls die sterischen Hindernisse verringert werden. Das Ligandenfeld in diesen Helicaten könnte dann durch einfache Variation des zu kondensierenden Aldehyds beeinflusst werden. So könnte das *spin-crossover*-Verhalten von Eisen(II)ionen in diesen Helicaten gesteuert und untersucht werden.

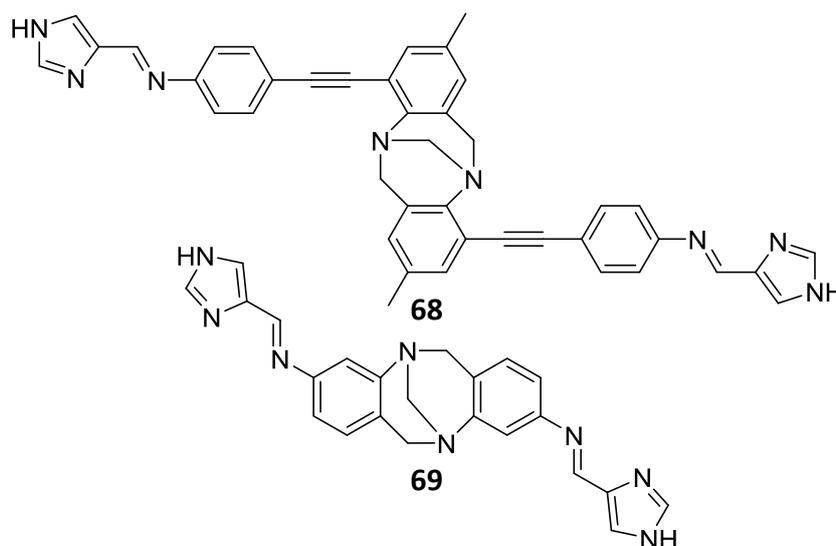


Abb. 4.1: Mögliche Liganden für *spin-crossover*-Helicate.

Die Synthese von den Bis(triazolpyridin) Träger'schen Basen **58** und **60** konnte zudem etabliert werden. Damit stehen zwei weitere Koordinationsmotive für das Grundgerüst der Träger'schen Base zur Verfügung. Die Untersuchung der Helicatbildung ergab, dass der Ligand **58** mit seiner Koordination über das Pyridin und Triazol-3-Stickstoffatom viel Potential in Hinblick auf die Helicatbildung besitzt.

4. Zusammenfassung/Ausblick

So vereint er eine starke koordinative Bindung mit einem im Vergleich zum Bipyridin deutlich geringeren synthetischen Aufwand. Es könnte auch bei diesen Liganden durch den modularen Aufbau mittels Variation des Ethinyl-Pyridin-Bausteins vor der Kupfer-katalysierten Alkin-Azin-Cycloaddition (CuAAC) ein Einfluß auf das Ligandenfeld des zu koordinierenden Kations ausgeübt werden (**Abb. 4.2**).

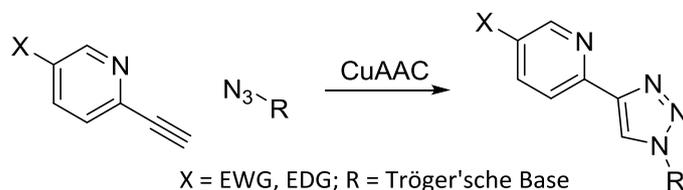


Abb. 4.2: Variationsmöglichkeit der koordinierenden Gruppe.

Es konnte zudem erstmals erfolgreich ein zweisträngiges, zweikerniges Helicat mit einem chiralen Liganden gebildet werden, welcher das Salicylimin-Koordinationsmotiv enthält. Das Helicat der Zusammensetzung $[Zn_2\mathbf{31}_2]$ ist äußerst interessant, da es zum einen diastereoselektiv homochiral gebildet wird und zum anderen neutral ist. Letzteres macht es für unterschiedliche Anwendungen interessant.

So könnte das Anbringen von Alkylketten in 4-Position des Aldehyds und die anschließende Bildung eines zweisträngigen Helicats mit Zink(II)ionen eine Ablage des Helicats auf eine HOPG-Oberfläche ermöglichen (**Abb. 4.3**). Mit Hilfe der AFM-Technik wäre es dann möglich, die diastereoselektive Selbstorganisation und darüber hinausgehend 2-dimensionale Packungseffekte auf der Oberfläche zu betrachten.

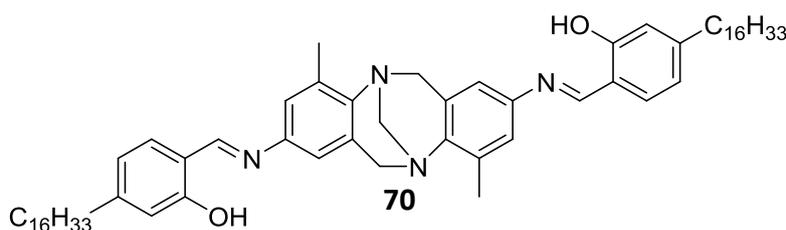


Abb. 4.3: Möglicher Ligand für die Oberflächenparkettierung mit Zink-Helicaten.

Supramolekulare Rauten

Bei Vorarbeiten fanden *Weilandt* und *Kiehne* heraus, dass die 2,8-Dicyano Tröger'sche Base sowie diverse 4-Pyridyl-Liganden desselben Substitutionsmusters mit Palladium-Ecken des *Stang*-Typs heterochirale Rauten bilden.^[30; 31] Im Zuge dieser Arbeit wurden alle Substitutionsmuster der Dicyano Tröger'schen Base synthetisiert und systematisch deren Koordinationsverhalten mit der *Stang*-Ecke untersucht. Aufgrund der schwachen Cyanid-Palladium-Bindung stehen nur die NMR-Spektroskopie und die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse für die Charakterisierung der Aggregate zur Verfügung. Um das Feld der Analysemethoden zu vergrößern, wurde das Koordinationsmotiv der Isocyano-Gruppe etabliert und alle Substitutionsmuster der Diisocyano Tröger'schen Base in racemischer Form synthetisiert. Mithilfe dieser Liganden konnten auch massenspektrometrische Untersuchungen vorgenommen werden, die in Kombination mit den Erkenntnissen der Dicyano-Analoga eine ganze Bandbreite an zu interpretierenden Ergebnissen lieferten. So bilden überraschenderweise, im Gegensatz zu den 4-Pyridylliganden von *Kiehne*, auch die 3,9-disubstituierten Cyano- und Isocyano-Liganden mit der *Stang*-Ecke heterochirale Rauten. Das 4,10-Substitutionsmuster liefert keine diskreten Strukturen, während beim 1,7-Substitutionsmuster die Ergebnisse für eine dreieckige 3:3-Spezies sprechen, die jedoch nicht diastereoselektiv gebildet wird.

Bei dem Versuch sphärische supramolekulare Aggregate durch die Komplexierung nackter Palladium(II)-Ionen mit der enantiomerenreinen 2,8-Diisocyano Tröger'schen Base zu gewinnen, konnte die Zusammensetzung des erhaltenen Komplexes noch nicht abschließend geklärt werden.

Durch die Synthese eines Isonitrilliganden mit Ethinylphenyl-Spacer konnte zudem ein mehrstufiges *self-sorting* gezeigt werden. So bilden sich bei Mischung zweier unterschiedlich großer Liganden des gleichen Substitutionsmusters, also auch des gleichen Öffnungswinkels, selektiv per *narcissistic self-sorting* ausschließlich homoleptische Komplexe mit einer Sorte Ligand. In Bezug auf die Diastereoselektivität bilden sich jedoch innerhalb dieser homoleptischen Komplexe in einem *social self-sorting* heterochirale Rauten.

5. Experimenteller Teil

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P - NMR-Spektren, sowie die H,H-COSY-, HMBC-, HMQC- und DOSY-NMR-Experimente wurden an einem *Avance DMX 500*-, *Avance DPX 400*- oder *Avance DPX 300*-Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Als Kalibrierung wurden in den ^1H -Spektren die nicht-deutერიerten Anteile des Lösemittels und in ^{13}C -Spektren die deutერიerten Lösemittel als interne Standards verwendet. ^{31}P -Spektren wurden mittels eines externen Standards (H_3PO_4) kalibriert. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *TopSpin 3* der Firma *Bruker*.

Massenspektrometrie

EI-Massenspektren wurden entweder an einem *MAT 95 XL*- oder einem *MAT 90*-Spektrometer der Firma *Thermo Finnigan* gemessen. ESI-Massenspektren wurden an einem *mircoTOF-Q*-Spektrometer der Firma *Bruker* oder an einem *Apex IV FT-ICR*-Spektrometer gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *Compass* der Firma *Bruker*.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem *Vario EL* der Firma *Heraeus* gemessen.

CD-Spektroskopie

CD-Spektren wurde an einem *Jasco J-810* Spektrometer mit einer Quarzküvette der Firma *Hellma* gemessen.

Spezifischer Drehwert

Drehwerte wurden mit einem *Polarimeter 341* der Firma *Perkin Elmer* gemessen.

Chromatographie

Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten an Kieselgel 60 (40-63 μm) der Firma *Merck*. Die jeweiligen Laufmittel sind in den Reaktionsvorschriften angegeben.

Zur Reaktionskontrolle und Verfolgung der säulenchromatographischen Trennung wurden Aluminium-Chromatographie-Folien (Kieselgel 60F₂₅₄ der Firma *Merck*) verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm.

HPLC

Analytische und semi-präparative Trennungen wurden an einer Anlage bestehend aus einer Controllereinheit (*CBM-20A*), drei Pumpen (zweimal *LC-20AT*, einmal *LC-20AD*), einem Diodenarray-Detektor (*SPD-M20A*) mit einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm, einem Fraktionssammler (*FRC-10A*) und einem Umschaltventil (*FNV-20AH₂*) durchgeführt. Trennung im präparativen Maßstab wurden an einer Anlage, bestehend aus einer Controllereinheit (*CBM-20A*), zwei Pumpen (*LC-8A*), einem Detektor (*SPD-20A*), einem Fraktionssammler (*FRC-10A*) und einem Umschaltventil (*FNV-20AH₂*) durchgeführt.

Lösemittel

Lösemittel wurden wie gekauft verwendet, vor dem Gebrauch destilliert oder nach literaturbekannten Vorschriften getrocknet.

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden bei folgenden Firmen gekauft oder wurden kostenlos zur Verfügung gestellt:

ABCR, Acros, Alfa Aesar, BASF, Fluorochem, Merck, Sigma-Aldrich, TCI, VWR.

Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Wasser- und/oder luftempfindliche Reaktionen wurden mit der Schlenktechnik durchgeführt. Dabei wurden die Glasapparaturen unter vermindertem Druck mehrfach ausgeheizt und mit getrocknetem Argon belüftet. Die Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Folgende Chemikalien wurden gemäß Literaturvorschriften hergestellt:

Katalysatoren

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)^[105]

Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid^[105]

Metallorganische Verbindungen

(1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)palladium(II)chlorid^[106]

(1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)palladium(II)trifluormethansulfonat^[107]

Dihalogen Träger'sche Basen

1,7-Diiodo-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin^[108] (**71**)

2,8-Dibromo-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin^[40] (**20**)

3,9-Diiodo-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin^[109] (**24**)

4,10-Diiodo-2,8-dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin^[61] (**26**)

Dinitro Träger'sche Basen

3,9-Dinitro-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin^[31] (**32**)

Diamino Träger'sche Basen

2,8-Diamino-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin^[72] (**30**)

3,9-Diamino-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin^[31] (**33**)

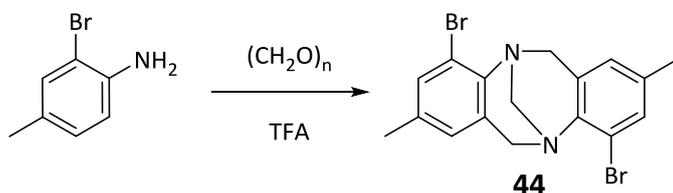
Andere

N-(4-iodphenyl)formamid^[71]

Tetrazolo[1,5-*a*]pyridin^[88] (**59**)

2,7-Dibromo-9*H*-fluorenylmethanol^[73] (**35**)

Dihalogen Tröger'sche Basen

(rac)-4,10-Dibromo-2,8-dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]diazocin (44)^[61]Chemical Formula: C₇H₈BrN

Exact Mass: 184,9840

Molecular Weight: 186,0520

Chemical Formula: C₁₇H₁₆Br₂N₂

Exact Mass: 405,9680

Molecular Weight: 408,1370

1.50 g 2-Brom-4-methylanilin (8.06 mmol) und 508 mg (16.9 mmol, 2.1 Äquivalente) Paraformaldehyd wurden unter Lichtausschluss und Eiskühlung in einen Einhalsrundkolben gegeben. Zu dieser Mischung wurden 16 mL Trifluoressigsäure gegeben und die Mischung wurde 72 Stunden gerührt.

Die Reaktionslösung wurde in Wasser gegeben und mit 6 N Natriumhydroxidlösung alkalisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das weiße Rohprodukt wurde in 50 mL Ethanol für 1 Stunde refluxiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen im Hochvakuum wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

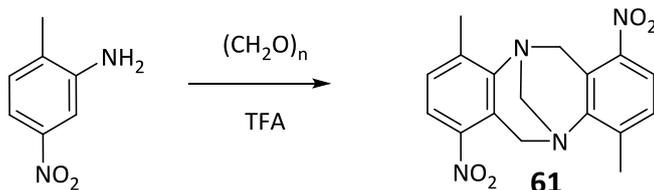
Ausbeute: 1.32 g (3.23 mmol), 80 % Produkt

Summenformel: C₁₇H₁₆Br₂N₂

Molekulargewicht: 408.14 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[61]Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (R,R)-**44** und (S,S)-**44** zu finden.

Diamino Träger'sche Basen

(rac)-1,7-Dinitro-4,10-dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]diazocin (61)^[76]Chemical Formula: C₇H₈N₂O₂

Exact Mass: 152,0586

Molecular Weight: 152,1530

Chemical Formula: C₁₇H₁₆N₄O₄

Exact Mass: 340,1172

Molecular Weight: 340,3390

3.0 g 5-Nitro-2-methylanilin (19.72 mmol) und 1.24 g Paraformaldehyd (41.3 mmol, 2.1 Äquivalente) wurden in einem Einhalsrundkolben zusammengegeben. Zu dieser Mischung wurden unter Lichtausschluss und Eiskühlung 40 mL Trifluoressigsäure getropft und für drei Tage gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmte.

Anschließend wurde die Reaktionslösung tropfenweise in 400 mL Wasser gegeben und vorsichtig mit 6 N Natriumhydroxidlösung alkalisiert. Danach wurde das ausgefallene gelbe Rohprodukt abfiltriert und 30 Minuten in Aceton unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde bei -20°C gelagert und der Feststoff abfiltriert. Das gelbe Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.60 g (4.70 mmol), 48 % Produkt

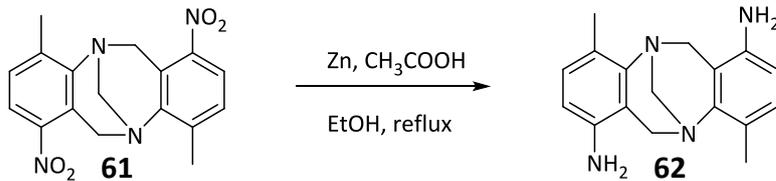
Summenformel: C₁₇H₁₆N₄O₄

Molekulargewicht: 340.33 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[76]

5. Experimenteller Teil

(*rac*)-1,7-Diamino-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin (**62**)



Chemical Formula: C₁₇H₁₆N₄O₄
 Exact Mass: 340,1172
 Molecular Weight: 340,3390

Chemical Formula: C₁₇H₂₀N₄
 Exact Mass: 280,1688
 Molecular Weight: 280,3750

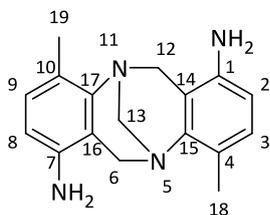
1.60 g (*rac*)-**61** (4.70 mmol) und 4.15 g Zinkpulver (63.5 mmol) wurden in 72 mL Ethanol in einen Einhalskolben gegeben und stark gerührt. Daraufhin wurden 7.2 mL Essigsäure hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde die abgekühlte Reaktionsmischung in 200 mL Wasser gegossen. Diese Lösung wurde filtriert und das Filtrat dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und es wurde als Produkt ein orange-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.32 g (4.70 mmol), quant. Produkt

Summenformel: C₁₇H₂₀N₄

Molekulargewicht: 280.37 g/mol



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ[ppm] = 2.34 (s, 6H, H-18, H-19), 3.83 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -16.3 Hz), 4.26 (s, 2H, H-13), 4.31 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -16.3 Hz), 6.34 (d, 2H, H-2, H-8, ³J_{H-2,H-3} = ³J_{H-8,H-9} = 8.0 Hz), 6.88 (d, 2H, H-3, H-9, ³J_{H-3,H-2} = ³J_{H-9,H-8} = 8.0 Hz).

5. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}] = 16.6$ (C-18, C-19), 51.7 (C-6, C-12), 66.3 (C-13), 110.9 (C-2, C-8), 114.0 (C-14, C-16), 122.8 (C-4, C-10), 129.1 (C-3, C-9), 141.3 (C-15, C-17), 146.8 (C-1, C-7).

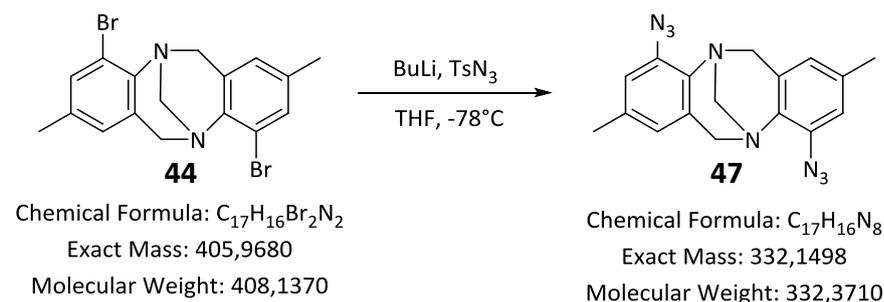
HR-MS (ESI(+)) $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z: berechnet: 281.1761 gefunden: 281.1756

Elementaranalyse (M + 0.15 Dichlormethan + 0.2 *n*-Hexan):

Berechnet: C 71.02%, H 7.50%, N 18.05%

Gefunden: C 71.15%, H 7.32%, N 18.49%

(*rac*)-, (*R,R*)- und (*S,S*)- 4,10-Diazido-2,8-Dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (**47**)

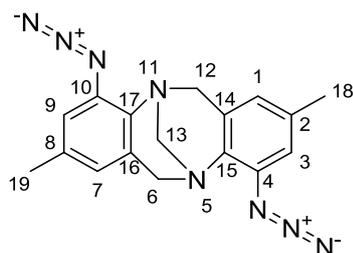


Unter Argonatmosphäre wurden 1 g (2.45 mmol) (*rac*)-**44** in 50 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 4.4 mL *n*-BuLi (11.03 mmol, 2.5 M in Hexan) getropft und 30 Minuten gerührt. Es wurden 1.13 mL Tosylazid (7.35 mmol), gelöst in 10 mL trockenem THF, hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden 20 mL Wasser hinzugegeben, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Dichlormethan : Ethylacetat 19:1 + 0.5% Triethylamin) gereinigt. Es wurde ein goldgelber Feststoff erhalten.

5. Experimenteller Teil

Ausbeute:	(rac): 0.44 g (1.32 mmol),	54 % Produkt
	(R,R):	63 % Produkt
	(S,S):	44 % Produkt
Summenformel:	C ₁₇ H ₁₆ N ₈	
Molekulargewicht:	332.36 g/mol	
R _f :	0.63	



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 2.1 (s, 6H, H-18, H-19), 4.15 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.2 Hz), 4.26 (s, 2H, H-13), 4.51 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.2 Hz), 6.54 (d, 2H, H-3, H-9, ⁴J_{H-3,H-1} = ⁴J_{H-9,H-7} = 0.8 Hz), 6.78 (d, 2H, H-1, H-7, ⁴J_{H-1,H-3} = ⁴J_{H-7,H-9} = 0.8 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 21.0 (C-18, C-19), 55.4 (C-6, C-12), 67.6 (C-13), 117.9 (C-1, C-7), 124.0 (C-3, C-9), 129.5 (C-2, C-8)*, 133.5 (C-14, C-16)*, 134.7 (C-4, C-10), 135.7 (C-15, C-17).

*Zuordnung nicht eindeutig

HR-MS (ESI(+)) [M+H]⁺ m/z: berechnet: 333.1571 gefunden: 333.1560

Elementaranalyse (M + 0.4 Ethylacetat + 0.1 Cyclohexan):

Berechnet: C 61.33% H 5.47% N 29.80%

Gefunden: C 61.45% H 5.21% N 29.88%

5. Experimenteller Teil

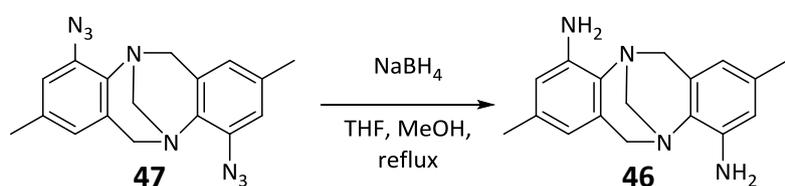
(R,R)-**47**: $[\alpha]_D^{20} = +309.3$ ($c = 0.135$ g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₂Cl₂): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 227 (-45.0), 243 (-20.3), 272 (+12.1), 307 (+9.0).

(S,S)-**47**: $[\alpha]_D^{20} = -308.8$ ($c = 0.128$ g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₂Cl₂): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 227 (+46.9), 243 (+21.1), 272 (-12.0), 307 (-8.3).

(*rac*)^[75] -, (R,R)- und (S,S)-4,10-Diamino-2,8-Dimethyl-6H,12H,5,11methanodibenzo-
[b,f][1,5]-diazocin (**46**)



Chemical Formula: C₁₇H₁₆N₈

Exact Mass: 332,1498

Molecular Weight: 332,3710

Chemical Formula: C₁₇H₂₀N₄

Exact Mass: 280,1688

Molecular Weight: 280,3750

450 mg (1.35 mmol) (*rac*)-**47** wurden zusammen mit 68 mg NaBH₄ (1.8 mmol) in 9 mL THF refluxiert. Dazu wurden tropfenweise 0.15 mL Methanol zugegeben und 1 Stunde refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurden 3 mL 1N Salzsäure hinzugegeben und anschließend mit Natriumhydroxydlösung alkalisiert. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Cyclohexan : Ethylacetat 1:2 + 5% Triethylamin) gereinigt und ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: (*rac*): 0.308 g (1.10 mmol), 81 % Produkt

(R,R): 80 % Produkt

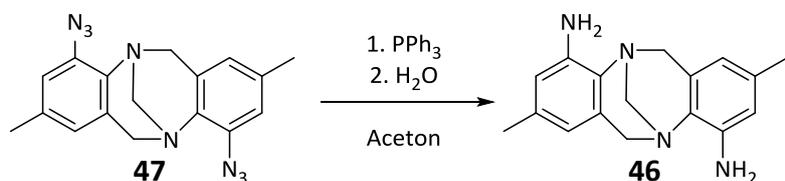
(S,S): 79 % Produkt

Summenformel: C₁₇H₂₀N₄

Molekulargewicht: 280.38 g/mol

R_F: 0.74

Alternativer Weg über die Staudinger-Reaktion

Chemical Formula: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_8$

Exact Mass: 332,1498

Molecular Weight: 332,3710

Chemical Formula: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4$

Exact Mass: 280,1688

Molecular Weight: 280,3750

200 mg (*rac*)-**47** wurden in 7.5 mL Aceton gelöst. Dazu wurden 400 mg Triphenylphosphan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.30 mL (72.2 mmol, 120 Äquivalente) Wasser hinzugegeben und über Nacht refluxiert.

Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , Cyclohexan : Ethylacetat 1:2 + 5% Triethylamin) gereinigt. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.12 g (0.43 mmol), 71 % Produkt

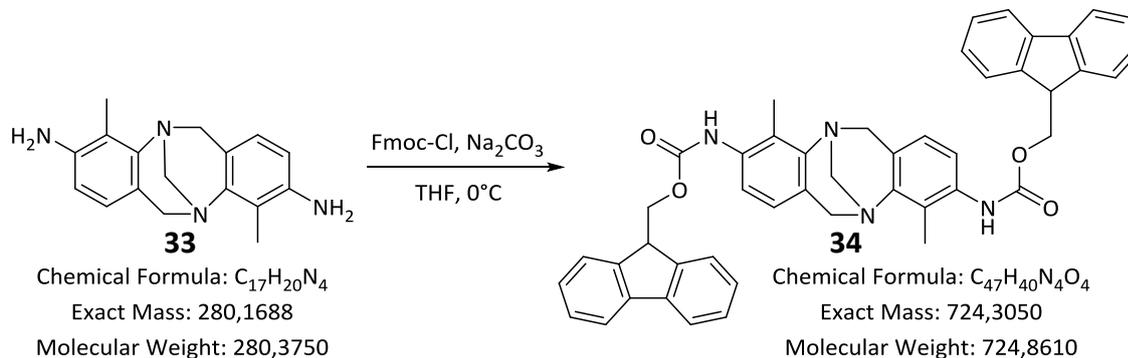
Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4$

Molekulargewicht: 280.38 g/mol

 R_f : 0.74Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[75]**(R,R)-46**: $[\alpha]_D^{20} = +277.0$ ($c = 0.176$ g/100 mL; CH_2Cl_2)**ECD** (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 258 (+28.7), 290 (+4.2).**(S,S)-46**: $[\alpha]_D^{20} = -277.2$ ($c = 0.167$ g/100 mL; CH_2Cl_2)**ECD** (CH_2Cl_2): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 258 (-28.4), 290 (-3.6).

5. Experimenteller Teil

(rac)-3,9-Bis(9H-fluoren-9-ylmethoxycarbonylamino)-4,10-dimethyl-5,11-methano-6H,12H-dibenzo[b,f][1,5]diazocin (34)



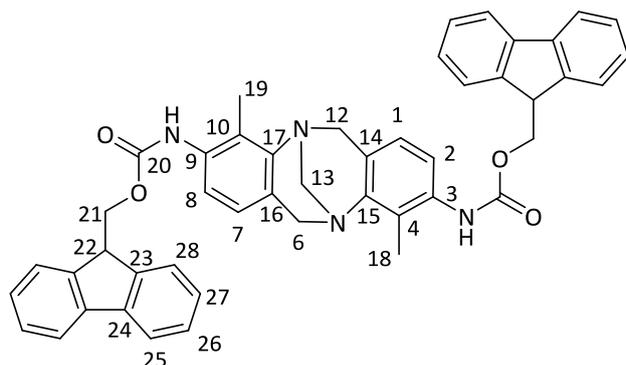
1014 mg Fmoc-Cl (3.92 mmol), gelöst in 15 mL THF wurden langsam unter Rühren bei 0°C zu einer Lösung aus 500 mg (1.78 mmol) (*rac*)-**33** und 756 mg Natriumcarbonat (7.13 mmol, 4 Äquivalente) in 15 mL THF gegeben, wobei sich die Lösung orange verfärbte. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte und gelb färbte. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der Feststoff mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit 1 M Natriumhydrogensulfitlösung gewaschen und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein gelblich-weißer Feststoff erhalten

Ausbeute: 0.184 g (0.25 mmol), 36 % Produkt

Summenformel: $C_{47}H_{40}N_4O_2$

Molekulargewicht: 724.84 g/mol

5. Experimenteller Teil



¹H-NMR (500.1 MHz, RT, CDCl₃): δ [ppm] = 2.52 (s, 6H, H-18, H-19), 4.12 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo, H-exo} = -16,7 Hz), 4.44 (t, 2H, H-22, ³J_{22,21} = 6.5 Hz), 4.47 (s, 2H, H-13), 4.63 (d, 4H, H-21, ³J_{21,22} = 6.5 Hz), 4.73 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo, H-endo} = -16.7 Hz), 6.89 (d, 2H, H-2, H-8, ³J_{2,1} = ³J_{8,7} = 8.3 Hz), 7.35 (d, 2H, H-1, H-7, ³J_{1,2} = ³J_{7,8} = 8.3 Hz), 7.45 (m, 2H, H-26), 7.54 (dd, 2H, H-27, ³J_{27,28} = 7.5 Hz, ³J_{27,26} = 7.4 Hz), 7.85 (m, 2H, H-25), 7.98 (d, 2H, H-28, ³J_{28,27} = 7.5 Hz), 8.24 (s, NH).

¹³C-NMR (125.8 MHz, RT, CDCl₃): δ [ppm] = 12.2 (C-18, C-19), 48.5 (C-22), 56.2 (C-6, C-12), 67.2 (C-21), 68.4 (C-13), 120.8 (C-28), 121.2 (C-1, C-7), 124.9 (C-2, C-8), 125.5 (C-3, C-9), 126.1 (C-27), 127.2 (C-4, C-10), 127.9 (C-25), 128.5 (C-26), 137.0 (C-14, C-16), 142.5 (C-24), 145.4 (C-23), 147.2 (C-15, C-17), 155.1 (C-20).

HR-MS (ESI(+)) [M+Na]⁺ m/z: berechnet: 747.2942 gefunden: 747.2933

Elementaranalyse (M + 0.4 EtOH):

Berechnet: C 77.24% H 5.75% N 7.54%

Gefunden: C 77.10% H 5.72% N 7.45%

(R,R)-**34**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -73.9$ (c = 0.156 g/100 mL; CH₂Cl₂)

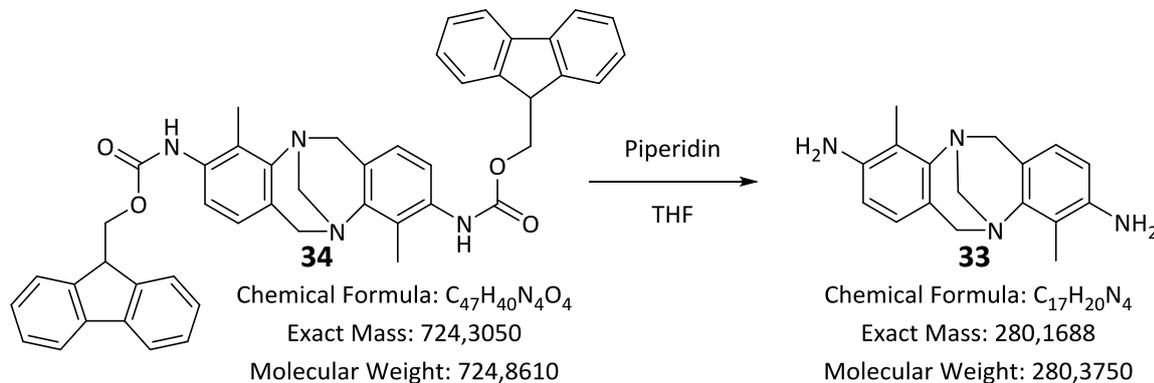
ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 259 (-10.5), 292 (+7.9).

(S,S)-**34**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -74.2$ (c = 0.150 g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 259 (+9.8), 292 (-7.7).

5. Experimenteller Teil

(R,R)-, (S,S)-3,9-Diamino-4,10-dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]-diazocin (33)



320 mg (R,R)-**34** (0.44 mmol) wurden mit 2.2 mL (22.07 mmol, 50 Äquivalente) Piperidin in 15 mL THF über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der Feststoff mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Cyclohexan:Ethylacetat 1:2 + 5% Triethylamin). Es wurde ein gelblich-weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: (R,R): 0.099 g (0.35 mmol), 80 % Produkt

(S,S): 92 % Produkt

Summenformel: $C_{17}H_{20}N_4$

Molekulargewicht: 280.37 g/mol

R_f : 0.33

(R,R)-**33**: $[\alpha]_D^{20} = -277.2$ ($c = 0.17$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1} cm^{-1}$]) = 200 (+68.6), 224 (-43.3), 245 (+11.4).

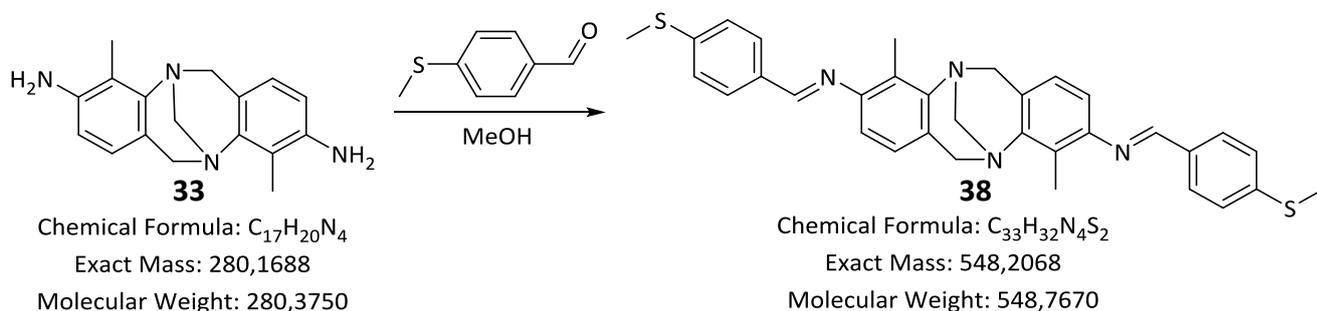
(S,S)-**33**: $[\alpha]_D^{20} = -277.0$ ($c = 0.18$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1} cm^{-1}$]) = 200 (-67.7), 224 (-42.1), 245 (-10.4).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[31]

5. Experimenteller Teil

(R,R)-3,9-(Bis-(4-methylthio)pyridylmethanimin)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methano-dibenzodiazocin (**38**)



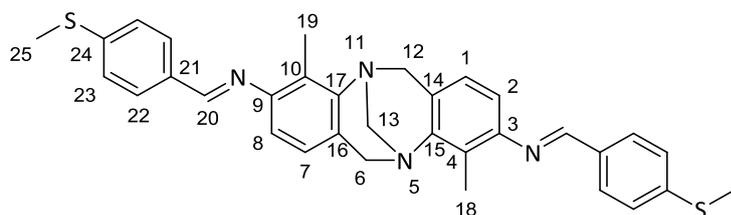
25 mg (0.09 mmol) (R,R)-**33** wurden in 2 mL Methanol gelöst. Anschließend wurden 30 μ L (0.22 mmol, 2.5 Äquivalente) 4-Methylthiobenzaldehyd hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und der Filtrückstand mit wenig Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde mit Dichlormethan aus der Fritte gewaschen, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.036 g (0.066 mmol), 74% Produkt

Summenformel: $C_{33}H_{32}N_4S_2$

Molekulargewicht: 548.77 g/mol



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 2.38 (s, 6H, H-18, H-19), 2.50 (s, 6H, H-25), 3.99 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -16.8$ Hz), 4.33 (s, 2H, H-13), 4.57 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -16.8$ Hz), 6.62 (d, 2H, H-2, H-8, $^3J_{\text{H-2,H-1}} = ^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.0$ Hz), 6.75 (d, 2H, H-1, H-7, $^3J_{\text{H-1,H-2}} = ^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.0$ Hz), 7.28 (d, 4H, H-23, $^3J_{\text{H-23,H-22}} = 8.3$ Hz), 7.78 (d, 4H, H-22, $^3J_{\text{H-22,H-23}} = 8.3$ Hz), 8.23 (s, 2H, H-20).

5. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 12.5 (C-18, C-19), 15.7 (C-25), 56.1 (C-6, C-12), 68.5 (C-13), 114.2 (C-2, C-8), 125.3 (C-1, C-7), 126.2* (C-4, C-10), 126.4 (C-23), 127.5* (C-14, C-16), 129.7 (C-22), 134.1 (C-21), 143.8 (C-24), 147.3 (C-15, C-17), 151.2 (C-3, C-9), 159.1 (C-20).

*Zuordnung nicht gesichert

HR-MS (ESI(+)) $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z: berechnet: 549.2141 gefunden: 549.2154

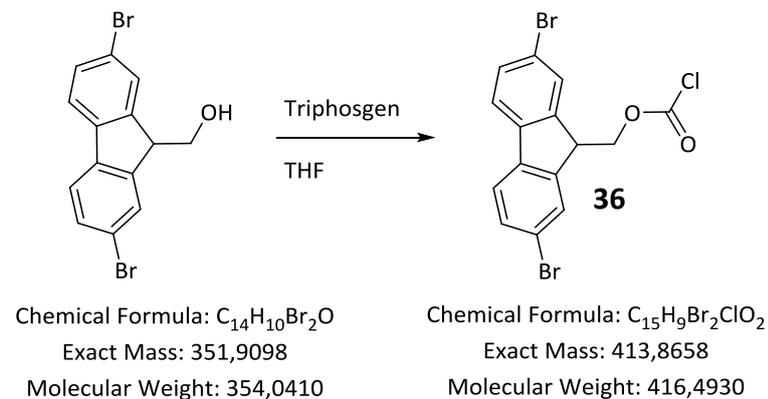
Elementaranalyse (M + MeOH):

Berechnet: C 70.31% H 6.25% N 9.65% S 11.04%

Gefunden: C 70.59% H 6.10% N 9.97% S 10.18%

(R,R)-38: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +541.3$ ($c = 0.112$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (R,R)-**38** finden.

(2,7-Dibromo-9-fluorenyl)methylchloroformiat (36)^[73]

Unter Argonatmosphäre wurden 161 mg Triphosgen (0.54 mmol, 0.5 Äquivalente) und 3.6 mg Aktivkohle in 2 mL trockenem THF eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und 385 mg Dibromfluorenylmethanol (1.09 mmol), gelöst in 3 mL trockenem THF hinzugegeben und über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmte.

Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein gelblich-weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.409 g (0.98 mmol), 90 % Produkt

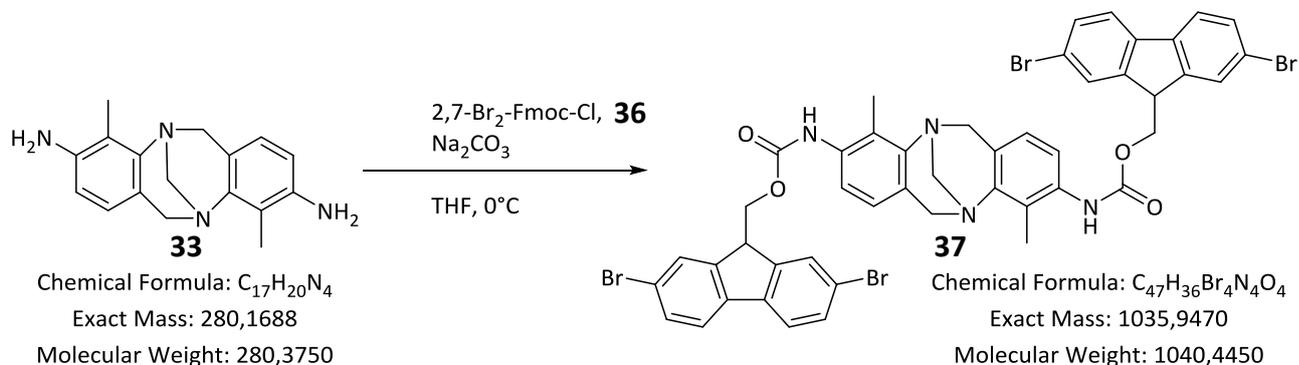
Summenformel: $C_{15}H_9Br_2ClO_2$

Molekulargewicht: 416.49 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[73]

5. Experimenteller Teil

(rac)-3,9-Bis(2,7-dibromo-9H-fluoren-9-ylmethoxycarbonylamino)-4,10-dimethyl-5,11-methano-6H,12H-dibenzo[*b,f*][1,5]diazocin (37**)**



225 mg **36** (0.54 mmol, 2.0 Äquivalente), gelöst in 2 mL THF wurden langsam bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung aus 75 mg (*rac*)-**33** (0.27 mmol) und 113 mg Natriumcarbonat (1.07 mmol, 4 Äquivalente) in 5 mL THF gegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte.

Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der Feststoff mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit 1 M Natriumhydrogensulfitlösung gewaschen und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert.

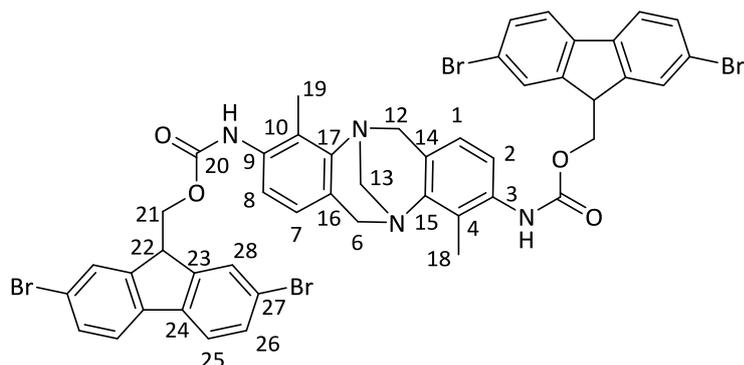
Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein blassgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.082 g (0.08 mmol), 29 % Produkt

Summenformel: $C_{47}H_{36}Br_4N_4O_2$

Molekulargewicht: 1040.45 g/mol

5. Experimenteller Teil



¹H-NMR (400.1 MHz, RT, THF-d₈): δ [ppm] = 2.30 (s, 6H, H-18, H-19), 3.90 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo, H-exo} = -16,6 Hz), 4.25 (s, 2H, H-13), 4.30 (t, 2H, H-22, ³J_{H-22, H-21} = 6.5 Hz), 4.43 (d, 4H, H-21, ³J_{H-21, H-22} = 6.5 Hz), 4.53 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo, H-endo} = -16.6 Hz), 6.70 (s, 2H, H-2, H-8, ³J_{H-2, H-1} = ³J_{H-8, H-7} = 8.2 Hz), 7.09 (d, 2H, H-1, H-7, ³J_{H-1, H-2} = ³J_{H-7, H-8} = 8.2 Hz), 7.55 (d, 4H, H-25, ³J_{H-25, H-26} = 8.2 Hz), 7.71 (d, 4H, H-26, ³J_{H-26, H-25} = 8.2 Hz), 7.86 (s, 4H, H-28), 8.11 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, RT, THF-d₈): δ [ppm] = 12.0 (C-18, C-19), 48.5 (C-22), 56.1 (C-6, C-12), 66.1 (C-21), 68.2 (C-13), 122.0 (C-14, C-16), 122.4 (C-26), 124.7 (C-1, C-7), 125.7 (C-4, C-10), 127.2 (C-2, C-8), 129.4 (C-28), 131.8 (C-25), 136.6 (C-3, C-9), 140.4 (C-27), 147.3 (C-23), 147.4 (C-24), 147.5 (C-15, C-17), 154.7 (C-20).

HR-MS (ESI(+)) [M+Na]⁺ m/z: berechnet: 1062.9329 gefunden: 1062.9300

Elementaranalyse (M + EtOH):

Berechnet: C 54.17% H 3.90% N 5.16%

Gefunden: C 53.99% H 4.20% N 5.25%

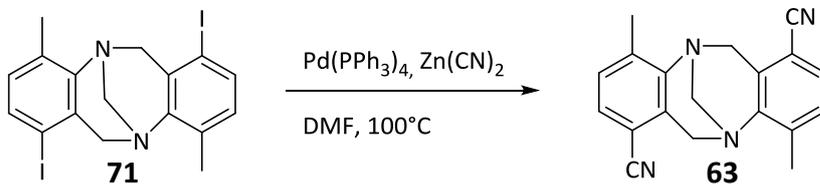
(R,R)-**37**: $[\alpha]_D^{20} = +41.6$ (c = 0.107 g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 200 (+35.6.), 222 (-11.4), 258 (-2.5).

(S,S)-**37**: $[\alpha]_D^{20} = -41.9$ (c = 0.100 g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 200 (-33.7.), 222 (+11.2), 258 (+3.5).

Dicyano Träger'sche Basen

(rac)-1,7-Dicyano-4,10-Dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]diazocin (63)Chemical Formula: C₁₇H₁₆I₂N₂

Exact Mass: 501,9403

Molecular Weight: 502,1379

Chemical Formula: C₁₉H₁₆N₄

Exact Mass: 300,1375

Molecular Weight: 300,3650

200 mg (*rac*)-**71** (0.4 mmol), 187 mg Zinkcyanid (1.6 mmol) und 46 mg Pd(PPh₃)₄ (0.04 mmol, 10 mol-%) wurden unter Argonatmosphäre in 8 mL trockenem DMF gelöst und 48 Stunden bei 100°C gerührt.

Nach Abkühlen wurden Dichlormethan und Wasser hinzugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Cyclohexan : Ethylacetat 2:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

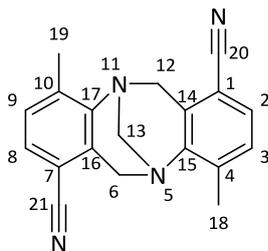
Ausbeute: 0.103 g (0.37 mmol), 86 % Produkt

Summenformel: C₁₉H₁₆N₄

Molekulargewicht: 300.36 g/mol

R_F: 0.59

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 2.50 (s, 6H, H-18, H-19), 4.15 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.6$ Hz), 4.27 (s, 2H, H-13), 4.66 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.6$ Hz), 7.19 (d, 2H, H-2, H-8, $^3J_{\text{H-2,H-3}} = ^3J_{\text{H-8,H-9}} = 7.8$ Hz), 7.30 (d, 2H, H-3, H-9, $^3J_{\text{H-3,H-2}} = ^3J_{\text{H-9,H-8}} = 7.8$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 17.7 (C-18, C-19), 53.9 (C-6, C-12), 66.6 (C-13), 108.1 (C-1, C-7), 116.8 (C-20, C-21), 128.6 (C-2, C-8), 129.9 (C-3, C-9), 131.0 (C-14, C-16), 139.7 (C-4, C-10), 146.6 (C-15, C-17).

HR-MS (EI) $[\text{M-H}]^+$ m/z : berechnet: 299.1291 gefunden: 299.1301

Elementaranalyse ($\text{M} + 1/4 \text{H}_2\text{O}$):

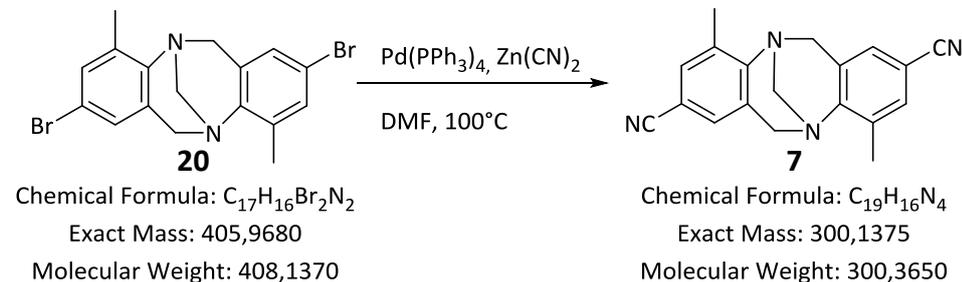
Berechnet: C 74.80%, H 5.30%, N 18.18%

Gefunden: C 74.85%, H 5.46%, N 18.38%

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**63** zu finden.

5. Experimenteller Teil

(rac)-2,8-Dicyano-4,10-Dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]diazocin (7)^[44]



165 mg (*rac*)-**20** (0.4 mmol), 190 mg Zinkcyanid (1.6 mmol) und 47 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0.04 mmol, 10 mol-%) wurden unter Argonatmosphäre in 7 mL trockenem DMF gelöst und über Nacht bei 100°C gerührt.

Nach Abkühlen wurden Dichlormethan und Wasser hinzugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Cyclohexan : Ethylacetat 1:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.11 g (0.366 mmol), 92 % Produkt

Summenformel: $C_{19}H_{16}N_4$

Molekulargewicht: 300.36 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[44]

(R,R)-**7**: $[\alpha]_D^{20} = -423.4$ ($c = 0.122$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1} cm^{-1}$]) = 199 (+84.9), 240 (-24.7), 291 (-20.2).

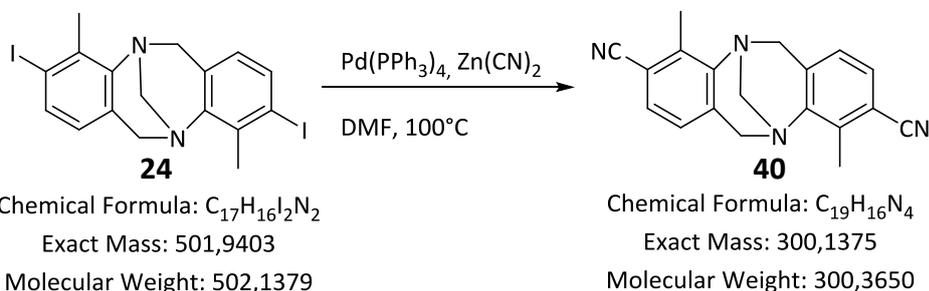
(S,S)-**7**: $[\alpha]_D^{20} = +426.0$ ($c = 0.120$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1} cm^{-1}$]) = 199 (-82.8), 240 (+27.0), 291 (+22.2).

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**7** zu finden.

5. Experimenteller Teil

(rac)-, (R,R)- und (S,S)- 3,9-Dicyano-4,10-Dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]-diazocin (40)

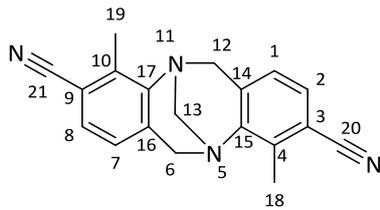


200 mg (*rac*)-**24** (0.4 mmol), 187 mg Zinkcyanid (1.6 mmol) und 46 mg $Pd(PPh_3)_4$ (0.04 mmol, 10 mol-%) wurden unter Argonatmosphäre in 8 mL trockenem DMF gelöst und 48 Stunden bei 100°C gerührt.

Nach Abkühlen wurden Dichlormethan und Wasser hinzugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Cyclohexan : Ethylacetat 1:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute:	(<i>rac</i>): 0.11 g (0.37 mmol),	92 % Produkt
	(R,R):	97 % Produkt
	(S,S):	quant. Produkt
Summenformel:	$C_{19}H_{16}N_4$	
Molekulargewicht:	300.36 g/mol	
R_F :	0.70	

5. Experimenteller Teil



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 2.59 (s, 6H, H-18, H-19), 3.96 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.6 Hz), 4.28 (s, 2H, H-13), 4.62 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.6 Hz), 6.87 (d, 2H, H-1, H-7, ³J_{H-1,H-2} = ³J_{H-7,H-8} = 8.0 Hz), 7.26 (d, 2H, H-2, H-8, ³J_{H-2,H-1} = ³J_{H-8,H-7} = 8.0 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 15.4 (C-18, C-19), 55.2 (C-6, C-12), 67.0 (C-13), 112.4 (C-3, C-9), 118.1 (C-20, C-21), 125.2 (C-2, C-8), 127.7 (C-1, C-7), 133.1 (C-14, C-16), 137.6 (C-4, C-10), 146.6 (C-15, C-17).

HR-MS (EI) m/z [M-H]⁺: berechnet: 299.1291 gefunden: 299.1300

Elementaranalyse (M + 1/10 H₂O):

Berechnet: C 75.52%, H 5.40%, N 18.54%

Gefunden: C 75.50%, H 5.52%, N 18.35%

(R,R)-**40**: $[\alpha]_D^{20} = +304.4$ (c = 0.185 g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 200 (+94.3), 223 (-36.1), 241 (+16.1), 260 (-12.9), 296 (+5.9).

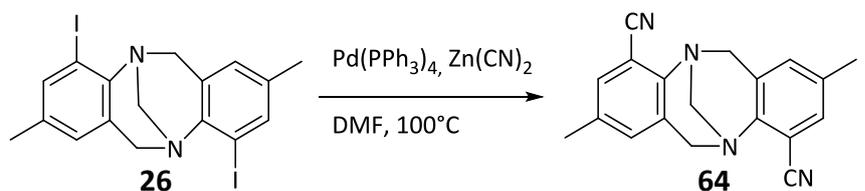
(S,S)-**40**: $[\alpha]_D^{20} = -301.9$ (c = 0.160 g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 200 (-93.0), 223 (+33.7), 241 (-14.6), 260 (+11.8), 296 (-5.1).

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**40** zu finden.

5. Experimenteller Teil

(rac)-4,10-Dicyano-2,8-Dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]diazocin (64)^[75]



Chemical Formula: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{N}_2$
Exact Mass: 501,9403
Molecular Weight: 502,1379

Chemical Formula: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$
Exact Mass: 300,1375
Molecular Weight: 300,3650

150 mg (*rac*)-**26** (0.3 mmol), 140 mg Zinkcyanid (1.2 mmol) und 35 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.03 mmol, 10 mol-%) wurden unter Argonatmosphäre in 6 mL trockenem DMF gelöst und 18 Stunden bei 100°C gerührt.

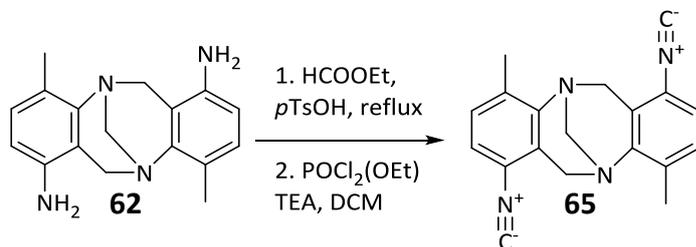
Nach Abkühlen wurden Dichlormethan und Wasser hinzugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Cyclohexan : Ethylacetat 2:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.065 g (0.22 mmol), 72 % Produkt (Lit.: 62%)^[75]
Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$
Molekulargewicht: 300.36 g/mol
 R_f : 0.49

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[75]

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**40** zu finden.

Diisocyano Träger'sche Basen

(rac)-1,7-Diisocyano-4,10-Dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]diazocin (65)

Chemical Formula: C₁₇H₂₀N₄
Exact Mass: 280,1688
Molecular Weight: 280,3750

Chemical Formula: C₁₉H₁₆N₄
Exact Mass: 300,1375
Molecular Weight: 300,3650

500 mg (*rac*)-**62** (1.78 mmol) und 15 mg Paratoluolsulfonsäure wurden in 25 mL Ethylformiat drei Tage unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dieser wurde dann in 12.5 mL trockenem Triethylamin und 12.5 mL trockenem Dichlormethan gelöst, mit 500 µL Ethyldichlorphosphat versetzt und zweieinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 60 mL gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben und 15 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Cyclohexan : Ethylacetat 3:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

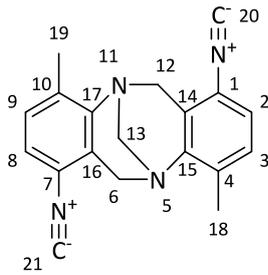
Ausbeute: 0.047 g (0.16 mmol), 9 % Produkt

Summenformel: C₁₉H₁₆N₄

Molekulargewicht: 300.37 g/mol

R_F: 0.69

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 2.46 (s, 6H, H-18, H-19), 4.07 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.6$ Hz), 4.24 (s, 2H, H-13), 4.53 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.6$ Hz), 7.02 (d, 2H, H-2, H-8, $^3J_{\text{H-2,H-3}} = ^3J_{\text{H-8,H-9}} = 8.0$ Hz), 7.11 (d, 2H, H-3, H-9, $^3J_{\text{H-3,H-2}} = ^3J_{\text{H-9,H-8}} = 8.0$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 17.3 (C-18, C-19), 52.6 (C-6, C-12), 66.4 (C-13), 122.0 (C-2, C-8), 122.6 (C-1, C-7), 124.3 (C-4, C-10), 129.6 (C-3, C-9), 135.4 (C-14, C-16), 146.6 (C-15, C-17), 166.3 (C-20, C-21).

HR-MS (EI) $[\text{M-H}]^{+\bullet}$ m/z: berechnet: 299.1291 gefunden: 299.1294

Elementaranalyse (M + 1/9 Ethylacetat + 1/9 Dichlormethan):

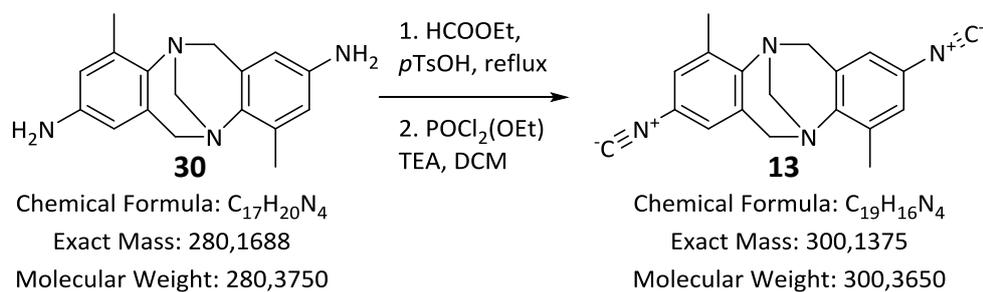
Berechnet: C 73.49% H 5.40% N 17.53%

Gefunden: C 73.78% H 5.53% N 17.54%

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-40 zu finden.

5. Experimenteller Teil

(*rac*)-2,8-Diisocyano-4,10-Dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin (**13**)



490 mg (*rac*)-**30** (1.75 mmol) und 15 mg Paratoluolsulfonsäure wurden in 25 mL Ethylformiat vier Tage unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert, mit 50 mL Ethylformiat und 20 mL Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend in 7.5 mL trockenem Triethylamin und 7.5 mL trockenem Dichlormethan gelöst, mit 750 µL Ethyldichlorphosphat versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden 60 mL gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben und 15 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Cyclohexan : Ethylacetat 3:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

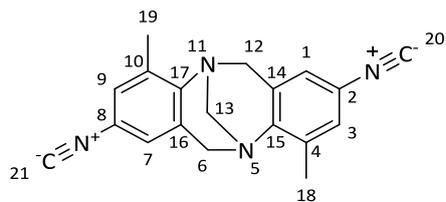
Ausbeute: 0.105 g (0.35 mmol), 20 % Produkt

Summenformel: C₁₉H₁₆N₄

Molekulargewicht: 300.37 g/mol

R_F: 0.37

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 2.38 (s, 6H, H-18, H-19), 3.92 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.0$ Hz), 4.25 (s, 2H, H-13), 4.54 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.0$ Hz), 6.81 (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = ^4J_{\text{H-7,H-9}} = 1.5$ Hz), 7.08 (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = ^4J_{\text{H-9,H-7}} = 1.5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 17.0 (C-18, C-19), 54.6 (C-6, C-12), 67.1 (C-13), 122.3 (C-2, C-8), 122.4 (C-1, C-7), 126.9 (C-3, C-9), 128.9 (C-14, C-16)*, 134.9 (C-4, C-10)*, 146.7 (C-15, C-17), 163.2 (C-20, C-21).

*Zuordnung nicht eindeutig

HR-MS (ESI(-)) $[\text{M-H}]^-$ m/z: berechnet: 299.1302 gefunden: 299.1287

Elementaranalyse (M + 1/5 Ethylacetat + 1/5 H_2O):

Berechnet: C 73.95% H 5.64% N 17.42%

Gefunden: C 73.84% H 5.68% N 17.67%

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**13** zu finden.

(*R,R*)-**13**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -149.4$ ($c = 0.105$ g/100 mL; Aceton)

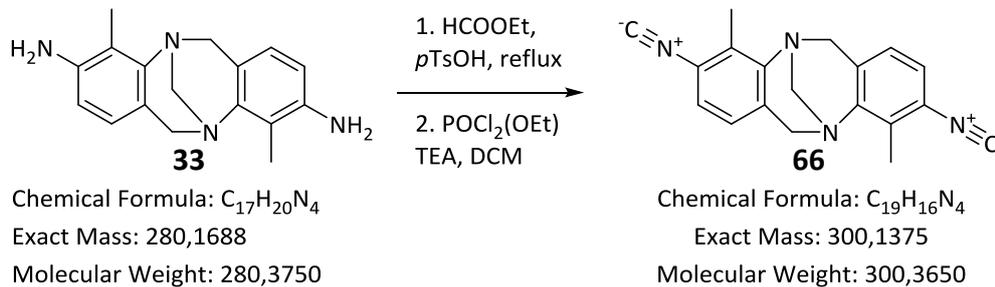
ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 200 (+75.4), 237 (-23.4), 276 (-24.8).

(*S,S*)-**13**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +135.6$ ($c = 0.102$ g/100 mL; Aceton)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 200 (-68.6), 237 (+19.6), 279 (+19.3).

5. Experimenteller Teil

(*rac*)-3,9-Diisocyano-4,10-Dimethyl-6H,12H,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin (**66**)



500 mg (*rac*)-**33** (1.78 mmol) und 15 mg Paratoluolsulfonsäure wurden in 25 mL Ethylformiat vier Tage unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert, mit 25 mL Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in 10 mL trockenem Triethylamin und 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst, mit 400 µL Ethyldichlorphosphat versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden 60 mL gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben und 15 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Cyclohexan : Ethylacetat 3:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

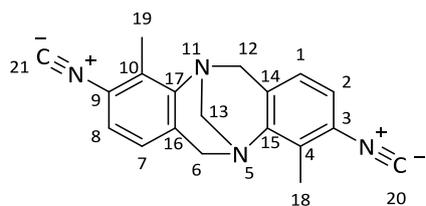
Ausbeute: 0.069 g (0.23 mmol), 13 % Produkt

Summenformel: C₁₉H₁₆N₄

Molekulargewicht: 300.37 g/mol

R_F: 0.43

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}] = 2.47$ (s, 6H, H-18, H-19), 3.92 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.2$ Hz), 4.27 (s, 2H, H-13), 4.59 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.2$ Hz), 6.79 (d, 2H, H-1, H-7, $^3J_{\text{H-1,H-2}} = ^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.1$ Hz), 7.04 (d, 2H, H-2, H-8, $^3J_{\text{H-2,H-1}} = ^3J_{\text{H-8,H-7}} = 8.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}] = 13.2$ (C-18, C-19), 55.2 (C-6, C-12), 67.0 (C-13), 122.2 (C-2, C-8), 125.0 (C-1, C-7), 126.4 (C-3, C-9), 129.3 (C-4, C-10), 130.5 (C-14, C-16), 146.7 (C-15, C-17), 165.4 (C-20, C-21).

HR-MS (EI) $[\text{M-H}]^{+\bullet}$ m/z: berechnet: 299.1291 gefunden: 299.1298

Elementaranalyse (M + 1/8 Ethylacetat + 1/8 Dichlormethan):

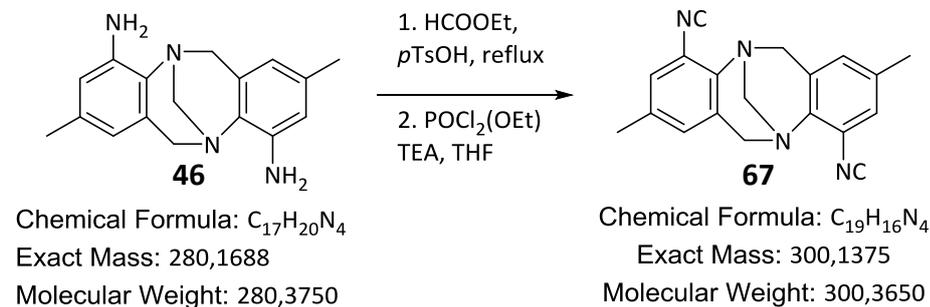
Berechnet: C 73.21% H 5.40% N 17.40%

Gefunden: C 73.30% H 5.54% N 17.13%

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**66** zu finden.

5. Experimenteller Teil

(*rac*)-4,10-Diisocyano-2,8-Dimethyl-6*H*,12*H*,5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocin (**67**)



155 mg (*rac*)-**46** (0.55 mmol) und 5 mg Paratoluolsulfonsäure wurden in 10 mL Ethylformiat drei Tage unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert, mit 20 mL Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in 5 mL trockenem Triethylamin und 10 mL trockenem THF gelöst, mit 500 µL Ethyldichlorophosphat versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden 75 mL gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben, 15 Minuten gerührt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Cyclohexan : Ethylacetat 4:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

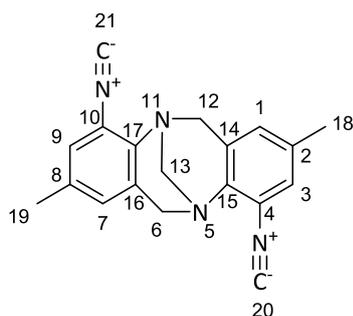
Ausbeute: 0.037 g (0.12 mmol), 22 % Produkt

Summenformel: C₁₉H₁₆N₄

Molekulargewicht: 300.37 g/mol

R_F: 0.31

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 2.24 (s, 6H, H-18, H-19), 4.24 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.3$ Hz), 4.30 (s, 2H, H-13), 4.62 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.3$ Hz), 6.83 (s, 2H, H-1, H-7), 7.06 (s, 2H, H-3, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 20.5 (C-18, C-19), 54.7 (C-6, C-12), 67.3 (C-13), 121.6 (C-4, C-10), 126.4 (C-3, C-9), 128.6 (C-1, C-7), 129.3 (C-14, C-16), 134.4 (C-2, C-8), 140.9 (C-15, C-17), 168.0 (C-20, C-21).

HR-MS (EI) $[\text{M-H}]^{+\bullet}$ m/z: berechnet: 299.1291 gefunden: 299.1298

Elementaranalyse (M + 2/7 Ethylacetat):

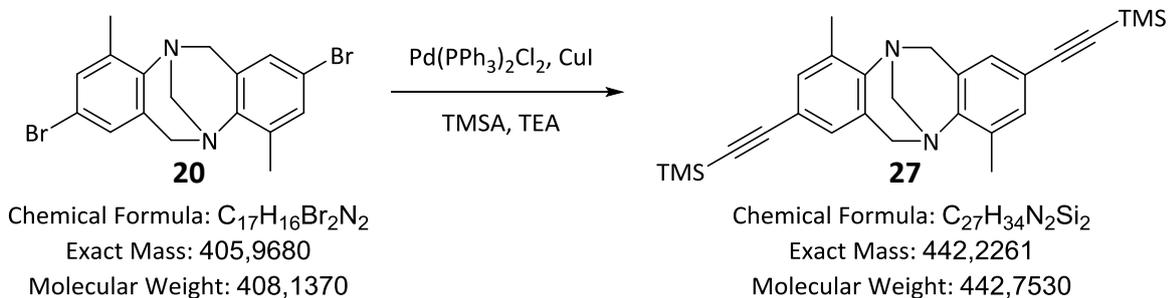
Berechnet: C 74.40% H 5.64% N 17.13%

Gefunden: C 74.32% H 5.66% N 17.21%

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**67** zu finden.

5. Experimenteller Teil

(rac)-2,8-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo- [b,f]diazocin (27)^[64]



Unter Argonatmosphäre wurden 500 mg (*rac*)-**20** (1.23 mmol), 52 mg $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.07 mmol, 6 mol-%) und 9 mg Kupfer(I)-iodid (0.05 mmol 4 mol-%). mit 15 mL trockenem Triethylamin und 0.45 mL Trimethylsilylacetylen (3.16 mmol) versetzt und die Lösung über Nacht bei 60°C gerührt. Danach wurden 15 mL gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben und der Feststoff abfiltriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgespült und das Filtrat mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Cyclohexan : Ethylacetat 4:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.49 g (1.11 mmol) 90% Produkt

Summenformel: $C_{27}H_{34}N_2Si_2$

Molekulargewicht: 442.74 g/mol

R_f : 0.64

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[64]

5. Experimenteller Teil

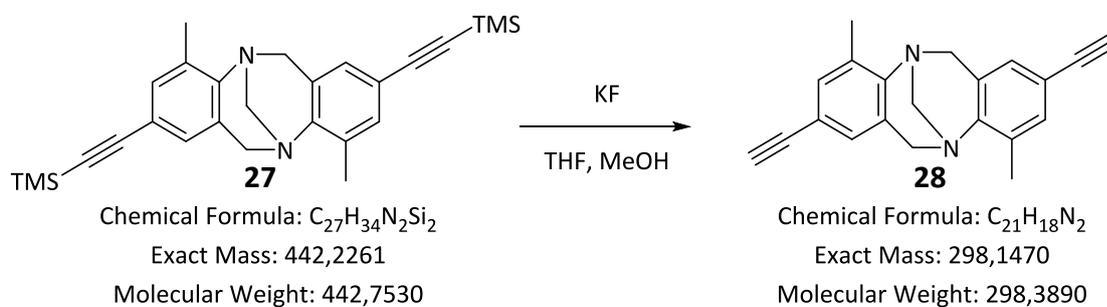
(R,R)-**28**: $[\alpha]_D^{20} = -533.1$ ($c = 0.20$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 205 (+27.1), 219 (-25.6), 229 (+42.1), 244 (-26.4), 290 (-43.8).

(S,S)-**28**: $[\alpha]_D^{20} = +529.4$ ($c = 0.19$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 205 (-24.0), 219 (+23.9), 229 (-43.4), 244 (+26.3), 290 (+43.6).

(*rac*), (R,R)- und (S,S)-2,8-Diethynyl-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo-[b,f]diazocin (**28**)^[40]



475 mg (*rac*)-**27** (1.07 mmol) und 500 mg Kaliumfluorid (8.61 mmol, 8 Äquivalente) wurden mit 10 mL Methanol und 10 mL THF versetzt und 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Cyclohexan : Ethylacetat 4:1 + 0.5% Triethylamin). Es wurde ein hellbrauner Feststoff erhalten.

5. Experimenteller Teil

Ausbeute:	(rac): 0.262 g (0.88 mmol),	82 % Produkt
	(R,R):	97 % Produkt
	(S,S):	96 % Produkt
Summenformel:	C ₂₁ H ₁₈ N ₂	
Molekulargewicht:	298.38 g/mol	
R _f :	0.50	

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[40]

(R,R)-**28**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -432.6$ (c = 0.143 g/100 mL; CH₂Cl₂)

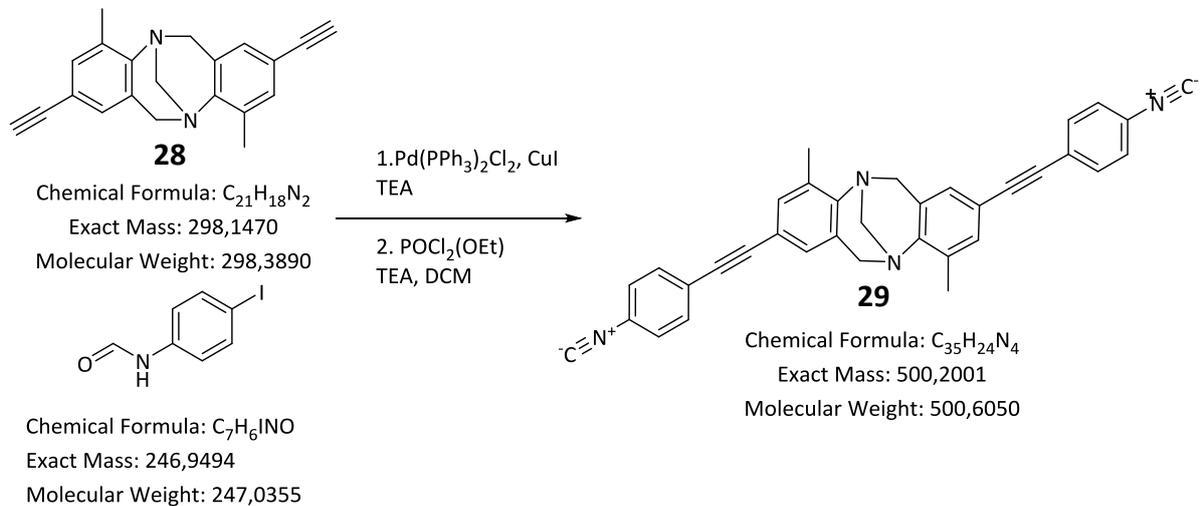
ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 206 (+66.4), 218 (-32.4), 226 (+28.6), 240 (-40.3), 282 (-37.0).

(S,S)-**28**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +433.2$ (c = 0.135 g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 206 (-67.9), 218 (+31.3), 226 (-34.2), 240 (+42.5), 282 (-39.4).

5. Experimenteller Teil

(rac)-, *(R,R)*-, *(S,S)*-2,8-Bis((4-isocyanophenyl)ethynyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f]-diazocin (**29**)



Unter Argonatmosphäre wurden 28 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (40.2 μmol, 6 mol-%), 5 mg Kupfer(I)-iodid (26.8 μmol, 4 mol-%), 200 mg *(rac)*-**28** (0.67 mmol) und 331 mg *N*-(4-Iodphenyl)formamid (1.34 mmol) in 5 mL trockenem Triethylamin und 5 mL trockenem THF suspendiert und die Mischung über Nacht bei 60°C gerührt.

Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 15 mL gesättigter Natriumchloridlösung versetzt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurden das Zwischenprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Ethylacetat + 5% Triethylamin → Methanol). Die nach Entfernen des Lösemittels erhaltenen 200 mg Feststoff wurden im Hochvakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre in 2.5 mL trockenem Dichlormethan und 2.5 mL trockenem Triethylamin suspendiert, mit 300 μL Ethyldichlorophosphat (2.52 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

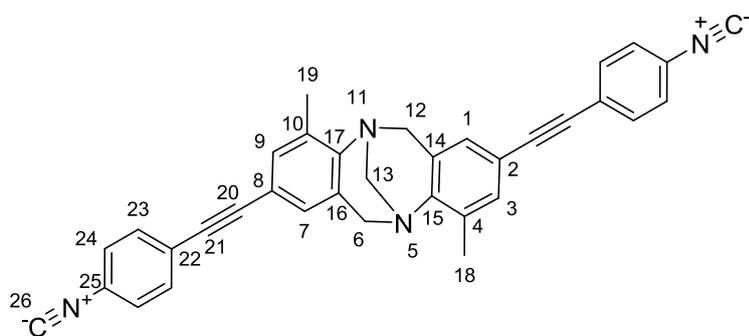
Anschließend wurden 20 mL gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben, 10 Minuten gerührt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

5. Experimenteller Teil

Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, Cyclohexan : Ethylacetat 3:1 + 0.5% Triethylamin) gereinigt. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: (rac): 0.04 g (0.08 mmol), 12 % Produkt
(R,R): 8 % Produkt
(S,S): 14 % Produkt

Summenformel: C₃₅H₂₄N₄
Molekulargewicht: 500.61 g/mol
R_F: 0.43



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 2.40 (s, 6H, H-18, H-19), 4.00 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -16.9 Hz), 4.31 (s, 2H, H-13), 4.58 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -16.9 Hz), 6.98 (d, 2H, H-1, H-7, ⁴J_{H-1,H-3} = ⁴J_{H-7,H-9} = 1.0 Hz), 7.24 (d, 2H, H-3, H-9, ⁴J_{H-3,H-1} = ⁴J_{H-9,H-1} = 1.0 Hz), 7.32 (d, 4H, H-24, ³J_{H-24,H-23} = 8.6 Hz), 7.46 (d, 4H, H-23, ³J_{H-23,H-24} = 8.6 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 17.0 (C-18, C-19), 54.8 (C-6, C-12), 67.4 (C-13), 87.0 (C-21), 92.2 (C-20), 117.6 (C-2, C-8), 124.9 (C-22), 126.4 (C-24), 127.9* (C-14, C-16), 128.1 (C-1, C-7), 132.2* (C-4, C-10), 132.4 (C-23), 133.3 (C-3, C-9), 146.8 (C-15, C-17), 165.7 (C-26).

*Zuordnung nicht eindeutig

HR-MS (ESI(+)) [M+Na]⁺ m/z: berechnet: 523.1893 gefunden: 523.1896

5. Experimenteller Teil

Elementaranalyse (M + 1/4 Ethylacetat):

Berechnet: C 82.73% H 5.01% N 10.72%

Gefunden: C 82.63% H 5.30% N 10.68%

(R,R)-**29**: $[\alpha]_D^{20} = -1097.2$ ($c = 0.103$ g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 216 (-26.0), 256 (+10.5), 292 (+13.1), 333 (-69.5).

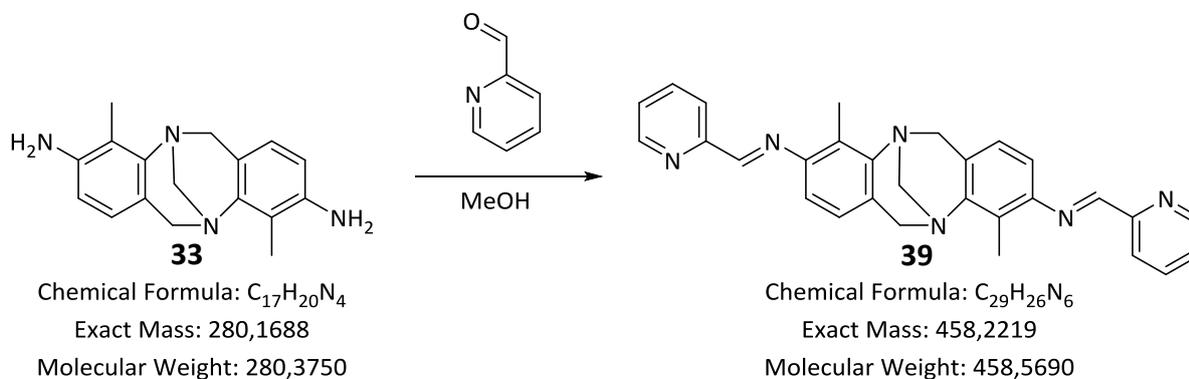
(S,S)-**29**: $[\alpha]_D^{20} = +1096.3$ ($c = 0.108$ g/100 mL; CH₂Cl₂)

ECD (CH₃CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 216 (+25.6), 256 (-10.9), 292 (-13.3), 333 (+71.4).

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**29** zu finden.

Imin-Liganden

(*rac*)-3,9-Bis-(2-pyridylmethanimin)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzodiazocin (**39**)



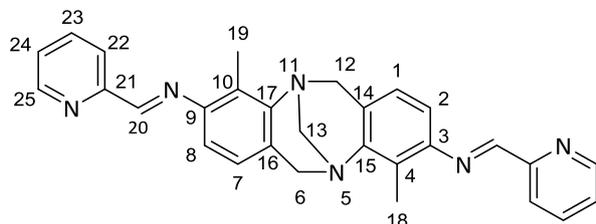
125 mg (*rac*)-**33** (0.45 mmol) wurden in 5 mL Methanol gelöst. Anschließend wurden 105 μ L (1.11 mmol, 2.5 Äquivalente) Pyridin-2-carbaldehyd hinzugegeben und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde auf die Hälfte eingengt, der Feststoff abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

5. Experimenteller Teil

Ausbeute: 0.125 g (0.27 mmol), 61 % Produkt

Summenformel: C₂₉H₂₆N₆

Molekulargewicht: 458.56 g/mol



¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 2.45 (s, 6H, H-18, H-19), 2.50 (s, 6H, H-25), 4.06 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.0 Hz), 4.39 (s, 2H, H-13), 4.64 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.0 Hz), 6.75 (d, 2H, H-2, H-8, ³J_{H-2,H-1} = ³J_{H-8,H-7} = 8.0 Hz), 6.83 (d, 2H, H-1, H-7, ³J_{H-1,H-2} = ³J_{H-7,H-8} = 8.0 Hz), 7.37 (ddd, 2H, H-24, ³J_{H-24,H-23} = 7.6 Hz, ³J_{H-24,H-25} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-24,H-22} = 1.2 Hz), 7.82 (ddd, 2H, H-23, ³J_{H-23,H-24} = 7.6 Hz, ³J_{H-23,H-22} = 7.5 Hz, ⁴J_{H-23,H-25} = 1.6 Hz), 8.25 (d, 2H, H-22, ³J_{H-22,H-23} = 7.5 Hz), 8.44 (s, 2H, H-20), 8.68 (ddd, 2H, H-25, ³J_{H-25,H-24} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-25,H-23} = 1.6 Hz, ⁵J_{H-25,H-22} = 1.0 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 12.3 (C-18, C-19), 55.9 (C-6, C-12), 68.2 (C-13), 114.2 (C-2, C-8), 121.8 (C-22), 125.2 (C-1, C-7), 125.5 (C-24), 126.8 (C-4, C-10), 127.7 (C-14, C-16), 137.1 (C-23), 147.1 (C-15, C-17), 150.0 (C-3, C-9), 150.1 (C-25), 155.6 (C-21), 160.4 (C-20).

*Zuordnung nicht eindeutig

HR-MS (ESI(+)) [M+H]⁺ m/z berechnet: 459.2292 gefunden: 459.2287

Elementaranalyse (M + 0.4 Dichlormethan + 0.3 *n*-Hexan):

Berechnet: C 72.29% H 6.03% N 16.21%

Gefunden: C 71.85% H 5.97% N 15.92%

5. Experimenteller Teil

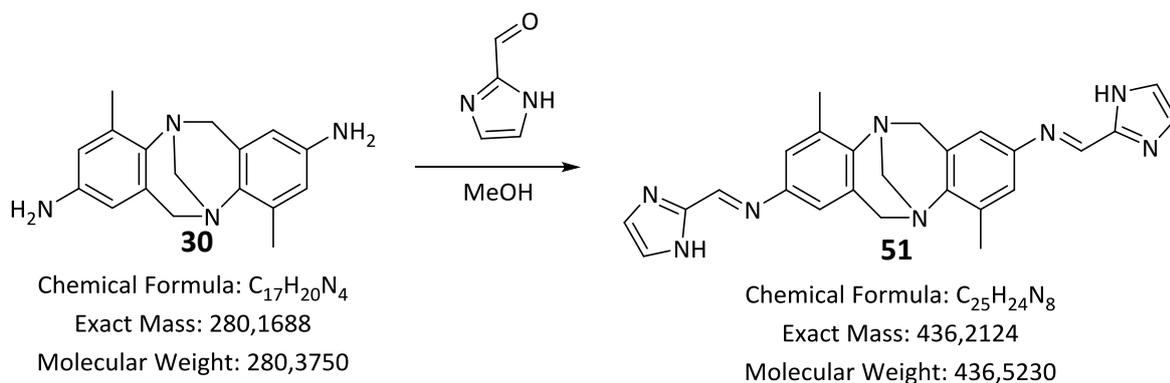
(R,R)-**39**: $[\alpha]_D^{20} = +244.8$ ($c = 0.148$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 200 (+106.5), 221 (-45.4), 262 (+16.8).

(S,S)-**39**: $[\alpha]_D^{20} = -246.0$ ($c = 0.159$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 200 (-106.0), 221 (+45.0), 262 (-16.1).

(rac)-2,8-Bis-((1H-imidazol-2-ylmethanimin)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methano-dibenzodiazocin (**51**)



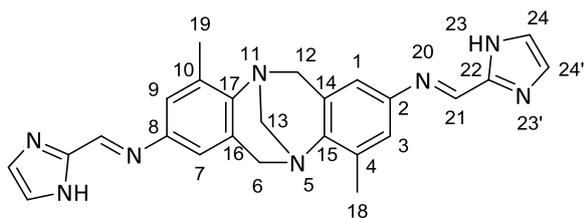
150 mg (*rac*)-**30** (0.54 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in trockenem Methanol gelöst. Es wurden 128 mg (1.34 mmol, 2.5 Äquivalente) Imidazol-2-carbaldehyd hinzugegeben, 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert, mit 50 mL Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.08 g (0.18 mmol), 34 % Produkt

Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_8$

Molekulargewicht: 436.52 g/mol

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ [ppm] = 2.39 (s, 6H, H-18, H-19), 4.03 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.2$ Hz), 4.26 (s, 2H, H-13), 4.54 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.1$ Hz), 6.80 (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = ^4J_{\text{H-9,H-7}} = 2.2$ Hz), 7.30 (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = ^4J_{\text{H-7,H-9}} = 2.1$ Hz), 7.21 (s, 4H, H-24, H-24'), 8.31 (s, 2H, H-21), 12.94 (s, 2H, H-23, 23').

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden.

HR-MS (EI) [M-H] $^{+}$ m/z: berechnet: 435.2040 gefunden: 435.2041

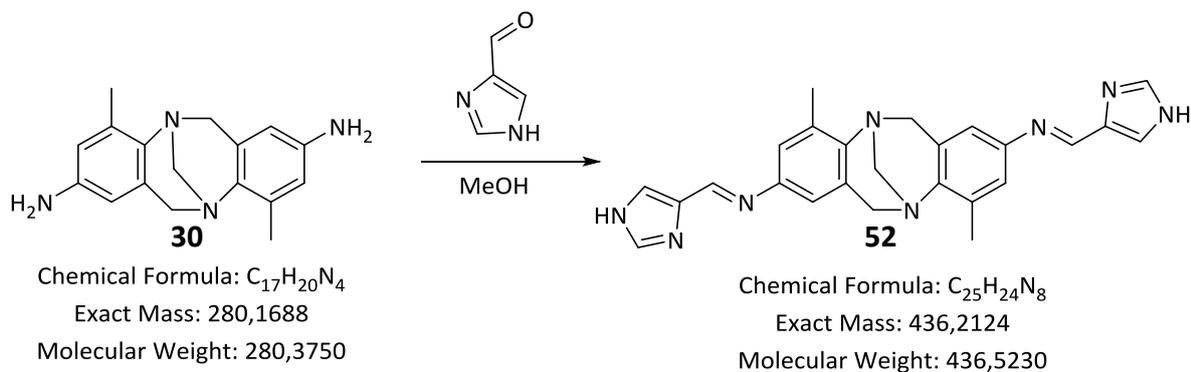
Elementaranalyse (M + 1/3 MeOH):

Berechnet: C 68.04, H 5.71, N 25.06

Gefunden: C 68.33, H 5.87, N 24.91

5. Experimenteller Teil

(*rac*)-2,8-Bis-((1*H*-imidazol-4-ylmethanimin)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methano-dibenzodiazocin (**52**)

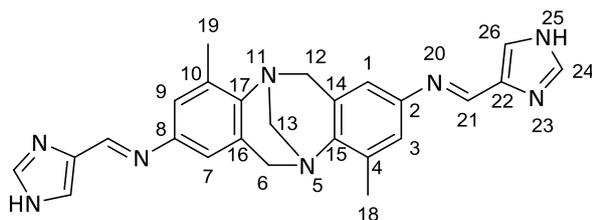


150 mg (*rac*)-**30** (0.54 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in 12 mL trockenem Methanol gelöst. Anschließend wurden 128 mg (1.34 mmol, 2.5 Äquivalente) 1*H*-Imidazol-4-carbaldehyd hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein blassgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.12 g (0.275 mmol), 51 % Produkt

Summenformel: $C_{25}H_{24}N_8$

Molekulargewicht: 436.52 g/mol



Mischung von 2 Tautomeren, chemische Verschiebungen der Hauptspezies (siehe oben):

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-d_6 , RT): δ [ppm] = 2.37 (s, 6H, H-18, H-19), 3.99 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.1$ Hz), 4.24 (s, 2H, H-13), 4.52 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.1$ Hz), 6.70 (s, 2H, H-1, H-7), 6.94 (s, 2H, H-3, H-9), 7.44 (s, 2H, H-26), 7.78 (s, 2H, H-24), 8.37 (s, 2H, H-21), 12.90 (s, 2H, H-25).

5. Experimenteller Teil

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

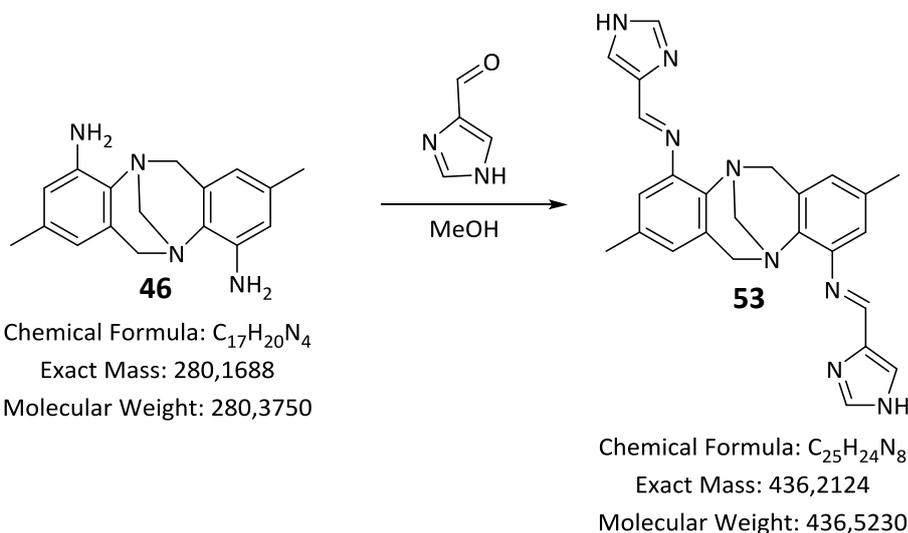
HR-MS (EI) $[\text{M}-\text{H}]^{+\bullet}$ m/z: berechnet: 435.2040 gefunden: 435.2044

Elementaranalyse (M + 1/3 H₂O + 1/3 MeOH):

Berechnet: C 66.93, H 5.85, N 24.41

Gefunden: C 67.14, H 5.78, N 24.73

(rac)-4,10-Bis-((1H-imidazol-4-ylmethanimin)-2,8-dimethyl-6H,12H-5,11-methano-dibenzodiazocin



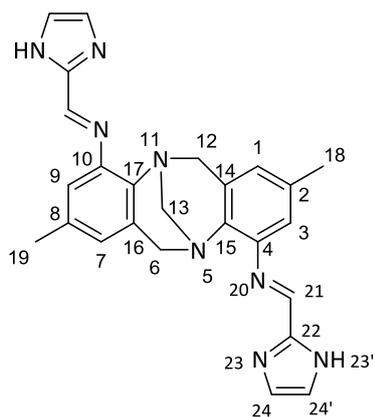
75 mg (*rac*)-**46** (0.27 mmol) wurden in Methanol gelöst. Anschließend wurden 64 mg (0.67 mmol, 2.5 Äquivalente) 1H-Imidazol-4-carbaldehyd hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene Feststoff in 2 mL Methanol gerührt, erneut abfiltriert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.055 g (0.13 mmol), 47 % Produkt

Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_8$

Molekulargewicht: 436.52 g/mol

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ [ppm] = 2.50 (s, 6H, H-18, H-19), 4.07 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.0$ Hz), 4.17 (s, 2H, H-13), 4.33 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.0$ Hz), 6.56 (s, 4H, H-1, H-2, H-7, H-8), 7.69 (s, 2H, H-22), 7.85 (s, 2H, H-24), 8.33 (s, 2H, H-20), 12.99 (s, 2H, H-23).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden.

HR-MS (EI) [M-H] $^{+}$ m/z: berechnet: 435.2118 gefunden: 435.2121

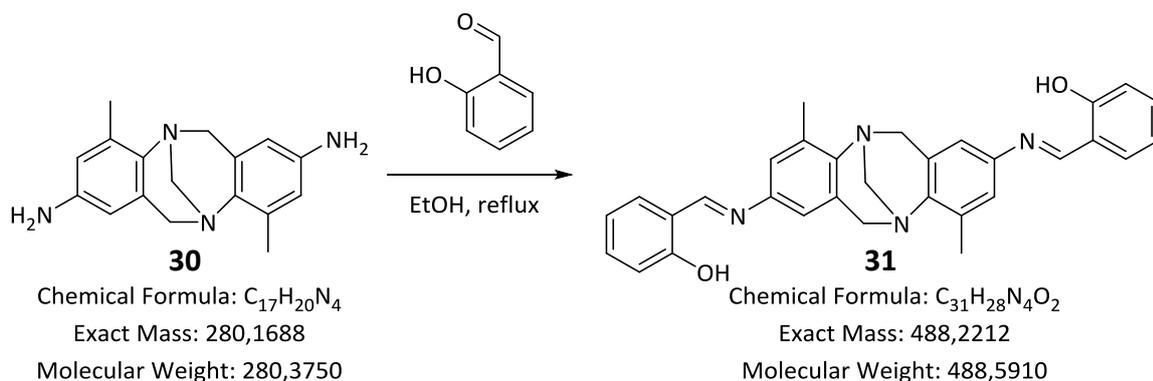
Elementaranalyse (M + MeOH + 1.1 H $_2$ O):

Berechnet: C 63.94% H 6.23% N 22.94%

Gefunden: C 63.64% H 6.09% N 23.15%

5. Experimenteller Teil

(rac)-2,8-Bis-(2-hydroxyphenylmethanimin)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzodiazocin (**31**)

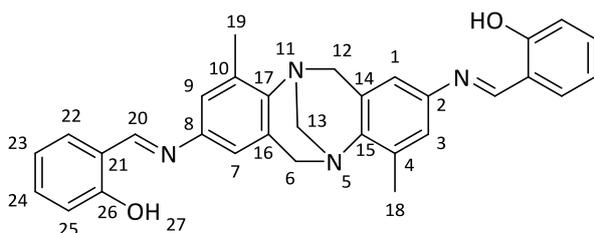


100 mg (*rac*)-**30** (0.36 mmol) wurden mit 74.5 μ L (0.71 mmol, 2 Äquivalente) Salicylaldehyd 3.5 Stunden in 8 mL Ethanol refluxiert. Nach Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.114 g (0.23 mmol), 65 % Produkt

Summenformel: $C_{31}H_{28}N_4O_2$

Molekulargewicht: 488.59 g/mol



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 2.47 (s, 6H, H-18, H-19), 4.05 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -16.9$ Hz), 4.34 (s, 2H, H-13), 4.63 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -16.9$ Hz), 6.78 (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = ^4J_{\text{H-7,H-9}} = 2.1$ Hz), 6.92 (ddd, 2H, H-23, $^3J_{\text{H-23,H-22}} = ^3J_{\text{H-23,H-24}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H-23,H-25}} = 1.0$ Hz), 6.96 (d, 2H, H-25, $^3J_{\text{H-25,H-24}} = 8.3$ Hz), 7.07 (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = ^4J_{\text{H-9,H-7}} = 2.1$ Hz), 7.34 (ddd, 2H, H-24, $^3J_{\text{H-24,H-25}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{H-24,H-23}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H-24,H-22}} = 1.7$ Hz), 7.37 (dd, 2H, H-22, $^3J_{\text{H-22,H-23}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H-22,H-24}} = 1.7$ Hz), 8.57 (s, 2H, H-20), 13.26 (s, 2H, H-27).

5. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 17.6 (C-18, C-19), 55.8 (C-6, C-12), 68.3 (C-13), 117.5 (C-1, C-7, C-25), 119.5 (C-23), 119.9 (C-21), 122.3 (C-3, C-9), 129.6 (C-4, C-10), 132.7 (C-22), 133.3 (C-24), 134.8 (C-14, C-16), 144.3 (C-2, C-8), 145.7 (C-15, C-17), 161.6 (C-26), 162.0 (C-20).

HR-MS (ESI(+)) $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z: berechnet: 489.2285 gefunden: 489.2283

Elementaranalyse (M + 1/3 DCM):

Berechnet: C 72.84% H 5.59% N 10.85%

Gefunden: C 72.53% H 5.63% N 10.80%

(R,R)-31**:** $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -838.4$ ($c = 0.103$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

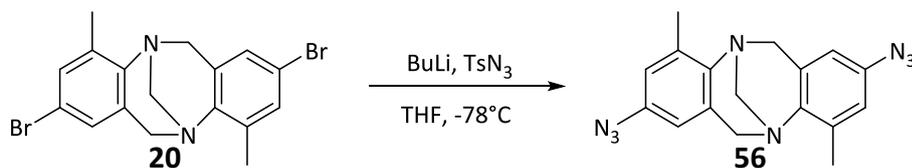
ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 202 (+34.3), 221 (-17.9), 260 (+5.5), 314 (+7.4), 364 (-28.2).

(S,S)-31**:** $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +837.6$ ($c = 0.109$ g/100 mL; CH_2Cl_2)

ECD (CH_3CN): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 202 (-34.5), 221 (+17.4), 260 (-4.9), 314 (-6.5), 364 (+27.6).

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**31** zu finden.

Bis(triazolpyridin)-Liganden

(rac)-2,8-Diazido-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f]diazocin (56)Chemical Formula: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2$

Exact Mass: 405,9680

Molecular Weight: 408,1370

Chemical Formula: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_8$

Exact Mass: 332,1498

Molecular Weight: 332,3710

Unter Argonatmosphäre wurden 1.0 g (*rac*)-**20** (2.45 mmol) in 40 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu wurden 3.9 mL *n*-BuLi (6.13 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) getropft und 30 Minuten gerührt. Es wurden 1.2 mL Tosylazid (7.35 mmol), gelöst in 10 mL trockenem THF, hinzugegeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

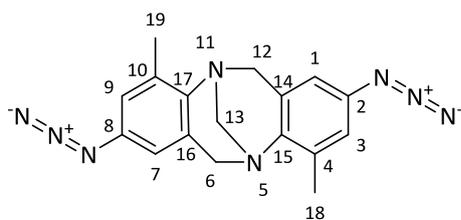
Anschließend wurden 10 mL Wasser hinzugegeben, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert und ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.37 g (1.11 mmol), 45 % Produkt

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_8$

Molekulargewicht: 332.36 g/mol

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 2.40 (s, 6H, H-18, H-19), 3.92 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.0$ Hz), 4.29 (s, 2H, H-13), 4.54 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.0$ Hz), 6.45 (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = ^4J_{\text{H-7,H-9}} = 2.5$ Hz), 6.73 (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = ^4J_{\text{H-9,H-7}} = 2.5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 17.1 (C-18, C-19), 55.1 (C-6, C-12), 67.6 (C-13), 114.6 (C-1, C-7), 119.7 (C-3, C-9), 129.4 (C-14, C-16)*, 135.0 (C-4, C-10)*, 135.3 (C-2, C-8), 142.9 (C-15, C-17).

*Zuordnung nicht eindeutig

HR-MS (ESI(+)) $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z: berechnet: 333.1571 gefunden: 333.1578

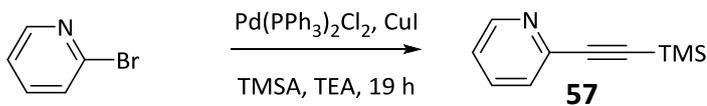
Elementaranalyse ($\text{M} + 1/4 \text{ EtOH}$):

Berechnet: C 60.87% H 5.03% N 32.92%

Gefunden: C 60.98% H 5.00% N 32.50%

5. Experimenteller Teil

2-[2-Trimethylsilyl]ethinyl]pyridin (**57**)^[110]



Chemical Formula: C₅H₄BrN

Exact Mass: 156,9527

Molecular Weight: 157,9980

Chemical Formula: C₁₀H₁₃NSi

Exact Mass: 175,0817

Molecular Weight: 175,3060

Unter Argonatmosphäre wurden 89 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.13 mmol, 2 mol-%) und 24 mg Kupfer(I)-iodid (0.13 mmol, 2 mol-%) in 25 mL trockenem Triethylamin suspendiert und 0.62 mL 2-Brompyridin (6.33 mmol) und 1.8 mL Trimethylsilylacetylen (12.66 mmol, 2 Äquivalente) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurden 25 mL gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben und der Feststoff abfiltriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgespült und das Filtrat mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, Cyclohexan : Ethylacetat 2:1 + 0.5% Triethylamin) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.87 g (4.96 mmol) 78 % Produkt

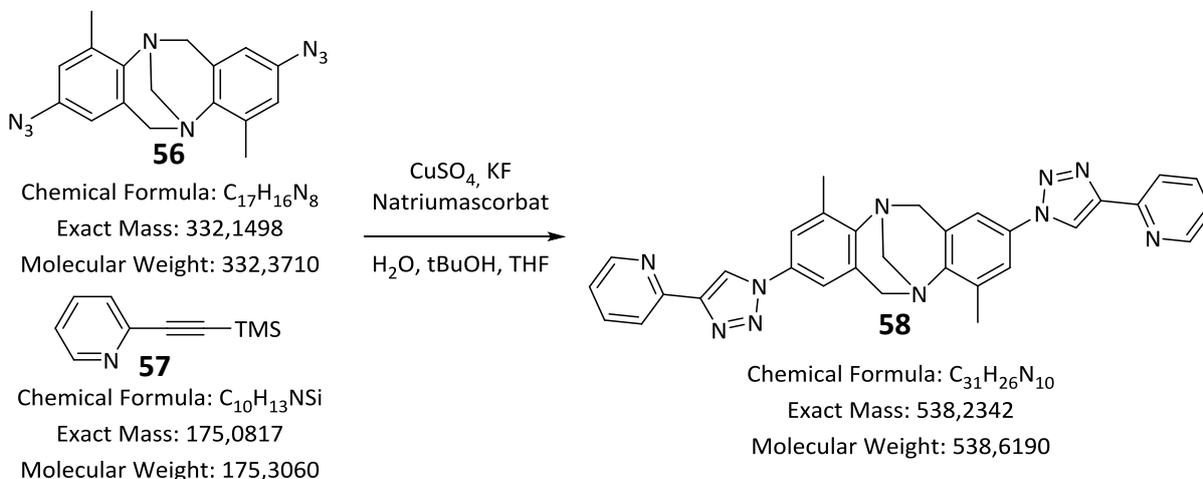
Summenformel: C₁₀H₁₃NSi

Molekulargewicht: 175.30 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[110]

5. Experimenteller Teil

(rac)-2,8-Bis-(4-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f]diazocin (58**)**

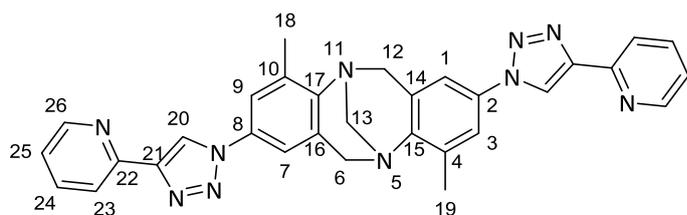


150 mg (*rac*)-**56** (0.45 mmol), 198 mg **57** (1.13 mmol, 2.5 Äquivalente), 29 mg Kupfer(II)sulfat (0.18 mmol, 0.4 Äquivalente), 89 mg Natriumascorbat (0.45 mmol, 1 Äquivalent) und 131 mg Kaliumfluorid (2.26 mmol, 5 Äquivalente) wurden in je 5 mL Wasser, THF und *tert*-Butanol gelöst und bei Raumtemperatur vier Tage gerührt.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5%-iger Ammoniaklösung versetzt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch (SiO_2 , Toluol : THF 1 : 1 + 0.5% Triethylamin; dann DCM \rightarrow THF) gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.085 g (0.16 mmol), 35 % Produkt
Summenformel: $C_{31}H_{26}N_{10}$
Molekulargewicht: 538.61 g/mol
 R_f : 0.45 (Toluol : THF 1:1 + 0.5 Triethylamin)

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 2.53 (s, 6H, H-18, H-19), 4.15 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.1$ Hz), 4.41 (s, 2H, H-13), 4.72 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.1$ Hz), 7.24 (ddd, 2H, H-25, $^3J_{\text{H-25,H-24}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H-25,H-26}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{H-25,H-23}} = 1.1$ Hz), 7.29 (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = ^4J_{\text{H-9,H-7}} = 1.9$ Hz), 7.52 (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = ^4J_{\text{H-7,H-9}} = 1.9$ Hz), 7.80 (ddd, 2H, H-24, $^3J_{\text{H-24,H-25}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H-24,H-23}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H-24,H-26}} = 1.8$ Hz), 8.16 (d, 2H, H-23, $^3J_{\text{H-23,H-24}} = 7.8$ Hz), 8.50 (s, H-20), 8.58 (ddd, 2H, H-26, $^3J_{\text{H-26,H-25}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{H-26,H-24}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-26,H-23}} = 0.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 17.6 (C-18, C-19), 55.6 (C-6, C-12), 67.9 (C-13), 117.0 (C-1, C-7), 120.5 (C-23), 120.6 (C-20), 121.6 (C-3, C-9), 123.5 (C-25), 130.0 (C-4, C-10), 133.3 (C-14, C-16), 135.7 (C-2, C-8), 137.4 (C-24), 147.0 (C-15, C-17), 149.3 (C-21), 150.1 (C-26), 150.6 (C-22).

HR-MS (ESI(+)) $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z : berechnet: 539.2415 gefunden: 539.2414

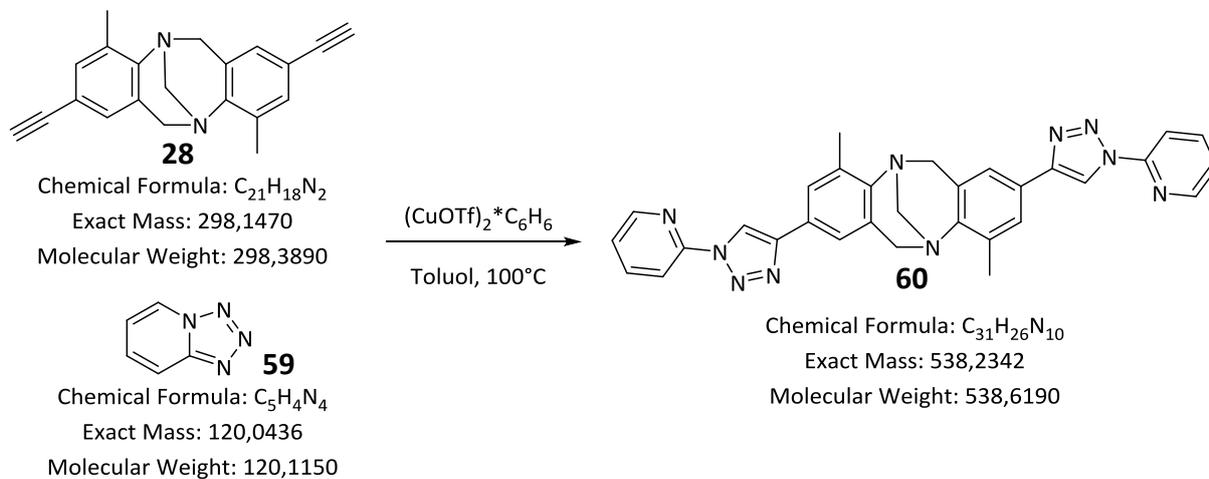
Elementaranalyse (M + 0.9 EtOH + 0.5 H₂O):

Berechnet: C 66.88% H 5.54% N 23.78%

Gefunden: C 66.59% H 5.34% N 24.05%

5. Experimenteller Teil

(rac)-2,8-Bis-(1-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f]diazocin (60)



150 mg (*rac*)-**28** (0.5 mmol), 151 mg **59** (1.26 mmol, 2.5 Äquivalente) und 56 mg $(CuOTf)_2 \cdot C_6H_6$ (0.1 mmol, 0.2 Äquivalente) wurden unter Argonatmosphäre in trockenem Toluol gelöst und vier Tage bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der Feststoff mit Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , Cyclohexan : Ethylacetat 1:2 + 5% Triethylamin) gereinigt und ein hellgelber Feststoff erhalten

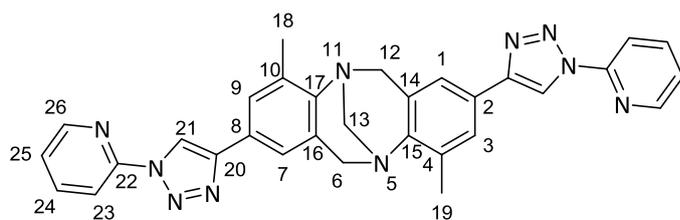
Ausbeute: 0.020 g (0.04 mmol), 8 % Produkt

Summenformel: $C_{31}H_{26}N_{10}$

Molekulargewicht: 538.61 g/mol

R_f: 0.42

5. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 2.50 (s, 6H, H-18, H-19), 4.14 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -16.9$ Hz), 4.40 (s, 2H, H-13), 4.68 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -16.9$ Hz), 7.35 (ddd, 2H, H-25, $^3J_{\text{H-25,H-24}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H-25,H-26}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H-25,H-23}} = 1.0$ Hz), 7.40 (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = ^4J_{\text{H-9,H-7}} = 1.4$ Hz), 7.63 (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = ^4J_{\text{H-7,H-9}} = 1.4$ Hz), 7.92 (ddd, 2H, H-24, $^3J_{\text{H-24,H-23}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H-24,H-25}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H-24,H-26}} = 1.8$ Hz), 8.17 (d, 2H, H-23, $^3J_{\text{H-23,H-24}} = 8.2$ Hz), 8.50 (ddd, 2H, H-26, $^3J_{\text{H-26,H-25}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H-26,H-24}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H-26,H-23}} = 1.0$ Hz), 8.71 (s, H-20).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 17.4 (C-18, C-19), 55.6 (C-6, C-12), 68.1 (C-13), 113.9 (C-1, C-7), 116.7 (C-23), 122.2 (C-20), 123.9 (C-3, C-9), 126.0 (C-25), 126.8 (C-20), 129.0 (C-4, C-10), 133.9 (C-14, C-16), 139.5 (C-24), 146.8 (C-15, C-17), 148.1 (C-21), 149.0 (C-26), 149.6 (C-22).

HR-MS (ESI(+)) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z : berechnet: 561.2234 gefunden: 561.2222

Elementaranalyse (M + 0.9 Ethylacetat + 0.4 H_2O):

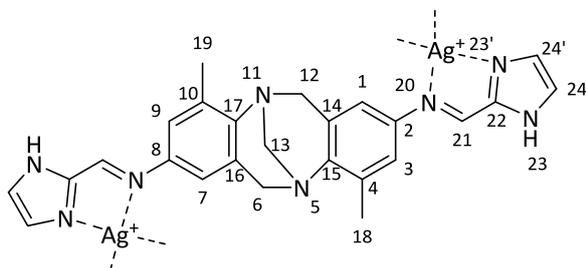
Berechnet: C 66.48% H 5.48% N 22.41%

Gefunden: C 66.20% H 5.36% N 22.78%

Koordinationsverbindungen

Komplexverbindungen der Imidazolylimin-Liganden 51 und 52

4.37 mg (*rac*)-Ligand (10 μmol) und 2.77 mg $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)$ (10 μmol , 1 Äquivalent) wurden in 0.8 mL DMSO-d_6 gelöst und 2 Stunden gerührt. Danach wurde die Mischung ins NMR-Röhrchen filtriert. Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurde die NMR-Lösung auf 0.1 mmol/L verdünnt.

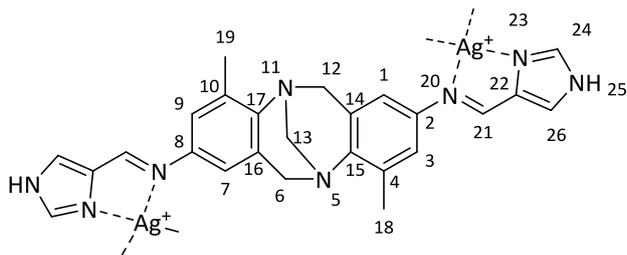
(*rac*)-51 + $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)$ 

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-d_6 , RT): $\delta[\text{ppm}] = 2.13$ (s, 6H, H-18, H-19), 3.77 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.2$ Hz), 4.17 (s, 2H, H-13), 4.43 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.2$ Hz), 6.80 (s, 2H, H-3, H-9), 6.84 (s, 2H, H-1, H-7), 7.45 (s, 2H, H-24), 7.71 (s, 2H, H-24'), 8.57 (s, 2H, H-21), 13.65 (s, 2H, H-23).

ESI(+)-MS: 543.1 (100) $[\mathbf{51}+\text{Ag}]^+$, 979.3 (20) $[\text{Ag}\mathbf{51}_2]^+$, 993.2 (65) $[\text{Ag}\mathbf{51}_2\text{-C}_3\text{H}_2\text{N}_2]^+ \cdot \text{DMSO}$, 1087.2 (45) $[\text{Ag}_2\mathbf{51}_2\text{-H}]^+$, 1175.3 (55) $[\text{Ag}_2\mathbf{51}_2(\text{BF}_4)]^+$, 1429.5 (55) $[\text{Ag}\mathbf{51}_3\text{-C}_3\text{H}_2\text{N}_2]^+ \cdot \text{DMSO}$.

5. Experimenteller Teil

(rac)-52 + [Ag(CH₃CN)₂](BF₄)



¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆, RT): δ [ppm] = 2.08 (s, 6H, H-18, H-19), 3.77 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.1 Hz), 4.17 (s, 2H, H-13), 4.40 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.1 Hz), 6.73 (s, 2H, H-1, H-7), 6.82 (s, 2H, H-3, H-9), 8.01 (s, 2H, H-26), 8.34 (s, 2H, H-24), 8.77 (s, 2H, H-21), 13.28 (s, 2H, H-25).

ESI(+)-MS: 543.1 (100) [**52**+Ag]⁺, 979.3 (20) [Ag**52**₂]⁺, 993.2 (40) [Ag**52**₂-C₃H₂N₂]⁺ · DMSO, 1087.2 (45) [Ag₂**52**₂-H]⁺, 1175.3 (45) [Ag₂**52**₂(BF₄)]⁺, 1429.5 (85) [Ag**52**₃-C₃H₂N₂]⁺ · DMSO.

Komplexverbindungen des Imidazolylimin-Liganden 53

4.37 mg (*rac*)-**53** (10 μmol, 3 Äquivalente) und 2.78 mg Zn(OTf)₂ (6.7 μmol, 2 Äquivalente) oder 2.25 mg Fe(BF₄)₂ · 6 H₂O (6.7 μmol, 2 Äquivalente) wurden in 1 mL Acetonitril-d₃ gelöst und 1 Stunde bei 60°C gerührt. Danach wurde die Mischung ins NMR-Röhrchen filtriert. Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurde die NMR-Lösung verdünnt.

(rac)-53 + Zn(OTf)₂

ESI(+)-MS: 359.2 (100) [**54**+H]⁺, 390.2 (95) [Zn**54**₂]²⁺, 429.2 (50) [Zn(**53**)(**54**)]²⁺, 779.3 (40) [Zn**54**₂-H]⁺, 857.3 (15) [Zn(**53**)(**54**)-H]⁺, 857.3 (10) [Zn**53**₂-H]⁺.

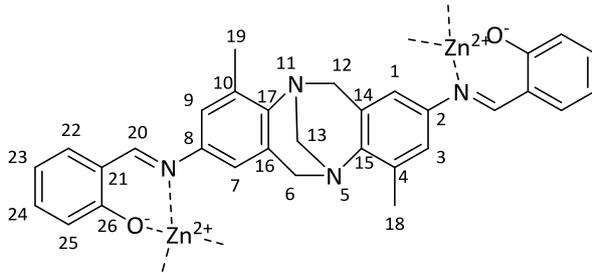
(rac)-53 + Fe(BF₄)₂·6H₂O

ESI(+)-MS: 246.1 (10) [Fe**53**]²⁺, 359.2 (100) [**54**+H]⁺, 386.2 (55) [Fe**54**₂]²⁺, 425.2 (70) [Fe(**53**)(**54**)]²⁺, 771.3 (5) [Fe**54**₂-H]⁺, 849.3 (5) [Fe(**53**)(**54**)-H]⁺.

Komplexverbindung des Salicyliminliganden 31

50 mg (*rac*)-**30** (0.18 mmol) wurden mit 37.2 μ L Salicylaldehyd (0.36 mmol, 2 Äquivalente) 1 Stunde in Ethanol refluxiert. Anschließend wurden 39.1 mg Zinkacetatdihydrat (0.18 mmol, 1 Äquivalent), gelöst in 1 mL Ethanol tropfenweise hinzugegeben, 2 Stunden refluxiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 34 mg (0.03 mmol), 34 %



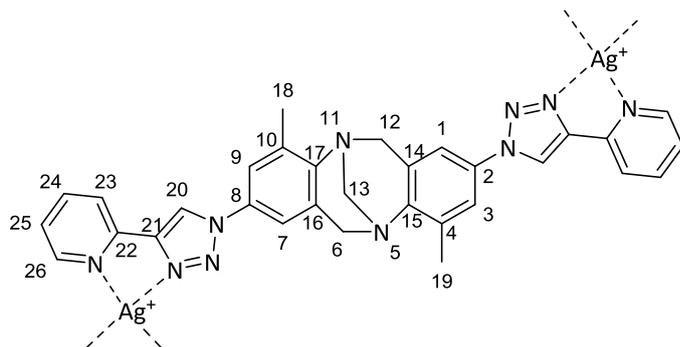
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ [ppm] = 1.88 (s, 6H, H-18, H-19), 3.78 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -16.2$ Hz), 4.20 (s, 2H, H-13), 4.42 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -16.2$ Hz), 6.69 (ddd, 2H, H-23, $^3J_{\text{H-23,H-22}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H-23,H-24}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-23,H-25}} = 1.2$ Hz), 6.78 (d, 2H, H-25, $^3J_{\text{H-25,H-24}} = 7.7$ Hz), 6.85 (s, 2H, H-1, H-7), 7.08 (s, 2H, H-3, H-9), 7.39 (ddd, 2H, H-24, $^3J_{\text{H-24,H-25}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H-24,H-23}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-24,H-22}} = 1.8$ Hz), 7.49 (dd, 2H, H-22, $^3J_{\text{H-22,H-23}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H-22,H-24}} = 1.8$ Hz), 8.84 (s, 2H, H-20).

ESI(+)-MS: 511.2 (90) [**31**+H]⁺, 1127.2 (100) Na[Zn₂**31**₂-4H]⁺, 1143.3 (35) K[Zn₂**31**₂-4H]⁺.

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**31** + Zn zu finden.

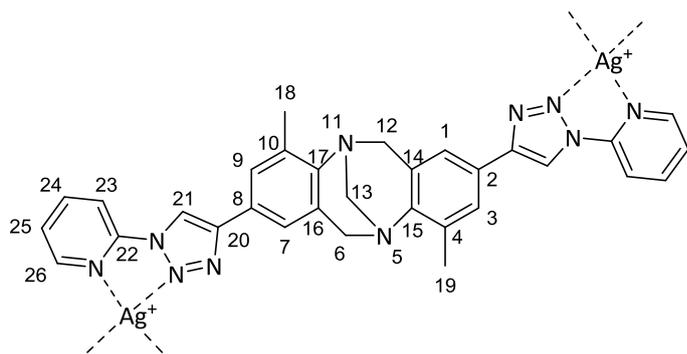
Komplexverbindungen der Triazolpyridin-Liganden 58 und 60

5.38 mg (*rac*)-Ligand (10 μmol) und 3.43 mg AgSbF_6 (10 μmol , 1 Äquivalent) wurden in 1.0 mL Acetonitril- d_3 gelöst und 1 Stunde bei 60°C gerührt. Danach wurde die Mischung ins NMR-Röhrchen filtriert. Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurde die NMR-Lösung verdünnt.

(*rac*)-58 + AgSbF_6 

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN , RT): $\delta[\text{ppm}]$ = 2.50 (s, 6H, H-18, H-19), 4.18 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{\text{H-endo,H-exo}} = -17.2$ Hz), 4.37 (s, 2H, H-13), 4.68 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{\text{H-exo,H-endo}} = -17.2$ Hz), 7.34 (dd, 2H, H-25, $^3J_{\text{H-25,H-24}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H-25,H-26}} = 4.9$ Hz), 7.29 (d, 2H, H-3, H-9, $^4J_{\text{H-3,H-1}} = ^4J_{\text{H-9,H-7}} = 2.0$ Hz), 7.52 (d, 2H, H-1, H-7, $^4J_{\text{H-1,H-3}} = ^4J_{\text{H-7,H-9}} = 2.0$ Hz), 7.87 (ddd, 2H, H-24, $^3J_{\text{H-24,H-25}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H-24,H-23}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H-24,H-26}} = 1.7$ Hz), 8.06 (d, 2H, H-23, $^3J_{\text{H-23,H-24}} = 7.8$ Hz), 8.59 (s, 2H, H-26), 8.66 (s, H-20).

ESI(+)-MS: 539.2 (75) [**58**+H]⁺, 561.2 (25) [**58**+Na]⁺, 646.1 (100) [**Ag**₂**58**₂]²⁺, 915.3 (20) [**Ag**₂**58**₃]²⁺, 1185.4 (20) [**Ag****58**₂]⁺.

(rac)-60 + AgSbF₆

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN, RT): δ [ppm] = 2.46 (s, 6H, H-18, H-19), 4.13 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²*J*_{H-endo,H-exo} = -17.0 Hz), 4.34 (s, 2H, H-13), 4.63 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²*J*_{H-exo,H-endo} = -17.0 Hz), 7.42 (ddd, 2H, H-25, ³*J*_{H-25,H-24} = 7.4 Hz, ³*J*_{H-25,H-26} = 4.9 Hz, ⁴*J*_{H-25,H-23} = 1.0 Hz), 7.42 (s, 2H, H-3, H-9), 7.66 (d, 2H, H-1, H-7, ⁴*J*_{H-1,H-3} = ⁴*J*_{H-7,H-9} = 1.3 Hz), 7.99 (ddd, 2H, H-24, ³*J*_{H-24,H-23} = 8.2 Hz, ³*J*_{H-24,H-25} = 7.4 Hz, ⁴*J*_{H-24,H-26} = 1.8 Hz), 8.11 (d, 2H, H-23, ³*J*_{H-23,H-24} = 8.2 Hz), 8.52 (ddd, 2H, H-26, ³*J*_{H-26,H-25} = 4.9 Hz, ⁴*J*_{H-26,H-24} = 1.8 Hz, ⁵*J*_{H-26,H-23} = 0.9 Hz), 8.77 (s, H-20).

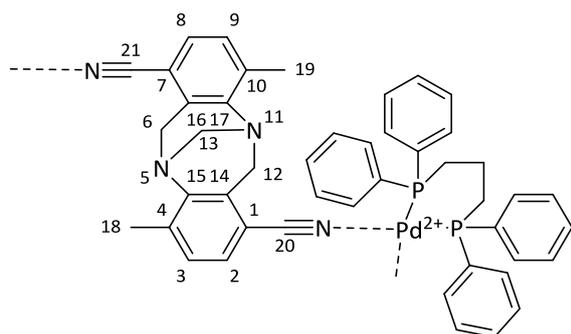
ESI(+)-MS: 539.2 (5) [**60**+H]⁺, 561.2 (20) [**60**+Na]⁺, 646.1 (100) [**Ag60**]⁺, 1185.4 (25) [**Ag60**₂]⁺, 1723.7 (5) [**Ag60**₃]⁺.

Komplexverbindungen der Dicyano-Liganden mit der Stang-Ecke

2.40 mg (*rac*)-Ligand (8 μ mol) wurden in 0.6 mL Dichlormethan-d₂ und 6.54 mg (1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan)Pd(II)-trifluormethansulfonat (8 μ mol, 1 Äq.) in 0.2 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. Beide Lösungen wurden vermischt und ins NMR-Röhrchen gegeben.

5. Experimenteller Teil

(*rac*)-**63** + Pd(dppp)(OTf)₂

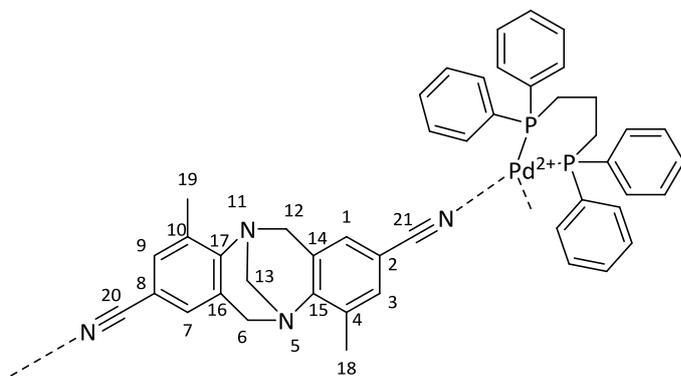


¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 2.30 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.44 (s, 6H, H-18, H-19), 2.79 (m, 4H, dppp-CH₂-PPh₂), 4.03 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.7 Hz), 4.20 (s, 2H, H-13), 4.53 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.7 Hz), 7.11 (d, 2H, H-2, H-8, ³J_{H-2,H-3} = ³J_{H-8,H-9} = 7.9 Hz), 7.14 (d, 2H, H-3, H-9, ³J_{H-3,H-2} = ³J_{H-9,H-8} = 7.9 Hz) 7.41 (m, 8H, dppp-Ph_{ortho}-H), 7.50 (m, 4H, dppp-Ph_{para}-H), 7.68 (m, 8H, dppp-Ph_{meta}-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 15.2 (s, dppp-P).

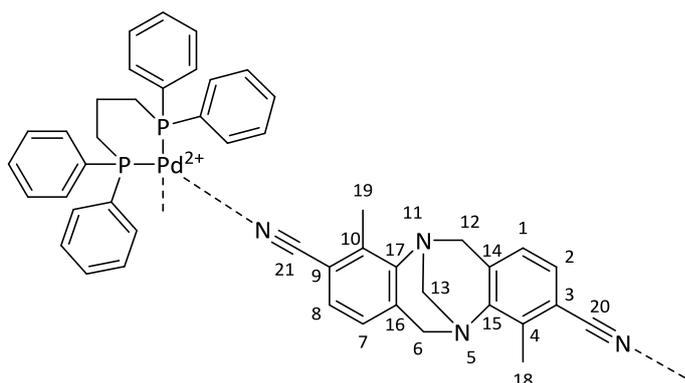
Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**63** + Pd(dppp)(OTf)₂ zu finden.

(*R,R*)-**7** + Pd(dppp)(OTf)₂



¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 2.13 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.32 (s, 6H, H-18, H-19), 2.86 (m, 4H, dppp-CH₂-PPh₂), 3.91 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.2 Hz), 4.23 (s, 2H, H-13), 4.52 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.2 Hz), 7.01 (s, 2H, H-1, H-7), 7.06 (s, 2H, H-3, H-9) 7.44 (m, 8H, dppp-Ph_{ortho}-H), 7.51 (m, 4H, dppp-Ph_{para}-H), 7.69 (m, 8H, dppp-Ph_{meta}-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 13.8 (s, dppp-P).

(rac)-40 + Pd(dppp)(OTf)₂

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 2.34 (s, 6H, H-18, H-19), 2.41 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.86 (m, 4H, dppp-CH₂-PPh₂), 3.88 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.8 Hz), 4.23 (s, 2H, H-13), 4.58 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.8 Hz), 6.84 (d, 2H, H-1, H-7, ³J_{H-2,H-3} = ³J_{H-8,H-9} = 8.0 Hz), 7.18 (d, 2H, H-2, H-8, ³J_{H-3,H-2} = ³J_{H-9,H-8} = 8.0 Hz) 7.45 (m, 8H, dppp-Ph_{ortho}-H), 7.52 (m, 4H, dppp-Ph_{para}-H), 7.71 (m, 8H, dppp-Ph_{meta}-H).

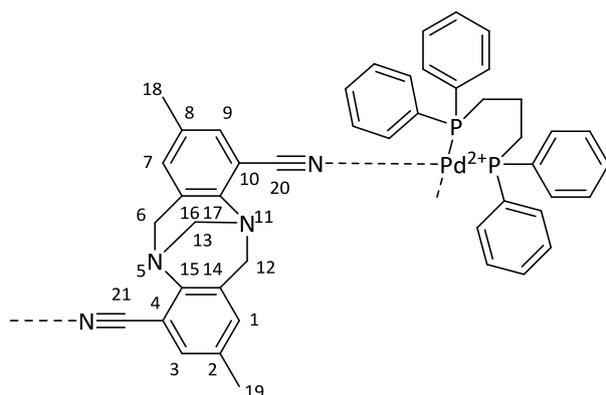
³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 14.6 (s, dppp-P).

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (rac)-40 + Pd(dppp)(OTf)₂ zu finden.

(R,R)-40 + Pd(dppp)(OTf)₂

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 2.39 (s, 6H, H-18, H-19), 2.44 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.83 (m, 4H, dppp-CH₂-PPh₂), 3.90 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.7 Hz), 4.24 (s, 2H, H-13), 4.57 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.7 Hz), 6.85 (d, 2H, H-1, H-7, ³J_{H-2,H-3} = ³J_{H-8,H-9} = 8.0 Hz), 7.13 (d, 2H, H-2, H-8, ³J_{H-3,H-2} = ³J_{H-9,H-8} = 8.0 Hz) 7.44 (m, 8H, dppp-Ph_{ortho}-H), 7.51 (m, 4H, dppp-Ph_{para}-H), 7.71 (m, 8H, dppp-Ph_{meta}-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 14.9 (s, dppp-P).

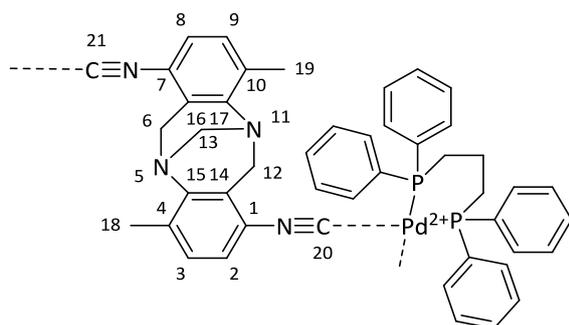
(rac)-64 + Pd(dppp)(OTf)₂

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 2.18 (s, 6H, H-18, H-19), 2.33 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.85 (m, 4H, dppp-CH₂-PPh₂), 4.03 (s, 2H, H-13), 4.15 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.5 Hz), 4.55 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.5 Hz), 7.03 (s, 4H, H-1, H-3, H-7, H-9) 7.45 (m, 8H, dppp-Ph_{ortho}-H), 7.52 (m, 4H, dppp-Ph_{para}-H), 7.74 (m, 8H, dppp-Ph_{meta}-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ[ppm] = 14.6 (s, dppp-P).

Komplexverbindungen der Diisocyano-Liganden mit der *Stang*-Ecke

2.40 mg (*rac*)-Ligand (8 μmol) und 6.54 mg (1,3- Bis(diphenylphosphino)-propan)Pd(II)-trifluormethansulfonat (8 μmol, 1 Äq.) wurden in 0.8 mL Acetonitril-d₃ 10 min bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung ins NMR-Röhrchen filtriert. Die NMR-Lösung konnte nach Verdünnung mit Methanol für die massenspektrometrischen Untersuchungen verwendet werden.

(rac)-65 + Pd(dppp)(OTf)₂

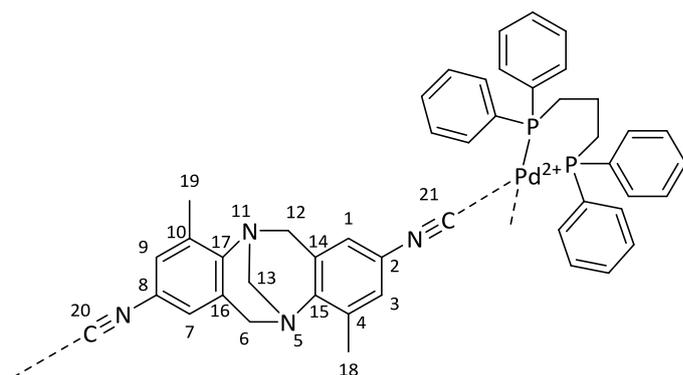
¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN, RT): δ [ppm] = 2.0 – 2.3 (m, H-18, H-19), 2.25 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.8 – 3.0 (m, dppp-CH₂-PPh₂), 3.3 – 4.0 (m, H-6, H-12, H-13), 6.6 – 7.1 (m, H-2, H-3, H-8, H-9), 7.2 – 7.7 (m, dppp-Ph-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₃CN, RT): δ [ppm] = 1.9 – 2.8 (m, dppp-P).

ESI(+)-MS: 409.1 (15) [Pd(dppp)**65**]²⁺, 559.2 (25) [Pd(dppp)(OMe)]⁺, 667.1 (30) [Pd(dppp)(OTf)]⁺, 850.3 (100) [Pd(dppp)**65**(OMe)]⁺, [Pd₂(dppp)₂**65**₂(OMe)₂]²⁺, [Pd₃(dppp)₃**65**₃(OMe)₃]³⁺, 909.3 (15) [Pd₂(dppp)₂**65**₂(OMe)(OTf)]²⁺, 967.3 (30) [Pd₂(dppp)₂**65**₂(OTf)₂]²⁺, 1149.5 (25) [Pd(dppp)**65**₂(OMe)]⁺, 1349.3 (20) [Pd₃(dppp)₃**65**₃(OMe)₃(OTf)]²⁺, 1409.3 (15) [Pd₃(dppp)₃**65**₃(OMe)₂(OTf)₂]²⁺.

5. Experimenteller Teil

(rac)-13 + Pd(dppp)(OTf)₂



¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN, RT): δ [ppm] = 2.23 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.28 (s, 6H, H-18, H-19), 2.88 (m, 4H, dppp-CH₂-PPh₂), 3.81 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.3 Hz), 4.23 (s, 2H, H-13), 4.43 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.3 Hz), 6.57 (s, 2H, H-1, H-7), 6.80 (s, 2H, H-3, H-9), 7.44 (m, 8H, dppp-Ph_{ortho}-H), 7.53 (m, 4H, dppp-Ph_{para}-H), 7.60 (m, 8H, dppp-Ph_{meta}-H).

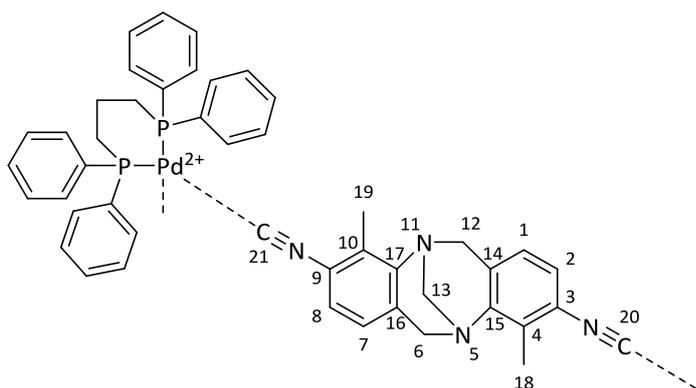
³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₃CN, RT): δ [ppm] = 2.4 (s, dppp-P).

ESI(+)-MS: 567.2 (10) [Pd₂(dppp)₂13₂(OMe)]³⁺ · MeOH, 850.3 (100) [Pd₂(dppp)₂13₂(OMe)₂]²⁺, 909.3 (15) [Pd₂(dppp)₂13₂(OMe)(OTf)]²⁺.

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (rac)-13 + Pd(dppp)(OTf)₂ zu finden.

5. Experimenteller Teil

(*rac*)-**66** + Pd(dppp)(OTf)₂



¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN, RT): δ[ppm] = 2.14 (s, 6H, H-18, H-19), 2.24 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.87 (m, 4H, dppp-CH₂-PPh₂), 3.76 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.7 Hz), 4.16 (s, 2H, H-13), 4.44 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.7 Hz), 6.77 (d, 2H, H-1, H-7, ³J_{H-1,H-2} = ³J_{H-7,H-8} = 8.2 Hz), 7.06 (d, 2H, H-2, H-8, ³J_{H-2,H-1} = ³J_{H-8,H-2} = 8.2 Hz), 7.45 (m, 8H, dppp-Ph_{ortho}-H), 7.52 (m, 4H, dppp-Ph_{para}-H), 7.66 (m, 8H, dppp-Ph_{meta}-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₃CN, RT): δ[ppm] = 3.0 (s, dppp-P).

ESI(+)-MS: 559.2 (100) [Pd(dppp)(OMe)]⁺, 667.1 (90) [Pd(dppp)(OTf)]⁺, 850.3 (35) [Pd(dppp)**66**(OMe)]⁺, [Pd₂(dppp)₂**66**₂(OMe)₂]²⁺, 909.3 (35) [Pd₂(dppp)₂**66**₂(OMe)(OTf)]²⁺, 967.3 (35) [Pd₂(dppp)₂**66**₂(OTf)₂]²⁺, 1149.5 (20) [Pd(dppp)**66**₂(OMe)]⁺.

Im Anhang sind die kristallographischen Daten von (*rac*)-**66** + Pd(dppp)(OTf)₂ zu finden.

5. Experimenteller Teil

(S,S)-29 + Pd(dppp)(OTf)₂

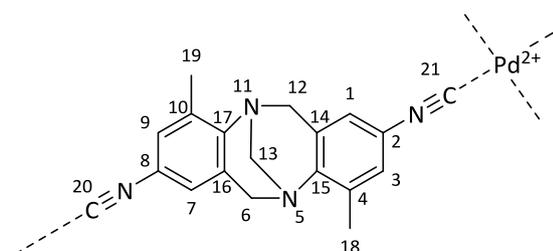
¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN, RT): δ[ppm] = 2.29 (m, 2H, dppp-CH₂), 2.36 (s, 6H, H-18, H-19), 2.91 (m, 4H, dppp-CH₂-PPh₂), 4.01 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.1 Hz), 4.29 (s, 2H, H-13), 4.54 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.1 Hz), 6.97 (d, 2H, H-1, H-7, ⁴J_{H-1,H-3} = ⁴J_{H-7,H-9} = 1.0 Hz), 7.13 (d, 4H, H-24, ³J_{H-24,H-23} = 8.6 Hz), 7.22 (d, 2H, H-3, H-9, ⁴J_{H-3,H-1} = ⁴J_{H-9,H-7} = 1.0 Hz), 7.45 (m, 8H, dppp-Ph_{ortho}-H), 7.46 (d, 4H, H-23, ³J_{H-23,H-24} = 8.6 Hz), 7.53 (m, 4H, dppp-Ph_{para}-H), 7.62 (m, 8H, dppp-Ph_{meta}-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₃CN, RT): δ[ppm] = 2.3 (s, dppp-P).

ESI(+)-MS: 839.9 (35) [Pd₂(dppp)₃29₂Cl]³⁺ · MeOH, 1050.3 (100) [Pd₂(dppp)₂29₂(OMe)₂]²⁺, 1258.4 (25) [Pd₂(dppp)₃29₂Cl(OMe)]²⁺, 1548.4 (10) [Pd(dppp)29₂(OMe)]²⁺.

Komplexverbindung des Diisocyano-Liganden 7 mit tetravalentem Palladium(II)

2.40 mg (S,S)-7 (8 μmol) und 1.78 mg Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ (4 μmol, 0.5 Äquivalente) werden in 0.8 mL deuteriertem Acetonitril 3 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung ins NMR-Röhrchen filtriert.



¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN, RT): δ[ppm] = 2.33 (s, 6H, H-18, H-19), 3.90 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{H-endo,H-exo} = -17.2 Hz), 4.27 (s, 2H, H-13), 4.49 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{H-exo,H-endo} = -17.0 Hz), 6.94 (s, 2H, H-1, H-7), 7.22 (s, 2H, H-3, H-9).

6. Literatur

- [1] J. W. Steed, J. L. Atwood, "*Supramolecular Chemistry 2nd Edition*", John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2009**.
- [2] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [3] M. F. Perutz, M. G. Rossmann, A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, A. C. T. North, *Nature* **1960**, *185*, 416-422.
- [4] S. E. V. Phillips, B. P. Schoenborn, *Nature* **1981**, *292*, 81-82.
- [5] J. Vojtechovsky, K. Chu, J. Berendzen, R. M. Sweet, I. Schlichting. "Crystal structures of myoglobin-ligand complexes at near-atomic resolution." Retrieved 29.05., 2015, from www.rcsb.org.
- [6] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565-2569.
- [7] R. Kramer, J. M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764-767.
- [8] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 703-706.
- [9] M. Lal Saha, M. Schmittel, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4651-4684.
- [10] A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831-4835.
- [11] B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554-1563.
- [12] W. Jiang, C. A. Schalley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10425-10429.
- [13] K. Mahata, M. Schmittel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16544-16554.
- [14] W. Zarges, J. Hall, J. M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843-1852.
- [15] J. Lacour, J. J. Jodry, D. Monchaud, *Chem. Commun.* **2001**, 2302-2303.
- [16] R. M. Yeh, M. Ziegler, D. W. Johnson, A. J. Terpin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2216-2217.
- [17] M. J. Hannon, I. Meistermann, C. J. Isaac, C. Blomme, J. R. Aldrich-Wright, A. Rodger, *Chem. Commun.* **2001**, 1078-1079.
- [18] J. M. C. A. Kerckhoffs, J. C. Peberdy, I. Meistermann, L. J. Childs, C. J. Isaac, C. R. Pearmund, V. Reudegger, S. Khalid, N. W. Alcock, M. J. Hannon, A. Rodger, *Dalton Trans.* **2007**, 734-742.
- [19] M. Hapke, "*Synthese von Metallkomplexen als Rezeptoren für Monosaccharide*", Shaker Verlag Aachen, **2003**.
- [20] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975-982.
- [21] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518.
- [22] C. Addicott, N. Das, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5335-5338.
- [23] A. Mishra, S. Chang Lee, N. Kaushik, T. R. Cook, E. H. Choi, N. Kumar Kaushik, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14410-14420.
- [24] R. Hovorka, G. Meyer-Eppler, T. Piehler, S. Hytteballe, M. Engeser, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13253-13258.
- [25] R. Hovorka, S. Hytteballe, T. Piehler, G. Meyer-Eppler, F. Topić, K. Rissanen, M. Engeser, A. Lützen, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 432-441.
- [26] C. Klein, C. Gütz, M. Bogner, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3814-3817.

6. Literatur

- [27] C. Klein, C. Gütz, M. Bogner, F. Topić, K. Rissanen, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3739-3742.
- [28] C. Gütz, R. Hovorka, C. Stobe, N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 206-216.
- [29] G. Meyer-Eppler, "Synthese und Charakterisierung von planar chiralen 4,12- und 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen, ihre Racematspaltung und Anwendbarkeit als Rückgratmoleküle für metallosupramolekulare Aggregate", Bonn, **2014**.
- [30] T. Weilandt, U. Kiehne, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Commun.* **2009**, 2320-2322.
- [31] T. Weilandt, U. Kiehne, J. Bunzen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2418-2426.
- [32] J. Tröger, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *36*, 225.
- [33] M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 583-585.
- [34] S. B. Larson, C. S. Wilcox, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 224-227.
- [35] V. Prelog, P. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1127-1134.
- [36] C. A. M. Abella, M. Benassi, L. S. Santos, M. N. Eberlin, F. Coelho, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4048-4054.
- [37] E. C. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1296-1298.
- [38] B. G. Bag, U. Maitra, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1849-1856.
- [39] Z. Li, X. Xu, Y. Peng, Z. Jiang, C. Ding, X. Qian, *Synthesis* **2005**, 1228-1230.
- [40] J. Jensen, K. Wärnmark, *Synthesis* **2001**, 1873-1877.
- [41] U. Kiehne, T. Weilandt, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2056-2064.
- [42] C. Benkhäuser, "Synthese von enantiomerenreinen Derivaten der Trögerschen Base", Bonn, **2009**.
- [43] C. Benkhäuser, "Synthese von homo- und heteroleptischen supramolekularen Aggregaten aus Liganden basierend auf Tröger's Base", Bonn, **2014**.
- [44] U. Kiehne, "Synthese dissymmetrischer Liganden und deren Nutzung zum Aufbau mehrkerniger helicaler Metallkomplexe", Bonn, **2007**.
- [45] S. Satishkumar, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1116.
- [46] P. Ondrisek, R. Schwenk, J. Cvengros, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9168-9171.
- [47] N. C. Fletcher, F. Richard Keene, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 683-690.
- [48] S. Banerjee, S. A. Bright, J. A. Smith, J. Burgeat, M. Martinez-Calvo, D. C. Williams, J. M. Kelly, T. Gunnlaugsson, *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 9272-9283.
- [49] Y. Okamoto, T. Ikai, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2593-2608.
- [50] Y. Okamoto, I. Okamoto, H. Yuki, *Chem. Lett.* **1981**, 835-838.
- [51] Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5357-5359.
- [52] Y. Okamoto, S. Honda, K. Hatada, H. Yuki, *J. Chromatogr.* **1985**, *350*, 127-134.
- [53] Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Chromatogr.* **1986**, 173-186.
- [54] R. B. Kasat, Y. Zvinevich, H. W. Hillhouse, K. T. Thomson, N.-H. Linda Wang, E. I. F ranses, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14114-14122.
- [55] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chromatogr. Sci. Ser.* **1990**, *47*, 783-814.
- [56] W. H. Pirkle, C. J. Welch, *J. Liq. Chromatogr.* **1992**, *15*, 1947-1955.
- [57] A. Del Rio, J. M. Hayes, M. Stein, P. Piras, C. Roussel, *Chirality* **2004**, *16*, S1-S11.
- [58] M. E. Koscho, W. H. Pirkle, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3345-3351.
- [59] M. E. Koscho, P. L. Spence, W. H. Pirkle, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3147-3153.

6. Literatur

- [60] D. Didier, B. Tylleman, N. Lambert, C. M. L. Vande Velde, F. Blockhuys, A. Collas, S. Sergeev, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6252-6262.
- [61] S. Sergeev, F. Diederich, *Chirality* **2006**, *18*, 707-712.
- [62] U. Kiehne, T. Bruhn, G. Schnakenburg, R. Fröhlich, G. Bringmann, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4246-4255.
- [63] C. Benkhäuser-Schuck, B. Wezislá, K. Urbahn, U. Kiehne, J. Daniels, G. Schnakenburg, F. Neese, A. Lützen, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 396-403.
- [64] U. Kiehne, A. Lützen, *Synthesis* **2004**, 1687-1695.
- [65] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [66] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [67] C. Bannwarth, S. Grimme, *Comp. Theor. Chem.* **2014**, *1040–1041*, 45-53.
- [68] T. Risthaus, A. Hansen, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14408-14419.
- [69] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- [70] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [71] L. Zhu, M. Patel, M. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2734-2737.
- [72] U. Kiehne, T. Weilandt, A. Lützen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1283-1286.
- [73] L. A. Carpino, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4250-4252.
- [74] R. Ramesh, Y. Chandrasekaran, R. Megha, S. Chandrasekaran, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9153-9162.
- [75] D. Didier, S. Sergeev, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3864-3869.
- [76] M. D. H. Bhuiyan, A. B. Mahon, P. Jensen, J. K. Clegg, A. C. Try, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 687-698.
- [77] K. Soai, S. Yokoyama, A. Ookawa, *Synthesis* **1987**, *1987*, 48-49.
- [78] N. Dalla Favera, U. Kiehne, J. Bunzen, S. Hytteballe, A. Lützen, C. Piguet, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 129-132.
- [79] N. Dalla Favera, U. Kiehne, J. Bunzen, S. Hytteballe, A. Lützen, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 125-128.
- [80] H. A. Goodwin, "*Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*", Springer, Heidelberg, **2004**, 59-90.
- [81] F. Tuna, M. R. Lees, G. J. Clarkson, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5737-5750.
- [82] L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1113-1115.
- [83] L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1079-1081.
- [84] D. Urankar, B. Pinter, A. Pevec, F. De Proft, I. Turel, J. Košmrlj, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4820-4829.
- [85] B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.* **2007**, 1273-1276.
- [86] J. D. Crowley, P. H. Bandeen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 612-623.
- [87] S. Vellas, J. Lewis, M. Shankar, A. Sagatova, J. Tyndall, B. Monk, C. Fitchett, L. Hanton, J. Crowley, *Molecules* **2013**, *18*, 6383.
- [88] B. Chattopadhyay, C. I. R. Vera, S. Chuprakov, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2166-2169.
- [89] G. Colombano, C. Travelli, U. Galli, A. Caldarelli, M. G. Chini, P. L. Canonico, G. Sorba, G. Bifulco, G. C. Tron, A. A. Genazzani, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 616-623.
- [90] A. W. Maverick, R. K. Laxman, M. A. Hawkins, D. P. Martone, F. R. Fronczek, *Dalton Trans.* **2005**, 200-206.
- [91] M. Isola, F. Balzano, V. Liuzzo, F. Marchetti, A. Raffaelli, G. Uccello Barretta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1363-1375.

6. Literatur

- [92] X.-C. Su, *Chin. J. Chem.* **2000**, *18*, 773-776.
- [93] Q. Meng, J. K. Clegg, A. J. Brock, K. A. Jolliffe, L. F. Lindoy, G. Wei, *Polyhedron* **2014**, *74*, 113-121.
- [94] K. Yamaguchi, *Mass Spectrometry* **2013**, *2*, S0012-S0012.
- [95] A. F. Holleman, E. Wiberg, "*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*", Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [96] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Kapötke, "*Moderne Anorganische Chemie*", Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [97] G. Kobayashi, T. Saito, Y. Kitano, *Synthesis* **2011**, 3225-3234.
- [98] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479-489.
- [99] M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5739-5743.
- [100] M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621-5625.
- [101] J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3215-3217.
- [102] J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161-3163.
- [103] C. Gütz, R. Hovorka, C. Klein, Q.-Q. Jiang, C. Bannwarth, M. Engeser, C. Schmuck, W. Assenmacher, W. Mader, F. Topić, K. Rissanen, S. Grimme, A. Lützen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1719-1724.
- [104] C. Gütz, R. Hovorka, C. Klein, Q.-Q. Jiang, C. Bannwarth, M. Engeser, C. Schmuck, W. Assenmacher, W. Mader, F. Topić, K. Rissanen, S. Grimme, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1693-1698.
- [105] M. Schlosser, L. S. Hegedus, B. H. Lipschutz, J. A. Marshall, E. Nakamura, E. Negishi, M. T. Reetz, M. F. Semmelhack, K. Smith, H. Yamamoto, "*Organometallics in Synthesis - A Manual*", 2., Wiley & Sons, Chichester, **2004**.
- [106] G. W. Parshall, M. D. Curtis, R. C. Job, "*Inorg. Synth.*", John Wiley & Sons, Inc., **1970**, 26-33.
- [107] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283.
- [108] S. Sergeev, M. Schaer, P. Seiler, O. Lukoyanova, L. Echevoyen, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2284-2294.
- [109] A. Hansson, J. Jensen, O. F. Wendt, K. Wärnmark, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3179-3188.
- [110] C. Huang, C.-G. Zhen, S. P. Su, Z.-K. Chen, X. Liu, D.-C. Zou, Y.-R. Shi, K. P. Loh, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1317-1324.

7. Anhang

Kristallographische Daten

(R,R)-44

Summenformel	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ Br ₂
Molekulargewicht	408.14
Raumgruppe	P2 ₁
a [Å]	7.737(3)
b [Å]	8.478(3)
c [Å]	12.166(5)
α/°	90.00
β/°	95.925(11)
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	793.8(5)
Z	2
ρ [g/cm ³]	1.708
μ [mm ⁻¹]	5.101
Kristallgröße /mm ³	0.12 × 0.08 × 0.06
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	4.06 - 25.03
Vollständigkeit	0.977
Gesammelte Reflexe	4327
Unabhängige Reflexe	2390 [R _{int} = 0.0292]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2390/1/192
Güte des Fits auf F ²	0.970
Finale R Indices [I>2σ (I)]	R ₁ = 0.0257, ωR ₂ = 0.0593
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0305, ωR ₂ = 0.0615
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.28/-0.39
Flack Parameter	0.005(11)

(S,S)-44

Summenformel	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ Br ₂
Molekulargewicht	408.14
Raumgruppe	P2 ₁
a [Å]	7.6691(4)
b [Å]	8.3797(4)
c [Å]	12.0456(6)
α/°	90.00
β/°	96.143(2)
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	769.66(7)
Z	2
ρ [g/cm ³]	1.761
μ [mm ⁻¹]	5.261
Kristallgröße /mm ³	0.2 × 0.18 × 0.06
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.97 - 28.00
Vollständigkeit	0.998
Gesammelte Reflexe	11123
Unabhängige Reflexe	3598 [R _{int} = 0.0385]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3598/1/192
Güte des Fits auf F ²	1.027
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0226, ωR ₂ = 0.0518
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0242, ωR ₂ = 0.0521
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.69/-0.46
Flack Parameter	-0.001(7)

(R,R)-38

Summenformel	C ₃₃ H ₃₂ N ₄ S ₂
Molekulargewicht	548.74
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	10.3032 (9)
b [Å]	10.6409(12)
c [Å]	25.3617(19)
α/°	90.00
β/°	90.00
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	2780.5(4)
Z	4
ρ [g/cm ³]	1.311
μ [mm ⁻¹]	0.222
Kristallgröße /mm ³	0.2 × 0.08 × 0.04
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	3.66 - 28.00
Vollständigkeit	0.994
Gesammelte Reflexe	13090
Unabhängige Reflexe	6697 [R _{int} = 0.0386]
Daten/Einschränkungen/Parameter	6697/0/356
Güte des Fits auf F ²	1.016
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0413, ωR ₂ = 0.0807
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0587, ωR ₂ = 0.0867
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.26/-0.23
Flack Parameter	0.03(4)

(rac)-63

Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ N ₄
Molekulargewicht	300.36
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	8.2251 (6)
b [Å]	8.4020(6)
c [Å]	12.2488(9)
α /°	96.336(6)
β /°	95.852(6)
γ /°	115.956(5)
Zellvolumen/Å ³	745.68(9)
Z	2
ρ [g/cm ³]	1.338
μ [mm ⁻¹]	0.082
Kristallgröße /mm ³	0.30 × 0.25 × 0.21
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Θ [°]	3.35 - 28.00
Vollständigkeit	0.987
Gesammelte Reflexe	16850
Unabhängige Reflexe	12520 [R_{int} = 0.0787]
Daten/Einschränkungen/Parameter	12520/4/211
Güte des Fits auf F ²	1.023
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0380$, $\omega R_2 = 0.1125$
Finale R Indices [alle Daten]	$R_1 = 0.0447$, $\omega R_2 = 0.1164$
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.305/-0.168
Flack Parameter	-

(rac)-7

Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ N ₄
Molekulargewicht	300.36
Raumgruppe	C 2/c
a [Å]	31.265 (2)
b [Å]	12.2820(7)
c [Å]	8.1485(5)
α/°	90.00
β/°	103.977(3)
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	3036.3(3)
Z	8
ρ [g/cm ³]	1.314
μ [mm ⁻¹]	0.081
Kristallgröße /mm ³	0.28 × 0.08 × 0.04
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.69 - 27.99
Vollständigkeit	0.998
Gesammelte Reflexe	27037
Unabhängige Reflexe	3664 [R _{int} = 0.1234]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3664/2/210
Güte des Fits auf F ²	0.888
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0501, ωR ₂ = 0.0945
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.1079, ωR ₂ = 0.1091
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.258/-0.325
Flack Parameter	-

(rac)-40

Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ N ₄
Molekulargewicht	300.36
Raumgruppe	C bnb
a [Å]	9.3153(4)
b [Å]	10.9178(5)
c [Å]	14.9091(5)
α /°	90.00
β /°	90.00
γ /°	90.00
Zellvolumen/Å ³	1516.29(11)
Z	4
ρ [g/cm ³]	1.316
μ [mm ⁻¹]	0.081
Kristallgröße /mm ³	0.40 × 0.38 × 0.20
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.73 - 27.99
Vollständigkeit	0.997
Gesammelte Reflexe	15363
Unabhängige Reflexe	1829 [R_{int} = 0.0640]
Daten/Einschränkungen/Parameter	1829/1/106
Güte des Fits auf F ²	0.997
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0402$, $\omega R_2 = 0.1008$
Finale R Indices [alle Daten]	$R_1 = 0.0594$, $\omega R_2 = 0.1093$
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.173/-0.204
Flack Parameter	-

(rac)-64 · 0.64 CH₂Cl₂

Summenformel	C _{19.64} H _{17.29} Cl _{1.29} N ₄
Molekulargewicht	354.94
Raumgruppe	C 2/c
a [Å]	18.4467(8)
b [Å]	12.0181(6)
c [Å]	8.4498(4)
α/°	90.00
β/°	104.050(3)
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	1817.23(15)
Z	4
ρ [g/cm ³]	1.297
μ [mm ⁻¹]	0.256
Kristallgröße /mm ³	0.24 × 0.10 × 0.08
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.28 - 27.99
Vollständigkeit	0.999
Gesammelte Reflexe	14354
Unabhängige Reflexe	2193 [R _{int} = 0.0910]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2193/10/132
Güte des Fits auf F ²	1.097
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0668, ωR ₂ = 0.2008
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0933, ωR ₂ = 0.2217
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.642/-0.582
Flack Parameter	-

(rac)-65

Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ N ₄
Molekulargewicht	300.36
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	7.9855(5)
b [Å]	8.6452(5)
c [Å]	12.2789(8)
α /°	94.676(2)
β /°	95.296(2)
γ /°	115.959(2)
Zellvolumen/Å ³	751.84(8)
Z	2
ρ [g/cm ³]	1.327
μ [mm ⁻¹]	0.082
Kristallgröße /mm ³	0.12 × 0.11 × 0.10
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Θ [°]	3.32 - 25.23
Vollständigkeit	0.968
Gesammelte Reflexe	2641
Unabhängige Reflexe	2641 [R_{int} = 0.0553]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2641/0/211
Güte des Fits auf F ²	1.060
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0511$, $\omega R_2 = 0.1210$
Finale R Indices [alle Daten]	$R_1 = 0.0632$, $\omega R_2 = 0.1280$
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.230/-0.221
Flack Parameter	-

(rac)-13

Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ N ₄
Molekulargewicht	300.36
Raumgruppe	C 2/c
a [Å]	31.5477(13)
b [Å]	12.3578(4)
c [Å]	8.1737(3)
α /°	90.00
β /°	104.138(2)
γ /°	90.00
Zellvolumen/Å ³	3090.1(2)
Z	8
ρ [g/cm ³]	1.291
μ [mm ⁻¹]	0.079
Kristallgröße /mm ³	0.36 × 0.18 × 0.12
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.59 - 28.00
Vollständigkeit	0.998
Gesammelte Reflexe	28517
Unabhängige Reflexe	3736 [R_{int} = 0.0627]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3736/0/210
Güte des Fits auf F ²	0.979
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0423$, $\omega R_2 = 0.0998$
Finale R Indices [alle Daten]	$R_1 = 0.0669$, $\omega R_2 = 0.1096$
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.204/-0.270
Flack Parameter	-

(rac)-66

Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ N ₄
Molekulargewicht	300.36
Raumgruppe	P ccn
a [Å]	15.3166(13)
b [Å]	9.3016(6)
c [Å]	10.7786(6)
α /°	90.00
β /°	90.00
γ /°	90.00
Zellvolumen/Å ³	1535.62(18)
Z	4
ρ [g/cm ³]	1.299
μ [mm ⁻¹]	0.080
Kristallgröße /mm ³	0.40 × 0.14 × 0.12
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Θ [°]	3.93 - 28.00
Vollständigkeit	0.998
Gesammelte Reflexe	13344
Unabhängige Reflexe	1851 [R_{int} = 0.0355]
Daten/Einschränkungen/Parameter	1851/1/106
Güte des Fits auf F ²	1.105
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0406$, $\omega R_2 = 0.1116$
Finale R Indices [alle Daten]	$R_1 = 0.0492$, $\omega R_2 = 0.1175$
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.304/-0.192
Flack Parameter	-

(rac)-67

Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ N ₄
Molekulargewicht	300.36
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
a [Å]	10.8052(13)
b [Å]	19.067(2)
c [Å]	7.7287(8)
α/°	90.00
β/°	105.538(9)
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	1534.1(3)
Z	4
ρ [g/cm ³]	1.300
μ [mm ⁻¹]	0.080
Kristallgröße /mm ³	0.30 × 0.11 × 0.09
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.90 - 27.99
Vollständigkeit	0.996
Gesammelte Reflexe	9276
Unabhängige Reflexe	3689 [R _{int} = 0.1501]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3689/0/210
Güte des Fits auf F ²	0.563
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0448, ωR ₂ = 0.0574
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.1886, ωR ₂ = 0.0769
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.19/-0.23
Flack Parameter	-

(rac)-29

Summenformel	C ₃₅ H ₂₄ N ₄
Molekulargewicht	500.58
Raumgruppe	P na ₂ ₁
a [Å]	9.335(2)
b [Å]	9.985(3)
c [Å]	28.135(7)
α/°	90.00
β/°	90.00
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	2622.3(12)
Z	4
ρ [g/cm ³]	1.268
μ [mm ⁻¹]	0.076
Kristallgröße /mm ³	0.34 × 0.10 × 0.06
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	4.08 - 28.00
Vollständigkeit	0.992
Gesammelte Reflexe	18274
Unabhängige Reflexe	3204 [R _{int} = 0.0812]
Daten/Einschränkungen/Parameter	3204/1/354
Güte des Fits auf F ²	1.049
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0537, ωR ₂ = 0.1044
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0741, ωR ₂ = 0.1117
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.233/-0.273
Flack Parameter	-

(rac)-31 · CH₂Cl₂

Summenformel	C ₃₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ O ₂
Molekulargewicht	573.50
Raumgruppe	P bca
a [Å]	22.8627(19)
b [Å]	9.8834(8)
c [Å]	25.345(3)
α/°	90.00
β/°	90.00
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	5726.9(10)
Z	8
ρ [g/cm ³]	1.330
μ [mm ⁻¹]	0.263
Kristallgröße /mm ³	0.18 × 0.09 × 0.06
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	1.84 - 25.25
Vollständigkeit	0.915
Gesammelte Reflexe	13477
Unabhängige Reflexe	5154 [R _{int} = 0.1302]
Daten/Einschränkungen/Parameter	5154/0/365
Güte des Fits auf F ²	0.989
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0831, ωR ₂ = 0.2000
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.1774, ωR ₂ = 0.2534
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	0.34/-0.77
Flack Parameter	-

(rac)-31 + Zn²⁺ · 2 CH₂Cl₂ · 1.5 C₂H₅OH

Summenformel	C ₁₃₄ H ₁₃₀ Cl ₈ N ₁₆ O ₁₁ Zn ₄
Molekulargewicht	2685.61
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	12.8116(7)
b [Å]	21.7312(13)
c [Å]	23.0115(14)
α /°	98.098(3)
β /°	97.255(3)
γ /°	105.271(3)
Zellvolumen/Å ³	6028.6(6)
Z	2
ρ [g/cm ³]	1.479
μ [mm ⁻¹]	1.034
Kristallgröße /mm ³	0.11 × 0.10 × 0.04
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
Θ [°]	0.91 - 28.00
Vollständigkeit	0.998
Gesammelte Reflexe	133548
Unabhängige Reflexe	29046 [R_{int} = 0.1269]
Daten/Einschränkungen/Parameter	29046/125/1561
Güte des Fits auf F ²	1.157
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1197$, $\omega R_2 = 0.3186$
Finale R Indices [alle Daten]	$R_1 = 0.2455$, $\omega R_2 = 0.3958$
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	2.90/-1.54
Flack Parameter	-

(rac)-63 + Pd(dppp)(OTf)₂ · CH₂Cl₂ · C₅H₁₀

Summenformel	C ₅₄ H ₅₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₆ P ₂ PdS ₂
Molekulargewicht	1272.37
Raumgruppe	P na ₂₁
a [Å]	21.770(4)
b [Å]	23.636(4)
c [Å]	10.8615(16)
α/°	90.00
β/°	90.00
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	5588.9(16)
Z	4
ρ [g/cm ³]	1.512
μ [mm ⁻¹]	0.632
Kristallgröße /mm ³	1.02 × 0.09 × 0.08
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.27 - 25.25
Vollständigkeit	0.966
Gesammelte Reflexe	6906
Unabhängige Reflexe	6934 [R _{int} = 0.0821]
Daten/Einschränkungen/Parameter	6934/176/718
Güte des Fits auf F ²	1.099
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0615, ωR ₂ = 0.1468
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0786, ωR ₂ = 0.1585
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	1.016/-0.878
Flack Parameter	0.03(6)

(rac)-40 + Pd(dppp)(OTf)₂ · CH₂Cl₂

Summenformel	C ₉₇ H ₈₆ Cl ₂ F ₁₂ N ₈ O ₁₂ P ₄ Pd ₂ S ₄
Molekulargewicht	2319.56
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
a [Å]	20.1818(6)
b [Å]	16.1703(7)
c [Å]	17.9695(6)
α/°	90.00
β/°	112.708(2)
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	5409.7(3)
Z	2
ρ [g/cm ³]	1.424
μ [mm ⁻¹]	0.598
Kristallgröße /mm ³	0.32 × 0.20 × 0.08
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.27 - 27.00
Vollständigkeit	0.994
Gesammelte Reflexe	35086
Unabhängige Reflexe	11728 [R _{int} = 0.0621]
Daten/Einschränkungen/Parameter	11728/6/651
Güte des Fits auf F ²	0.920
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0438, ωR ₂ = 0.0964
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0898, ωR ₂ = 0.1096
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	1.598/-0.616
Flack Parameter	-

(rac)-13 + Pd(dppp)

Summenformel	C ₉₂ H ₈₄ N ₈ P ₄ Pd ₂
Molekulargewicht	1638.35
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
a [Å]	9.725(5)
b [Å]	37.273(17)
c [Å]	14.152(6)
α/°	90.00
β/°	93.362(13)
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	5121(4)
Z	2
ρ [g/cm ³]	1.063
μ [mm ⁻¹]	0.454
Kristallgröße /mm ³	0.24 × 0.15 × 0.04
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	1.09 - 25.25
Vollständigkeit	0.943
Gesammelte Reflexe	15049
Unabhängige Reflexe	8732 [R _{int} = 0.0806]
Daten/Einschränkungen/Parameter	8732/226/468
Güte des Fits auf F ²	1.043
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.1366, ωR ₂ = 0.3380
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.2020, ωR ₂ = 0.3692
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	1.844/-1.803
Flack Parameter	-

(rac)-66 + Pd(dppp) + OTf

Summenformel	C ₉₄ H ₈₈ N ₈ O ₆ P ₄ Pd ₂ S ₂
Molekulargewicht	1940.52
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
a [Å]	12.307(3)
b [Å]	17.5314(19)
c [Å]	25.115(5)
α/°	90.00
β/°	94.970(16)
γ/°	90.00
Zellvolumen/Å ³	5398.6(17)
Z	2
ρ [g/cm ³]	1.194
μ [mm ⁻¹]	0.490
Kristallgröße /mm ³	0.24 × 0.15 × 0.06
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
Θ [°]	2.51 - 28.00
Vollständigkeit	0.976
Gesammelte Reflexe	15049
Unabhängige Reflexe	33414 [R _{int} = ?]
Daten/Einschränkungen/Parameter	33414/440/541
Güte des Fits auf F ²	1.553
Finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.2388, ωR ₂ = 0.5612
Finale R Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.3461, ωR ₂ = 0.5970
Größte Diff. peak/hole Å ⁻³	4.20/-2.17
Flack Parameter	-