

Technische Universität Dortmund
Fakultät Chemie und Chemische Biologie
Anorganische Chemie

**Strukturchemische Analytik starker und
schwacher Wechselwirkungen:
Experimentelle und computergestützte Struktur-
Reaktivitäts-Beziehung stickstoffhaltiger Systeme**

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

vorgelegt von
M. Sc. Tobias Schrimpf

Dortmund 2026

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. DR. CARSTEN STROHMANN in der Zeit von Juli 2022 bis April 2026 an der Technischen Universität Dortmund im Lehrbereich der Anorganischen Chemie angefertigt.

Die eidesstattliche Versicherung (Affidavit) ist auf der letzten Seite dieser Arbeit zu finden, welche zum Schutz vor Unterschriftenmissbrauch ausschließlich in den gedruckten Versionen dokumentenecht und handschriftlich unterschrieben wurde

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am: 28.04.2026

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. DR. CARSTEN STROHMANN
2. Gutachter: Prof. DR. MICHAEL KNORR

Prüfer des örtlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. DR. CARSTEN STROHMANN
2. Prüfer: Prof. DR. MICHAEL KNORR

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. DR. MAX MARTIN HANSMANN

Tag des öffentlichen Prüfungskolloquiums: 19.06.2026

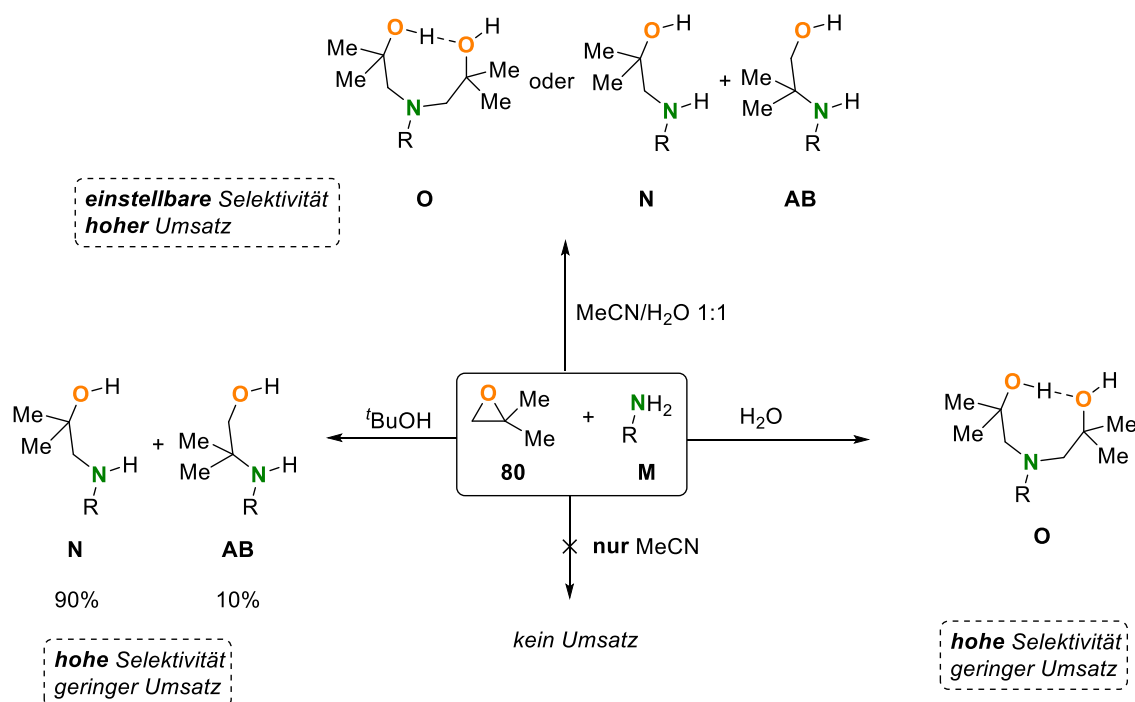


Für Jana, die mich auf diesem Weg begleitet hat.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verständnis von Bindungssituationen in stickstoffhaltigen Systemen zwischen kovalenten und nicht-kovalenten Wechselwirkungen systematisch erweitert.

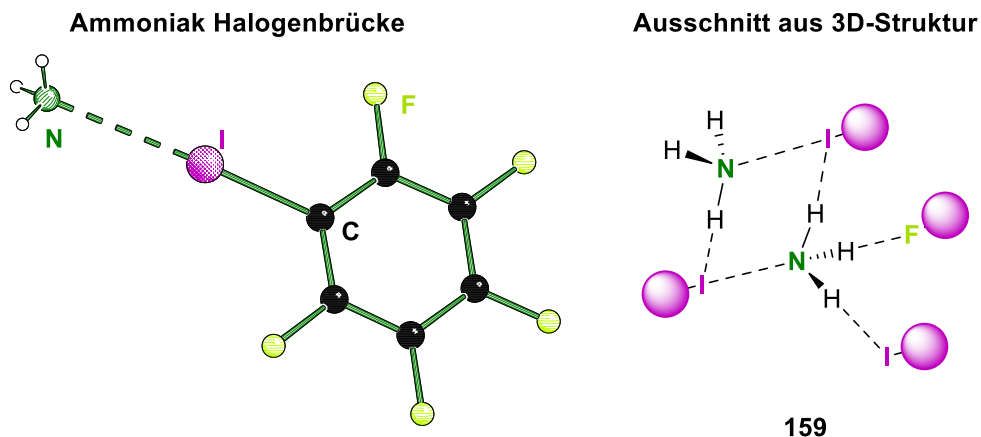
Im ersten Teil wurden **Aminoalkohole** als Liganden für s-Block-Metalle untersucht. Die Synthese über die nucleophile Epoxid-Ringöffnung erweist sich als stark **lösungsmittelabhängig** und erlaubt eine **gezielte Steuerung** der **Produktbildung**.



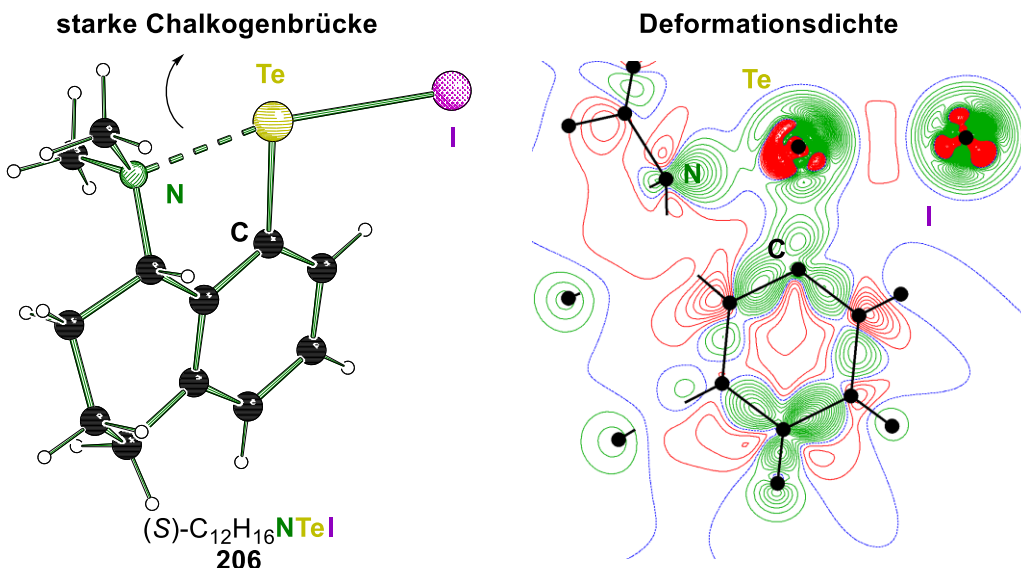
Die Liganden zeigen ein stark vom Metallzentrum abhängiges Koordinationsverhalten. Während sich unter Einsatz von Lithiumorganylen definierte Aggregate ausbilden, bleibt die strukturelle Kontrolle für schwerere s-Block-Metalle deutlich eingeschränkt. Im Gegensatz dazu führt die **Koordination an Zink** zu einer **Vielfalt an Koordinationsmotiven**.

Der zweite Teil widmet sich **Halogenbrücken** in **Iod-Stickstoffsystemen**. Diese Wechselwirkungen können auch in komplexen **Wasserstoffbrückennetzwerken** stabil ausgebildet werden und fungieren als **strukturegebende Elemente**. Ihre Stärke wird dabei nicht primär durch die Basizität bestimmt, sondern durch die **Zugänglichkeit des Halogenbrückenakzeptors** und dessen **Einbettung in das Festkörperumfeld**. Besonders am Beispiel von **Ammoniak** als **kleinstmöglichem neutralen Halogenbrückenakzeptor** konnte gezeigt werden, dass **Halogenbrücken trotz konkurrierender Wasserstoffbrückenwechselwirkungen stabil ausgebildet werden und durch das supramolekulare Netzwerk kooperativ stabilisiert werden**. Mit zunehmender struktureller Vereinfachung des Halogenbrückendonors zeigt sich ein

kontinuierlicher Übergang zu stärker kovalent geprägten Wechselwirkungen. Die quantenchemischen Untersuchungen verdeutlichen, dass schwache Wechselwirkungen gut beschrieben werden können, während stark kovalent geprägte Systeme weiterhin nur unzureichend abbildbar sind. Insgesamt wird deutlich, dass ein umfassendes Verständnis dieser Systeme nur durch die Kombination aus **Synthese, Strukturanalyse und theoretischer Beschreibung** möglich ist.



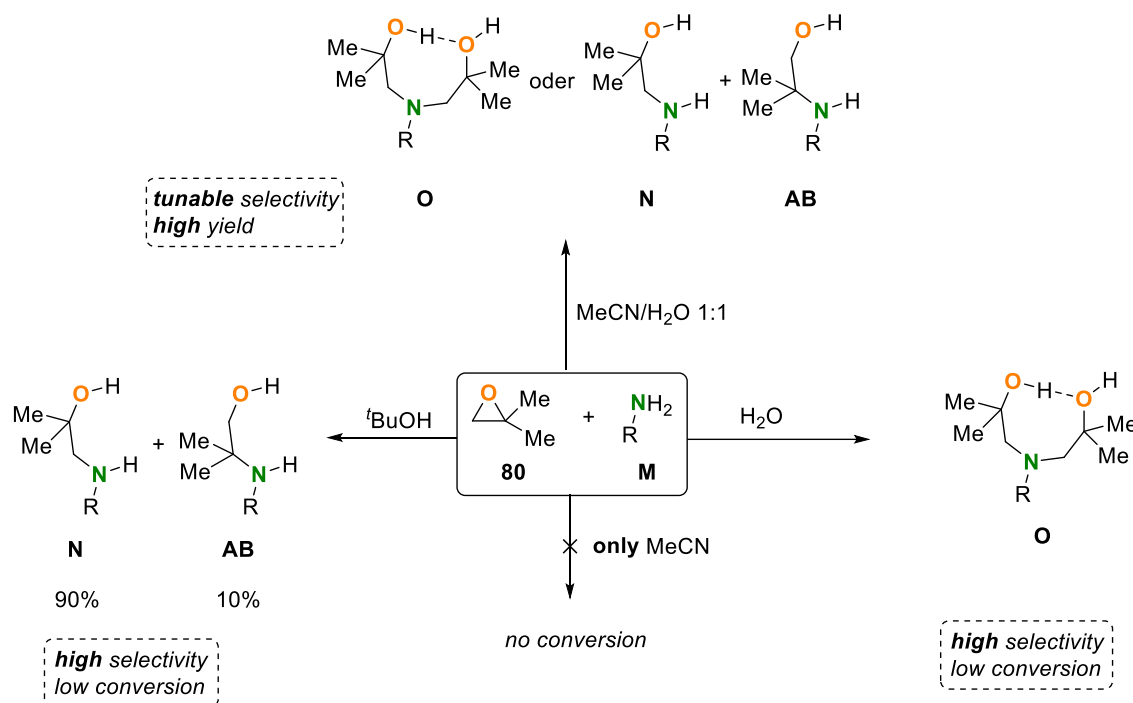
Die Untersuchung von Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen zeigt, dass sich durch gezielte Vororganisation besonders starke und gerichtete Wechselwirkungen realisieren lassen. Darüber hinaus konnten **erstmals hochaufgelöste experimentelle Elektronendichteuntersuchungen an organotellurhaltigen Chalkogenbrücken** durchgeführt werden.



Short Abstract

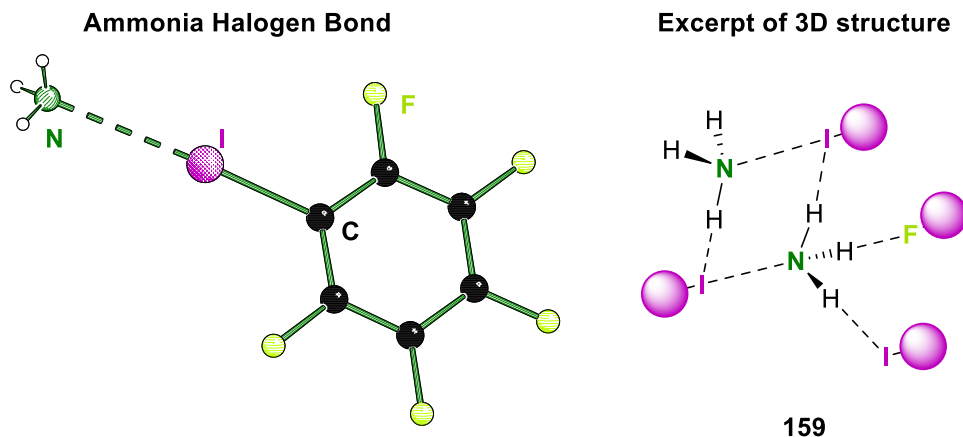
Within the scope of this work, the understanding of **bonding situations** in **nitrogen-containing systems** between **covalent** and **non-covalent interactions** was systematically expanded.

In the first part, **amino alcohols** were investigated as ligands for **s-block metals**. Their synthesis via **nucleophilic epoxide ring opening** proved to be strongly **solvent-dependent** and allows a **targeted control over product formation**. The ligands exhibit a coordination behavior strongly dependent on the metal center. Whereas defined aggregates are formed upon the use of **organolithium compounds**, structural control remains significantly limited for heavier s-block metals. In contrast, coordination to **zinc** leads to a **variety of coordination motifs**.

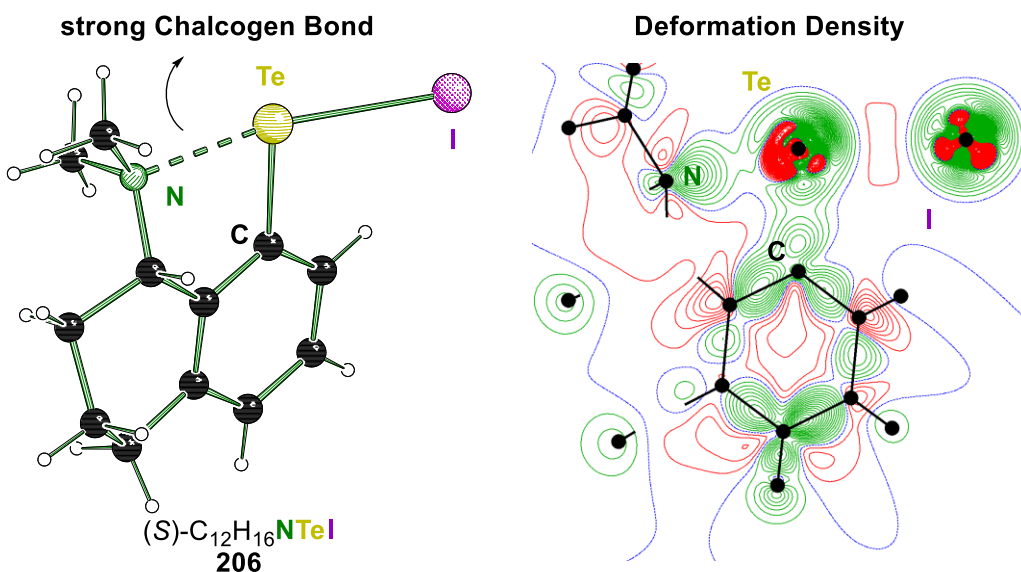


The second part is devoted to **halogen bonding** in **iodine–nitrogen systems**. These interactions can be stably established even in complex **hydrogen-bonding networks** and act as **structure-directing elements**. Their strength is not primarily determined by basicity, but rather by the accessibility of the **halogen-bond acceptor** and its embedding within the **solid-state environment**. Particularly using **ammonia** as the **smallest possible neutral halogen-bond acceptor**, it could be shown that **halogen bonds**, despite competing **hydrogen-bonding interactions**, can be stably formed and are cooperatively stabilized by the **supramolecular network**. With increasing structural simplification of the **halogen-bond donor**, a continuous transition toward more strongly covalent interactions becomes apparent. **Quantum-chemical investigations** reveal that weak interactions can be

described well, whereas strongly covalent systems still remain insufficiently represented. Overall, it becomes evident that a comprehensive understanding of these systems is only possible through the combination of **synthesis, structural analysis and theoretical description**.



The investigation of **chalcogen bonds in tellurium compounds** shows that particularly strong and directional interactions can be realized through deliberate **preorganization**. In addition, **high-resolution experimental electron-density investigations on organotellurium-containing chalcogen bonds** were carried out for the first time.



Danksagung

Bevor ich inhaltlich auf diese Arbeit eingehe, möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, ohne deren Unterstützung und Begleitung die Fertigstellung dieser Dissertation nicht möglich gewesen wäre.

Mein Dank gilt Prof. DR. CARSTEN STROHMANN für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis auf diesem spannenden Forschungsfeld zu promovieren und dabei große Freiheiten in der Ausgestaltung meiner Arbeit zu genießen. Im Laufe meiner Promotion konnte ich fachlich wie auch persönlich viel lernen und insbesondere am Diffraktometer wertvolle Erfahrungen sammeln. Die Freitage auf der „Jagd“ nach dem perfekten Kristall werde ich in guter Erinnerung behalten. Darüber hinaus danke ich für die zahlreichen Gelegenheiten zum fachlichen Austausch sowie für die Möglichkeit, an nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen und neue Eindrücke zu sammeln.

Prof. DR. MICHAEL KNORR danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie für den unvergesslichen Aufenthalt in Frankreich, der sowohl fachlich als auch persönlich eine große Bereicherung für mich war. Darüber hinaus danke ich Ihnen für die gemeinsame Arbeit an mehreren Publikationen, die mir stets große Freude bereitet hat.

Prof. DR. ULLI ENGLERT danke ich für die ständige Bereitschaft, kristallographische oder quantenchemische Fragestellungen zu diskutieren. Es war mir immer eine Freude, mit dir zu arbeiten.

Ebenso möchte ich den gemeinsamen Einrichtungen der Fakultät CCB danken, vor allem Herrn Prof. DR. WOLF HILLER sowie Herrn DR. BASTIAN GRABE, den Leitern der NMR-Abteilung. Eine Vielzahl meiner NMRs wurde durch den sehr effizienten und stets zuverlässigen Messservice vermessen. Herrn MARKUS HÜFFNER danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Ich möchte außerdem DR. JULIAN HOLSTEIN und FYNN SÖRRIES aus dem *Center for Crystallography* für die Bereitstellung der enormen Messzeit sowie die stets hilfreiche Unterstützung und die Beantwortung technischer Fragen rund um die Diffraktometer danken. Mein Dank geht ebenfalls an die Mechanik- und Elektronikwerkstatt sowie den IT-Support, besonders an das Team von SVEN BUISSEN und MARTIN URBAN sowie das restliche *LIDO3*-Team.

Ich bedanke mich beim gesamten Arbeitskreis Strohmann, den Ehemaligen sowie den aktuellen und zukünftigen Mitgliedern. Aber hier in der Arbeit stelle ich ein paar besondere Personen heraus, ohne die das hier alles nicht möglich gewesen wäre:

Ein besonderer Dank gilt JESSICA VOß, ohne dich wäre im Arbeitsalltag so einiges deutlich schwieriger gewesen. Ob bei der GC, die wir gefühlt öfter repariert als benutzt haben, oder wenn im Arbeitskreis mal wieder irgendetwas nicht funktioniert hat, du hast immer eine Lösung gefunden. Vielen Dank außerdem für das *Fotoshooting* für meine Bewerbungsbilder sowie für deine Unterstützung und Organisation. Ich wünsche dir und DR. ANDREAS VOß von Herzen alles Gute für eure gemeinsame Zukunft und natürlich auch für das kommende AK-Baby!

Auch FRANZISKA KLOTZ danke ich für die Unterstützung im Arbeitsalltag, insbesondere im Bereich des Chemikalieneingangs und der Organisation.

ANNIKA SCHMIDT, dir gilt mein besonderer Dank. Gerade in einer fordernden Zeit im Arbeitskreis haben wir viele Herausforderungen gemeinsam gemeistert. Deine ruhige Art und dein strukturierter Blick nach vorne haben dabei oft geholfen. Auch die gemeinsame Tagung in Portugal mit DR. JONATHAN WATTENBERG, DR. ANNA KRUPP, DR. REBECCA SCHEEL und DR. JAN-LUKAS KIRCHHOFF war für mich ein prägender und zugleich sehr schöner Einstieg in die Promotion.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch DR. JAN-LUKAS KIRCHHOFF danken. Seit meinem OC-Vertiefungspraktikum im Bachelor kenne ich dich und seitdem hast du mich fasziniert. Deine gefühlt hundert Ehrenämter und deine Leistung im Studium haben mich oft fragen lassen, woher du all die Zeit nimmst. Trotzdem strahlst du immer eine Ruhe aus, und ich bin froh, dass man mit dir über alles reden kann. Mein persönliches Highlight war unser gemeinsamer Aufenthalt in Frankreich während meiner Promotion, es war ein Fest, mit dir Besançon zu erkunden, und ich würde es jederzeit wieder tun.

TRISTAN MAIRATH und PAUL E. SCHNEIDER danke ich für die gemeinsame Zeit sowie die Eis- und Kaffeepausen. Insbesondere Pauls witzige Geschichten haben diese immer wieder aufgewertet. TRISTAN, danke dir auch für die Übernahme der GC, ich hoffe, dass sie dir nicht ganz so viele Probleme macht.

DR. JOHANNES KLEINHEIDER danke ich von Herzen dafür, dass er mir als Betreuer meiner Bachelorarbeit den Spaß am Forschen nähergebracht hat. Er hat mir damals die quantenchemischen Berechnungen gezeigt und damit eine völlig neue Welt eröffnet. Auch heute noch freue ich mich darüber, dass wir den Kontakt gehalten haben. Selbst, wenn wir inzwischen eher virtuell in Form von gemeinsamen Spieleabenden „zusammenarbeiten“.

DR. FELIX LANGENOHL, obwohl sich unsere Zeit im Arbeitskreis nur kurz überschritten hat, bin ich froh, dass daraus eine Freundschaft entstanden ist, die bis heute anhält. Danke, dass wir regelmäßig Kontakt halten, sei es beim gemeinsamen Zocken oder beim Sport. Ich schätze es sehr, dass wir trotz der Entfernung immer noch so viel miteinander unternehmen.

Ein großer Dank gilt auch allen Studierenden, die ich über die Jahre kennenlernen durfte: besonders RAPHAEL WENNEHORST, SERAPHIM SCHLEINING, JOE FISCHER, YURDAGÜL HERGÜL und SASHA CONRAD. Ihr habt meine Schreibzeit sehr viel erträglicher gemacht und ich wünsche euch alles erdenklich Gute für eure Zukunft. Bleibt wie ihr seid! BEATA MORITZ und MARA SCHÖLER möchte ich ebenfalls danken. Ihr seid unglaublich fleißig und ambitioniert und ich bin überzeugt, dass ihr alles schaffen werdet, was ihr euch vornehmt.

Auch allen Studierenden, die ich während meiner Promotion betreuen durfte, möchte ich herzlich danken. Ich hoffe, ihr konntet zumindest einen Teil von dem mitnehmen, was ich durch euch lernen durfte. Besonders stolz bin ich auf THOKOZIRE ELIZABETH SWEETLAND. Es macht mich glücklich zu sehen, wie meine erste Bachelorstudentin zu einer so fähigen Doktorandin herangewachsen ist. Du wirst die Promotion hervorragend meistern, daran habe ich keinen Zweifel! KAI SCHÄPER, deine enorme Eigenständigkeit und dein Fleiß haben mir während der gemeinsamen Laborzeit unglaublich viel Arbeit abgenommen. Dein technisches Verständnis und deine Art zu denken haben mir nicht nur oft geholfen, sondern auch meinen eigenen Blick auf Probleme erweitert. Ich habe die Zusammenarbeit mit dir sehr geschätzt. Danke auch an MICHAEL NUSS, GÖKAY GÜNDOĞDU, ROBIN RISKEN, JAN LUDWIG und SIMON KNÜVER für eure Arbeit im Labor und die gute Zusammenarbeit.

Meinen Studienfreunden ANDRE MEYER, JAN FREDERICK „FREDO“ WAPPELHORST und JAN-BENEDIKT WEIß danke ich für die gemeinsame Zeit im Studium und die gegenseitige Unterstützung. Ich bin froh, dass wir uns immer noch austauschen, und ich hoffe wir verlieren uns nicht aus den Augen. Ohne euch wäre das Studium nur halb so schön gewesen. Mit ANDRE MEYER bin ich, obwohl wir im Master unterschiedliche Wege gegangen

sind, weiterhin in engem Kontakt, was mich sehr freut. JAN-BENEDIKT WEIß danke ich für die gemeinsamen Boulderrunden, die mir immer eine Freude waren, sowie für die Gespräche auf dem Flur oder im Diffraktometerraum. FREDO danke ich für die vielen gemeinsamen Kaffeepausen und dafür, dass wir letztlich gemeinsam den Weg in den Arbeitskreis gefunden haben.

Ein großer Dank gilt auch meinen Freunden außerhalb der Uni: MARCEL SKIBA, NICO & KEVIN SCHULTE, MARKUS KÖSTER, LUKAS KÄß, FELIX BAUMANN, JONAS BEILFUSS, JONAS TRAWINSKI und PATRICK LÖCHEL. Danke für all die witzigen Unternehmungen an den Wochenenden und dafür, dass unsere Freundschaft nun schon seit Ewigkeiten besteht und wir schon so viele unterschiedliche Lebensphasen miteinander geteilt haben und auf, dass wir alles weitere zusammen schaffen.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich in allen Lebensentscheidungen unterstützt und ermutigt hat. Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern ULRIKE und JÜRGEN SCHRIMPF, meinen Brüdern PASCAL SCHRIMPF mit seiner Verlobten NINA TINÁKOVÁ und CHRISTOPH SCHRIMPF sowie meinen Schwiegereltern KONSTANTINOS und IRENE KONSTANTINOOU sowie EILEEN und MARTIN KONSTANTINOOU und meinem Neffen KONSTANTINOS KONSTANTINOOU.

Mein größter Dank gilt meiner Ehefrau JANA MARIA KONSTANTINOOU-SCHRIMPF (entschuldige den langen Namen). Danke, dass du mich in dieser Zeit immer unterstützt und begleitet hast. Besonders unsere gemeinsamen Spaziergänge und die Zeit, die wir trotz allem miteinander verbracht haben, haben mir immer wieder neue Kraft gegeben. Dein unvergleichlicher Humor, deine Gutmütigkeit und dein Gerechtigkeitsinn schaffen es immer wieder, mich zu beruhigen und mich daran zu erinnern, wofür ich das alles tue. Insbesondere in der Schreibphase warst du mir eine Stütze, die mich immer wieder aufgerichtet hat. In dieser Zeit war ich wirklich nicht einfach und ich bin mir ziemlich sicher, dass ich es ohne DICH niemals geschafft hätte. Einfach: DANKE! Ich liebe DICH!

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

- [7] J. Wattenberg, T. Schrimpf, P. E. Schneider, P. E. Braun Streb, M. Knorr,* R. Wang, U. Englert* and C. Strohmann,* *Inorg. Chem.* **2026**, 65, 4515–4527.
- [6] M. Nuss, T. Schrimpf, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2026**, E82.
- [5] R. Risken, T. Schrimpf, F. D. Klotz and C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2024**, E80, 759–762.
- [4] B. Moreno, I. Jourdain, M. Knorr, S. Boudriga, C. Strohmann and T. Schrimpf, *Molbank* **2024**, 2024, M1783.
- [3] J. Kleinheider, T. Schrimpf, R. Scheel, T. Mairath, A. Hermann, K. Knepper and C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202304226.
- [2] L. Brieger, T. Schrimpf, R. Scheel, C. Unkelbach and C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202202660.
- [1] T. Schrimpf, F. Otte and C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2022**, E78, 36–39.

Posterbeiträge

- [13] K. Schaeper, T. Schrimpf, C. Strohmann, *GDCh Science Forum Chemistry*, **2025**, Karlsruhe, Poster P069.
- [12] M. Schöler, T. Schrimpf, C. Strohmann, *2nd Munich Crystallography Workshop*, **2025**, München, Poster.
- [11] K. Schäper, T. Schrimpf, C. Strohmann, *27th Spring Symposium*, **2025**, Münster, Poster.
- [10] T. Schrimpf, C. Strohmann, *18. Tag der Chemie*, **2025**, Dortmund, Poster 5P.
- [9] K. Schäper, T. Schrimpf, C. Strohmann, *GDCh Conference on Inorganic Chemistry*, **2024**, München, Poster W042.
- [8] T. Sweetland, T. Schrimpf, C. Strohmann, *9th EuChemS Chemistry Congress*, **2024**, Dublin, Poster P1.102.
- [7] T. Schrimpf, L. Brieger, R. Scheel, C. Strohmann, *12th Young Chemists Symposium Ruhr*, **2024**, Mülheim, Poster 28.
- [6] T. Schrimpf, L. Brieger, R. Scheel, C. Unkelbach, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum "Rethinking Chemistry"*, **2023**, Leipzig, Poster AN-074.
- [5] T. Sweetland, T. Schrimpf, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum "Rethinking Chemistry"*, **2023**, Leipzig, Poster AN-007.

- [4] T. Schrimpf, L. Brieger, R. Scheel, C. Strohmann, *11th Young Chemists Symposium Ruhr*, **2023**, Dortmund, Poster P14B.
- [3] T. Schrimpf, L. Brieger, R. Seymen, C. Strohmann, *8th EuChemS Chemistry Congress*, **2022**, Lissabon, Poster B.11.
- [2] T. Schrimpf, J. Kleinheider, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum "Chemists Create Solutions"*, **2021**, Online, Poster AN041.
- [1] T. Schrimpf, J. Kleinheider, C. Strohmann, *Online-Conference on Inorganic Chemistry (Wöhler-Vereinigung)*, **2020**, Poster P121.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Ar	aromatischer Rest
Äq.	Äquivalente
br.	breites Signal
°C	Grad Celsius
CIP	Cahn–Ingold–Prelog
<i>CIPE</i>	<i>Complex Induced Proximity Effect</i>
C _α	Kohlenstoffatom in α-Position oder benzylicher Position
C _β	Kohlenstoffatom in β-Position
C _γ	Kohlenstoffatom in γ-Position
C _{ipso}	Kohlenstoffatom in <i>ipso</i> -Position
C _{meta}	Kohlenstoffatom in <i>meta</i> -Position
C _{ortho}	Kohlenstoffatom in <i>ortho</i> -Position
C _{para}	Kohlenstoffatom in <i>para</i> -Position
D	Donor
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
dt	Dublett vom Triplett

DBA	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DKH	Douglas–Kroll–Hess
DME	1,2-Dimethoxyethan
<i>DoM</i>	<i>Directed ortho-Metalation</i>
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
E ⁺	Elektrophil
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
Et ₂ O	Diethylether
Et ₃ N	Triethylamin
eV	Elektronenvolt
F _{calc}	berechnete Strukturfaktoren
F _{obs}	beobachtete Strukturfaktoren
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HB	Wasserstoffbrücke
HF	Hartree–Fock
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>

Hz	Hertz
<i>IAM</i>	<i>Independent Atom Model</i>
IR	Infrarot
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
m	Multiplett
mbar	Millibar
Me	Methyl
Me ₆ TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol

MP2	Møller–Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MW	Mikrowellenstrahlung
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
Np	Neopentyl
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
PMDTA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
quint	Quintett
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>
<i>rac</i>	racemisch / Racemat
R, R', R' ¹ etc.	Organylreste
RI	Resolution of Identity
RIJCOSX	Resolution of Identity mit Chain-of-Spheres Exchange
R _p	(<i>R</i>)-konfiguriertes planarchirales Zentrum
Rt	Raumtemperatur

s	Singulett
SI	<i>Système International d'Unités</i>
S _p	(S)-konfiguriertes planarchirales Zentrum
t	Triplett
tBu	tert-Butyl
td	Triplett vom Dublett
tt	Triplett vom Triplett
TMCD	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
tR	Retentionszeit
TS	Übergangszustand
XB	Halogenbrücke
ChB	Chalkogenbrücke
X2C	<i>Exact Two-Component</i>
ZORA	<i>Zero-Order Regular Approximation</i>

Allgemeine formale Informationen

Alle Einheiten mit Ausnahme von Ångström (Å) und °C wurden gemäß der SI-Konvention angegeben. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. In Fällen, in denen keine eindeutige Klassifizierung möglich war, wurde eine Fragmentsummenformelschreibweise verwendet. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Tabellen, Schemata und Abbildungen sind ebenfalls kapitelweise fortlaufend nummeriert.

Strukturformeln mit variablen Resten wurden durch fortlaufende fettgedruckte Großbuchstaben gekennzeichnet. Übergangszustände sind mit „**TS**“ bezeichnet. Die Benennung energieoptimierter Strukturen aus quantenchemischen Rechnungen erfolgte auf Basis von Plausibilitätsüberlegungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Einzelfällen auf eine Nummerierung verzichtet. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration (*R,S*) wurden, sofern eindeutig bestimmbar, den Verbindungen vorangestellt. Weitere stereochemische Deskriptoren wurden gemäß den Regeln der IUPAC verwendet.

Primär- und Sekundärquellen sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern gekennzeichnet. Das vollständige Literaturverzeichnis befindet sich in Kapitel 7 und ist entsprechend nummeriert. Fußnoten dienen ergänzenden Erläuterungen und werden im Fließtext durch hochgestellte römische Zahlen referenziert.

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit liegt in der Anwendung und Kombination computergestützter Methoden. Neben quantenchemischen Rechnungen wurden Programme zur Analyse nicht-kovalenter Wechselwirkungen sowie zur Elektronendichteauswertung eingesetzt (u. a. *ORCA*, *CrystalExplorer* und *MoPro*). Dabei wurden unterschiedliche Ansätze systematisch getestet und hinsichtlich ihrer Eignung für die untersuchten Systeme bewertet.

Die experimentellen und theoretischen Arbeiten dieser Dissertation wurden teilweise durch von mir betreute studentische Arbeiten unterstützt. Im Rahmen von Bachelorarbeiten von THOKOZIRE ELIZABETH SWEETLAND, KAI SCHÄPER sowie SIMON KNÜVER und eines Masterpraktikums von GÖKAY GÜNDOĞDU wurden Beiträge zur Synthese und Untersuchung von Aminoalkoholen sowie zu begleitenden quantenchemischen Berechnungen geleistet. Im Kontext der Untersuchungen zu Chalkogenbrücken wurden im Rahmen von Masterarbeiten von MICHAEL NUSS und ARNOLD RESSEL die Synthesen der Tellurverbindungen sowie deren strukturelle Charakterisierung durchgeführt. Die hochaufgelösten Einkristallröntgenstrukturmessungen sowie die Auswertung der

entsprechenden Elektronendichteanalysen wurden im Rahmen dieser Arbeit eigenständig durchgeführt.

Darüber hinaus wurde JAN LUDWIG im Rahmen von Arbeiten zum Themengebiet elementares Iod betreut, dessen experimentelle Beiträge ebenfalls in die vorliegende Arbeit eingeflossen sind.

Für ausgewählte Abschnitte der Dissertation wurde bei der sprachlichen Überarbeitung sowie der Prüfung formaler Aspekte (z.B. Zeichensetzung, Abkürzungen, Formatierung) auf KI-gestützte Werkzeuge wie *ChatGPT* (OpenAI) und *Chat AI* (Academic Cloud) zurückgegriffen. Darüber hinaus wurde KI-gestützte Unterstützung auch bei der Erstellung von Python-Skripten zur Auswertung quantenchemischer Berechnungen genutzt; diese Skripte sind im elektronischen Anhang dokumentiert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand.....	4
2.1	Aminoalkohole	4
2.1.1	Synthese von β -Aminoalkoholen	5
2.1.2	Anwendung von β -Aminoalkoholen.....	6
2.2	Organolithiumchemie.....	9
2.2.1	Alkalimetall–Kohlenstoffbindung	9
2.2.2	Aggregation von Lithiumalkylen	9
2.2.3	Deaggregation von Lithiumalkylen	11
2.2.4	Lösungsmittelersetzung	12
2.2.5	Strukturmotive von Alkalimetallalkoxiden	13
2.2.6	Gemischte Alkalimetallaggregate.....	14
2.3	Nicht-kovalente Wechselwirkungen	16
2.3.1	Halogenbrücken	17
2.3.2	Chalkogenbrücken.....	19
2.3.3	Anwendung nicht-kovalenter Wechselwirkungen	20
2.3.4	Elektronendichtestudien	25
3	Zielsetzung	28
4	Ergebnisse und Diskussion.....	32
4.1	Aminoalkohole als Liganden für s-Block-Metalle.....	32
4.1.1	Synthese sterisch anspruchsvoller Aminoalkohole	33
4.1.2	Synthese von Monohydroxyalkylaminen als Aminoalkohol-Liganden.....	34

4.1.3	Aminoalkohol-Liganden auf Basis von Diaminen.....	38
4.1.4	Synthese zweifach substituierter Aminoalkohole	41
4.1.5	Quantenchemische Betrachtung der Einflüsse auf die Synthese.....	57
4.1.6	Erweiterung und Vereinfachung des Liganden	73
4.1.7	Optimierung der Reaktionsbedingungen und Chemoselektivität.....	79
4.1.8	Metallierungs- und Folgeexperimente	91
4.1.9	Fazit zu sterisch anspruchsvollen Aminoalkoholen.....	123
4.2	Halogenbrücken in Iod–Stickstoffsystemen	124
4.2.1	Vereinfachung des Halogenbrücken-Akzeptors.....	125
4.2.2	Vereinfachung des Halogenbrücken-Donors	160
4.2.3	Reaktivität der Systeme	204
4.2.4	Bromhaltige Halogenbrückendonoren	221
4.3	Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen	247
4.3.1	Synthese der Telluride	248
4.3.2	Intermolekulare Chalkogenbrücken.....	249
4.3.3	Intramolekulare Chalkogenbrücken.....	258
4.3.4	Vergleich der topologischen Parameter der intramolekularen Chalkogenbrücken und Fazit.....	277
5	Zusammenfassung.....	280
6	Experimentalteil.....	299
6.1	Arbeits- und Messtechniken	299
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	299
6.1.2	Allgemeine Messtechniken.....	300

6.1.3	Programme zur Auswertung von Einkristallröntgenstruktur-daten.....	303
6.1.4	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen	304
6.1.5	Farblegende	306
6.2	Synthesevorschriften – Aminoalkohole	307
6.2.1	Reaktionsoptimierung	307
6.2.2	Synthese des Cyclohexylaminderivats 105 – Vor Optimierung	308
6.2.3	Synthese der Bis(hydroxyalkyl)amine	313
6.2.4	Synthese der Monohydroxyalkylamine.....	319
6.2.5	Lösungsmittelfreie Syntheseveruche	326
6.2.6	Metallreaktionen von Hydroxyalkylaminen	328
6.2.7	Erfolgreiche Kristallisationsansätze.....	333
6.2.8	Methylierung ausgewählter Hydroxyalkylamine	345
6.3	Synthesevorschriften – Halogenbrücken.....	348
6.3.1	Halogenbrücken – Pentafluoriodbenzol	348
6.3.2	Halogenbrücken – Elementares Iod.....	351
6.3.3	Halogenbrücken – Bromverbindungen.....	356
6.4	Synthesevorschriften – Chalkogenbrücken.....	359
6.4.1	Synthese und Kristallisation der Chalkogenbrücken	361
6.4.2	<i>N,N</i> -Dimethyl-1-[2-(pentafluorphenyltellanyl)-phenyl]methanamin	362
6.4.3	(<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-1-[2-(pentafluorphenyltellanyl)-phenyl]ethanamin	364
6.4.4	<i>S</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-8-(pentafluorphenyltellanyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-amin	365
7	Literaturverzeichnis.....	368

8	Anhang.....	382
	Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)	391

1 Einleitung

Amine stellen eine vielseitige Stoffklasse dar, die sowohl in biologischen Systemen als auch in der synthetischen und industriellen Chemie eine zentrale Rolle spielt. Chemisch betrachtet handelt es sich bei Aminen um Stickstoffverbindungen, die sich formal vom Ammoniak (**1**) ableiten (s. Abbildung 1.1). Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom verleiht ihnen dabei eine hohe Reaktionsfreudigkeit und ermöglicht vielfältige Wechselwirkungen mit anderen chemischen Spezies.^[1]

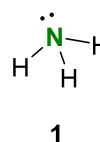


Abbildung 1.1:
LEWIS-Formel
von Ammoniak.

Die Bedeutung von Aminen zeigt sich in zahlreichen Bereichen der Chemie und darüber hinaus. In biologischen Systemen sind sie unverzichtbar, beispielsweise als Bestandteil von Aminosäuren, die als grundlegende Bausteine von Proteinen fungieren. Diese natürlich vorkommenden enantiomerenreinen Verbindungen bilden den sogenannten „*chiral pool of nature*“ und stellen damit eine zentrale Quelle für chirale Bausteine dar (s. Abbildung 1.2).^[2] Darüber hinaus treten Amine in Form biogener Amine wie Dopamin auf, die als Neurotransmitter eine Schlüsselrolle in neuronalen Signalprozessen übernehmen.^[3] Auch die stickstoffhaltigen Basen der Desoxyribonucleinsäure (DNS) enthalten Aminfunktionen und sind essenziell für die Speicherung und Weitergabe genetischer Information.^[4]

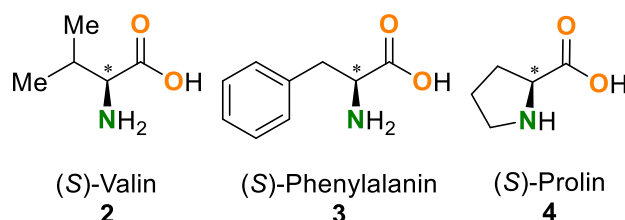


Abbildung 1.2: LEWIS-Formeln der Aminosäuren (S)-Valin, (S)-Leucin und (S)-Prolin aus dem „*chiral pool of nature*“.

Auch in der pharmazeutischen Chemie spielen Amine eine zentrale Rolle. Ein Großteil moderner Wirkstoffe enthält Stickstofffunktionen, da diese eine gezielte Wechselwirkung mit biologischen Zielstrukturen ermöglichen.^[5] Insbesondere die Möglichkeit der Protonierung beeinflusst dabei Eigenschaften wie Löslichkeit, Membranpermeabilität und Bindungsverhalten und trägt maßgeblich zur biologischen Aktivität bei.^[6] Die Fähigkeit solcher funktionellen Gruppen, sowohl als Wasserstoffbrücken-Donoren als auch -Akzeptoren zu fungieren, ist hierbei von entscheidender Bedeutung.^[7]

Neben ihrer biologischen und pharmazeutischen Relevanz sind Amine auch in der Koordinationschemie von großer Bedeutung. Durch das freie Elektronenpaar am

Stickstoff können sie als σ -Donoren an Metallzentren koordinieren und stabile Komplexe bilden. Die Stärke und Natur dieser Wechselwirkungen lassen sich dabei häufig im Rahmen des HSAB-Konzepts einordnen, wobei Stickstoffdonoren typischerweise als harte bis mittelharte Basen agieren.^[8] Neben klassischen Stickstoffliganden haben sich auch carbenbasierte Systeme etabliert. Insbesondere N-heterocyclische Carbene werden durch die elektronischen Effekte der benachbarten Stickstoffatome stabilisiert und wirken als starke σ -Donorliganden (s. Abbildung 1.3).^[9]

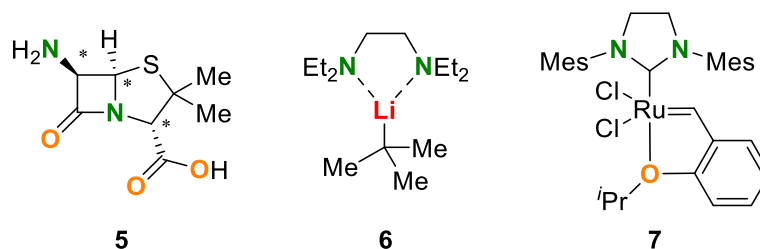


Abbildung 1.3: Beispiele für die Vielseitigkeit stickstoffhaltiger Verbindungen: **(5)** 6-Aminopenicillinsäure als Grundbaustein von Penicillin,^[10] **(6)** Monomeres Aggregat eines Lithiumorganyls mit Aminligand (^tBuLi-TEEDA)^[11] und **(7)** GRUBBS-Katalysator der zweiten Generation als Beispiel eines Carbenkomplexes.^[12]

Durch gezielte Funktionalisierung lassen sich die Eigenschaften von Aminen weiter variieren und an spezifische Anforderungen anpassen. Eine besonders interessante Stoffklasse stellen dabei Aminoalkohole dar, die sowohl Stickstoff- als auch Sauerstoffdonoren in einem Molekül vereinen. Aufgrund dieser bifunktionellen Natur können sie als mehrzählige Liganden wirken und vielfältige Koordinationsmotive ausbilden.^[13] Gleichzeitig eröffnen sie durch ihre strukturelle Flexibilität und die Möglichkeit zur gezielten Substitution einen breiten Zugang zu unterschiedlichen Reaktivitätsmustern.^[14]

Neben klassischen kovalenten und koordinativen Bindungen gewinnen jedoch auch schwächere, nicht-kovalente Wechselwirkungen zunehmend an Bedeutung für die Struktur und Reaktivität chemischer Systeme. Während Wasserstoffbrücken lange als dominierende Wechselwirkung dieser Art betrachtet wurden, hat sich in den letzten Jahren gezeigt, dass auch andere gerichtete Wechselwirkungen eine zentrale Rolle spielen können. Insbesondere Halogen- und Chalkogenbrücken haben sich als wichtige strukturgebende Elemente etabliert, die auf der Wechselwirkung zwischen elektronenarmen Regionen schwerer Hauptgruppenelemente und geeigneten Elektronendonoren beruhen.^{[15],[16]} Diese Wechselwirkungen bieten neue Möglichkeiten zur gezielten Steuerung von Struktur und Reaktivität und erweitern das klassische Verständnis chemischer Bindung. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich die

vorliegende Arbeit mit der Untersuchung solcher Wechselwirkungen, insbesondere im Kontext stickstoffhaltiger Donorsysteme und schwerer Elemente des Periodensystems (s. Abbildung 1.4).

1 H 1.01								2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16	9 F 19		10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45		18 Ar 39.95
19 K 39.1	20 Ca 40.08	3 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.9		36 Kr 83.8
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.7		54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po 210	85 At 210		86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226							

Ordnungszahl
 14
 Si
 28.09
 Atommasse in u

Elementsymbol

Polarisierbarkeit

Abbildung 1.4: Schematischer Ausschnitt des Periodensystems mit Hervorhebung der in dieser Arbeit relevantesten Elemente Stickstoff, Brom, Iod und Tellur sowie der zunehmenden Polarisierbarkeit innerhalb der Gruppen.

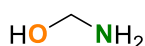
2 Kenntnisstand

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für die vorliegende Arbeit erörtert werden. Dazu wird das bereits in der Einleitung behandelte Thema der Amine weiter vertieft und insbesondere auf die Synthese sowie die Anwendung von Aminoalkoholen eingegangen. Darüber hinaus werden nicht-kovalente Wechselwirkungen erläutert, insbesondere Halogen- und Chalkogenbrücken, die im zweiten Teil dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielen. Innerhalb dieser Wechselwirkungen fungieren Amine als Akzeptoren. Abschließend wird dargestellt, wie sich diese Art von Wechselwirkungen quantifizieren lässt und welche Methoden und Werkzeuge für eine vertiefende Analyse zur Verfügung stehen.

2.1 Aminoalkohole

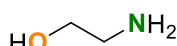
Aminoalkohole stellen aufgrund ihrer bifunktionellen Natur besonders interessante Ligandensysteme dar, da sie sowohl über Sauerstoff- als auch über Stickstoffdonoren verfügen. Dadurch können sie auf unterschiedliche Weise mit Metallzentren oder anderen Reaktionspartnern wechselwirken. Aminoalkohole werden nach dem Abstand der Aminfunktion zur Alkoholfunktion im Kohlenstoffgerüst unterschieden. Es gibt die prinzipiell instabilen α -Aminoalkohole, die unter Wasserabspaltung zur Ausbildung einer Carbonylfunktion neigen.^[17] Ether dieser Aminoalkohole sind beispielsweise für die Synthese von Methyliminiumsalzen von Interesse, welche dann als Elektrophile eingesetzt werden, um Aminodonorfunktionalitäten gezielt in Moleküle einzuführen.^[18]

α -Aminoalkohol



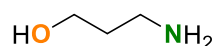
8

β -Aminoalkohol



9

γ -Aminoalkohol



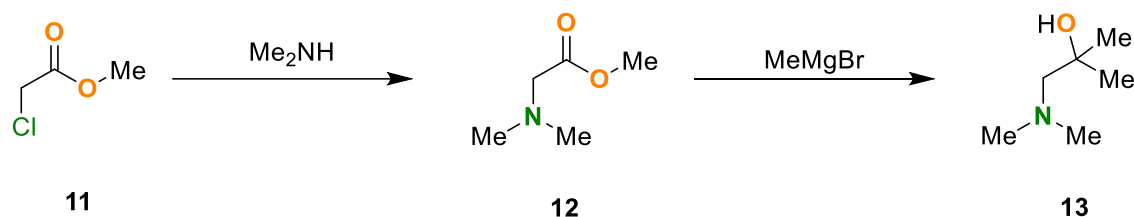
10

Abbildung 2.1: LEWIS-Formeln von α , β - und γ -Aminoalkoholen.

Darüber hinaus sollen hier β - und γ -Aminoalkohole genannt werden, die sich durch einen größeren Abstand zwischen Amin- und Alkoholfunktion unterscheiden.^[19] Für die vorliegende Arbeit sind insbesondere β -Aminoalkohole von Bedeutung, da sie häufig als Liganden oder strukturbildende Bausteine in metallorganischen Systemen auftreten. Aus diesem Grund wird im Folgenden insbesondere auf diese Verbindungsklasse eingegangen.

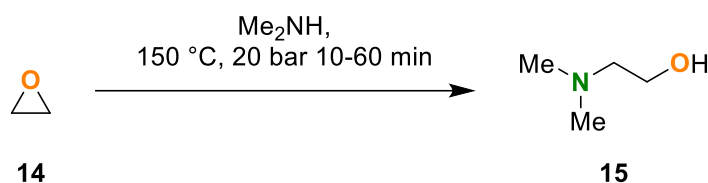
2.1.1 Synthese von β -Aminoalkoholen

β -Aminoalkohole können zum einen über die Alkylierung eines α -Halocarbonsäureesters mit einem Amin synthetisiert werden um anschließend mit beispielsweise GRIGNARD-Reagenzien eine nucleophile Addition am Carbonylkohlenstoff den entsprechenden Aminoalkohol zu erhalten (s. Schema 2.1).^[20] Dies ist Grundsätzlich mit allen Carbonylfunktionen möglich.^[21]



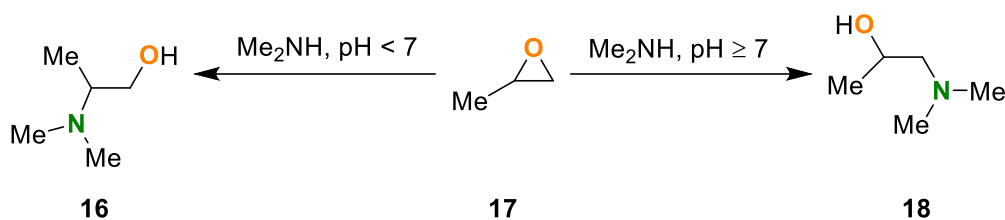
Schema 2.1: Synthese eines Aminoalkohols auf Basis eines α -Chlorocarbonsäureesters.

Da diese Route mehrere Syntheseschritte umfasst, stellt sie keine besonders atomökonomische Methode zur Darstellung von β -Aminoalkoholen dar. Eine deutlich einfachere und häufig verwendete Strategie ist die nucleophile Ringöffnung von Epoxiden, deren Triebkraft in der Freisetzung der Ringspannung des dreigliedrigen Epoxidrings liegt. Industriell wird einer der am häufigsten verwendeten Aminoalkohole das 1,2-Dimethylaminoethanol (**15**, DMAE), über die Addition von Dimethylamin an Ethylenoxid realisiert (s. Schema 2.2).^[22]



Schema 2.2: Synthese des Aminoalkohols Dimethylaminoethanol (**15**, DMAE).

Während die nucleophile Ringöffnung einfacher Epoxide in der Regel eine eindeutige Regioselektivität zeigt, können bei substituierten Epoxiden unterschiedliche Regioselektivitäten beim Angriff von Nucleophilen auftreten. Dabei können sowohl MARKOWNIKOW- als auch Anti-MARKOWNIKOW-Produkte gebildet werden. Die Regioselektivität der nucleophilen Ringöffnung lässt sich dabei häufig durch die Reaktionsbedingungen beeinflussen. Insbesondere führt die Durchführung unter sauren Bedingungen bevorzugt zur Bildung des MARKOWNIKOW-Produkts, während unter basischen Bedingungen typischerweise das Anti-MARKOWNIKOW-Produkt entsteht (s. Schema 2.3).^[23]

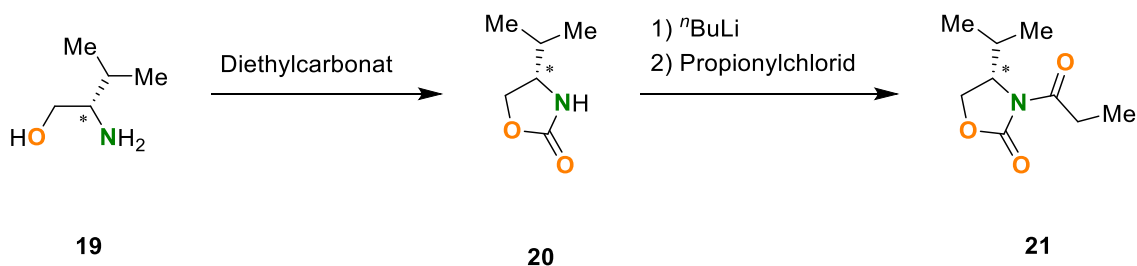


Schema 2.3: Reaktion des unsymmetrischen Epoxids Propylenoxid (**17**) mit Dimethylamin bei unterschiedlichen pH-Werten unter Ausbildung des Additionsprodukts am weniger substituierten Kohlenstoffzentrum (**18**, Anti-MARKOVNIKOV Produkt) und am höher substituierten Kohlenstoffzentrum (**16**, MARKOVNIKOV Produkt).

Die Regioselektivität und Reaktivität der Epoxidöffnung kann zusätzlich durch den Einsatz geeigneter Katalysatoren beeinflusst werden. Häufig werden LEWIS-saure Additive eingesetzt, die durch Koordination an das Sauerstoffatom des Epoxids dessen elektrophilen Charakter erhöhen und somit die Ringöffnung erleichtern, wie Aluminiumtriflat oder Lithiumchlorat.^{[24],[25]} Neben LEWIS-Säuren kommen auch heterogene Katalysatoren wie Aluminiumoxid^[26] oder Zeolithe^[27] zum Einsatz, welche unter milden Bedingungen eine effiziente Umsetzung zu β -Aminoalkoholen ermöglichen. Diese Reaktion kann zudem in Wasser als Reaktionsmedium durchgeführt werden und gilt daher als vergleichsweise nachhaltige Synthesemethode. Allerdings kann durch die nucleophile Addition von Wasser an das Epoxid ein Diol als Nebenprodukt entstehen.^[28] Weitere Studien untersuchten daher den Einfluss von Mikrowellen- und Ultraschallbehandlung auf die Reaktion und konnten zeigen, dass unter diesen Bedingungen keine Bildung des Diol-Nebenprodukts beobachtet wurde.^[29]

2.1.2 Anwendung von β -Aminoalkoholen

Aufgrund des gleichzeitigen Vorhandenseins von Amino- und Hydroxyfunktion stellen Aminoalkohole vielseitige Bausteine dar. Sie können beispielsweise zu Oxazolidinonen, Oxazolinen oder anderen heterocyclischen Strukturen umgesetzt werden und dienen häufig als Vorstufen für chirale Liganden und Auxiliare. Ein zentraler Aspekt ist ihre Anwendung in der asymmetrischen Synthese. Aminoalkohole dienen hierbei als Ausgangsstoffe für chirale Oxazolidinon-Auxiliare, insbesondere für das von DAVID A. EVANS entwickelte Auxiliar (s. Schema 2.4). Diese ermöglichen die stereoselektive Durchführung verschiedener Reaktionen, darunter Aldolreaktionen, Alkylierungen und DIELS–ALDER-Reaktion-Reaktionen. Nach der Reaktion kann das Auxiliar wieder abgespalten werden, wodurch enantiomerenangereicherte Produkte zugänglich sind.^{[30],[31],[32]}



Schema 2.4: Synthese eines Reagenzes für die Aldolreaktion (**21**) über das EVANS-Auxilliar **20** aus dem Aminoalkohol L-Valinol (**19**).^[30]

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet von Aminoalkoholen liegt in der Koordinationschemie. Die freien Elektronenpaare an Stickstoff- und Sauerstoffatom verleihen Aminoalkoholen zwei unterschiedliche Donorfunktionalitäten, wodurch sie als N,O-Chelatliganden an Metallzentren koordinieren und stabile Chelatkomplexe bilden können (s. Abbildung 2.2).

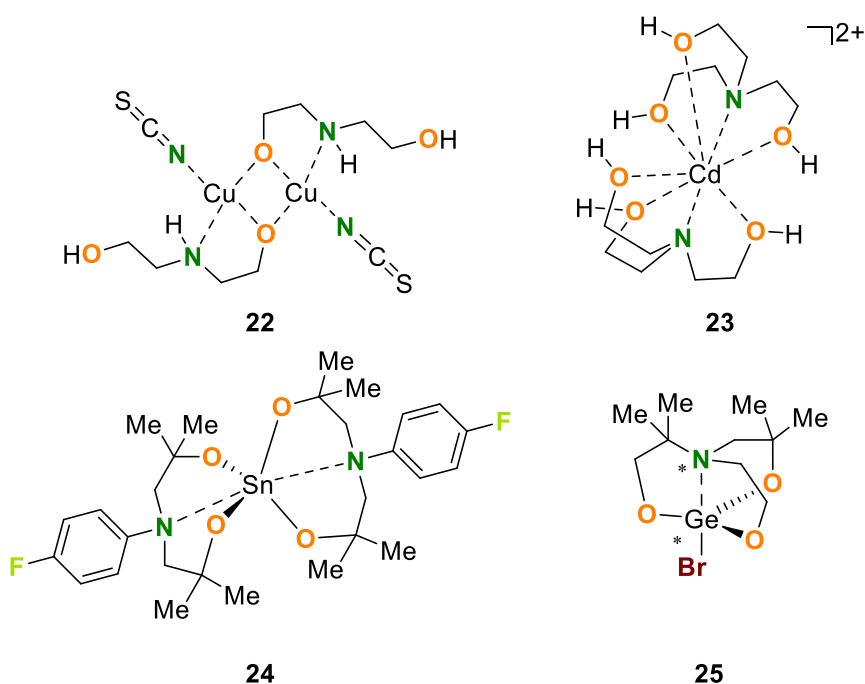


Abbildung 2.2: Ausgewählte Beispiele für Aminoalkohol-Komplexe und Atrane. Kupferkomplex mit Diethanolamin (**22**) und Cadmiumkomplex mit Triethanolamin (**23**) mit Acetat oder 2-(2-Oxo-2,3-dihydro-1,3-benzothiazol-3-yl)acetat als Gegenionen.^{[33]–[35]} Zudem ein spirocyclisches Stannatran **24** und ein stereogenes Germatran **25**.^{[36],[37]}

So kann Diethanolamin nach Deprotonierung als anionischer Ligand an Kupfer koordinieren, während Triethanolamin in neutraler Form an Cadmium bindet.^{[33]–[35]} Auch die Arbeitsgruppe von Professor JURKSCHAT an der eigenen Universität hat sich mit Aminoalkoholen sowie deren Chemie mit schweren Tetrelen und Übergangsmetallen

beschäftigt.^{[36],[37],[38]} Besonders hervorzuheben ist dabei die Synthese von Zinnalkoxiden, die über ein freies Elektronenpaar am Zinnzentrum verfügen und somit als Donorliganden zur Koordination an Übergangsmetallzentren, beispielsweise in Wolframkomplexen, fungieren können.^[39] Im Laufe der Zeit wurden diese Systeme gezielt weiterentwickelt, sodass schließlich sogar carbenanalogue Spezies auf Zinnbasis dargestellt werden konnten.^[40]

Ein weiteres Beispiel für die Koordination von Aminoalkoholen stellt das System DMAE (**15**) dar, welches sowohl über das Amin als auch über das Alkoxidzentrum koordinieren kann. In lithiumorganischen Systemen führt diese Kombination häufig zur Ausbildung aggregierter Strukturen, in denen sowohl Li–O- als auch Li–C-Bindungen eine zentrale Rolle spielen.^[41] Aus solchen gemischten Lithiumalkoxid-Lithiumalkyl-Aggregaten können monometallische Superbasen hervorgehen, die andere Regioselektivitäten aufweisen als herkömmliche Lithiumreagenzien.^{[42]–[45]} DR. KATHRIN KNEPPER aus dem eigenen Arbeitskreis konnte eine solche Spezies im Festkörper charakterisieren (s. Abbildung 2.3).^[46]

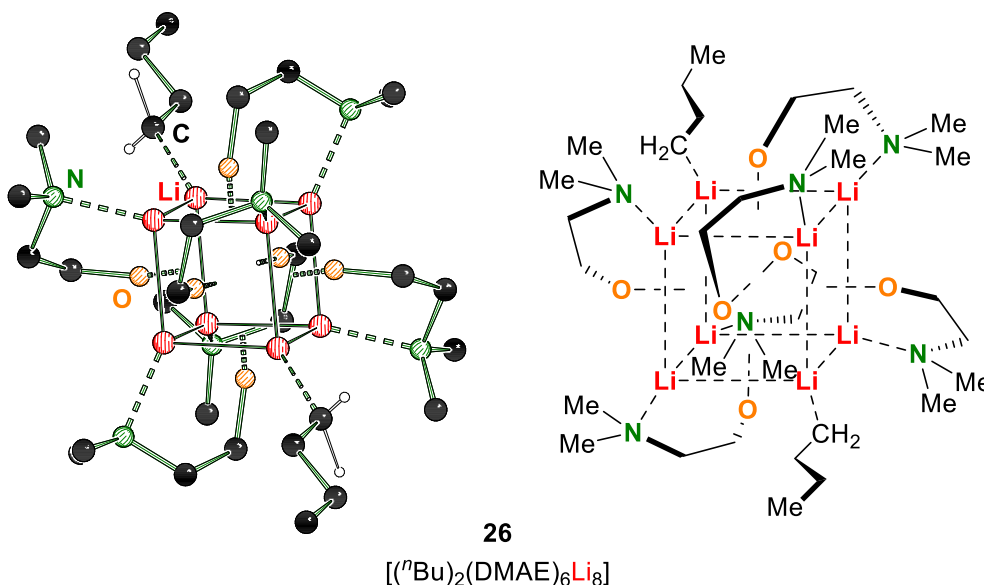


Abbildung 2.3: Gemischter Lithiumalkyl-alkoxid-Komplex **26** auf Basis von DMAE (**15**) und *n*-Butyllithium (**27**).^[46]

Zum Verständnis solcher Systeme ist daher zunächst die Strukturchemie lithiumorganischer Verbindungen und insbesondere der Lithium–Kohlenstoff-Bindung zu betrachten.

2.2 Organolithiumchemie

Die Organolithiumchemie zählt seit den grundlegenden Arbeiten von WILHELM SCHLENK zu den wichtigsten Werkzeugen der modernen Synthesechemie.^[47] Organolithiumverbindungen sind hochreaktive Reagenzien, die sowohl als Nucleophile in Additions-^[48] oder Substitutionsreaktionen^[49] als auch als starke Basen in Deprotonierungsreaktionen^[50] und in asymmetrischer Synthese^{[51],[52]} eingesetzt werden. Darüber hinaus finden sie Anwendung als Initiatoren in Polymerisationsreaktionen.^[53]

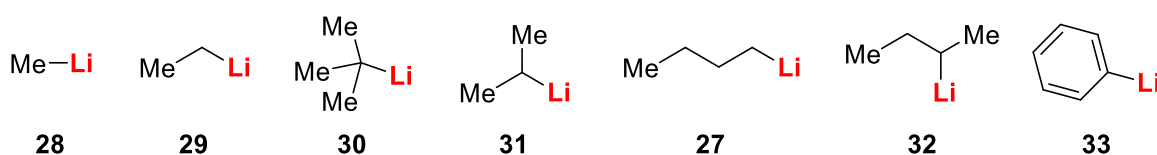


Abbildung 2.4: Auswahl häufig verwendeter und kommerziell verfügbarer Lithiumalkyle.

2.2.1 Alkalimetall–Kohlenstoffbindung

Die hohe Reaktivität dieser Verbindungen beruht auf der Natur der Alkalimetall–Kohlenstoff-Bindung. Betrachtet man die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Lithium ($\chi = 0.98$) und Kohlenstoff ($\chi = 2.55$), ergibt sich eine Differenz von etwa $\Delta\chi \approx 1.6$, was auf einen stark polarisierten Bindungscharakter hinweist.^[54]

Quantenchemische Untersuchungen, unter anderem von BICKELHAUPT sowie LAMBERT und SCHLEYER, zeigen, dass die Li–C-Bindung einen überwiegend ionischen Charakter besitzt. Für Methyllithium wurde dieser je nach theoretischem Modell auf etwa 70–90% geschätzt. Elektronendichtestudien aus der eigenen Arbeitsgruppe in Zusammenarbeit mit STALKE zeigen zudem, dass der ionische Charakter der Bindung durch den Aggregationszustand der Organolithiumverbindungen beeinflusst wird.^[55]

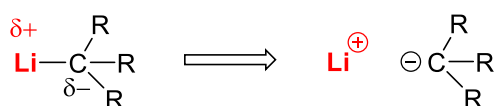


Abbildung 2.5: Grenzfälle der Lithiumkohlenstoffbindung, links: polarisierte kovalente Bindung, rechts: ionische Bindung. R = H, organischer Rest.

2.2.2 Aggregation von Lithiumalkylen

Zum Verständnis der Aggregation von Lithiumalkylen kann das ionische Bindungsmodell von Lithiumfluorid als vereinfachtes Referenzsystem herangezogen werden. In

Lithiumfluorid bilden Lithium- und Fluoridionen ein dreidimensionales ionisches Kristallgitter. Wird das Fluoridion hypothetisch durch einen carbanionischen Rest ersetzt, würde ein vergleichbares elektrostatisches Netzwerk entstehen. Aufgrund der sterischen Abschirmung der organischen Substituenten können jedoch keine ausgedehnten Gitterstrukturen gebildet werden. Stattdessen entstehen kleinere, diskrete Aggregate wie Tetramere oder Hexamere. Diese Aggregate sind nach außen hin elektrisch neutral und können daher auch in unpolaren Lösungsmitteln stabil vorliegen und transportiert werden.^[56]

Das grundlegende Strukturmotiv dieser Aggregate bilden Li_3 -Dreiecksflächen, die zu dreidimensionalen Polyedern kombiniert werden. Je nach sterischem Anspruch des carbanionischen Restes entstehen dabei unterschiedlich große Aggregate. Sterisch anspruchsvolle Substituenten wie *tert*-Butyl begünstigen die Bildung tetramerer Aggregate, während weniger sterisch anspruchsvolle Reste, beispielsweise in *n*-Butyllithium oder Trimethylsilylmethylithium, häufig hexamere Strukturen ausbilden (s. Abbildung 2.6).^{[56]–[58]}

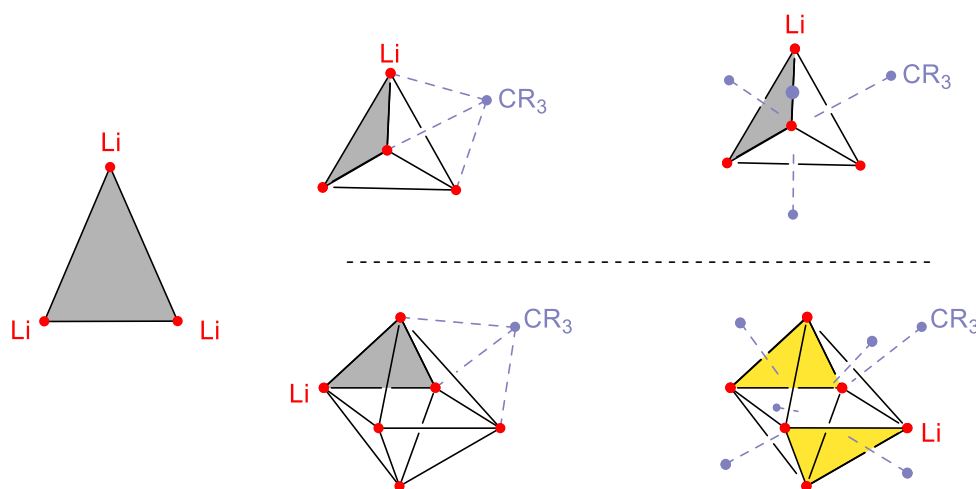


Abbildung 2.6: Darstellung der Li_3 -Dreiecksflächen als strukturelles Grundmotiv in Organolithiumaggregaten und deren Aufbau zu dreidimensionalen Tetramer- und Hexamerstrukturen. Sterisch anspruchsvolle Alkylreste (CR_3) begünstigen die Bildung kleinerer Aggregate wie Tetramere, während weniger sterisch anspruchsvolle Substituenten häufig zur Ausbildung größerer Aggregate, beispielsweise Hexameren, führen. Die gelben Flächen im Oktaeder sind nicht besetzte Flächen.^[56]

Dabei werden die Li_3 -Dreiecksflächen von den carbanionischen Resten überkappt, sodass jedes Carbanion mehrere Lithiumzentren koordiniert. Eine Besonderheit der hexameren Aggregate besteht darin, dass zwei der Oktaederflächen nicht durch Carbanionen überkappt werden. Die verbleibenden Koordinationsstellen werden

teilweise durch β -agostische Wechselwirkungen der Alkylketten kompensiert, wie sie beispielsweise für *n*-Butyllithium strukturell nachgewiesen wurden.^[57]

Eine weitere Besonderheit stellt Methyllithium dar. Aufgrund seines geringen sterischen Anspruchs könnte erwarten werden, dass sich hexamere Aggregate ausbilden. Im Festkörper liegt Methyllithium jedoch als tetrameres Strukturmotiv vor, das ein polymeres Netzwerk ausbildet, in dem die Methylcarbanionen benachbarte Tetramere miteinander verbinden (s. Abbildung 2.7). Diese polymerartige Struktur erklärt auch die geringe Löslichkeit von Methyllithium in unpolaren Kohlenwasserstoffen.^{[59],[60]}

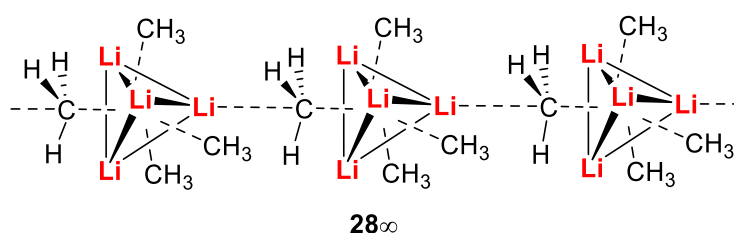


Abbildung 2.7: Ausschnitt aus dem polymeren, dreidimensionalen Methyllithiumgerüst im Festkörper.^{[59],[60]}

2.2.3 Deaggregation von Lithiumalkylen

Um Methyllithium in Lösung zu bringen, können LEWIS-basische Lösungsmittel wie Diethylether eingesetzt werden. Diese koordinieren an die Lithiumkationen und brechen dadurch die polymeren Kettenstruktur auf, sodass molekulare Aggregate entstehen.

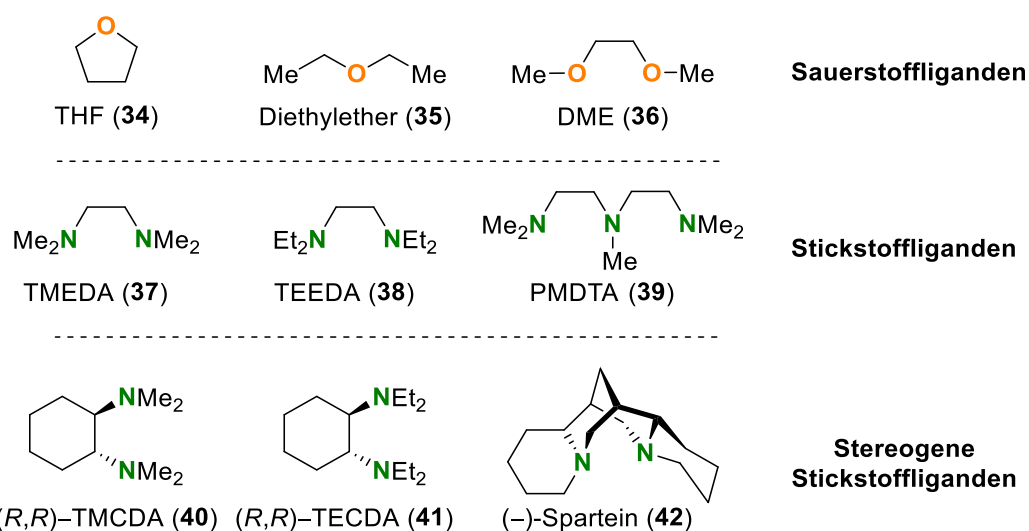
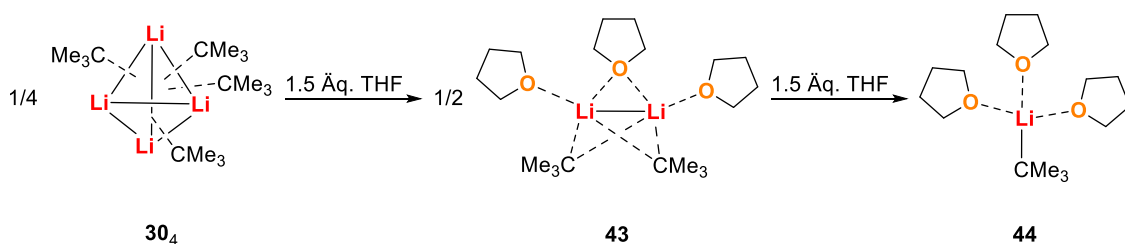


Abbildung 2.8: Auswahl LEWIS-basischer Liganden für Lithiumreagenzien auf Sauerstoff- und Stickstoffbasis. Zusätzlich sind stereogene Stickstoffliganden dargestellt, die in asymmetrischen Lithierungen eingesetzt werden können.

Dieses Prinzip kann genutzt werden, um bereits lösliche Organolithiumreagenzien reaktiver und besser zugänglich zu machen. Durch die Koordination geeigneter LEWIS-Basen lassen sich größere Aggregate in kleinere Aggregate überführen. Häufig verwendete Liganden hierfür sind Sauerstoffdonoren wie Tetrahydrofuran (THF, **34**), Diethylether (**35**) oder Dimethoxyethan (DME, **36**) sowie Stickstoffdonoren wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA, **37**), *N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin (TEEDA, **38**) oder Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin (PMDTA, **39**) (s. Abbildung 2.8).^{[57],[61],[62a],[11],[62b]}

Die Größe der gebildeten Aggregate hängt jedoch nicht ausschließlich von der Art des Liganden ab, sondern auch von der eingesetzten Stöchiometrie, wie KLEINHEIDER *et al.* in ihrer Studie zu *tert*-Butyllithium zeigen konnten (s. Schema 2.5).^[63] Darüber hinaus können chirale Stickstoffliganden wie (*R,R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexandiamin [(*R,R*)-TMEDA, **40**], (*R,R*)-*N,N,N',N'*-Tetraethylcyclohexandiamin [(*R,R*)-TEEDA, **41**] oder (–)-Sparteïn (**42**) eingesetzt werden, um enantioselektive Lithierungen zu ermöglichen.^{[52],[64]}

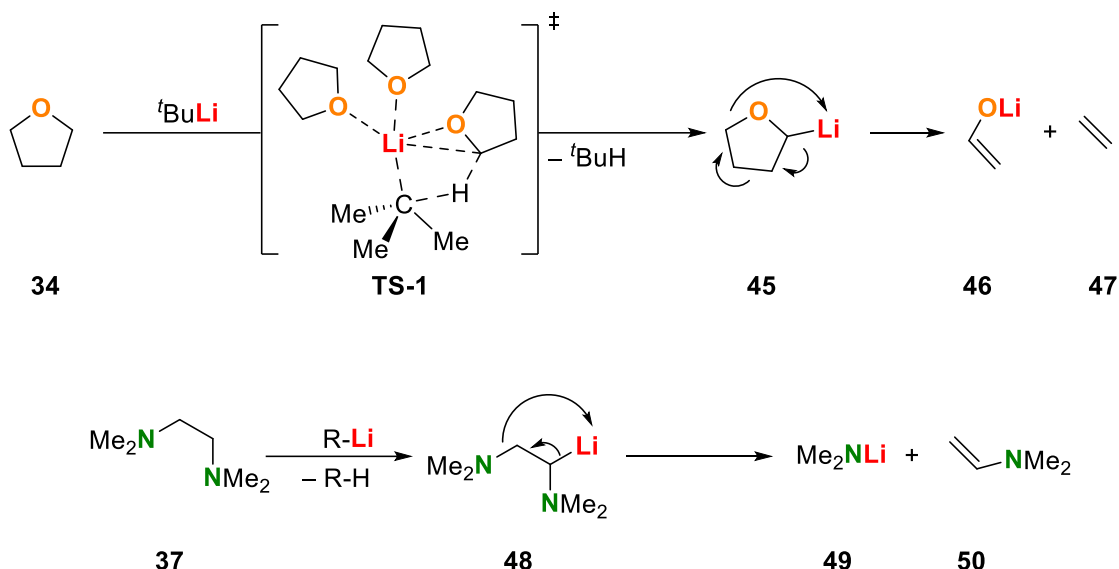


Schema 2.5: Deaggregation von *tert*-Butyllithium (**30**) durch Koordination von Tetrahydrofuran. Das im Festkörper tetramer vorliegende *tert*-Butyllithium kann durch Koordination von THF deaggregieren. Abhängig von der Stöchiometrie der LEWIS-Base werden dimere (**43**) oder monomere Spezies (**44**) gebildet.^[63]

2.2.4 Lösungsmittelersetzung

Bei der Verwendung der gezeigten Lewis-Basen als Lösungsmittel ist jedoch zu beachten, dass diese unter bestimmten Bedingungen selbst mit Organolithiumreagenzien reagieren können. So kann bspw. Tetrahydrofuran bereits bei Temperaturen oberhalb von etwa $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in α -Position des Sauerstoffatoms deprotoniert werden. Das gebildete Carbanion kann anschließend durch eine [4+2]-Cycloreversion zerfallen, wodurch Lithiummethenolat und Ethen entstehen (s. Schema 2.6). Auch Stickstoffliganden wie TMEDA (**37**) können unter stark basischen Bedingungen umgesetzt werden. Dabei kann eine Lithierung an der Ethylenbrücke in β -Position des

Stickstoffzentrums erfolgen, was zu einer Fragmentierung führt, bei der ein Lithiumamid und ein Enamin gebildet werden.^{[61],[65],[66]}



Schema 2.6: Zersetzungsreaktionen LEWIS-basischer Lösungsmittel durch Organolithiumreagenzien. Oben: α -Lithiierung und Ringöffnung von THF (34). Unten: β -Lithiierung von TMEDA (37) mit Bildung eines Lithiumamids und eines Enamins.^{[61],[65],[66]}

2.2.5 Strukturmotive von Alkalimetallalkoxiden

Alkalimetallalkoxide können ebenfalls unterschiedliche Strukturmotive ausbilden, die häufig noch komplexer sind als die der entsprechenden Lithiumalkyle.

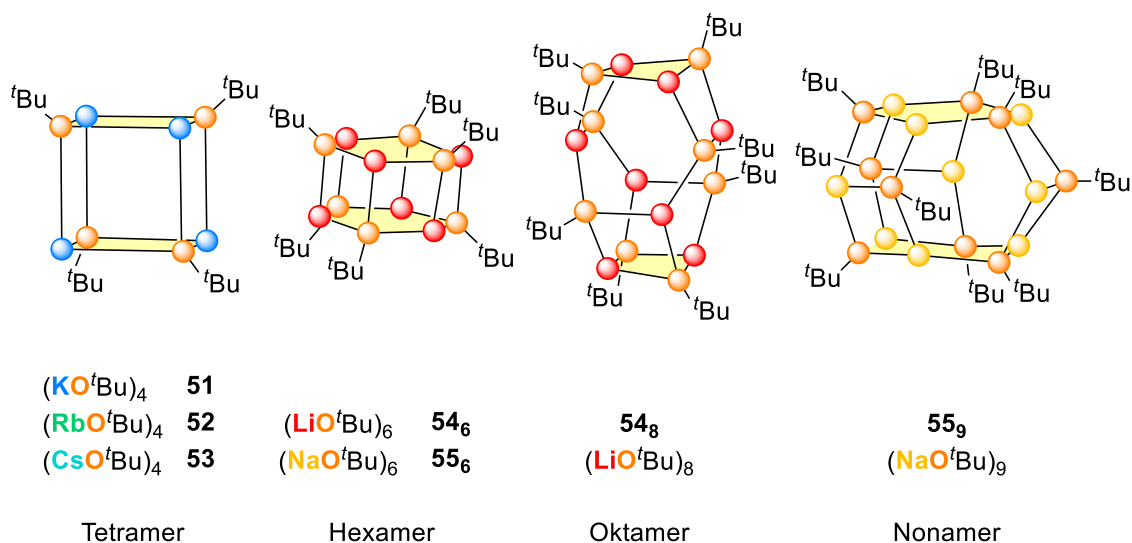


Abbildung 2.9: Strukturmotive von Alkalimetall-*tert*-butoxiden im Festkörper.^{[67]–[69]}

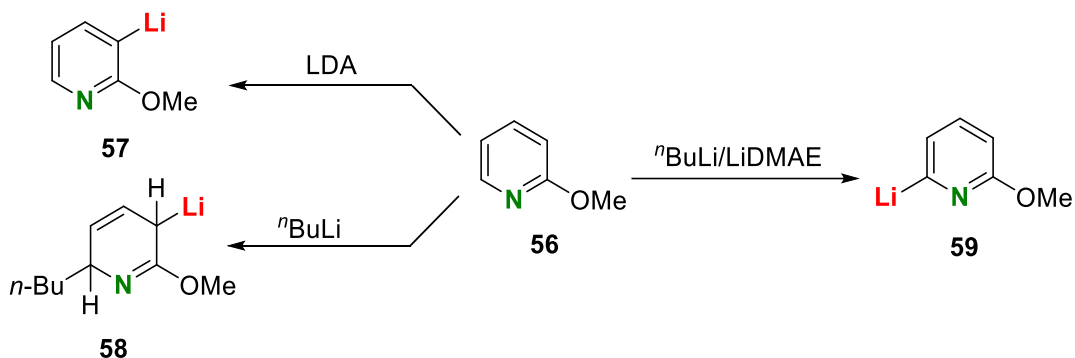
So wurden für Lithium-*tert*-butanolat (**54**) sowohl hexamere als auch oktamere Strukturen im Festkörper beobachtet. Für das entsprechende Natriumderivat **55** wurden hexamere und nonamere Aggregate beschrieben, während für die schwereren Alkalimetallalkoxide Kalium-(**51**), Rubidium-(**52**) und Cäsium-*tert*-butanolat (**53**) tetramere Strukturen im Festkörper gefunden wurden (s. Abbildung 2.9).^{[67]–[69]}

Lithiumalkoxide sind daher nicht nur strukturell vielfältig, sondern spielen auch eine wichtige Rolle in der Organolithiumchemie, da sie Bestandteil gemischter Aggregate mit Lithiumalkylen sind.^[32] Solche Systeme treten beispielsweise in superbasischen Mischungen oder bei der Verwendung von Aminoalkohol-Liganden auf und werden im Folgenden näher betrachtet.

2.2.6 Gemischte Alkalimetallaggregate

Die starke Polarisierung der Lithium–Kohlenstoff-Bindung äußert sich unter anderem in der Fähigkeit zur Bildung gemischter Alkoxid-Alkyl-Aggregate. Ein Beispiel hierfür wurde bereits in Kapitel 2.1.2 vorgestellt. Der Komplex aus Li-DMAE und *n*-Butyllithium.^[46]

Dieser Komplex wird häufig als monometallische Superbase beschrieben, da er andere Selektivitäten ermöglicht als das entsprechende reine Lithiumalkyl. So kann 2-Methoxypyridin (**56**) selektiv in der *ortho*-Position lithiiert werden, während das reine Lithiumalkyl typischerweise ein Produktgemisch aus *ortho*-, *meta*- und *para*-Lithiierung sowie Additionsprodukten liefert. Schema 2.7 zeigt exemplarisch, wie stark die Regioselektivität von 2-Methoxypyridin (**56**) von der Natur des verwendeten Lithiumreagenzes abhängt. Während der Einsatz von LDA überwiegend zu einer Lithiierung in *meta*-Position zum Stickstoffatom führt, geht *n*BuLi allein bevorzugt eine Addition in *ortho*-Position zum Stickstoffatom ein.^{[42]–[45]}

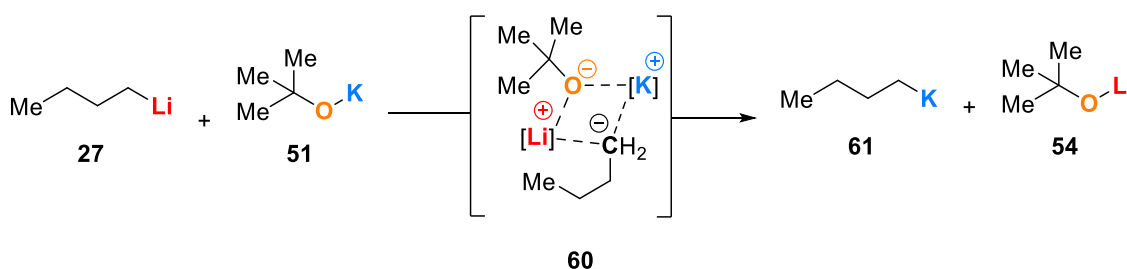


Schema 2.7: Reaktivität von 2-Methoxypyridin gegenüber verschiedenen Lithiumreagenzien: LDA führt überwiegend zur Deprotonierung in *meta*-Position des Stickstoffatoms, *n*BuLi zur

nucleophilen Addition in *ortho*-Position, während das gemischte Lithiumalkyl-DMAE-Aggregat eine selektive *ortho*-Metallierung ermöglicht.^{[42]–[45]}

Das gemischte Lithiumalkyl-DMAE-System ermöglicht hingegen eine selektive *ortho*-Deprotonierung und unterstreicht damit den Einfluss gemischter Aggregate auf die Regioselektivität. Lithiumamide wie LDA wirken typischerweise als starke, sterisch gehinderte Basen mit vergleichsweise geringer Nucleophilie, weshalb sie bevorzugt Deprotonierungsreaktionen eingehen.^{[42]–[45]}

In solchen gemischten Aggregaten fungiert das Alkoxid häufig als strukturgebendes Element, dass das Aggregat zusammenhält und dadurch zur erhöhten Löslichkeit der Verbindung beiträgt.^[70] Eine deutliche Reaktivitätssteigerung wird beobachtet, wenn schwere Alkalimetallalkoxide mit Lithiumreagenzien kombiniert werden. Bei der Verwendung solcher sogenannten LOCHMANN-SCHLOSSER-Superbasen, beispielsweise aus Kalium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium, erfolgt formal ein Metalltausch, sodass *n*-Butylkalium und das entsprechende Lithiumalkoxid entstehen (s. Schema 2.8).^[71]



Schema 2.8: Bildung einer superbasischen Mischung aus *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat unter Ausbildung des Komplexes **60**.

Obwohl diese Systeme häufig formal als Metalltauschreaktionen beschrieben werden, ist der genaue Mechanismus bislang weitgehend ungeklärt. Hinweise auf die Natur dieser Systeme liefern jedoch verschiedene Festkörperstrukturen, die darauf hindeuten, dass es sich eher um ein Zwischenstadium zwischen beiden Extremfällen handelt.^[70] Die erste aufgeklärte Kristallstruktur einer solchen superbasischen Mischung wurde von KLETT im Zusammenhang mit (*neo*-Pentyllithium)-Systemen erhalten.^[72] Weitere Strukturen konnten zudem im eigenen Arbeitskreis bestimmt werden: DR. UNKELBACH charakterisierte eine Superbase auf Basis von Phenylkalium und Lithium-*tert*-butanolat, während DR. BRIEGER *et al.* die erste planarchirale, auf Ferrocenylkalium basierende Superbase strukturell aufklären konnten.^{[73],[74]} Eine Auswahl von superbasischen Systemen ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

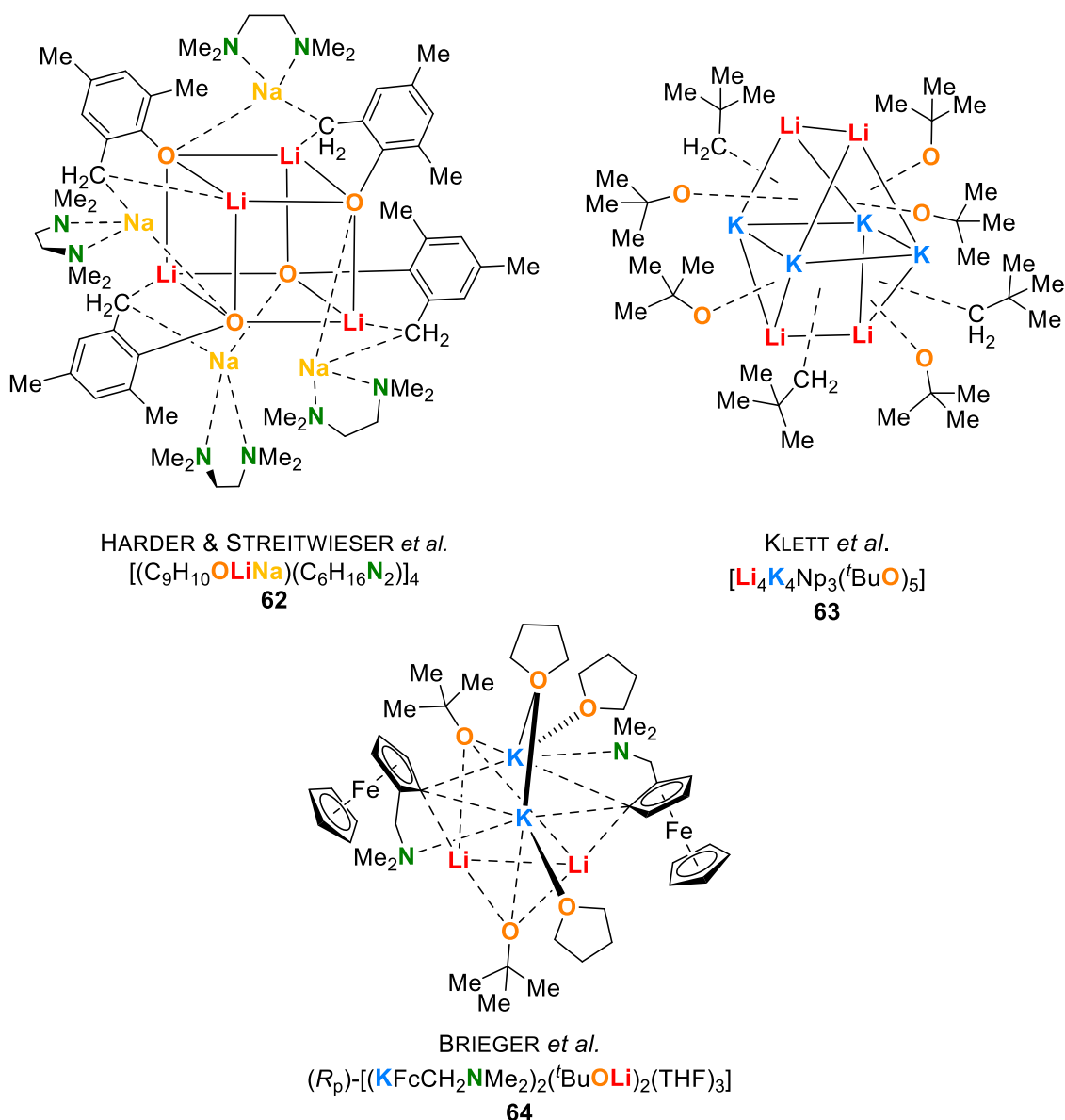


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung von Festkörperstrukturen der superbasischen Systeme von HARDER & STREITWIESER (**62**), KLETT (**63**) und BRIEGER (**64**).^{[72],[74],[75]}

2.3 Nicht-kovalente Wechselwirkungen

Die Struktur und Reaktivität von Organolithium- und Lithiumalkoxidverbindungen werden maßgeblich durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Lithiumkationen und anionischen Liganden bestimmt. Solche elektrostatischen Effekte sind jedoch nicht auf ionische Metall-Ligand-Systeme beschränkt, sondern spielen auch bei einer Vielzahl nicht-kovalenter Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Zu diesen zählen Wasserstoffbrücken und die verwandten Vertreter der Halogen- und Chalkogenbrücken, die in den letzten Jahren aufgrund ihrer Bedeutung für molekulare Erkennung und

Crystal Engineering verstärkt untersucht wurden.^{[76]–[78]} Im Folgenden werden daher die grundlegenden Prinzipien dieser Wechselwirkungen vorgestellt.

2.3.1 Halogenbrücken

Eine Halogenbrücke ist eine gerichtete nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen einem kovalent gebundenen Halogenatom (Halogenbrückendonor) und einem elektronenreichen Zentrum, typischerweise einer LEWIS-Base (Halogenbrückenakzeptor).^{[79],[80]} In einer vereinfachten klassischen Betrachtung einer isotropen Ladungsverteilung um ein Halogenatom erscheint eine solche Wechselwirkung zunächst unwahrscheinlich.^{[81],[82]} Kristallographische Untersuchungen zeigten jedoch, dass Halogenatome bevorzugt entlang der Verlängerung der R–X-Bindung mit elektronenreichen Zentren wechselwirken.^{[83],[84]} In ihrer Richtungsabhängigkeit und Wechselwirkungsstärke zeigen Halogenbrücken dabei deutliche Parallelen zu Wasserstoffbrückenbindungen und können in bestimmten Systemen vergleichbare oder teilweise höhere Wechselwirkungsstärken erreichen (s. Abbildung 2.11).^{[77],[79],[84]–[86]}

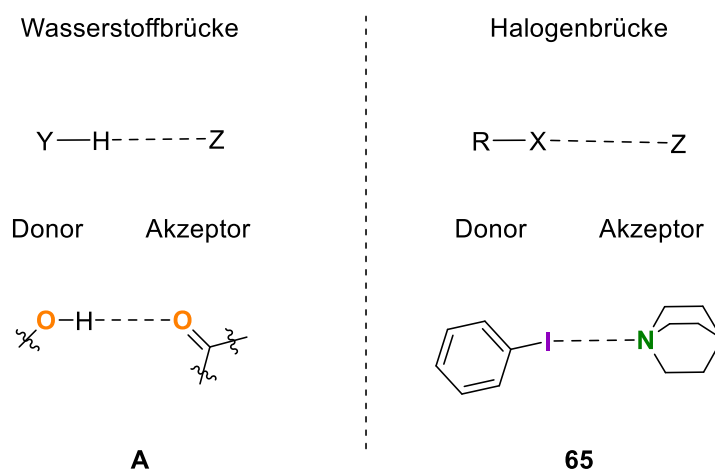


Abbildung 2.11: Vergleich von Wasserstoff- und Halogenbrücken als gerichtete nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen einem Donorfragment (Y–H bzw. R–X) und einem elektronenreichen Akzeptor (Z). Die unteren Strukturen illustrieren typische molekulare Beispiele. X = Halogen (I, Br, Cl, F); Y = elektronegatives Atom; Z = elektronenreiches Zentrum (LEWIS-Base).^{[85],[86]}

Dieses Verhalten lässt sich durch das σ -Loch-Konzept erklären, das maßgeblich von POLITZER, MURRAY und CLARK geprägt wurde. Demnach weist ein kovalent gebundenes Halogenatom eine anisotrope Elektronendichteverteilung auf, wobei entlang der Verlängerung der R–X-Bindungsachse eine elektronenarme, positiv polarisierte Region entsteht. Dieses sogenannte σ -Loch fungiert als elektrophiles Zentrum und ermöglicht

damit die Ausbildung gerichteter Halogenbrücken, insbesondere bei schweren und stark polarisierbaren Halogenatomen wie Iod oder Brom (s. Abbildung 2.12).^{[79],[82],[87]}

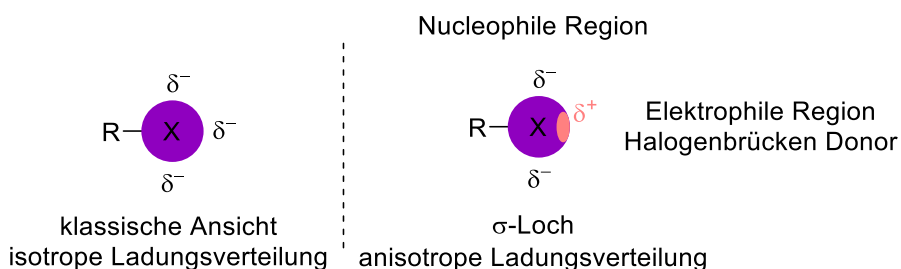


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Elektronendichteverteilung von Halogenatomen: Gegenüberstellung der klassischen isotropen Beschreibung mit der anisotropen Ladungsverteilung entlang der R–X-Bindungsachse (σ -Loch-Konzept). X = I, Br, Cl, F; R = F, Cl, Br, I, C, N.

Aufgrund der Lokalisierung des σ -Lochs entlang der R–X-Bindungsachse werden Halogenbrücken bevorzugt entlang der Verlängerung der R–X-Bindung ausgebildet, wobei R–X $\cdots$ Z-Winkel häufig im Bereich von 170–180° liegen.^{[77],[79],[83]} Die Stärke von Halogenbrücken variiert in Abhängigkeit von der Natur des Halogens, des Substituenten R sowie des Akzeptors Z und liegt typischerweise im Bereich von etwa 5 bis 30 kJ·mol^{–1}, kann jedoch in stärkeren Systemen deutlich höhere Werte erreichen.^[88] Besonders starke Halogenbrücken werden bei schweren und stark polarisierbaren Halogenen wie Iod oder Brom beobachtet. Dies spiegelt sich auch in den in Abbildung 2.13 dargestellten Strukturen wider, in denen mit zunehmendem I $\cdots$ N-Abstand eine Abnahme der Wechselwirkungsstärke einhergeht. Zum Vergleich weisen Wasserstoffbrückenbindungen typischerweise Wechselwirkungsenergien im Bereich von etwa 2 bis 170 kJ·mol^{–1} auf, wodurch sich die in bestimmten Systemen beobachtete vergleichbare oder teilweise höhere Stärke von Halogenbrücken einordnen lässt.^{[79],[89]}

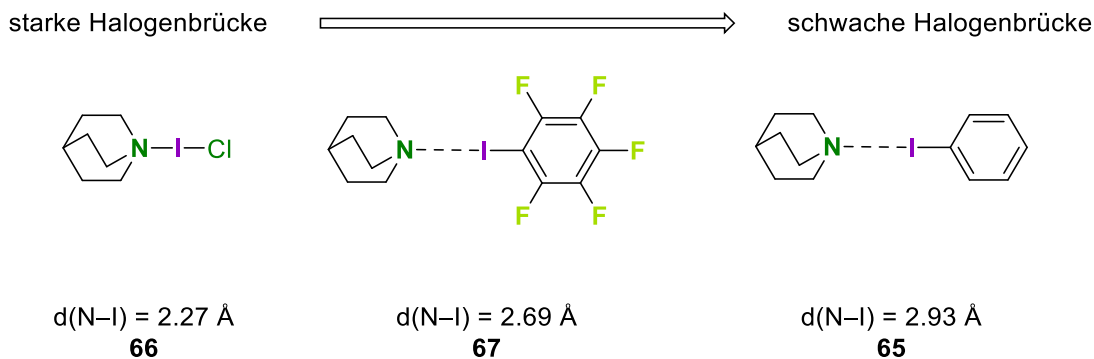


Abbildung 2.13: Auswahl charakteristischer Halogenbrücken mit zunehmendem I $\cdots$ N-Abstand von links nach rechts. Die dargestellten Strukturen basieren auf kristallographischen

Untersuchungen von ROSOKHA *et al.* (links, mitte)^[90] sowie DR. FELIX OTTE *et al.* (mitte, rechts).^{[85],[91]}

2.3.2 Chalkogenbrücken

Analog zu den Halogenen können auch Chalkogene in einer vereinfachten Darstellung als isotrop verteilte Elektronendichte beschrieben werden, was jedoch keine elektrophilen Bereiche am Atom erwarten lässt. Quantenchemische Untersuchungen zeigen jedoch, dass diese Beschreibung unzureichend ist und eine anisotrope Elektronendichteverteilung berücksichtigt werden muss. Im Gegensatz zu Halogenatomen weisen Chalkogene dabei typischerweise zwei elektrophile Regionen auf, die sich entlang der Verlängerungen der Ch–R-Bindungen befinden und als σ -Löcher beschrieben werden. Diese ermöglichen die Ausbildung gerichteter Chalkogenbrücken mit elektronenreichen Zentren (s. Abbildung 2.14).

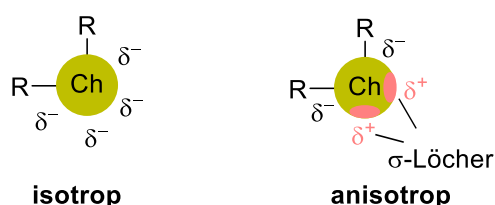


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Elektronendichteverteilung von Halogenatomen: Gegenüberstellung der klassischen isotropen Beschreibung mit der anisotropen Ladungsverteilung entlang der R–X-Bindungsachse (σ -Loch-Konzept). Ch = O, S, Se, Te; R = F, Cl, Br, C, N.

Die Ausprägung des σ -Lochs nimmt mit zunehmender Polarisierbarkeit des Chalkogens zu und wird daher innerhalb der Gruppe nach unten hin größer. Entsprechend weist Tellur σ -Löcher auf, die sogar stärker ausgeprägt sein können als bei Iodatomen.^[92] Analog zu Halogenatomen lässt sich die Stärke des σ -Lochs durch den elektronischen Charakter des Substituenten beeinflussen. So führen *sp*-hybridisierte Kohlenstoffatome aufgrund ihres erhöhten elektronenziehenden Charakters zu einer Verstärkung des σ -Lochs. Auch stark elektronenziehende Substituenten, beispielsweise Fluor, können diesen Effekt zusätzlich verstärken.^[93] Dies ermöglicht sowohl inter- als auch intramolekulare Chalkogenbrücken, wie exemplarisch in Abbildung 2.15 dargestellt. Neben der elektrostatischen Beschreibung kann die Wechselwirkung in Halogen- und Chalkogenbrückenaddukten auch im Sinne eines $n \rightarrow \sigma^*$ -*Charge-Transfer*-Modells interpretiert werden. Dabei doniert die LEWIS-Base ein freies Elektronenpaar in das σ^* -

Orbital der R–X- bzw. R–Ch-Bindung, was mit einer Schwächung dieser Bindungen einhergeht.^{[88],[92]}

intramolekulare Chalkogenbrücke intermolekulare Chalkogenbrücke

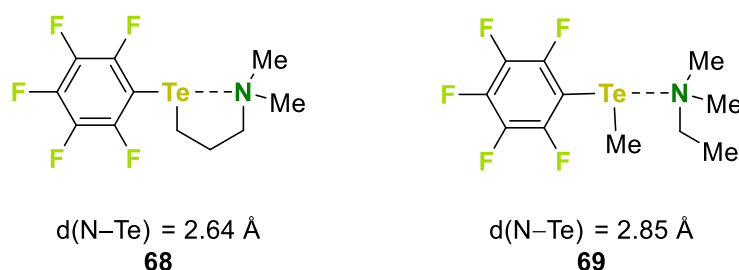


Abbildung 2.15: Auswahl einer intramolekularen (**68**, links) und einer intermolekularen Chalkogenbrücke (**69**, rechts). Die dargestellten Strukturen basieren auf kristallographischen Untersuchungen von GLODDE *et al.*^[94]

2.3.3 Anwendung nicht-kovalenter Wechselwirkungen

Nicht-kovalente Wechselwirkungen spielen eine zentrale Rolle in der Strukturchemie, da sie maßgeblich zur Stabilisierung und Organisation molekularer Systeme beitragen. Insbesondere gerichtete Wechselwirkungen wie Wasserstoff-, Halogen- und Chalkogenbrücken ermöglichen eine gezielte Kontrolle intermolekularer Kontakte. Dadurch ergeben sich vielfältige Anwendungen in der supramolekularen Chemie, der Kristallstruktursteuerung sowie in der molekularen Erkennung.

2.3.3.1 Crystal Engineering

Unter dem Begriff *Crystal Engineering* wird der gezielte Aufbau von Festkörperstrukturen verstanden, bei dem durch die Wahl geeigneter Bausteine (Tektone) supramolekulare Architekturen erzeugt werden können.^[95] Auf diese Weise lassen sich gezielt strukturelle Motive im Festkörper realisieren, die maßgeblich die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Materials beeinflussen.^[15] Für den Aufbau solcher Strukturen werden verschiedene nicht-kovalente Wechselwirkungen genutzt, darunter π – π -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken sowie Halogen- und Chalkogenbrücken. Insbesondere die hohe Richtungsabhängigkeit und der breite Bereich an Wechselwirkungsstärken machen Halogenbrücken zu geeigneten Werkzeugen im *Crystal Engineering*. Dabei wird das resultierende Strukturmotiv maßgeblich durch die Anzahl und räumliche Anordnung der Donor- und Akzeptorzentren bestimmt. Häufig entstehen so polymere Strukturen (1D, 2D oder 3D), die einen Großteil der beschriebenen Systeme ausmachen.^[15]

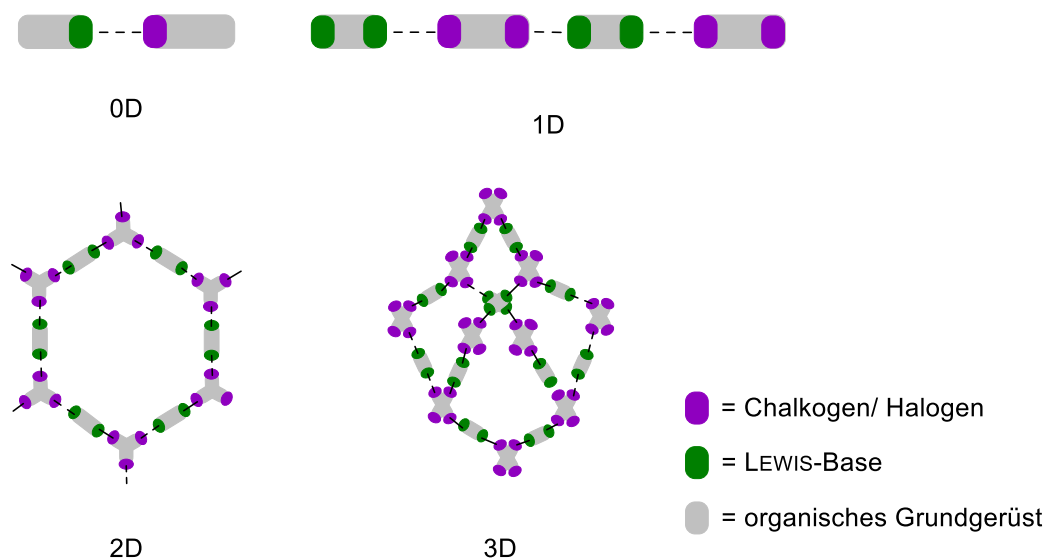


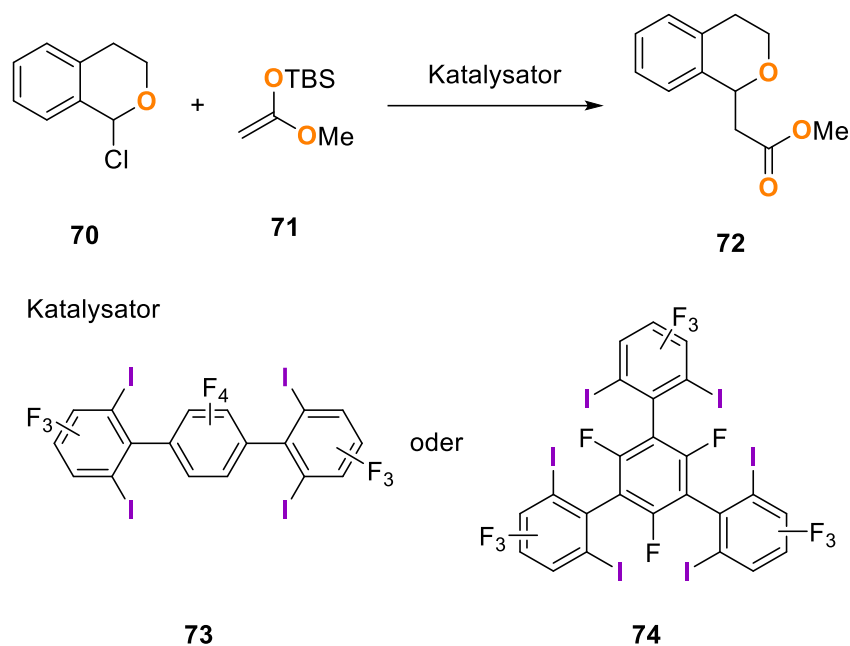
Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der durch Halogen- bzw. Chalkogenbrücken aufgebauten supramolekularen Strukturen unterschiedlicher Dimensionalität (0D–3D).^{[77],[96]}

Neben Halogenbrücken gewinnen auch Chalkogenbrücken zunehmend an Bedeutung. Ein charakteristisches Merkmal von Chalkogenatomen ist das Vorhandensein von zwei σ -Löchern, deren Ausprägung gezielt beeinflusst werden kann. Dadurch können ein oder zwei gerichtete Wechselwirkungen pro Chalkogenzentrum ausgebildet werden. Durch die Variation des organischen Gerüsts der Telluride sowie der eingesetzten LEWIS-Basen lassen sich unterschiedliche Struktur motive erzeugen, darunter lineare, wellenartige oder auch geschlossene Architekturen.^[97]

2.3.3.2 Organokatalyse

Neben ihrer Verwendung im *Crystal Engineering* haben Halogenbrücken in den vergangenen Jahren auch zunehmend Bedeutung in der Organokatalyse erlangt.^[98] Dabei wird die Richtungsabhängigkeit sowie die elektrophile Natur des σ -Lochs genutzt, um Substrate gezielt zu aktivieren. Konzeptionell orientieren sich solche Systeme häufig an etablierten Wasserstoffbrücken-Katalysatoren, wobei das Halogenatom die Rolle des aktivierenden Zentrums übernimmt. Die Arbeitsgruppe um HUBER *et al.* konnte zeigen, dass Halogenbrücken effektiv zur Aktivierung von Substraten in verschiedenen C–C-Bindungsknüpfungen eingesetzt werden können, darunter auch Diels–Alder-Reaktionen. In dem in Schema 2.9 dargestellten Beispiel wurde eine Reaktion, die ursprünglich von JACOBSEN *et al.* beschrieben wurde, unter Verwendung von Halogenbrücken-Donoren anstelle klassischer Thiourea-Katalysatoren durchgeführt.^{[99]–}

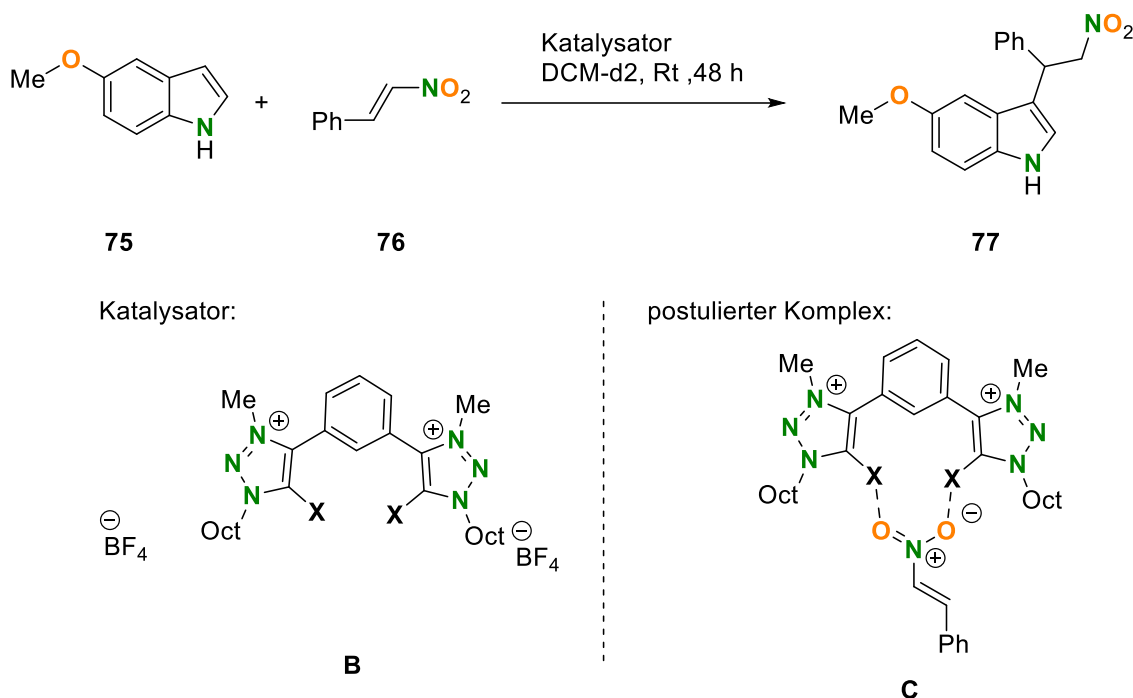
[101]



Schema 2.9: Beispiel einer halogenbrückenkatalysierten Reaktion sowie die entsprechenden halogenierten Katalysatoren.

Da sowohl eine Reaktion ohne Katalysator als auch eine säureinduzierte Aktivierung ausgeschlossen werden konnten, spricht dieses Ergebnis eindeutig für eine durch Halogenbrücken vermittelte Aktivierung. Darüber hinaus wurden im Vergleich zur Referenzreaktion sogar höhere Ausbeuten erzielt, was das Potenzial dieser Wechselwirkungsart in der Katalyse unterstreicht.^{[99],[100]}

Auch Chalkogenbrücken können in ähnlicher Weise zur Aktivierung von Substraten genutzt werden. Insbesondere Tellurverbindungen haben sich hierbei als geeignete Katalysatoren erwiesen, da sie σ -Löcher aufweisen. Ein Beispiel hierfür ist die in Schema 2.10 dargestellte MICHAEL-Addition, bei der eine Wechselwirkung zwischen den Telluratomen des Katalysators und den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe angenommen wird.^[102]



Schema 2.10: Beispiel einer durch Halogen- bzw. Chalkogenbrücken katalysierten Reaktion sowie die entsprechenden Katalysatorstrukturen und ein vorgeschlagener Bindungsmodus zwischen Substrat und Katalysator (X = TePh, I).

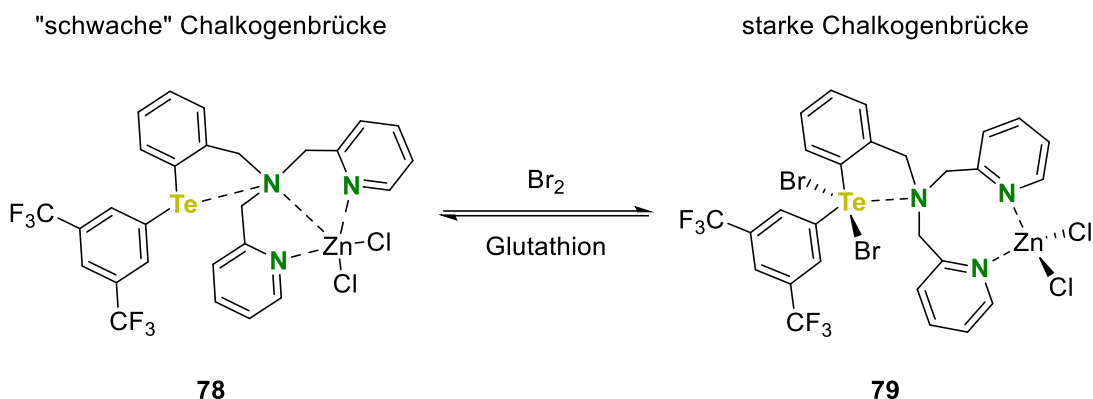
Auch Chalkogenbrücken können in ähnlicher Weise zur Aktivierung von Substraten genutzt werden. Insbesondere Tellurverbindungen haben sich hierbei als geeignete Katalysatoren erwiesen, da sie ausgeprägte σ -Löcher aufweisen. Ein Beispiel hierfür ist die in Schema 2.10 dargestellte MICHAEL-Addition, bei der eine Wechselwirkung zwischen den Telluratomen des Katalysators und den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe angenommen wird.^[102]

Durch diese Wechselwirkungen wird die Doppelbindung des Substrats polarisiert und somit für den nucleophilen Angriff aktiviert. Es wird angenommen, dass dabei zwei Chalkogenbrücken gleichzeitig ausgebildet werden, wodurch die Aktivierung zusätzlich verstärkt wird. Obwohl für das eigentliche Reaktionsintermediat keine kristallographischen Daten vorliegen, konnte eine vergleichbare Tellur–Sauerstoff-Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und Wasser strukturell nachgewiesen werden (Schema 2.10). In derselben Arbeit wurde zudem ein höherer Umsatz im Vergleich zum Halogenbrückenkatalysator beobachtet.^[103]

2.3.3.3 Molekulare Erkennung

Neben katalytischen Anwendungen können Chalkogenbrücken auch zur gezielten Steuerung intermolekularer Wechselwirkungen eingesetzt werden. Aktuelle Studien

zeigen, dass durch geeignete Substitution am Tellurzentrum die Stärke der Chalkogenbrücke gezielt moduliert werden kann. Elektronenentziehende Substituenten führen zu einer Verstärkung des σ -Lochs, wodurch die Wechselwirkung deutlich an Stärke gewinnt (s. Schema 2.11).^[104]



Schema 2.11: Redoxgesteuerte Verstärkung der Chalkogenbrücke am Tellurzentrum durch Bromierung und deren Abschwächung durch Reduktion mit Glutathion.

So konnte gezeigt werden, dass Chalkogenbrücken gegenüber konkurrierenden Koordinationswechselwirkungen, beispielsweise zu einem Zinkzentrum, bevorzugt ausgebildet werden können. Da Metallzentren wie Zink auch in zahlreichen biologischen Systemen eine zentrale Rolle spielen, unterstreicht dies zudem das Potenzial von Chalkogenbrücken zur gezielten Beeinflussung biologisch relevanter Wechselwirkungen und Prozesse.^[104]

Neben solchen kompetitiven Systemen finden Chalkogenbrücken auch Anwendung in der klassischen molekularen Erkennung. Beispielsweise können Tellurverbindungen Halogenidionen über Chalkogenbrücken koordinieren, wobei das Halogenid als LEWIS-Base fungiert und von zwei Telluratomen gebunden wird.^[105] Besonders bemerkenswert ist, dass sich die Stärke dieser Wechselwirkungen in solchen Systemen gezielt über Redoxprozesse einstellen lässt: Durch Oxidation wird die Wechselwirkung verstärkt, während sie durch Reduktion wieder abgeschwächt wird. Entsprechend weisen die oxidierten Tellurzentren höhere Assoziationskonstanten auf als die reduzierte Form. Darüber hinaus zeigt sich eine Abhängigkeit von der Art des Halogenids, wobei Bromid die stärkste Wechselwirkung aufweist, gefolgt von Chlorid und Iodid.^[105] Darüber hinaus wurde gezeigt, dass solche Wechselwirkungen auch in materialwissenschaftlichen Kontexten genutzt werden können, beispielsweise zur kontrollierten Funktionalisierung von Oberflächen durch Chalkogenbrücken.^[76]

2.3.4 Elektronendichtestudien

Zur Untersuchung nicht-kovalenter Wechselwirkungen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Eine erste Einschätzung kann bereits anhand kristallographischer Parameter erfolgen, beispielsweise über Abstände im Vergleich zu VAN-DER-WAALS-Radien sowie über charakteristische Winkel (s. Abbildung 2.17).^[106] Darüber hinaus lässt sich das zugrunde liegende Strukturmodell durch die Verwendung asphärischer Streufaktoren, etwa im Rahmen von *NoSpherA2*-Verfeinerungen, deutlich verbessern. Dies führt in der Regel zu geringeren Standardabweichungen und ermöglicht eine präzisere strukturelle Diskussion.^{[107],[108]}

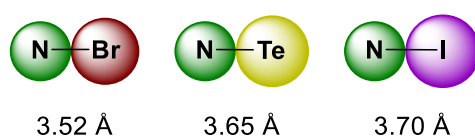


Abbildung 2.17: Summen der VAN-DER-WAALS-Radien für ausgewählte Kontakte zwischen Stickstoff und den Elementen Brom, Tellur und Iod nach ALVAREZ. Die dargestellten Werte dienen als Referenz für die Beurteilung intermolekularer Abstände.^[106]

Ergänzend können Programme wie *CrystalExplorer* eingesetzt werden, um intermolekulare Wechselwirkungen visuell darzustellen und qualitativ zu analysieren.^[109] Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt jedoch auf Elektronendichtestudien, da diese einen direkten Zugang zur Natur chemischer Bindungen und nicht-kovalenter Wechselwirkungen ermöglichen. Voraussetzung hierfür ist ein hochqualitativer Datensatz, der durch hochaufgelöste und hochredundante Messungen erhalten wird und im Folgenden als Hochauflösung bezeichnet wird.

Auf Basis solcher Datensätze kann eine Multipolverfeinerung durchgeführt werden, durch die eine detaillierte Beschreibung der Elektronendichte ermöglicht wird. Aus dem resultierenden Modell lassen sich sowohl die Deformationsdichte ($\rho_{MM} - \rho_{IAM}$) als auch der LAPLACIAN der Elektronendichte bestimmen (s. Abbildung 2.18). In der Deformationsdichte zeigen sich dabei klar lokalisierte Bereiche erhöhter und verminderter Elektronendichte, während im LAPLACIAN Regionen der Elektronenkonzentration und -verarmung deutlich voneinander abgegrenzt sind. Die gezeigte Darstellung illustriert eine chemisch sinnvolle Elektronendichteverteilung ohne erkennbare Artefakte. Dabei ist darauf zu achten, dass die erhaltenen Verteilungen generell chemisch sinnvoll interpretiert werden können und keine methodenbedingten Verzerrungen widerspiegeln. Dies ist insbesondere bei automatisierten Verfeinerungsstrategien, wie sie beispielsweise im Programmpaket *MoPro* implementiert sind, von Bedeutung.^{[85],[110]} Aus der so erhaltenen Elektronendichte

lassen sich verschiedene physikalisch-chemische Größen ableiten. Ein zentraler Ansatz ist hierbei die Analyse im Rahmen der *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM). Durch die Bestimmung bindungskritischer Punkte (BCPs) können Wechselwirkungen identifiziert und charakterisiert werden. Darüber hinaus ermöglichen lokale Größen wie die Elektronendichte $\rho(r)$ sowie deren LAPLACIAN $\nabla^2\rho(r)$ eine erste Einordnung der Wechselwirkung.^[111]

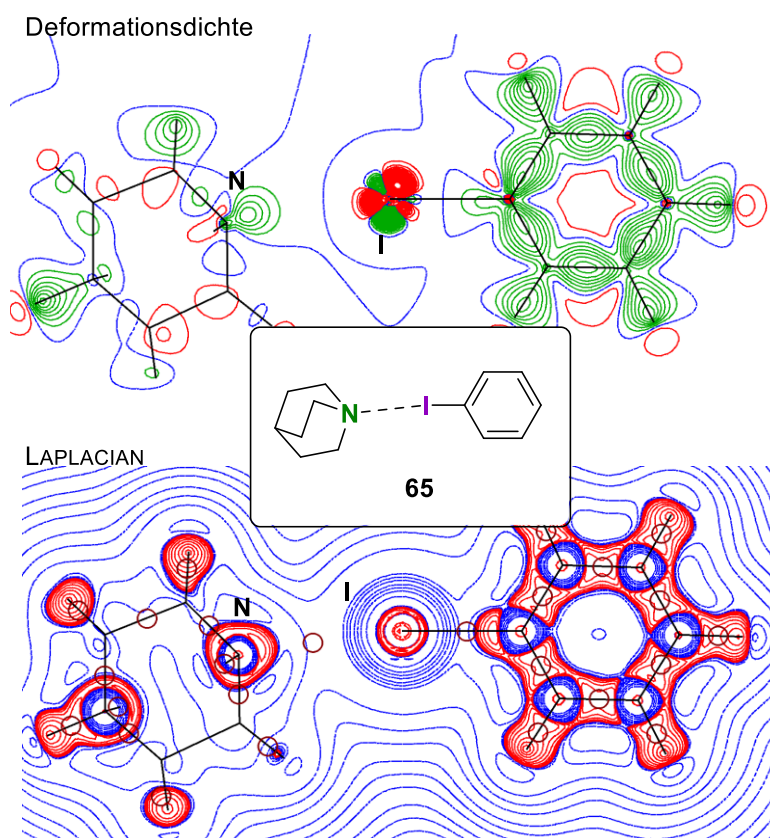


Abbildung 2.18: Deformationsdichte $\Delta\rho$ und LAPLACE-Operator $\nabla^2\rho$ der Elektronendichte eines Halogenbrücken-Addukts (**65**) auf Basis einer Multipolverfeinerung. Die Deformationsdichte $\Delta\rho = \rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}}$ zeigt die Abweichung vom Independent Atom Model und macht Bindungseffekte sichtbar; positive Bereiche sind grün, negative Bereiche rot und Nullkonturen blau dargestellt. Im LAPLACIAN $\nabla^2\rho$ entsprechen negative Werte (Elektronenkonzentration) roten und positive Werte (Elektronendepletion) blauen Konturlinien.

Aufbauend darauf können aus der Elektronendichte nach etablierten Ansätzen die kinetische Energiedichte $G(r)$, die potentielle Energiedichte $V(r)$ sowie die Gesamtenergiedichte $H(r) = G(r) + V(r)$ berechnet werden. Während die kinetische Energiedichte $G(r)$ mit der Lokalisierung der Elektronendichte verknüpft ist, beschreibt die potentielle Energiedichte $V(r)$ anziehende Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen. Die Gesamtenergiedichte $H(r)$ ergibt sich als Summe beider Beiträge und erlaubt eine Bewertung des energetischen Charakters der Wechselwirkung. Diese

Größen ermöglichen somit eine weitergehende Charakterisierung der Wechselwirkung. Für nicht-kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoff-, Halogen- oder Chalkogenbrücken wurden in der Literatur charakteristische Bereiche für die Elektronendichte $\rho(r)$, den LAPLACIAN $\nabla^2\rho(r)$ sowie die Energiedichten $G(r)$, $V(r)$ und $H(r)$ beschrieben, während eine direkte Übertragung auf kovalente Bindungen nur eingeschränkt sinnvoll ist.^{[112],[113]}

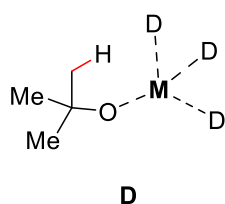
Typischerweise weisen solche Wechselwirkungen eine geringe Elektronendichte am bindungskritischen Punkt sowie einen positiven LAPLACIAN auf, was auf eine *closed-shell* Wechselwirkungen hindeutet. Gleichzeitig ist die potentielle Energiedichte $V(r)$ negativ, während die Gesamtenergiedichte $H(r)$ häufig nahe null oder leicht negativ ist. Die Kombination dieser Parameter ermöglicht eine Einordnung der Wechselwirkung hinsichtlich ihres elektrostatischen und kovalenten Charakters. Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese Kriterien keine strikt trennscharfe Klassifikation erlauben, sondern vielmehr eine kontinuierliche Beschreibung des Wechselwirkungscharakters darstellen.^[112]

3 Zielsetzung

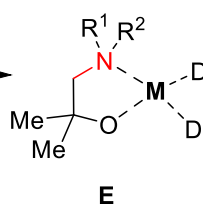
Aminoalkohole als Liganden für s-Block-Metallzentren

Im ersten Teil dieser Arbeit soll ein substituiertes *tert*-Butanol auf Basis eines **N-funktionalisierten Aminoalkohols** ($\text{N-CH}_2\text{-C(Me)}_2\text{OH}$) synthetisiert werden, welches als Grundlage für eine neue **Ligandenklasse** dient. Die ***tert*-Butyl-artige Struktur** wurde dabei bewusst so gewählt, um eine Metall- β -Eliminierung zu vermeiden, da am β -Kohlenstoffzentrum relativ zur Metall-Sauerstoffbindung kein Wasserstoffatom vorhanden ist. Aufbauend darauf sollte untersucht werden, inwiefern sich diese Liganden zur **Koordination** an **s-Block-Metallzentren**, wie zum Beispiel, Lithium, Natrium oder Magnesium, eignen und welchen Einfluss die **sterische und elektronische Variation** auf die resultierenden Aggregatstrukturen ausübt (s. Schema 3.1).

klassisches Aggregat



Aminoalkoholaggregat

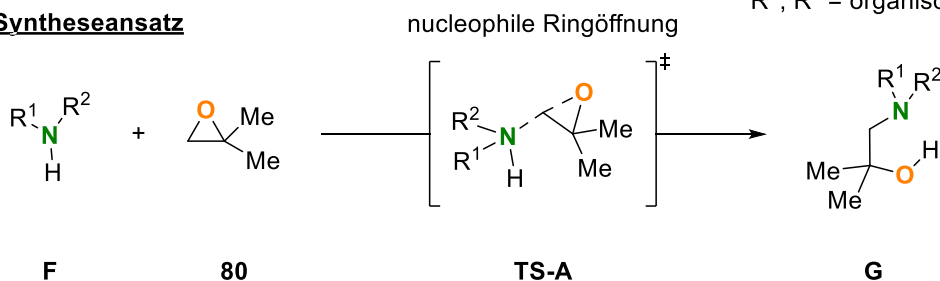


Funktionalisierung

- andere Koordinationswinkel?
- potentielle Verdrängung des Lösungsmittels?

D = LEWIS-basischer Donor
M = s-Block-Metallzentrum
 R^1, R^2 = organischer Rest, H

Syntheseansatz



- Einflüsse auf den **TS** identifizieren
- Reaktionsoptimierung

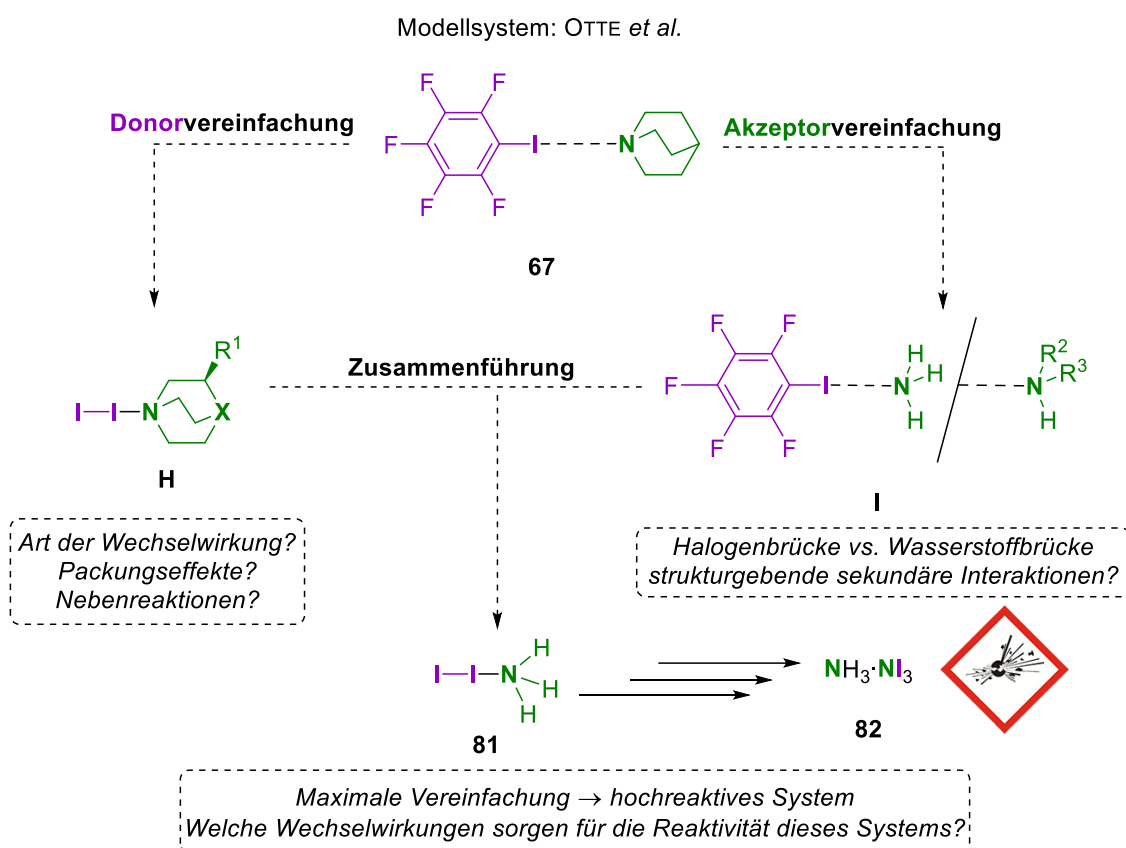
Schema 3.1: Ligandendesign zur Überführung klassischer Aggregate in Aminoalkoholaggregate und Zugang von Aminoalkoholen über eine Epoxid-Ringöffnung.

Der Zugang zu diesen Aminoalkoholen erfolgt retrosynthetisch über die **nucleophile Ringöffnung** von **Epoxiden** durch Amine, wie in Schema 3.1 dargestellt. Dieser Ansatz soll auf Basis der von KATHRIN LOUVEN in ihrer Dissertation beschriebene Synthese von **Aminoalkoholen in wässrigem Medium** aufgegriffen und gezielt weiterentwickelt werden. Die dort berichteten Reaktionszeiten sind vergleichsweise lang, die erzielten Ausbeuten sind teilweise zudem unterschiedlich, was auf konkurrierende

Reaktionspfade hindeutet.^[46] Vor diesem Hintergrund sollen die Reaktionsbedingungen, insbesondere durch den **Einsatz von Mikrowellenstrahlung**, systematisch variiert werden, um die Bildung der Zielverbindungen vom Typ **ABC** zu fördern und Nebenreaktionen besser zu verstehen. Zur weiteren Einordnung der beobachteten Reaktivität sollen **quantenchemische Berechnungen** herangezogen werden, um die zugrunde liegenden mechanistischen Zusammenhänge besser zu verstehen.

Halogenbrücken in Iod-Stickstoffsystemen

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis von Halogenbrücken geleistet werden, wobei insbesondere **Iod-Stickstoff-Wechselwirkungen** im Fokus stehen. Ausgangspunkt bildet dabei ein literaturbekanntes System (DR. FELIX OTTE), welches schrittweise vereinfacht wird, um gezielt einzelne Einflussfaktoren untersuchen zu können.^{[91],[110]}



Schema 3.2: Vereinfachungsstrategie zur Untersuchung von Iod-Stickstoff-Halogenbrücken ausgehend von einem literaturbekannten Modellsystem nach OTTE. Links: Vereinfachung des Halogenbrückendonors von Pentafluoriodbenzol zu elementarem Iod. Rechts: Schrittweise Reduktion des Halogenbrückenakzeptors von tertiären Aminen bis zu Ammoniak. Die gleichzeitige maximale Vereinfachung beider Komponenten führt zu hochreaktiven

Iodstickstoffverbindungen und ist daher synthetisch nicht zugänglich; $X = \text{CH}, \text{N}$; $\text{R}^1\text{--R}^3 = \text{organische Substituenten bzw. H}$.

Hierbei wurde sowohl eine systematische **Vereinfachung** des **Halogenbrückendonors** als auch des **Akzeptors** verfolgt (s. Schema 3.2). Auf Seiten des Akzeptors soll die **Konkurrenz von Halogenbrücken und Wasserstoffbrücken** untersucht werden, während bei der Donorvereinfachung Fragestellungen zur Art der Bindung und zu möglichen **Nebenreaktionen** im Vordergrund stehen, da Iodverbindungen eine **ausgeprägte Reaktivität** aufweisen.

Ein zentrales Ziel besteht darin, die zugrunde liegenden Wechselwirkungen in einfachen **Iod-Stickstoff-Systemen besser zu verstehen** und vor allem nachzuvollziehen, unter welchen Bedingungen es zur Ausbildung von Iodstickstoff (**81**) kommt.

Halogenbrücken in Brom-Stickstoff Systemen

Bereits durch DR. FELIX OTTE konnte gezeigt werden, dass Brom-basierte Halogenbrückensysteme unter Verwendung von **Silber-K α -Strahlung** untersucht werden können, da diese im Vergleich zu Mo-K α keine Absorptionsprobleme bei Bromatomen aufweist (s. Abbildung 3.1).^[110] Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollen in dieser Arbeit entsprechende Systeme weiterentwickelt sowie **neue Bromverbindungen** synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Im Fokus soll dabei die Generierung **hochaufgelöster Datensätze** stehen, um feine strukturelle und elektronische Unterschiede innerhalb dieser Systeme sowie im Vergleich zu analogen Iodverbindungen zugänglich gemacht werden. Durch diesen Vergleich soll der Einfluss des Halogens auf die **Stärke, Richtungsabhängigkeit und strukturelle Ausprägung** der Wechselwirkung herausgearbeitet werden. Der Einsatz von Silber-K α -Strahlung soll hierbei gezielt genutzt werden, da Bromatome unter Verwendung von Molybdän-K α -Strahlung aufgrund **starker Absorption** zu einer eingeschränkten Datenqualität führen können.

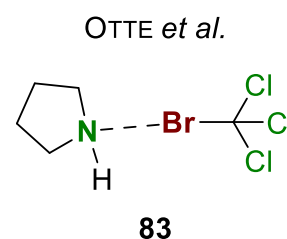
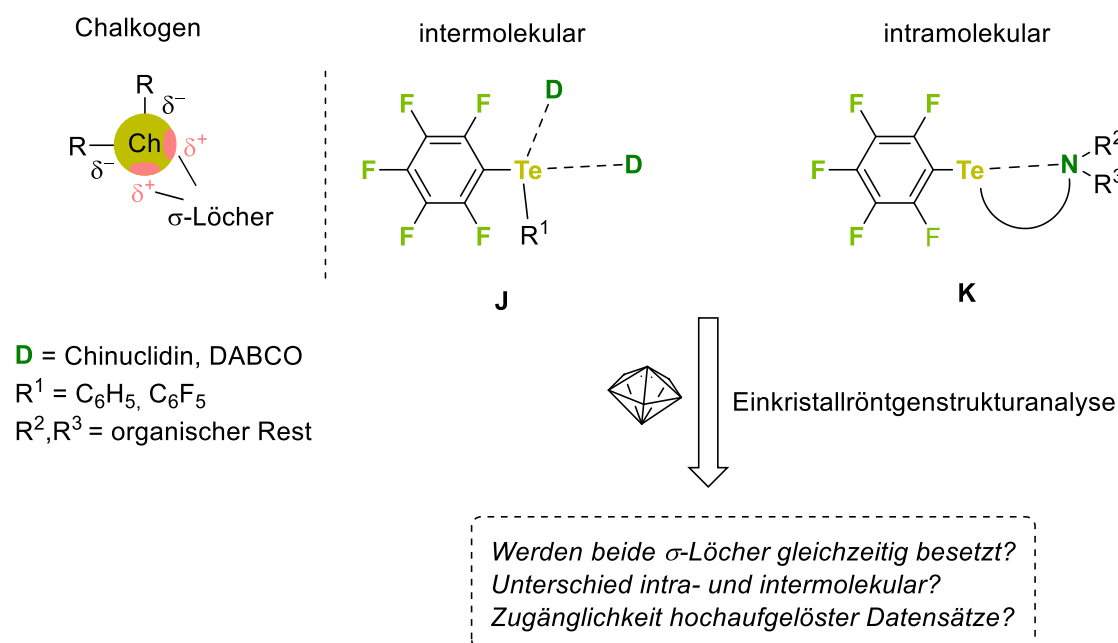


Abbildung 3.1: Literatur-bekanntes Brom-basiertes Halogenbrückensystem nach OTTE, das unter Verwendung von Ag-K α -Strahlung hochaufgelöst untersucht wurde.^[109]

Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen

Aufbauend auf diesen Untersuchungen werden **Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen** betrachtet. Die hierfür eingesetzten Systeme wurden gezielt

synthetisch zugänglich gemacht, um definierte strukturelle Motive für die Untersuchung von Chalkogenbrücken zu erhalten. Aufgrund der **hohen Polarisierbarkeit** von Tellur und der Möglichkeit zur Ausbildung **σ -Loch-Wechselwirkungen** entlang der Te–C-Bindungsachsen bieten diese Systeme ein besonders geeignetes Modell, um Parallelen und Unterschiede zu Halogenbrücken systematisch zu untersuchen. Experimentelle hochaufgelöste Untersuchungen solcher Systeme sind bislang kaum beschrieben, sodass hier ein **neuartiger Zugang** zur **strukturellen** und **elektronischen Charakterisierung** von Chalkogenbrücken geschaffen werden soll (s. Schema 3.3).



Schema 3.3: Darstellung möglicher intra- und intermolekularer Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen. Ziel ist die Untersuchung der Wechselwirkungen an den σ -Loch-Regionen sowie die Bewertung ihrer Eignung für Elektronendichteanalysen.

Sofern geeignete **hochaufgelöste** ($d_{\min} < 0.50 \text{ \AA}$) und **hochredundante Datensätze** erhalten werden können, sollen diese mittels **automatisierter Multipolverfeinerung (MoPro^[114])** zunächst auf ihre Eignung für eine weitergehende Elektronendichteanalyse geprüft werden. Auf diese Weise können geeignete Systeme gezielt identifiziert und einer detaillierten Untersuchung zugeführt werden. Die anschließende vertiefte Elektronendichteanalyse erfolgt in Zusammenarbeit mit **Prof. DR. ULLI ENGLERT** und **DR. REGINE HERBST-IRMER**. Aufgrund des erheblichen methodischen Aufwands ist diese detaillierte Analyse jedoch nicht mehr Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Ziel ist es, die unterschiedlichen Systeme auf einer gemeinsamen Grundlage vergleichen und so ein konsistentes Verständnis von **Halogen- und Chalkogenbrücken** entwickeln zu können.

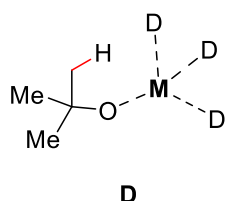
4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die zuvor eingeführten Konzepte zusammengeführt und vertieft. Zunächst wird die Synthese von Aminoalkoholen sowie ihre Eigenschaften als Liganden für s-Block-Elemente, insbesondere Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, behandelt. Anschließend werden Systeme an der Grenze zwischen kovalenter Bindung und Halogenbrückenwechselwirkung sowie die Konkurrenz zwischen Halogen- und Wasserstoffbrücken untersucht. Abschließend werden Chalkogenbrücken analysiert und erstmals durch hochaufgelöste Elektronendichtestudien detailliert charakterisiert.

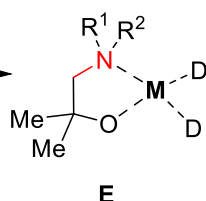
4.1 Aminoalkohole als Liganden für s-Block-Metalle

Die hier synthetisierten Aminoalkohole stellen eine strukturelle Erweiterung klassischer *tert*-Butanol-basierter Ligandenmotive dar, bei denen die primär sterisch wirksame *tert*-Butylgruppe durch ein funktionalisiertes N-CH₂CMe₂OH-Fragment ersetzt wird (s. Schema 4.1).

Klassisches Aggregat



Aminoalkoholaggregat

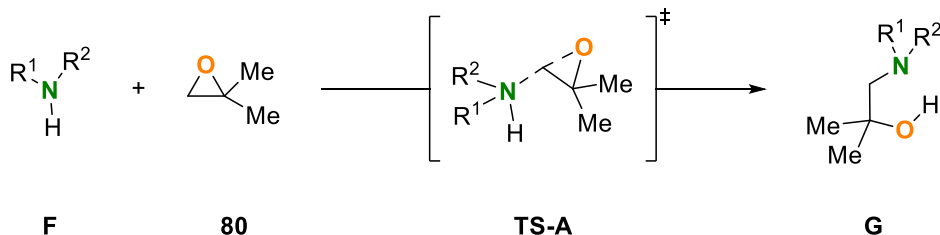


Funktionalisierung

- andere Koordinationswinkel?
- potentielle Verdrängung des Lösungsmittels?

D = LEWIS-basischer Donor
M = s-Block-Metallzentrum
R¹, R² = organischer Rest, H

Syntheseansatz



- Einflüsse auf den **TS** identifizieren
- Reaktionsoptimierung

Schema 4.1: Vergleich eines klassischen *tert*-Butanol-basierten Ligandenmotivs mit einem funktionalisierten Aminoalkohol-Liganden. Durch Einführung eines Stickstoffdonors ergeben sich zusätzliche potenzielle Koordinationsmöglichkeiten gegenüber s-Block-Metallzentren.

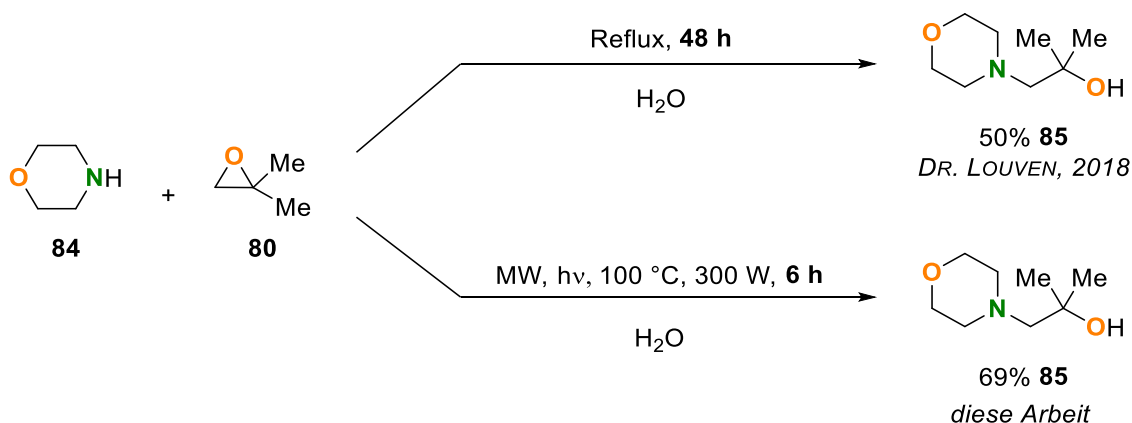
Die Wahl *tert*-Butanol-basierter Motive beruht dabei auf der Abwesenheit von β -ständigen Wasserstoffatomen, wodurch eine β -Hydrid-Eliminierung ausgeschlossen

wird. Durch die Einführung eines Stickstoffdonors in unmittelbarer Nähe zur Hydroxyfunktion ergibt sich die Möglichkeit zusätzlicher Koordinationsmodi, insbesondere gegenüber s-Block-Metallzentren, die üblicherweise durch Lösungsmittelmoleküle stabilisiert werden.

Ziel dieses Abschnitts ist es daher, Aminoalkohole als Ligandenbausteine hinsichtlich ihrer synthetischen Zugänglichkeit sowie ihres Koordinationsverhaltens gegenüber s-Block-Metallzentren zu untersuchen. Insbesondere soll überprüft werden, ob und in welchem Umfang der Stickstoffdonor zur Verdrängung koordinierender Lösungsmittel in entsprechenden Aggregaten oder Strukturen beitragen kann.

4.1.1 Synthese sterisch anspruchsvoller Aminoalkohole

Die Synthese von Aminoalkoholen über die nucleophile Ringöffnung von Oxiranen ist in der Literatur gut beschrieben. Dabei wird ein Oxiran, in diesem Fall 2,2-Dimethyloxiran (**80**), mit einem primären oder sekundären Amin bzw. Ammoniak umgesetzt. Vorarbeiten von DR. KATHRIN LOUVEN aus dem eigenen Arbeitskreis führten diese Reaktion mit sekundären Aminen in Wasser unter Reflux über mehrere Tage durch (s. Schema 4.2).^[46] Vergleichbar lange Reaktionszeiten werden auch von ZAITSEV *et al.* angegeben (260–360 Stunden). Es wurde Lösungsmittelfrei gearbeitet.^[115]



Schema 4.2: Vergleich der etablierten Synthesemethode von K. LOUVEN mit der neuen auf Mikrowellenstrahlung basierenden Synthesemethode.^[46]

Zur Verkürzung der Reaktionszeiten wurde die Synthese unter Mikrowellenbedingungen untersucht. Ausgangspunkt hierfür sind die vergleichsweise langen Reaktionszeiten der etablierten konventionellen Methode, wie sie unter anderem von Louven im eigenen Arbeitskreis angewendet wurde. Da im Rahmen dieser Arbeit zudem sterisch anspruchsvollere Aminoalkohole zugänglich gemacht werden sollen, ist davon

auszugehen, dass sich die Reaktionszeiten unter klassischen Bedingungen weiter verlängern würden. Vor diesem Hintergrund wurde die Anwendung von Mikrowellenbestrahlung in Betracht gezogen, um die Reaktionskinetik gezielt zu beschleunigen. Als Lösungsmittel wurde Wasser gewählt, da es bereits in der Literatur etabliert ist und sich aufgrund seines hohen Dipolmoments besonders gut für Mikrowellenanwendungen eignet.

Hierzu wurde zunächst eine Vergleichsreaktion durchgeführt, bei der ein bereits charakterisierter, auf Morpholin basierender Aminoalkohol unter den neuen Reaktionsbedingungen umgesetzt wurde. Dabei zeigte sich, dass unter Mikrowellenbestrahlung innerhalb von sechs Stunden eine um 19% höhere Ausbeute erzielt werden konnte als mit der etablierten konventionellen Methode nach 48 Stunden. Dies entspricht einer Reduktion der Reaktionszeit auf etwa ein Siebtel. Bemerkenswert ist zudem, dass die Produkte ohne weitere aufwendige Aufreinigungsschritte isoliert werden konnten. Bereits durch das Entfernen flüchtiger Bestandteile wurde ein hinreichend reines Produkt erhalten. Die Charakterisierung dieses literaturbekannten Testsystems erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Die GC/MS-Analyse weist auf das Vorliegen eines Hauptproduktes hin (Abbildung 4.1).

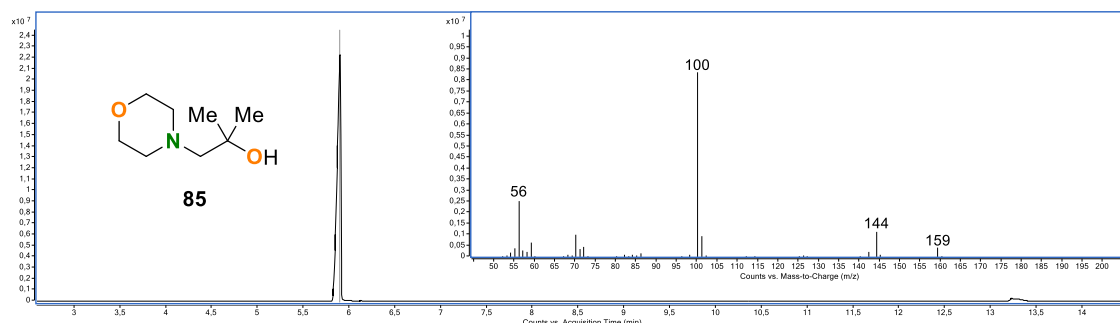


Abbildung 4.1: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Reaktionsgemisches nach sechs Stunden.

4.1.2 Synthese von Monohydroxyalkylaminen als Aminoalkohol-Liganden

Auf Grundlage der vielversprechenden Ergebnisse der Modellreaktion wurden im Folgenden neue monodentate Aminoalkohole auf Basis sekundärer Amine sowie sterisch anspruchsvolle Vertreter auf Basis primärer Amine synthetisiert. Die hierfür verwendeten Amine sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

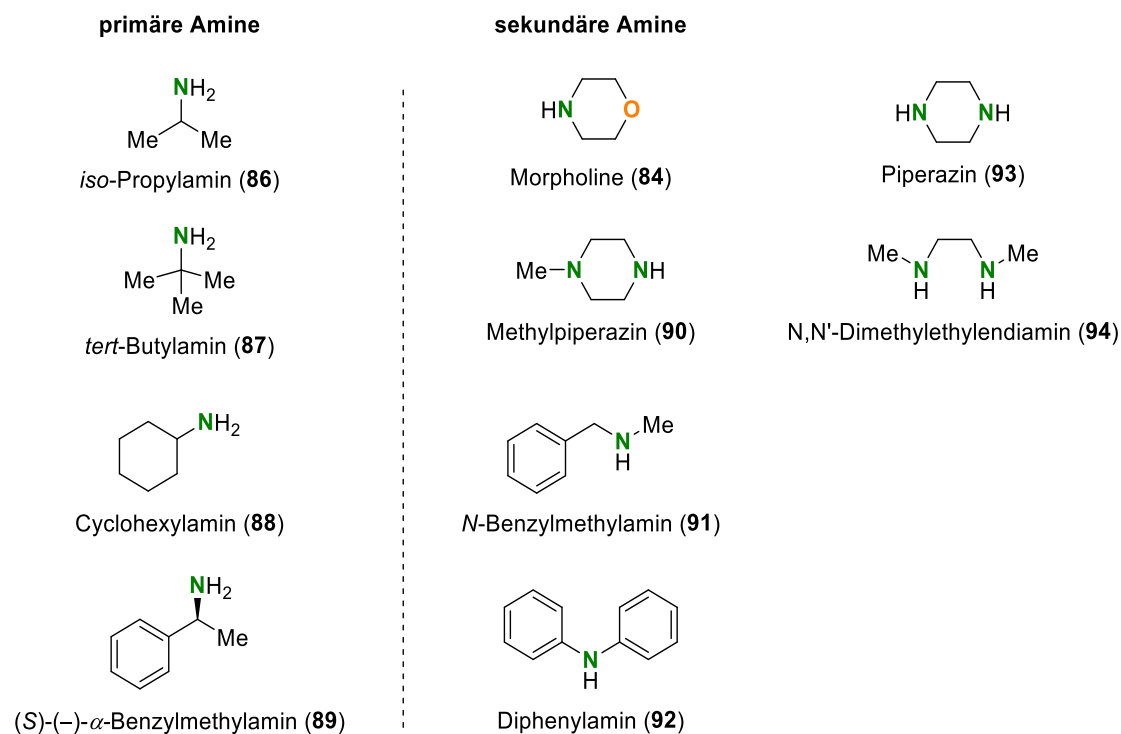
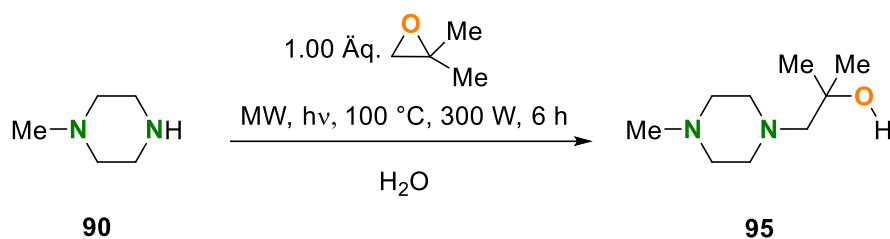


Abbildung 4.2: Verwendete Amine zur Untersuchung des Substratspektrums unter Mikrowellenbedingungen.

Analog zu dem Testsystem sollte nun ein Ligand auf Basis des *N*-Methylpiperazins synthetisiert werden, dazu wurde folgende Reaktion in der Synthesemikrowelle durchgeführt.



Schema 4.3: Reaktion von *N*-Methylpiperazin (**90**) mit einem Äquivalent 2,2-Dimethyloxiran für sechs Stunden bei 100 °C und 300 W in der Synthesemikrowelle.

Nach sechs Stunden wurde die Reaktionsmischung mittels GC/EI-MS analysiert (s. Abbildung 4.3). Dies ergab, dass das Produkt die einzig gebildete Spezies dieser Reaktion war. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt als farbloses Öl erhalten werden, welches unlöslich in Wasser ist.

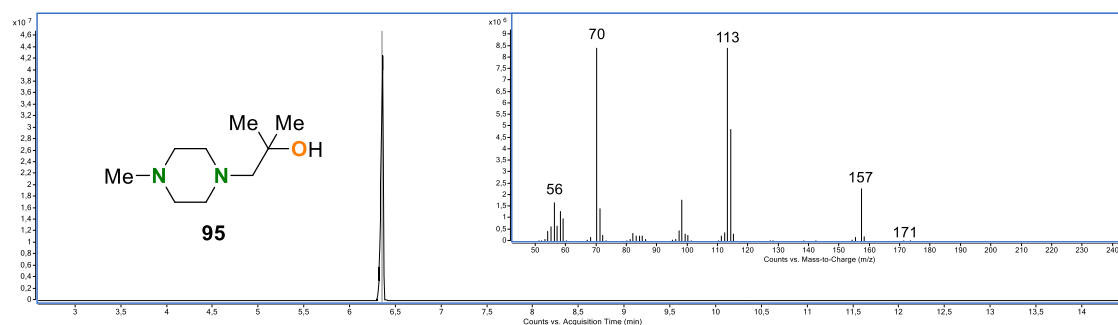
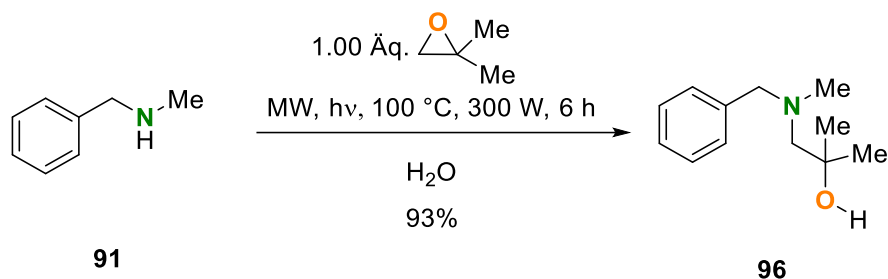


Abbildung 4.3: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Rohprodukts der Reaktion von **95** und 2,2-Dimethyloxiran nach sechs Stunden.

Um den sterischen Anspruch zu erhöhen, wurde als nächstes *N*-Methylbenzylamin für die Ligandensynthese verwendet (s. Schema 4.4).



Schema 4.4: Reaktion von **91** mit einem Äquivalent 2,2-Dimethyloxiran in wässriger Lösung unter Mikrowellenbedingungen.

Das Produkt konnte in der dreistündigen Testreaktion als Hauptprodukt identifiziert werden (s. Abbildung 4.4). Daraufhin wurde die Reaktionszeit verlängert, um eine erhöhte Ausbeute zu bekommen. Dies resultierte in einer exzellenten Ausbeute von 93% nach der Entfernung des Lösungsmittels.

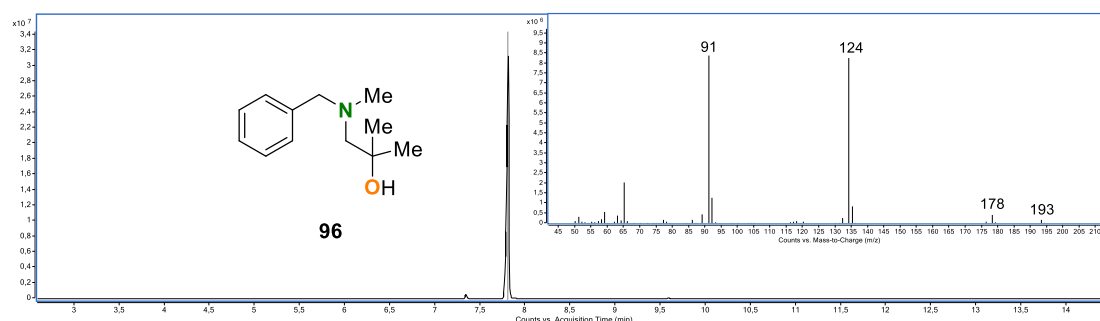
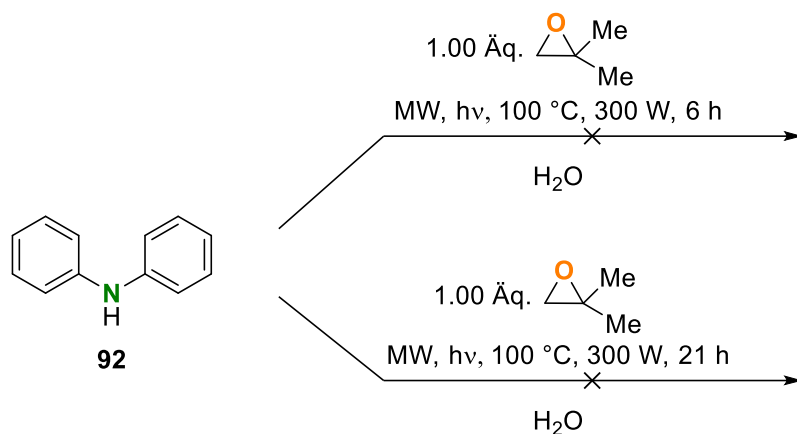


Abbildung 4.4: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Rohprodukts **96** nach sechs Stunden.

Diese hohe Ausbeute kann durch eine gute Löslichkeit des Edukts in Wasser erklärt werden. Dahingegen konnte in der folgenden Reaktion bei einer schlechten Löslichkeit keine Produktbildung beobachtet werden (s.Schema 4.5).



Schema 4.5: Reaktionen von **92** mit 2,2-Dimethyloxiran.

Die Versuche, ein Diphenylaminderivat des Aminoalkohols herzustellen, waren nicht erfolgreich. Anstelle des gewünschten einfach hydroxyalkylsubstituierten Aminoalkohols bildete sich ein pinkfarbener Feststoff im Reaktionsgemisch, der in organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich war. Ein möglicher Grund für die ausbleibende Produktbildung ist die hohe sterische Hinderung des Edukts **92**, die einen nucleophilen Angriff auf das 2,2-Dimethyloxiran erschweren könnte. Darüber hinaus könnte die geringe Löslichkeit von Diphenylamin (**92**) in Wasser, bedingt durch seinen festen Aggregatzustand bei Raumtemperatur, dazu geführt haben, dass nur geringe Mengen am Reaktionsgeschehen beteiligt waren.

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs, wurde nach drei Stunden eine Reaktionskontrolle mittels GC/EI-MS durchgeführt (s. Abbildung 4.5).

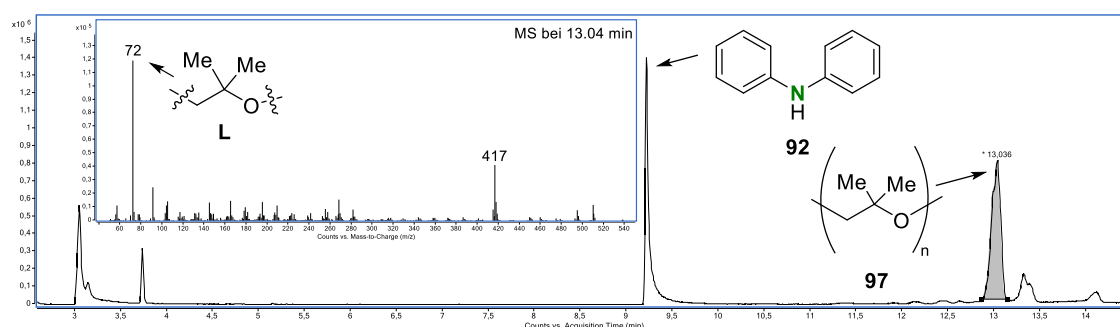


Abbildung 4.5: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Reaktionsgemisches von Diphenylamin und **80** nach drei Stunden.

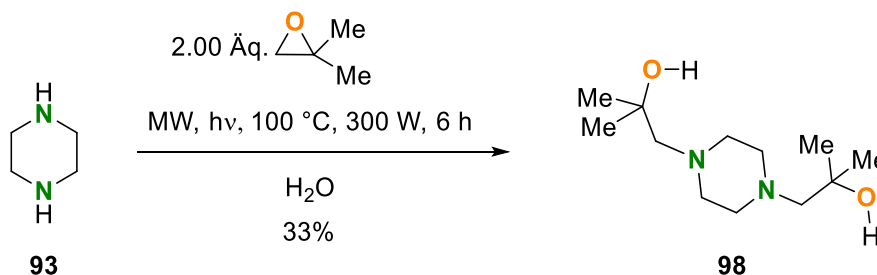
Das Massenspektrum zeigt das Vorliegen mehrerer hochmolekularer Fragmente sowie eine hohe Konzentration des Edukts **92**.

Das bei 13.04 Minuten detektierte Signal weist eine breite Massenverteilung auf. Das dominierende Fragment bei $m/z = 72$ kann einem $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O}^+$ -Fragment zugeordnet werden und deutet auf eine Ringöffnung des Epoxids hin. Darüber hinaus wird ein Fragment bei $m/z = 418$ beobachtet, das einem Oligomer aus mindestens sechs Einheiten entspricht (unter Verlust von zwei Methylgruppen). Diese Befunde sprechen dafür, dass unter den Reaktionsbedingungen eine Oligomerisierung beziehungsweise Polymerisation des Oxirans **80** stattgefunden hat. Die Rolle des Diphenylamins ist daher vermutlich nicht die eines Nucleophils, was auf seine hohe sterische Hinderung zurückgeführt werden kann. Stattdessen könnte es unter den Reaktionsbedingungen als Base fungiert haben, wodurch das Reaktionsmedium alkalisch wurde. Infolgedessen kann der Epoxidring durch Hydroxidionen geöffnet werden, was zur beobachteten Homopolymerisation führt.

4.1.3 Aminoalkohol-Liganden auf Basis von Diaminen

Aufbauend auf den zuvor untersuchten monodentaten Aminoalkohol-Liganden wurde im nächsten Schritt der Fokus auf Liganden mit zwei Stickstoffzentren gelegt.

Piperazin stellt in diesem Zusammenhang ein geeignetes Modellsubstrat dar, da es zwei Stickstoffzentren besitzt und somit prinzipiell die Ausbildung einer chelatartigen Koordination ermöglicht (s. Schema 4.6).



Schema 4.6: Synthese des Aminoalkohols **98** ausgehend von Piperazin (**93**) und zwei äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran (**80**).

Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran führte zur Bildung des Liganden **98**, was durch GC/EI-MS der Testreaktion bestätigt werden konnte (s. Abbildung 4.6). Im zweiten Experiment kristallisierten aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur farblose, nadelförmige Kristalle von **98** mit einer Ausbeute von 33%.

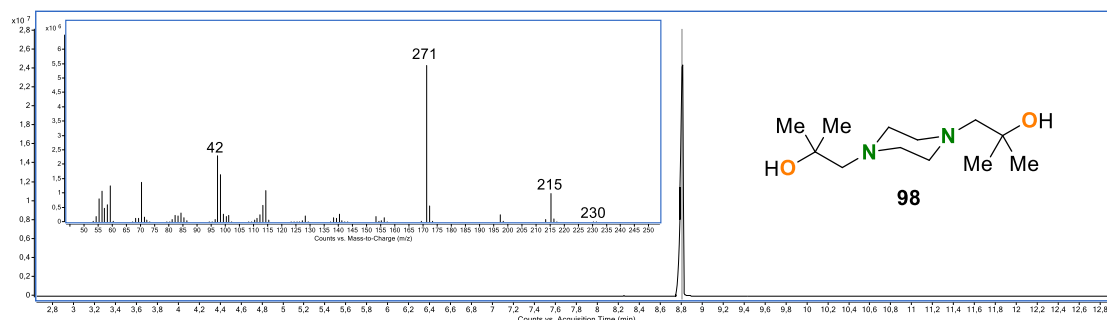


Abbildung 4.6: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Rohprodukts nach sechs Stunden Reaktionszeit.

Die Verbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$, wobei die asymmetrische Einheit aus einer halben Moleküleinheit bestand. In der Struktur von **98** liegen die Einfachbindungsängen insgesamt im erwarteten Bereich. Auffällig ist jedoch, dass die C–C-Bindungsängen innerhalb des Rings [1.498(8) Å] sowie jene der tertiären Alkoholgruppen [1.508(8) Å, 1.504(9) Å] leicht verkürzt sind im Vergleich zur C–C-Einfachbindungslänge von 1.530 Å.^[116] Weitere geometrische Besonderheiten zeigen sich in den verzerrt tetraedrischen Bindungswinkeln der tertiären Alkoholgruppen.

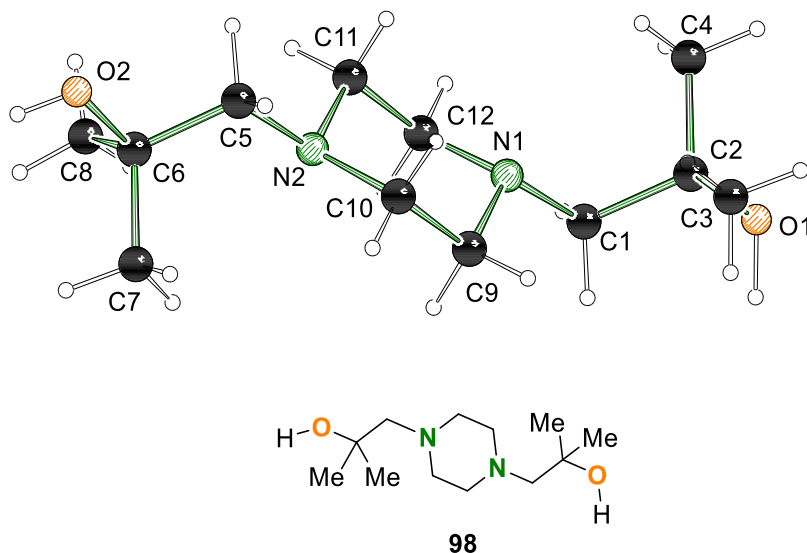


Abbildung 4.7: Molekülstruktur von **98** im Festkörper. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und Winkel [°]: O1–C2 1.453(6), N1–C1 1.469(8), C2–C3 1.508(8), C9–C10 1.498(8), C2–C3 1.504(9), C3–C2–C1 112.6(5), C3–C2–C4 108.6(5), O1–C2–C1 104.0(4), C12–N1–C9 110.3(5), C12–N1–C1 112.8(5), C1–N1–C9 112.0(5).

Dabei stellt der Winkel zwischen einer Methylgruppe und dem stickstoffbenachbarten Kohlenstoffatom mit 112.6(5)° den größten dar, während der Winkel zwischen dem

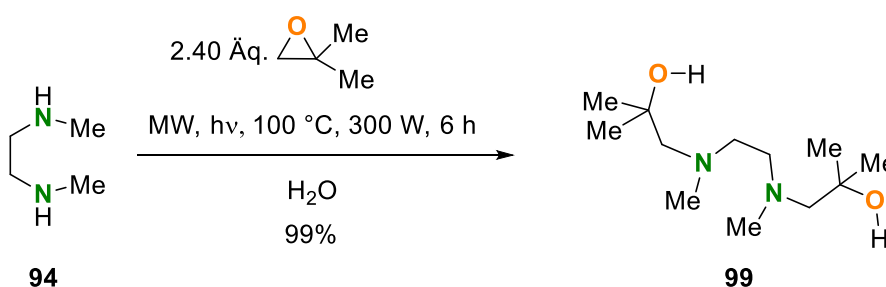
Sauerstoffzentrum und dem stickstoffbenachbarten Kohlenstoffatom mit $104.0(4)^\circ$ am kleinsten ist.

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **98**.

Verbindung (Messnummer)	98 (B2920)
Empirische Formel	$C_{12}H_{26}N_2O_2$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	230.353
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	19.120(14)
b [Å]	9.438(3)
c [Å]	8.221(5)
α [°]	90
β [°]	112.729(18)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1368.4(14)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.118
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.6
$F(000)$	513.6
Kristallgröße [mm^3]	$0.35 \times 0.176 \times 0.092$
Strahlungsquelle	$CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178$)
Messbereich 2θ [°]	10.04 to 150.52
Index-Breite	$-23 \leq h \leq 23,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-9 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	18270
Unabhängige Reflexe	1410 [$R_{int} = 0.0540$, $R_{sigma} = 0.0198$]
Daten / Restraints / Parameter	1410/0/117
Goodness-of-fit on F^2	0.994
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0934$, $wR_2 = 0.1821$
R -Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0943$, $wR_2 = 0.1825$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.34/−0.38

Die Kristalle von **98** bilden Wasserstoffbrücken aus, die ausschließlich intermolekular zwischen den Alkoholgruppen benachbarter **98**-Moleküle auftreten. Dadurch entstehen schichtartige Anordnungen des Piperazinderivats im Kristall. Diese intermolekularen Wasserstoffbrücken erklären die schnelle Kristallisation der Verbindung durch eine erhöhte Festkörperstabilisierung. Die akzeptable Ausbeute von 33% machte **98** zu einem geeigneten Kandidaten für weiterführende Metallierungsexperimente.

Neben **98** wurde mit *N,N'*-Dimethylethandiamin (**94**) ein weiteres Ligandensystem mit zwei Stickstoffzentren untersucht (s. Schema 4.7).



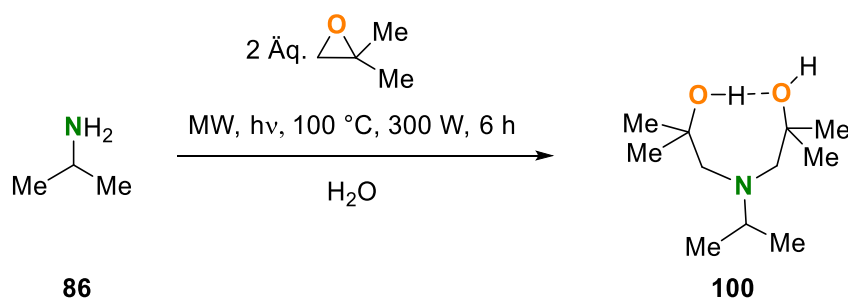
Schema 4.7: Synthese des Aminoalkohols **99** ausgehend von *N,N'*-Dimethylethandiamin (**94**) und zwei äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran.

Die Reaktion verläuft mit einer Ausbeute von 99% nahezu quantitativ und zeigt damit eine hohe Effizienz der eingesetzten Synthesemethode für dieses Amin. Der erhöhte Einsatz von 2,2-Dimethyloxiran könnte hierbei zur Steigerung der Ausbeute beitragen.

Im Folgenden werden anstelle der zuvor untersuchten Aminoalkohol-Liganden auf Basis von Diaminen nun zweifach hydroxyalkylsubstituierte Amine auf Grundlage primärer Amine untersucht.

4.1.4 Synthese zweifach substituierter Aminoalkohole

Als erstes System wurde die Umsetzung von *iso*-Propylamin mit 2,2-Dimethyloxiran unter Mikrowellenbedingungen untersucht. Die Reaktion wurde bei 100 °C über einen Zeitraum von drei Stunden durchgeführt. Hierbei wurden zwei Äquivalente 2,2-Dimethyloxiran eingesetzt, da angenommen wurde, dass beide N–H-Protonen des Amins in sukzessiven nucleophilen Ringöffnungsreaktionen substituiert werden können (Schema 4.8).



Schema 4.8: Die Reaktion von *iso*-Propylamin (**86**) mit zwei Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran (**80**) unter Mikrowellenbedingungen in wässriger Lösung.

Beim Abkühlen der farblosen Reaktionslösung setzte eine Kristallisation ein, zunächst bevorzugt am Rührfisch. Nach Lagerung über Nacht bildeten sich weitere farblose, nadelförmige Kristalle des zweifachalkylierten Produkts **100**, die nach Waschen mit *n*-Pentan in einer Ausbeute von 20% isoliert werden konnten.

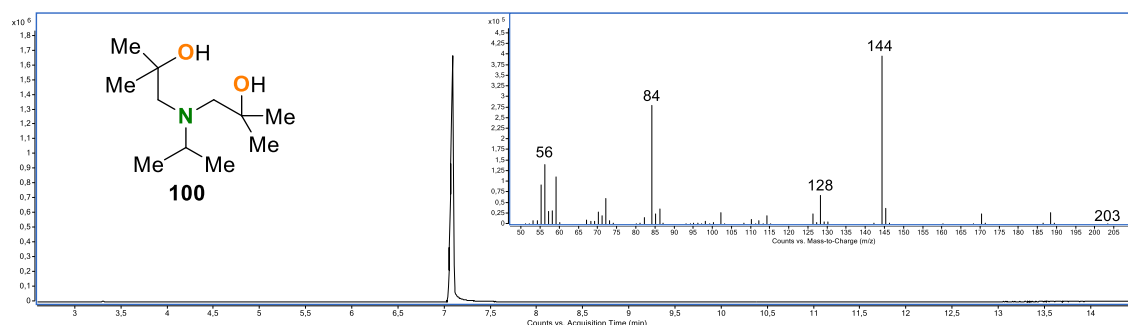


Abbildung 4.8: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Reaktionsgemisches nach sechs Stunden.

Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf sechs Stunden unter ansonsten identischen Bedingungen wurde eine Ausbeute von 65% an **100** erzielt. In beiden Fällen wurde ausschließlich das bidentate Produkt **100** gebildet, was durch GC/MS-Analysen des Rohprodukts bestätigt wurde (Abbildung 4.8). **100** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül von **100**. Die Verfeinerung mit nicht-sphärischen Streufaktoren (NoSpherA2) führte zu einer deutlichen Verbesserung des Strukturmodells. So konnte der R_1 -Wert durch die Berücksichtigung anisotrop verfeinerter Wasserstoffatome von 2.28% auf 0.94% reduziert werden (Tabelle 4.2).

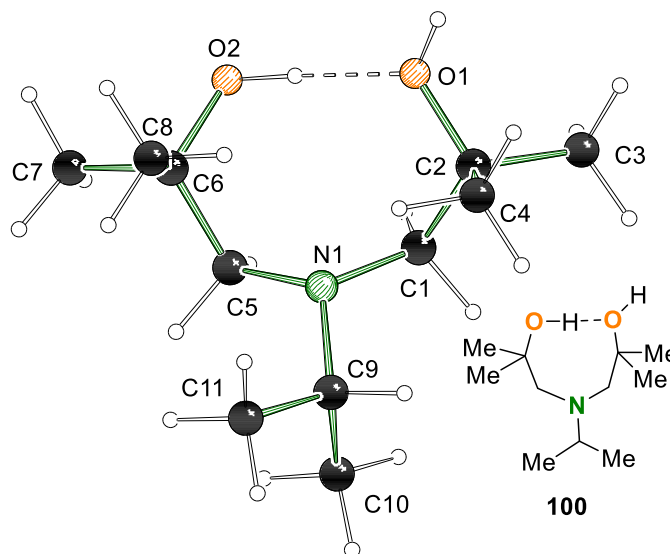


Abbildung 4.9: Molekülstruktur von **100** im Festkörper. Inversionszwilling mit Zwillingsgesetz: $-1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0\ 0\ -1; 0.32(16)$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.5379(16), O1–C2 1.4405(14), N1–C5 1.4657(15), N1–C1 1.4675(14), N1–C9 1.4767(14), C5–N1–C1 115.57(9), C5–N1–C9 113.54(9), C1–N1–C9 112.24(9), O1–C2–C1 105.86(9), O1–C2–C4 109.28(10), O1–C2–C3 109.06(9).

Die C–C- (1.530 Å), C–N- (1.469 Å) und C–O-Bindungslängen (1.432 Å), entsprechen den Literaturwerten von Einfachbindungen.^[116] Die tertiären Alkoholgruppen weisen nahezu tetraedrische Bindungswinkel auf [109.28(10)° und 109.06(9)°]; die O–C–C-Winkel, die den dem Stickstoffzentrum benachbarten Kohlenstoff betreffen, sind hingegen leicht verkleinert 105.86(9)°, was dem hohen sterischen Anspruch geschuldet ist. Das Stickstoffzentrum besitzt zu allen drei Kohlenstoffsubstituenten typische N–C-Bindungslängen 1.4657(15) Å und 1.4675(14) Å, wobei die Bindung zur *iso*-Propylgruppe geringfügig verlängert ist 1.4767(14) Å. Diese Werte liegen im Bereich typischer N–C-Einfachbindungen und stimmen gut mit den für den literaturbekannten Methylamin-Liganden dieser Art berichteten N–C-Abständen überein, wobei die N–Me-Bindung in solchen Systemen erwartungsgemäß etwas kürzer ausfällt.^[117] Die C–N–C-Bindungswinkel liegen zwischen den für eine trigonal-pyramidale und eine trigonal-planare Geometrie erwarteten Werten und weisen einen mittleren Winkel von 115.57(9)° auf. Die Winkel, die die *iso*-Propylgruppe einschließen 113.54(9)° und 112.24(9)°, sind dabei geringfügig kleiner als die übrigen C–N–C-Winkel. Die Kristallstruktur von **100** zeigt darüber hinaus ein durch die beiden Hydroxylgruppen gebildetes Wasserstoffbrückennetzwerk (Abbildung 4.9). Neben intramolekularen Wasserstoffbrücken werden auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen

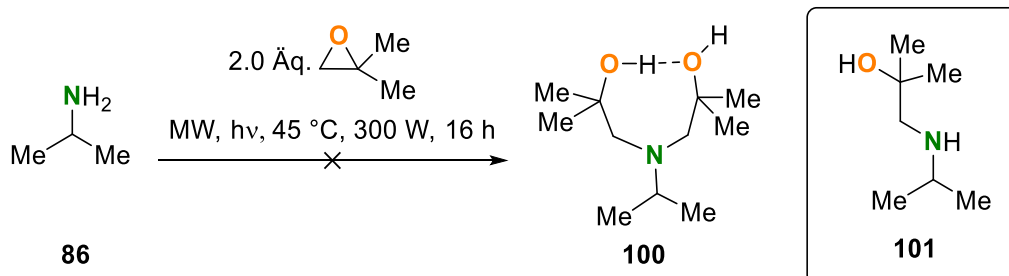
benachbarten **100**-Molekülen beobachtet, die ein polymeres Wasserstoffbrückennetzwerk aufspannen.

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **100**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und *NoSpherA2*-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	100 (B2738_1) IAM	100 (B2738_1) <i>NoSpherA2</i>
Empirische Formel	C ₁₁ H ₂₅ NO ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	203.32	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2	
<i>a</i> [Å]	18.7957(6)	
<i>b</i> [Å]	6.1805(2)	
<i>c</i> [Å]	11.8188(4)	
α [°]	90	
β [°]	114.9400(10)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1244.92(7)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.085	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.574	
<i>F</i> (000)	456	
Kristallgröße [mm ³]	0.224 × 0.148 × 0.038	
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	
Messbereich 2 θ [°]	8.25 to 158.72	
Index-Breite	$-23 \leq h \leq 23$, $-7 \leq k \leq 7$, $-15 \leq l \leq 13$	
Gemessene Reflexe	19035	
Unabhängige Reflexe	2650 [R_{int} = 0.0241, R_{σ} = 0.0128]	
Daten / Restraints / Parameter	2649/1/141	2650/1/353
Goodness-of-fit on F^2	1.045	1.169
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0228, wR_2 = 0.0602	R_1 = 0.0093, wR_2 = 0.0217
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	R_1 = 0.0230, wR_2 = 0.0604	R_1 = 0.0094, wR_2 = 0.0218
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.18/−0.14	0.30/−0.19
Flack-Parameter	0.38(3)	0.00 (3)

In einem weiteren Schritt wurde untersucht, ob auf den Einsatz eines Lösungsmittels verzichtet werden kann.

Stattdessen detektiert:



Schema 4.9: Umsetzung von **86** mit 2,2-Dimethyloxiran unter Mikrowellenbedingungen. Ziel war die zweifache Hydroxyalkylierung des Amins. Der entsprechende Ligand konnte jedoch nicht isoliert werden. Stattdessen wurde ein einfach hydroxyalkyliertes Produkt **101** mittels GC/MS nachgewiesen.

Die Umsetzung von *iso*-Propylamin mit 2,2-Dimethyloxiran wurde unter ansonsten identischen Mikrowellenbedingungen auch hinsichtlich ihrer Durchführbarkeit unter lösungsmittelfreien Bedingungen untersucht. Anstelle des zuvor erhaltenen kristallinen Produkts **100** wurde hierbei jedoch eine farblose Flüssigkeit erhalten, bei der es sich laut Massenspektrum um **101** handelt (Abbildung 4.10).

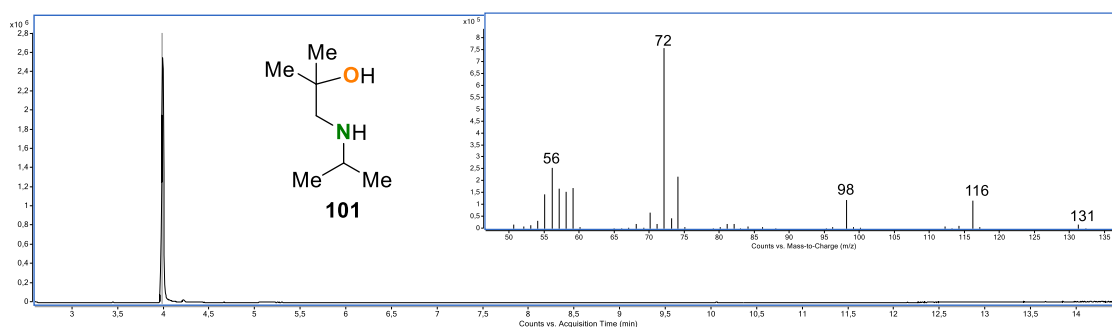
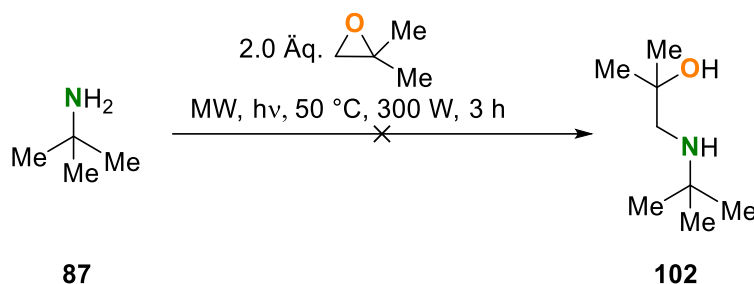


Abbildung 4.10: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Rohprodukts **101** nach 16 Stunden.

Die erhaltene Flüssigkeit erwies sich als hoch flüchtig und ließ sich auch unter variierenden Destillationsbedingungen (atmosphärischer sowie verminderter Druck) nicht isolieren. Bereits bei dem Versuch, das Produkt vom Lösungsmittel zu trennen, kam es zu signifikanten Verlusten. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde auf eine weitere Isolationsoptimierung verzichtet. Strukturelle Informationen konnten stattdessen durch GC/EI-MS-Analyse des unaufgereinigten Reaktionsgemischs in wässriger Lösung

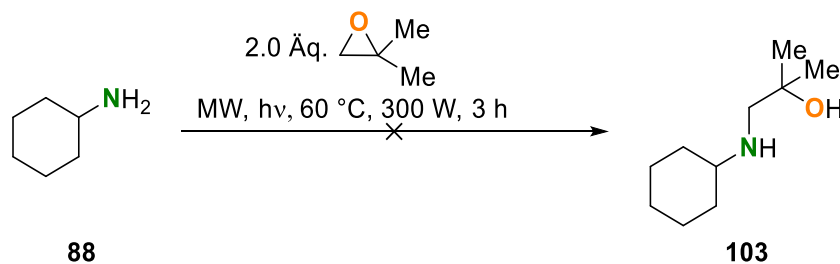
gewonnen werden (Abbildung 4.10). Aus dieser Messung geht hervor, dass während der Reaktion ausschließlich der einfach hydroxyalkylsubstituierte Ligand **101** gebildet wurde. Es ist dabei zu beachten, dass die Reaktionsmischung unter lösungsmittelfreien Bedingungen trotz höher eingestellter Mikrowellentemperatur keine vergleichbaren Temperaturen erreichte. Die Temperatur der Reaktionsmischung lag maximal bei etwa 45–50 °C. Dies ist vermutlich auf den Siedepunkt eines der beiden Reaktanden, *iso*-Propylamin oder 2,2-Dimethyloxiran, zurückzuführen, wodurch eine weitere Temperaturerhöhung unter den gewählten Bedingungen verhindert wurde. Die exklusive Bildung des einfach hydroxyalkylsubstituierten Liganden **101** bei der lösungsmittelfreien Umsetzung mit *iso*-Propylamin wirft die Frage auf, warum der zweite nucleophile Angriff des Amins unter diesen Bedingungen nicht erfolgt. Zur Erklärung dieses Befundes sind mehrere Faktoren denkbar. Zum einen könnte die reduzierte Reaktionstemperatur dazu führen, dass die Aktivierungsenergie des zweiten Reaktionsschritts ohne das siedende Lösungsmittel nicht erreicht wird. Zum anderen ist es möglich, dass Wasser als Lösungsmittel eine aktive Rolle im Reaktionsverlauf einnimmt und ohne diesen Lösungsmittelleffekt der zweite Additionsschritt nicht stattfinden kann.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden weitere primäre Amine unter lösungsmittelfreien Mikrowellenbedingungen untersucht, um zu prüfen, ob sich der beobachtete Reaktionsverlauf verallgemeinern lässt.



Schema 4.10: Reaktion von *tert*-Butylamin (**87**) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**) ohne Lösungsmittel.

Die lösungsmittelfreie Umsetzung von *tert*-Butylamin mit 2,2-Dimethyloxiran führte unter den gewählten Bedingungen nicht zur Isolierung eines stabilen Reaktionsprodukts. Die Reaktionsmischung verdampfte während der Abkühlphase nach der Mikrowellenbestrahlung vollständig, was auf die geringe Siedetemperatur der Reaktanden sowie eine hohe Flüchtigkeit möglicher Produkte zurückgeführt werden kann.



Schema 4.11: Reaktion von Cyclohexylamin (**88**) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**) ohne Lösungsmittel.

Auch bei der Umsetzung von Cyclohexylamin unter lösungsmittelfreien Bedingungen konnte kein Aminoalkohol gebildet werden. GC/EI-MS-Analysen des Rohprodukts zeigten ausschließlich unverbrauchtes Ausgangsamin (Abbildung 4.11). Die Reaktionsmischung erreichte dabei Temperaturen von maximal etwa 60 °C, was deutlich unterhalb des Siedepunkts von Cyclohexylamin liegt.

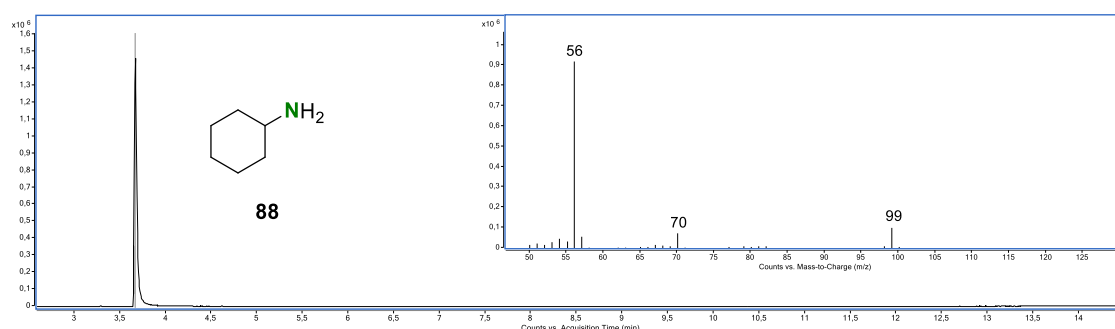
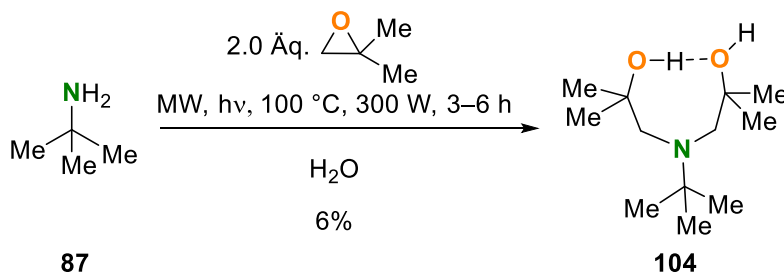


Abbildung 4.11: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Rohprodukts aus der vorherigen Reaktion nach drei Stunden.

Die vorliegenden Ergebnisse legen nahe, dass sowohl Temperatureinflüsse als auch das Lösungsmittel eine wesentliche Rolle beim Mechanismus der Ringöffnung des Oxirans spielen. Zur weiteren Klärung dieser Fragestellung werden im späteren Verlauf quantenchemische Rechnungen herangezogen, um den Einfluss von Temperatur und Lösungsmittel auf die einzelnen Reaktionsschritte näher zu untersuchen (s. Kapitel 4.1.5).

Die weiteren Synthesen der Aminoalkohol-Liganden wurden in wässriger Lösung durchgeführt, da Wasser als polares Lösungsmittel gut für mikrowellenbasierte Reaktionen geeignet ist und für das gewünschte Reaktionsverhalten erforderlich ist. Drei Umsetzungen zwischen *tert*-Butylamin (**87**) und zwei Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran wurden analog zu den Experimenten mit *iso*-Propylamin (**86**) durchgeführt.



Schema 4.12: Reaktion von *tert*-Butylamin (**87**) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**) in Wasser für sechs Stunden in der Synthesemikrowelle.

Die Umsetzung mit einer Reaktionsdauer von drei Stunden ergab lediglich eine sehr geringe Ausbeute, die nicht quantifiziert wurde, da die erhaltene Produktmenge ausschließlich für GC/EI-MS- und NMR-Analysen ausreichte. Die GC/EI-MS-Analyse (s. Abbildung 4.12) zeigt, dass ausschließlich der bidentate Ligand **104** gebildet wurde.

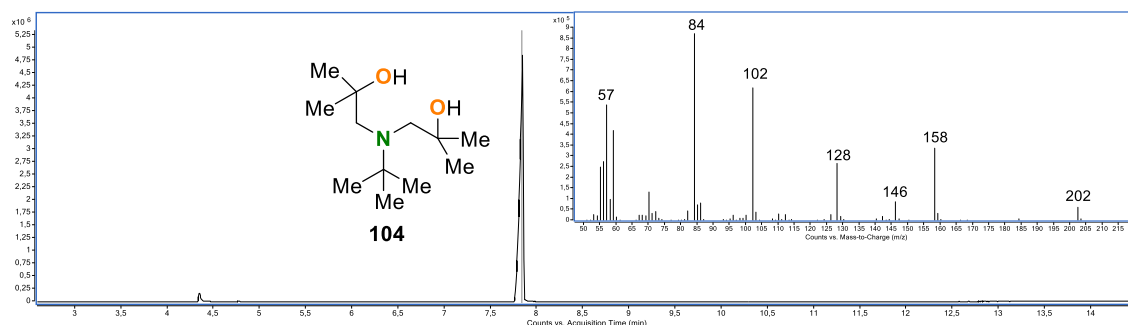


Abbildung 4.12: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Rohprodukts aus der vorherigen Reaktion nach sechs Stunden.

Zur Steigerung der Ausbeute wurde die Reaktion unter ansonsten identischen Bedingungen mit einer verlängerten Reaktionsdauer von sechs Stunden erneut durchgeführt; hierbei konnte jedoch lediglich eine Gesamtausbeute von 6% an **104** erzielt werden. Das Produkt **104** kristallisierte aus der wässrigen Reaktionslösung bei Raumtemperatur im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül von **104**.

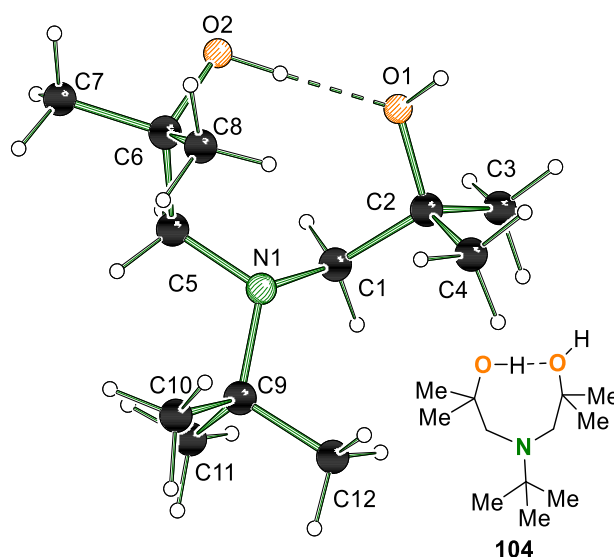


Abbildung 4.13: Molekülstruktur von **104** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: O1–C2 1.4400(12), O2–C6 1.4375(14), N1–C1 1.4731(15), N1–C5 1.4758(13), N1–C9 1.5058(14), C9–C12 1.5299(16), C1–N1–C9 114.24(8), C1–N1–C5 112.51(9), C5–N1–C9 112.06(9), O1–C2–C1 106.85(8), O1–C2–C4 108.84(9), O1–C2–C3 108.23(9).

Die Verfeinerung mithilfe von *NoSpherA2* verbesserte den *R*-Wert von 4.45% auf 3.28%, alle Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden (Tabelle 4.3). Die Molekülstruktur von **104** (Abbildung 4.13) zeigt erwartungsgemäß C–C- (1.530 Å), C–N- (1.469 Å) und C–O-Bindungslängen (1.432 Å), die typisch für Einfachbindungen sind. Auffällig ist jedoch, dass die C–N-Bindung zur *tert*-Butylgruppe mit [1.5058(14) Å] geringfügig verlängert ist im Vergleich zu den übrigen C–N-Bindungen [1.4731(15) Å, 1.4758(13) Å] sowie zur C–N-Bindung der *iso*-Propylgruppe im zuvor beschriebenen **100** [1.4767(14) Å]. Analog zur Struktur des *iso*-Propylamin-Derivats liegen die Bindungswinkel um das Stickstoffzentrum zwischen den für eine trigonal-pyramidale und eine trigonal-planare Geometrie erwarteten Werten [114.24(8)°, 112.51(9)°, 112.06(9)°]. Die tertiären Alkoholgruppen weisen ebenfalls annähernd tetraedrische Bindungswinkel auf [108.84(9)°, 108.23(9)°], wobei der Winkel zwischen dem Sauerstoffzentrum und dem an das Stickstoffzentrum gebundenen Kohlenstoffatom mit [106.85(8)°] am kleinsten ist. Ein charakteristisches Merkmal der Kristallstruktur von **104** ist, ähnlich zum *iso*-Propylamin-Derivat das Vorhandensein intra- und intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholgruppen. Diese Wechselwirkungen tragen zur Stabilisierung der Festkörperstruktur bei und können die vergleichsweise schnelle Kristallisation erklären. Im Vergleich zur Ausbeute von 65% des *iso*-Propylamin-Derivats ist die Ausbeute von 6% des *tert*-Butylamin-Derivats deutlich geringer. Es ist plausibel, dass der erhöhte sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe die Ringöffnung des Oxirans

erschwert und somit zu der sehr niedrigen Ausbeute führt. Da auch das Oxiran selbst sterisch anspruchsvoll ist, könnten sich diese Effekte zusätzlich verstärken.

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **104**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und NoSpherA2-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	104 (B2740) IAM	104 (B2740) NoSpherA2
Empirische Formel	$C_{12}H_{29}NO_2Si$	
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	247.45	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
a [Å]	10.965(5)	
b [Å]	6.309(3)	
c [Å]	22.875(11)	
α [°]	90	
β [°]	99.31(2)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1561.6(12)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.053	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.141	
$F(000)$	552	
Kristallgröße [mm^3]	$0.95 \times 0.222 \times 0.12$	
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Messbereich 2θ [°]	3.764 to 67.62	
Index-Breite	$-17 \leq h \leq 17, -9 \leq k \leq 9, -35 \leq l \leq 32$	
Gemessene Reflexe	57734	
Unabhängige Reflexe	6257 [$R_{int} = 0.0414, R_{sigma} = 0.0221$]	
Daten / Restraints / Parameter	6257/0/160	6257/0/406
Goodness-of-fit on F^2	1.089	1.063
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0353,$ $wR_2 = 0.0906$	$R_1 = 0.0234,$ $wR_2 = 0.0436$
-Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0445,$ $wR_2 = 0.0960$	$R_1 = 0.0328,$ $wR_2 = 0.0468$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.43/−0.27	0.22/−0.22

Aufgrund der geringen Ausbeute von **104** wurde von weiterführenden Untersuchungen mit diesem Liganden abgesehen; die erhaltene Produktmenge reichte lediglich für eine einzelne Reaktion aus.

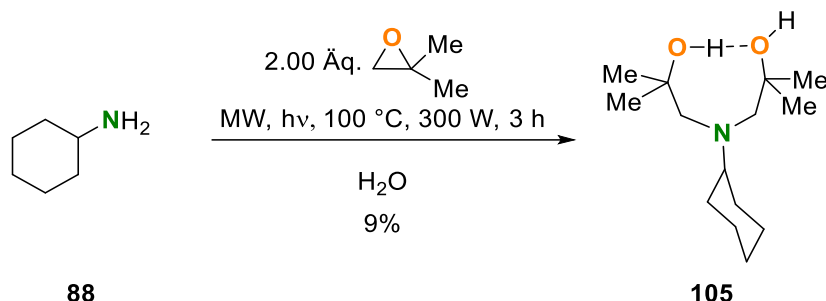


Abbildung 4.14: Reaktion von Cyclohexylamin (**88**) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**) in Wasser für drei Stunden in der Synthesemikrowelle.

Die Umsetzung von Cyclohexylamin mit zwei Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran führte ebenfalls zur Bildung eines bidentaten Aminoalkohols **105**, der strukturell mit den zuvor beschriebenen Verbindungen **100** und **104** vergleichbar ist. Die kürzere Umsetzung unter Mikrowellenbedingungen mit einer Reaktionsdauer von drei Stunden ergab eine Ausbeute von 9% in Form feiner, farbloser Nadeln. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf sechs Stunden führte in einem einzelnen Experiment zur Bildung eines unlöslichen, rosafarbenen Feststoffs, sodass unter diesen Bedingungen kein isolierbares Produkt erhalten werden konnte. Dieses rosafarbene Produkt deutet, wie im Falle des Diphenylamins, auf entstehendes Poly- oder Oligomerisationsprodukt, womit dies auch bei primären Aminen, die nicht so sterisch überfrachtet sind, wie das Diphenylamin, als potentielle Nebenreaktion in Betracht gezogen werden muss.

105 kristallisierte aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül von **105**. Eine Verfeinerung mithilfe von *NoSpherA2* durch eine Reduktion des R_1 -Wertes von 4.95% auf 3.86% verbessern (Tabelle 4.4).

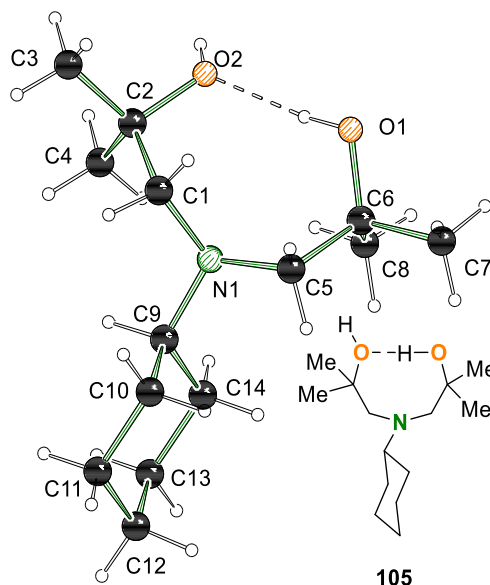


Abbildung 4.15: Molekülstruktur von **105** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: O1–C6 1.4378(15), N1–C5 1.4642(16), C5–C6 1.5409(16), O1–C6–C5 110.69(10), C5–N1–C9 115.27(10), C1–N1–C5 115.54(10), C1–N1–C9 112.75(10), O2–C2–C1 105.70(10), O2–C2–C4 109.40(11), O2–C2–C3 108.95(11), C3–C2–C1 108.35(11).

Die kristallographischen Daten in zeigen unauffällige Einfachbindungslängen in der Struktur von **105**. Die tertiären Alkoholgruppen weisen eine verzerrt tetraedrische Geometrie auf, wobei der Bindungswinkel zwischen dem Sauerstoffzentrum und dem an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatom mit 105.70(10)° kleiner ist als die übrigen Bindungswinkel [109.40(11)°, 108.95(11)°, 108.35(11)°]. Darüber hinaus sind die Bindungswinkel um das Stickstoffzentrum leicht verzerrt, wobei ein Alkoholarm um etwa 3° näher an der Cyclohexylgruppe orientiert ist als der andere [115.27(10)°, 115.54(10)°, 112.75(10)°]. Wie auch bei den zuvor beschriebenen Strukturen liegen diese Winkel zwischen den für eine trigonal-pyramidale und eine trigonal-planare Geometrie erwarteten Werten. Analog zu den Kristallstrukturen der zuvor diskutierten bidentaten Liganden zeigt auch diese intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholgruppen. Diese Wechselwirkungen könnten zur Verzerrung der tetraedrischen Bindungswinkel der tertiären Alkoholgruppen beitragen.

Die Ausbeute von **105** war insgesamt sehr gering, was darauf hindeutet, dass der Cyclohexylrest die Reaktion sterisch hindert. Der Vergleich der niedrigen Ausbeuten der Umsetzungen mit *tert*-Butylamin und Cyclohexylamin mit der deutlich höheren Ausbeute der Reaktion mit *iso*-Propylamin zeigt, dass Eigenschaften der organischen Substituenten an den Aminen einen wesentlichen Einfluss auf deren Reaktivität und Basizität besitzen. Die Basizität organisch substituierter Amine wird im Wesentlichen

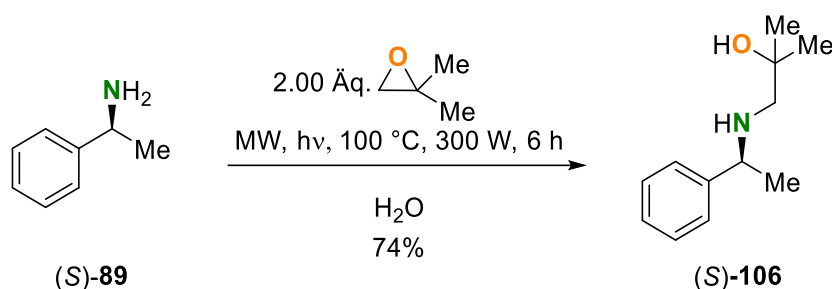
durch drei Faktoren bestimmt: den induktiven Effekt der organischen Reste, deren sterischen Anspruch sowie Solvatationseffekte.^[118]

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **105**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und *NoSpherA2*-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	105 (B2924) IAM	105 (B2924) <i>NoSpherA2</i>
Empirische Formel	C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	243.392	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
<i>a</i> [Å]	13.6863(4)	
<i>b</i> [Å]	6.1277(2)	
<i>c</i> [Å]	18.7145(5)	
α [°]	90	
β [°]	110.919(1)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1466.05(8)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.103	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.563	
<i>F</i> (000)	545.6	
Kristallgröße [mm ³]	1.47 × 0.111 × 0.058	
Strahlungsquelle	Cu K α (λ = 1.54178)	
Messbereich 2 θ [°]	6.92 to 149.1	
Index-Breite	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Gemessene Reflexe	48004	
Unabhängige Reflexe	3001 [<i>R</i> _{int} = 0.0278, <i>R</i> _{sigma} = 0.0090]	
Daten / Restraints / Parameter	3001/0/270	3001/0/410
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.109	1.081
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0485, <i>wR</i> ₂ = 0.1277	<i>R</i> ₁ = 0.0378, <i>wR</i> ₂ = 0.0966
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0495, <i>wR</i> ₂ = 0.1288	<i>R</i> ₁ = 0.0386, <i>wR</i> ₂ = 0.0976
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.68/−0.23	0.61/−0.11

Die bislang verwendeten organischen Reste sind allesamt Alkylsubstituenten mit einem +/-Effekt, der die Elektronendichte am Stickstoffzentrum erhöht und somit eine höhere Basizität erwarten lässt.^[118] Sterische Effekte und Solvatationseinflüsse lassen sich dabei nur schwer voneinander trennen, da sperrige Substituenten die Ausbildung von Solvathüllen um das Amin behindern und dadurch ebenfalls zu einer erhöhten Basizität beitragen können.^[119] Eine Quantifizierung dieser Effekte ist jedoch schwierig, da *iso*-Propylamin, *tert*-Butylamin und Cyclohexylamin vergleichbare Basizitäten aufweisen (pK_a der konjugierten Säuren: 10.63, 10.45 bzw. 10.64).^[120] Es ist daher plausibel, dass weniger die Basizität selbst als vielmehr der sterische Einfluss der Substituenten auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffs für die niedrigen Ausbeuten der Cyclohexylamin- und *tert*-Butylamin-Derivate verantwortlich ist, zumal freie Elektronenpaare einen erheblichen sterischen Anspruch besitzen.^[118] Darüber hinaus ist nicht auszuschließen, dass auch die unterschiedliche Löslichkeit der eingesetzten Amine in Wasser einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. Sterisch anspruchsvollere, stärker hydrophobe Substituenten können die Löslichkeit im wässrigen Medium verringern und somit die effektive Konzentration desamins in der Reaktionsphase reduzieren.

Als Besonderheit und um den Einfluss von chiraler Information zu überprüfen, wurde *S*-(–)- α -Phenylethan-1-amin mit 2,2-Dimethyloxiran zur Reaktion gebracht (s. Schema 4.13). Da es sich um ein primäres Amin handelt war zunächst zu erwarten, dass ein zweifach substituierter Aminoalkohol gebildet wird.



Schema 4.13: Reaktion von *S*-(–)- α -Phenylethan-1-amin mit zwei Äquivalenten Dimethyloxiran für sechs Stunden bei 100 °C in der Synthesemikrowelle bei 300 W in wässrigem Medium.

Die qualitative Testreaktion, die über sechs Stunden bei 100 °C und 300 W in der Synthesemikrowelle durchgeführt wurde, zeigte jedoch ein abweichendes Reaktionsverhalten. Sowohl die GC/EI-MS-Analyse als auch die NMR-Spektroskopie belegten, dass ausschließlich einfach hydroxyalkylsubstituierte Produkt (S)-106 gebildet wurde (s. Abbildung 4.16).

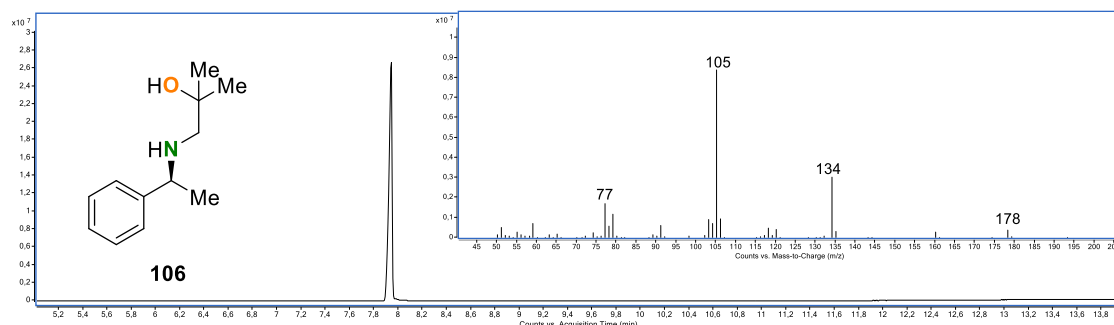


Abbildung 4.16: Gaschromatogramm und Massenspektrum des Rohprodukts der Reaktion aus Schema 4.13 nach sechs Stunden.

Auch im quantitativen Ansatz, der unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde, ließ sich nach sechs Stunden ausschließlich das monodentate Produkt nachweisen. Nach wässriger Aufarbeitung konnte (*S*)-**106** mit einer Ausbeute von 74% als farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit isoliert werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen Ausbeute sowie der chiralen Information stellt dieses Amin dennoch ein interessantes Ligandensystem für weiterführende Metallierungsstudien dar.

Ein möglicher Grund für das Ausbleiben einer zweiten nucleophilen Addition liegt im hohen sterischen Anspruch des Substituenten. Durch die zusätzliche Methylgruppe in Benzylposition ist die sterische Hinderung im Vergleich zu *N*-Methylbenzylamin deutlich erhöht, wodurch der Zugang des zweiten Oxiran-Äquivalents zum Stickstoffatom eingeschränkt sein dürfte. Zusätzlich können stereoelektronische Effekte sowie sekundäre Orbitalwechselwirkungen des aromatischen π -Systems eine weitere Annäherung verhindern.^[121]

Fazit: Die durchgeführten Syntheseexperimente zeigen, dass der sterische Anspruch und die Löslichkeit des eingesetzten Amins einen maßgeblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die erzielten Ausbeuten der Aminoalkohole besitzt (s. Abbildung 4.17). Mit zunehmender sterischer Hinderung nimmt die Ausbeute der gewünschten Produkte ab, was insbesondere bei Aminen wie Diphenylamin und Cyclohexylamin deutlich wird. In diesen Fällen trat anstelle einer sauberen Produktbildung die Ausbildung eines rosafarbenen Feststoffs auf, der auf eine Oligomerisierung beziehungsweise Polymerisierung des eingesetzten Oxirans hindeutet. Diese Nebenreaktionen schränken die Anwendbarkeit der Methode für stark sterisch anspruchsvolle Amine erheblich ein. Demgegenüber zeigen die bidentaten Aminoalkohole ein charakteristisches, wenn auch differenziertes Verhalten. Zwar werden diese Ligandensysteme unter

den gewählten Bedingungen nicht in optimalen Ausbeuten erhalten, jedoch zeichnen sie sich durch eine besonders einfache Aufarbeitung aus. Offenbar begünstigen intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen die Ausbildung supramolekularer Netzwerke, sodass die Produkte nach der Reaktion direkt aus heißem Wasser auskristallisieren. Dies stellt einen praktischen Vorteil gegenüber den monodentaten Systemen dar, auch wenn die isolierten Ausbeuten moderat bleiben. Für monodentate Aminoalkohole erweist sich die Synthesemethode insgesamt als robust und gut geeignet. In mehreren Fällen konnten die Produkte in hohen Ausbeuten isoliert werden, ohne dass Nebenreaktionen beobachtet wurden. Dies unterstreicht die grundsätzliche Eignung der Mikrowellen-unterstützten Epoxidöffnung in wässrigem Medium für diese Ligandenklasse. Die beobachteten Unterschiede im Reaktionsverhalten, insbesondere hinsichtlich Sterik, Mehrfachaddition sowie der Ausbildung von Nebenprodukten, lassen jedoch vermuten, dass neben rein sterischen Effekten auch elektronische Einflüsse eine Rolle spielen. Um ein tiefergehendes Verständnis des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus zu erlangen und mögliche Ansatzpunkte zur gezielten Optimierung der Reaktionsbedingungen zu identifizieren, werden im folgenden Kapitel quantenchemische Berechnungen herangezogen.

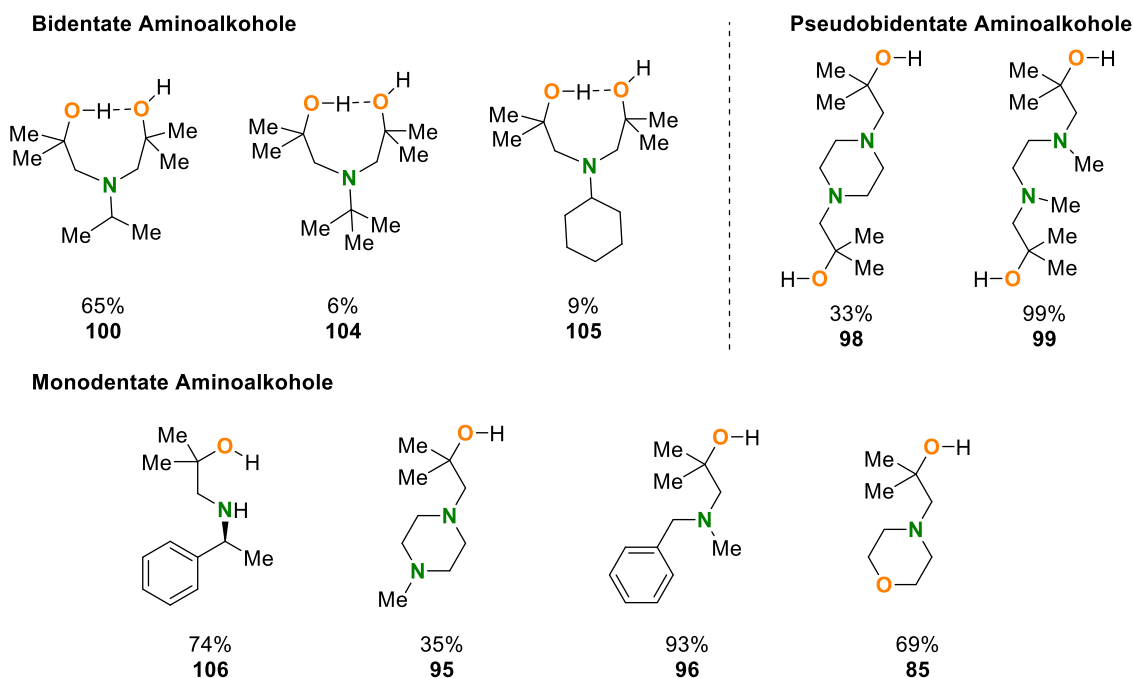
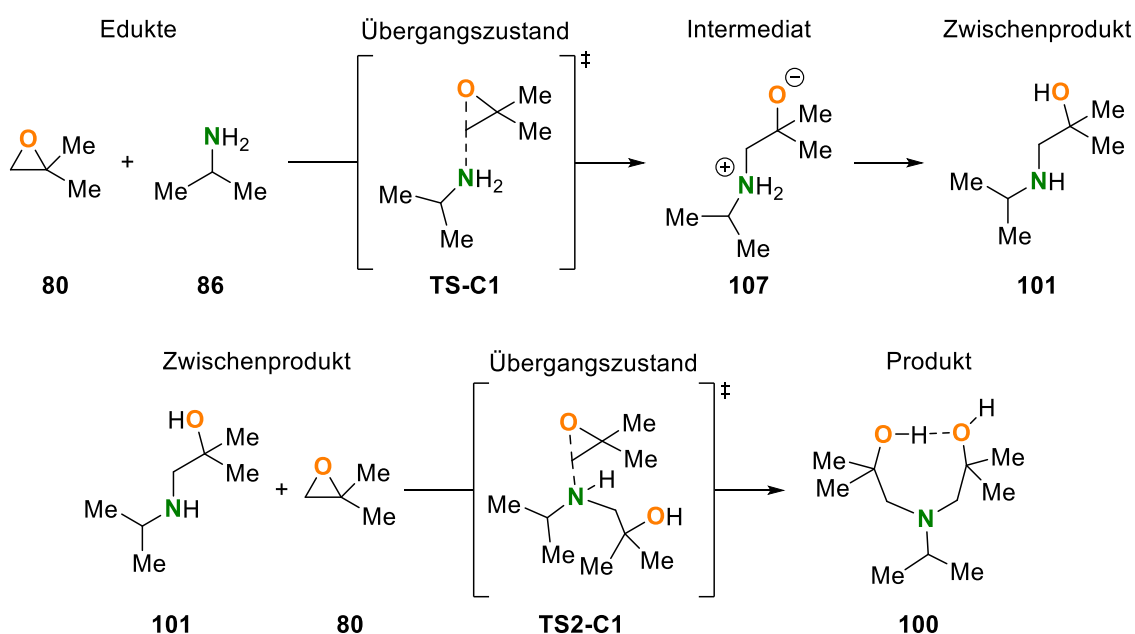


Abbildung 4.17: Synthetisierte Aminoalkohole inklusive Ausbeute mit der Synthesemikrowelle mit dem Lösungsmittel Wasser.

4.1.5 Quantenchemische Betrachtung der Einflüsse auf die Synthese

Aus den experimentellen Befunden ergibt sich zunächst die Frage nach dem zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus. Die beobachtete Regioselektivität der Ringöffnung, insbesondere der bevorzugte Angriff am sterisch weniger anspruchsvollen Kohlenstoffatom des Epoxids, wie er aus den Kristallstrukturen der erhaltenen Produkte hervorgeht, spricht für eine S_N2 -artige nucleophile Ringöffnung mit Rückseitenangriff. Ein solcher Reaktionspfad ist für Epoxidöffnungen unter basischen beziehungsweise nucleophilen Bedingungen gut belegt.^[122] Vor diesem Hintergrund sollen im Folgenden die Einflüsse des Lösungsmittels, der Temperatur sowie sterischer und elektronischer Substituenteneffekte auf die nucleophile Ringöffnung von 2,2-Dimethyloxiran quantenchemisch untersucht werden. Die Beobachtung, dass unter lösungsmittelfreien Bedingungen selektiv eine Einfachalkylierung desamins erfolgt, während im wässrigen Medium bevorzugt die Zweifachalkylierung stattfindet, weist auf einen maßgeblichen Einfluss der Reaktionsbedingungen hin. Zunächst wird die Reaktion von *iso*-Propylamin betrachtet, da unter lösungsmittelfreien Bedingungen selektiv der einfach hydroxyalkylsubstituierte Aminoalkohol **101** erhalten wurde, der im Folgenden als Zwischenprodukt bezeichnet wird. Darüber hinaus handelt es sich um ein vergleichsweise kleines Amin mit moderatem sterischen Anspruch, dessen überschaubare Systemgröße eine effiziente quantenchemische Behandlung erlaubt. Das System eignet sich daher als Referenz für die nachfolgenden Untersuchungen.



Schema 4.14: Postulierter Reaktionsmechanismus der nucleophilen Epoxidöffnung ausgehend von *iso*-Propylamin (**86**) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**).

Die einzelnen stationären Punkte wurden modelliert und auf dem Niveau M06-2X/6-31+g(d,p) geometrieoptimiert und eine Frequenzrechnung durchgeführt. Die Startgeometrie für das Produkt **100** wurde aus den Koordinaten der Molekülstruktur generiert. Zusätzlich wurde ein, nach dem Übergangszustand **TS-C1** vorliegendes zwitterionisches Intermediat betrachtet. Die quantenchemischen Berechnungen ergaben das in Abbildung 4.18 dargestellte Energiediagramm der Reaktion.

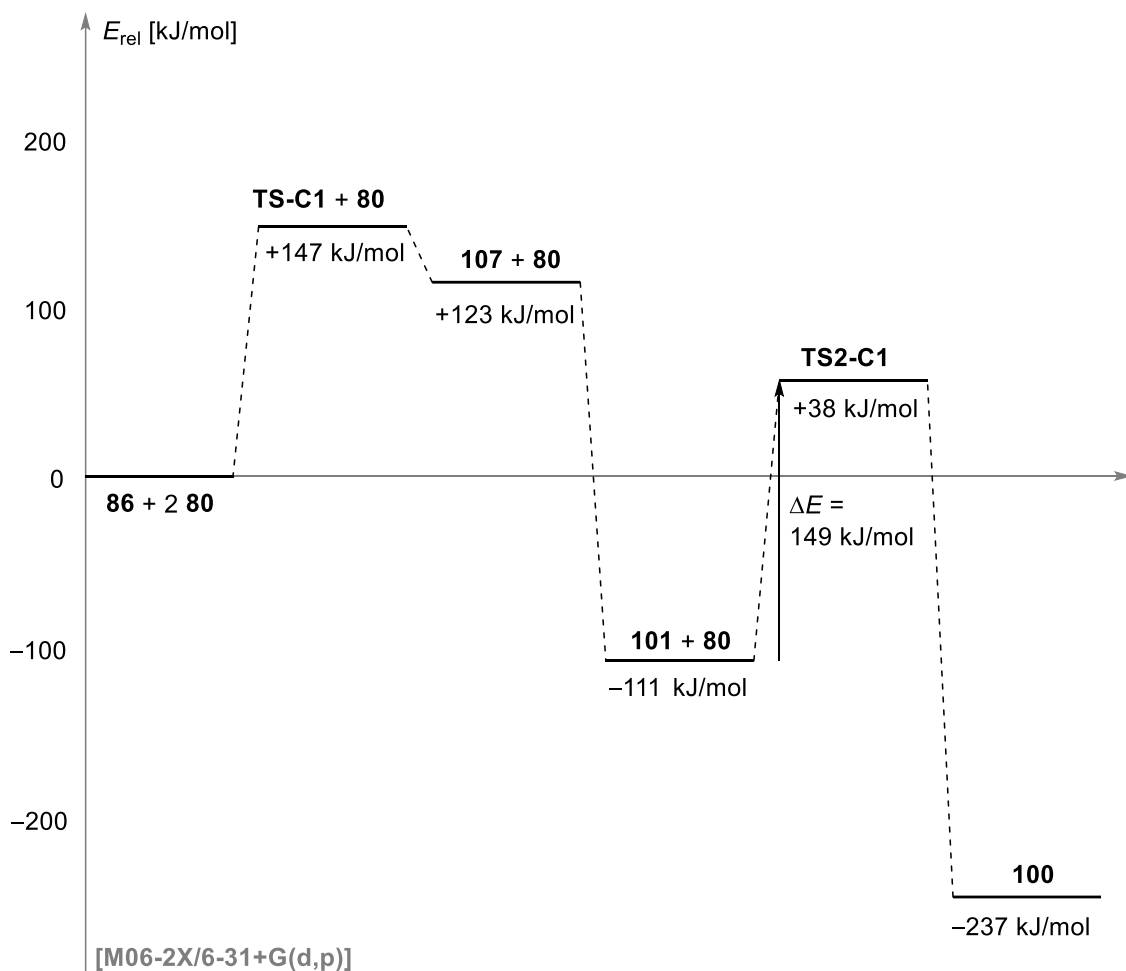


Abbildung 4.18: Energiediagramm der Reaktion von *iso*-Propylamin mit zwei Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran. Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p).

Für die quantenchemische Modellierung wurde *iso*-Propylamin zusammen mit zwei Äquivalenten Oxiran als Edukt in den isodesmischen Gleichgewichten eingesetzt, sodass beide Ringöffnungen innerhalb eines einheitlichen Reaktionsschemas betrachtet werden können. Das nach dem Übergangszustand betrachtete zwitterionische Intermediat liegt energetisch nur geringfügig unterhalb des jeweiligen Übergangszustands, sodass keine Stabilisierung vorliegt und diese Spezies im weiteren Verlauf nicht vertieft betrachtet wird. Ein direkter Übergangszustand zwischen den

beiden Reaktionsschritten konnte nicht lokalisiert werden. Es ist gut möglich, dass hier beispielsweise Protonenshuttles eine Rolle spielen und in der vorliegenden Modellierung nicht explizit erfasst sind. Auffällig ist hingegen, dass beide Produkte deutlich exotherm gebildet werden und Reaktionsenthalpien von -111 kJ/mol bzw. -237 kJ/mol aufweisen. Die starke energetische Begünstigung dürfte maßgeblich darauf zurückzuführen sein, dass bei der Ringöffnung des Oxirans erhebliche Ringspannung freigesetzt wird, was eine wesentliche thermodynamische Triebkraft der Reaktion darstellt. Die quantenchemischen Berechnungen in der Gasphase zeigen, dass die beiden Übergangszustände sehr hohe Aktivierungsbarrieren von 147 – 149 kJ/mol aufweisen. Diese erscheinen für eine unter den experimentellen Bedingungen ablaufende Reaktion vergleichsweise hoch, weshalb im nächsten Schritt Rechnungen unter Einbeziehung eines Lösungsmittelmodells durchgeführt wurden. Hierfür wurde das *Solvation Model based on Density*-Modell (kurz: SMD-Modell) verwendet, da es im Gegensatz zu rein elektrostatischen PCM-Modellen zusätzlich nicht-elektrostatische Beiträge berücksichtigt und daher häufig realistischere Energien liefert.^[123]

Es wurde daher für Wasser gerechnet, da hier die Reaktion experimentell erfolgreich durchgeführt werden konnte. Zusätzlich wurde Toluol als unpolares organisches Lösungsmittel berücksichtigt, während Ethanol als System mittlerer Polarität gewählt wurde (Abbildung 4.19). Die genauen Werte der quantenchemischen Berechnungen befinden sich in Tabelle 4.5. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Aktivierungsbarrieren mit zunehmender Solvation abnehmen. Bereits im unpolaren Lösungsmittel Toluol sinkt die erste Barriere gegenüber der Gasphase um etwa 24 kJ/mol. Gleichzeitig liegt der zweite Übergangszustand in Toluol noch 8 kJ/mol über **TS1**, sodass der zweite Reaktionsschritt weiterhin energetisch ungünstiger ist. Mit steigender Lösungsmittelpolarität nehmen beide Barrieren weiter ab. In Ethanol nähern sich die Übergangszustände energetisch deutlich an, während in Wasser beide Übergangszustände nahezu im selben Energiebereich liegen. Insbesondere wird der zweite Übergangszustand hier deutlich stabilisiert, was den experimentell beobachteten Reaktionsverlauf in Wasser erklärt.

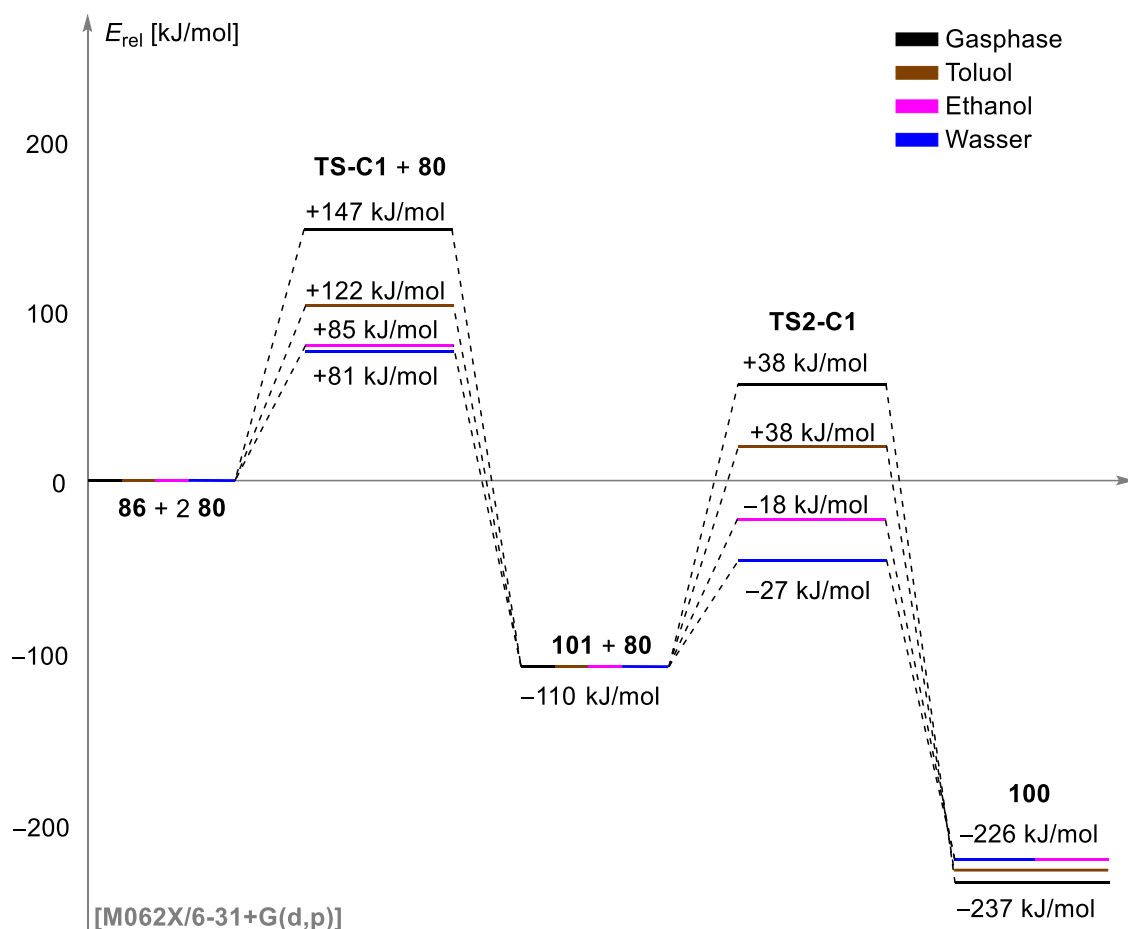


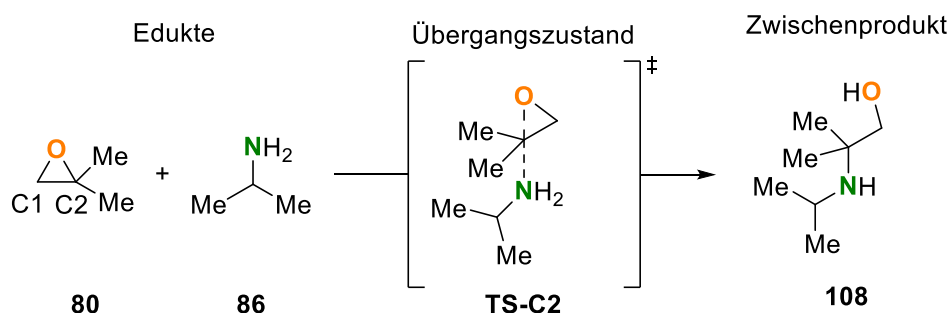
Abbildung 4.19: Qualitatives Energiediagramm der Reaktion von *iso*-Propylamin mit zwei Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran. Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p). Zusätzlich mit Lösungsmittelmodell SMD für Wasser, Ethanol und Toluol.

Tabelle 4.5: Energien der berechneten Zwischenprodukte, Produkte und Übergangszustände. In Klammern ist zusätzlich die Aktivierungsbarriere ΔE von TS2 angegeben. Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Modell	TS-C1 [kJ/mol]	101 [kJ/mol]	TS2 (ΔE) [kJ/mol]	Produkt 100 [kJ/mol]
Gasphase	147	-110	39 (149)	-237
Toluol	123	-108	23 (131)	-228
Ethanol	85	-110	-17 (92)	-227
Wasser	82	-110	-27 (83)	-226

Diese Stabilisierung lässt sich dadurch erklären, dass die Übergangszustände der nucleophilen Epoxidöffnung eine polare Struktur aufweisen. Durch den nucleophilen Angriff des Amins entsteht eine partielle Ladungstrennung mit positiver Ladungsdichte am Stickstoff und negativer Ladungsdichte am Sauerstoff, sodass polare Lösungsmittel diese Zustände besser stabilisieren können. Dieser Effekt ist für den zweiten Reaktionsschritt besonders relevant, da hier bereits eine veränderte elektronische Situation am Stickstoffzentrum infolge der ersten Substitution vorliegt. Geht man davon aus, dass die lösungsmittelfreien Reaktionsbedingungen einer Umgebung mit einer Polarität zwischen Toluol und Ethanol entsprechen, lässt sich auch die selektive Monoalkylierung erklären. In diesem Fall ist die erste Ringöffnung energetisch noch zugänglich, während die Barriere für den zweiten Schritt aufgrund sterischer sowie elektronischer Effekte erhöht ist, sodass die Reaktion nach der ersten Alkylierung stoppt.

Damit sind die Lösungsmiteinflüsse auf diese Reaktion geklärt. Im nächsten Schritt kann nun die Regioselektivität betrachtet werden. Bisher wurde das Oxiran in den Rechnungen ausschließlich an einem Kohlenstoffatom angegriffen. Daher wird im Folgenden untersucht, wie hoch die Energiebarrieren für eine Addition am sterisch anspruchsvolleren Kohlenstoffzentrum sind (s. Schema 4.15).



Schema 4.15: Reaktion des *iso*-Propylamins an das sterisch anspruchsvollere Kohlenstoffzentrum.

Der Vergleich der beiden möglichen Angriffspfade zeigt, dass der Übergangszustand für den Angriff am sterisch anspruchsvolleren Kohlenstoffzentrum in allen betrachteten Medien energetisch höher liegt als derjenige für den Angriff am weniger gehinderten Kohlenstoff (s. Abbildung 4.20). Damit ist dieser Reaktionsweg kinetisch benachteiligt. Unter Annahme einer Reaktionstemperatur von etwa 100 °C lassen sich aus den Differenzen der Aktivierungsenthalpien grobe Produktverteilungen abschätzen. In der Gasphase sowie in Wasser ist der Unterschied der Barrieren mit jeweils etwa 21 kJ/mol sehr groß, sodass hier nahezu ausschließlich der Angriff über **TS-C1** zu erwarten ist. In Toluol fällt die Differenz mit rund 9 kJ/mol deutlich geringer aus, was rechnerisch zu

einem kleinen, aber nicht völlig vernachlässigbaren Anteil des alternativen Angriffspfad führt. Am geringsten ist der Unterschied in Ethanol mit etwa 7 kJ/mol, sodass hier der zweite Angriffspfad am stärksten konkurrieren kann.

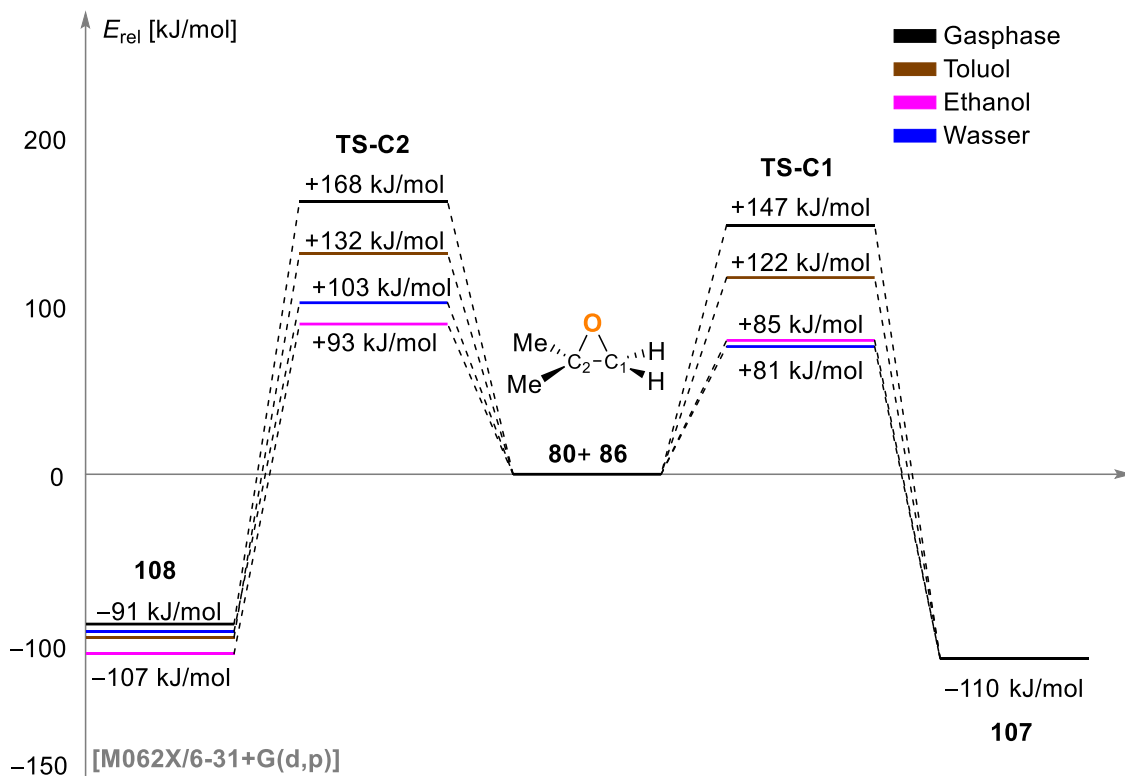
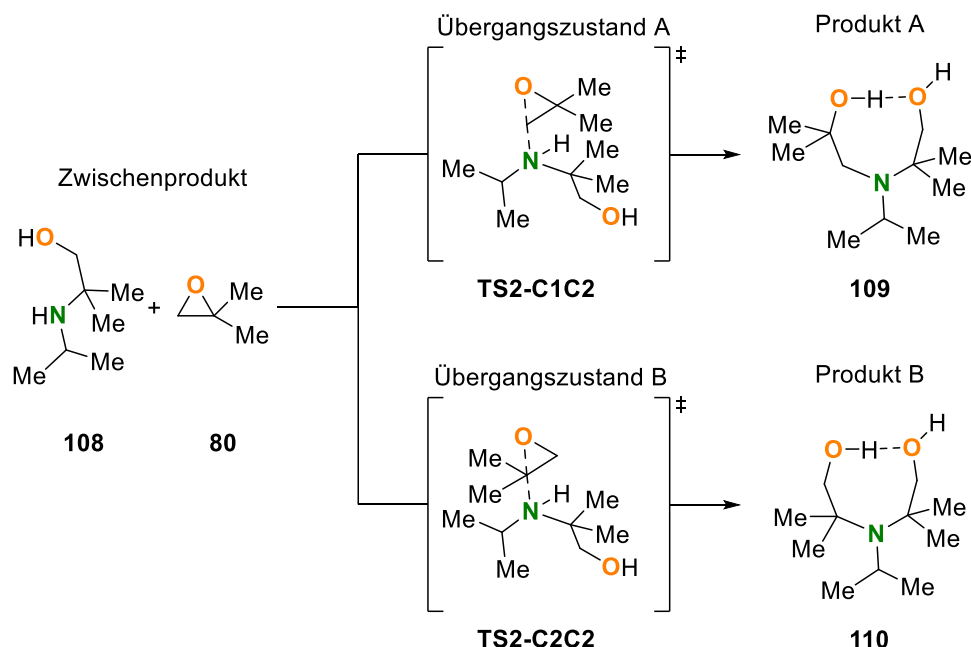


Abbildung 4.20: Qualitatives Energiediagramm der nucleophilen Epoxidöffnung durch *iso*-Propylamin. Dargestellt sind die Aktivierungsbarrieren für den ersten Angriff am weniger sterisch gehinderten (rechts) sowie am sterisch anspruchsvolleren Kohlenstoffzentrum (links). Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p) mit SMD-Modell für die Lösungsmittel Toluol, Ethanol und Wasser.

Die Stabilitäten der resultierenden Zwischenprodukte zeigen jedoch, dass beide Produkte nur in Ethanol annähernd gleich energetisch liegen, während in den übrigen Medien das Produkt aus dem Angriff am weniger gehinderten Kohlenstoff deutlich stabiler ist. Für Ethanol spricht dies dafür, dass das beobachtete Verhältnis in erster Linie durch die Höhe der Aktivierungsbarrieren bestimmt wird und somit kinetische Kontrolle vorliegt. In den anderen betrachteten Fällen zeigen dagegen sowohl die Barrieren als auch die Produktenergien in die gleiche Richtung, sodass dort neben der kinetischen auch eine thermodynamische Begünstigung des bevorzugten Angriffspfad vorliegt.

Nach Bildung des Zwischenprodukts **108** sind für die zweite Ringöffnung zwei Angriffsmöglichkeiten denkbar, entweder am sterisch anspruchsvolleren oder am

weniger gehinderten Kohlenstoffzentrum. Beide Reaktionspfade wurden daher in der vorliegenden Berechnungsreihe modelliert und unter Einbeziehung von Lösungsmittelmodellen untersucht (Schema 4.16).



Schema 4.16: Mögliche Reaktionsverläufe bei Verwendung des monodentaten Zwischenprodukts **108**.

Das qualitative Energiediagramm hierzu ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Für den Angriff am sterisch anspruchsvolleren Kohlenstoff (**TS2-C2C2**) liegen die Produkte nur geringfügig unterhalb der Edukte und sind damit thermodynamisch kaum begünstigt (ca. –11 bis –19 kJ/mol je nach Modell). Gleichzeitig sind die zugehörigen Übergangszustände extrem hoch und betragen 147 kJ/mol in Ethanol, 175 kJ/mol in Wasser, 208 kJ/mol in Toluol und 238 kJ/mol in der Gasphase. Dieser Reaktionspfad ist damit sowohl kinetisch als auch thermodynamisch deutlich unvorteilhaft und kann praktisch ausgeschlossen werden. Deutlich günstiger ist dagegen der Angriff am weniger gehinderten Kohlenstoff (**TS2-C1C2**). Die Übergangszustände liegen hier bei 85 kJ/mol in Ethanol, 109 kJ/mol in Wasser, 122 kJ/mol in Toluol und 147 kJ/mol in der Gasphase. Auch die Produkte sind deutlich stabiler (etwa –85 bis –92 kJ/mol). Dieser Verlauf entspricht damit dem bereits für den experimentell beobachteten Reaktionsweg beobachteten Trend, bei dem ebenfalls der Angriff am weniger sterisch gehinderten Kohlenstoff sowohl kinetisch als auch thermodynamisch bevorzugt ist. Wie schon beim ersten Reaktionsschritt zeigt sich auch hier, dass polare Lösungsmittel die Aktivierungsbarrieren deutlich absenken. Besonders niedrig liegt die Barriere erneut in Ethanol, während Wasser trotz höherer Polarität nicht zwingend die niedrigste Barriere

liefert. Dies deutet darauf hin, dass neben der reinen Lösungsmittelpolarität auch die genaue Struktur des Übergangszustands und dessen Ladungsverteilung eine Rolle spielt.

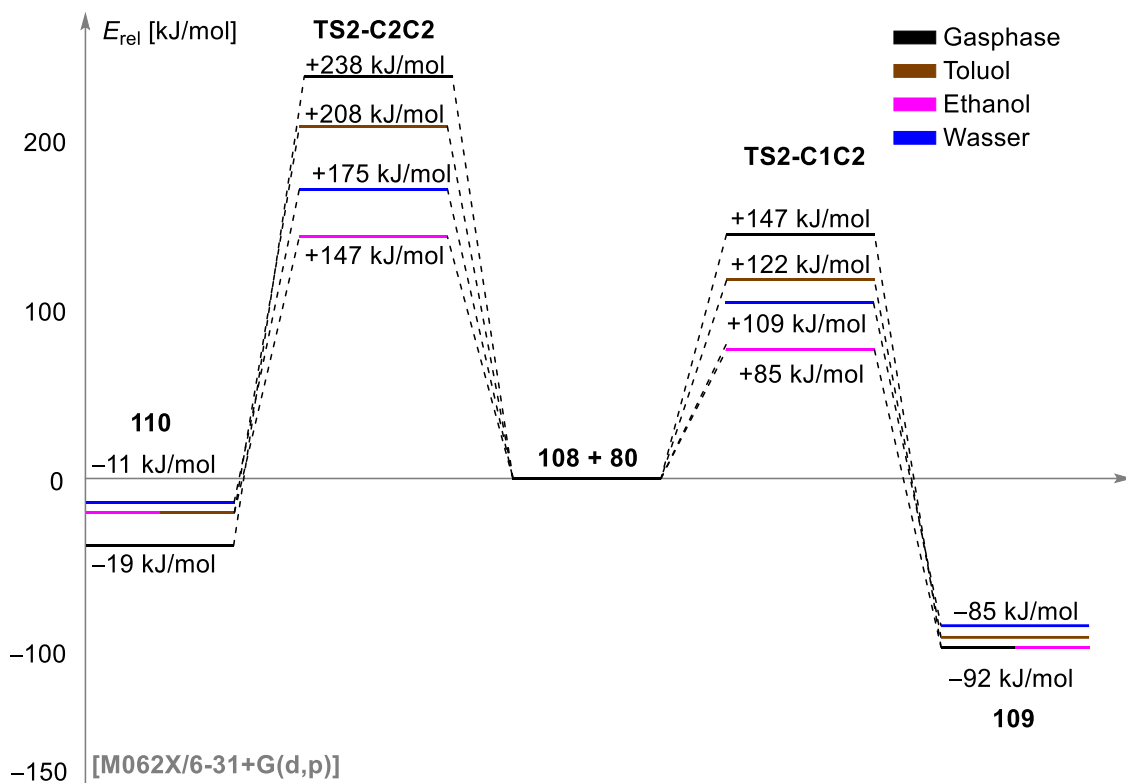
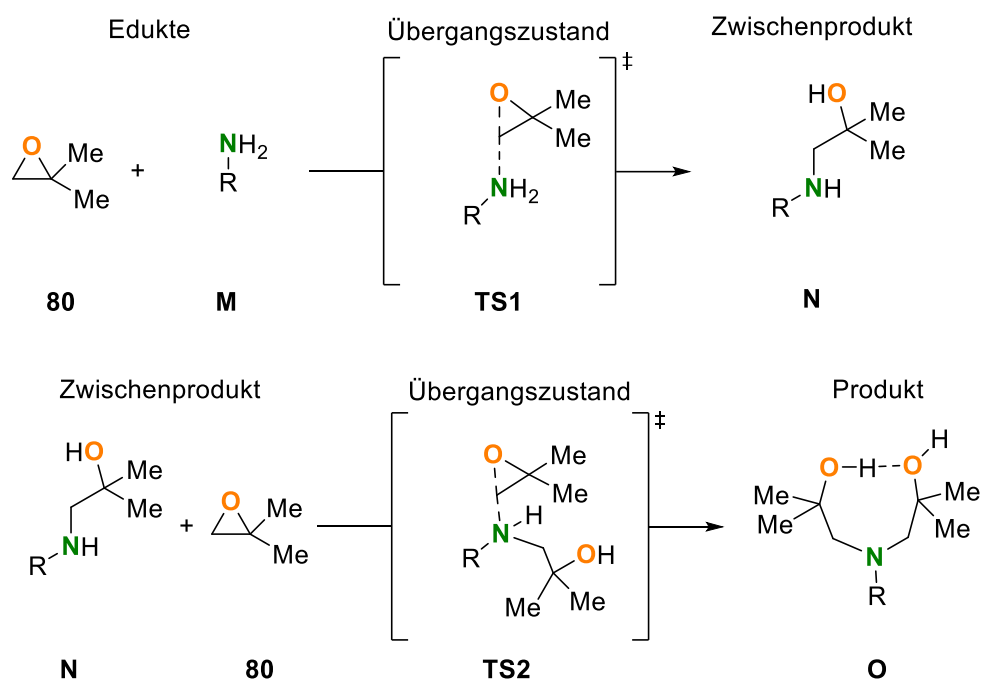


Abbildung 4.21: Qualitatives Energiediagramm der nucleophilen Epoxidöffnung durch **108**. Dargestellt sind die Aktivierungsbarrieren für den zweiten Angriff am weniger sterisch gehinderten (rechts) sowie am sterisch anspruchsvolleren Kohlenstoffzentrum (links). Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p) mit SMD.

Da sich in beiden Reaktionsschritten zeigt, dass sterische Effekte einen maßgeblichen Einfluss auf die Höhe der Aktivierungsbarrieren und damit auf den Reaktionsverlauf haben, soll im Folgenden der Einfluss der Sterik systematisch auf die Reaktion untersucht werden (s. Schema 4.17). Dies erfolgt durch den Vergleich von Methylamin, *iso*-Propylamin und *tert*-Butylamin. Die vollständigen Rechendaten sind im Anhang aufgeführt; im Folgenden wird daher nur auf die für die Diskussion relevanten Werte, insbesondere die Aktivierungsbarrieren von **TS1** und **TS2**, eingegangen (s. Tabelle 4.6).

Ein Vergleich der Übergangszustände der Sterikreihe zeigt zunächst, dass in der Gasphase für alle drei Amine nahezu identische Aktivierungsbarrieren für den ersten Reaktionsschritt vorliegen (**TS1-Methylamin** jeweils etwa 147–148 kJ/mol). Dies deutet darauf hin, dass der erste Übergangszustand relativ früh entlang der Reaktionskoordinate liegt und die N–C-Bindung noch nur wenig ausgeprägt ist, sodass

sterische Wechselwirkungen zwischen Amin und Epoxid hier noch keine entscheidende Rolle spielen.



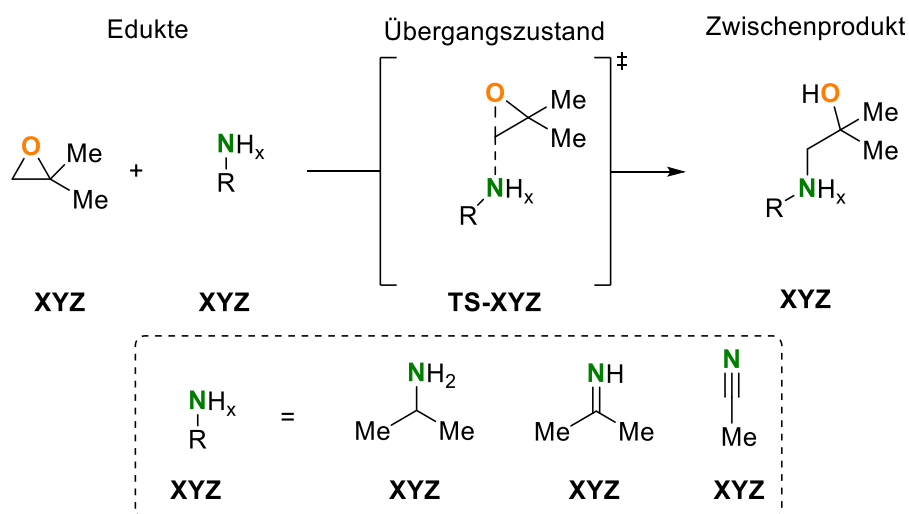
Schema 4.17: Reaktion eines Amins ($\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}$) mit 2,2-Dimethyloxiran um den Einfluss des sterischen Anspruchs auf die nucleophile Ringöffnung zu untersuchen.

Im zweiten Reaktionsschritt zeigt sich dagegen ein klarer sterischer Einfluss. Während **TS2** für Methylamin bei 143 kJ/mol liegt, steigt die Barriere für iso-Propylamin auf 149 kJ/mol und für tert-Butylamin deutlich auf 171 kJ/mol an. Der zweite Übergangszustand ist damit offenbar geometrisch stärker eingengt, sodass zunehmende Substituentengröße am Stickstoff direkt zu einer Destabilisierung führt. In den polaren Lösungsmitteln Ethanol und Wasser sinken die Aktivierungsbarrieren für alle Systeme deutlich ab. Für iso-Propylamin liegen in Wasser beide Barrieren nahezu gleich hoch, während bei Methylamin **TS2** sogar geringfügig unterhalb von **TS1** liegt. Für tert-Butylamin bleibt **TS2** dagegen weiterhin höher als **TS1**, was zeigt, dass polare Lösungsmittel zwar die absolute Höhe der Barrieren reduzieren, die relativen Unterschiede jedoch weiterhin durch sterische Effekte bestimmt werden. Eine Auffälligkeit stellt Toluol im Fall von Methylamin dar, da hier **TS1** vergleichsweise hoch liegt und nicht dem ansonsten beobachteten Trend folgt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der zugehörige Übergangszustand relativ kompakt und stark polarisiert ist und daher in einem unpolaren Lösungsmittel nur unzureichend stabilisiert wird. Insgesamt zeigt die Sterikreihe somit, dass der erste Reaktionsschritt vor allem durch Polarisierung und Lösungsmittelstabilisierung bestimmt wird, während im zweiten Schritt zunehmend sterische Effekte dominieren.

Tabelle 4.6: Energien der berechneten Übergangszustände der Sterikreihe, referenziert auf die jeweiligen Edukte. Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Sterik	Lösungsmittelmodell	TS1 [kJ/mol]	TS2 [kJ/mol]
Methylamin (111)	–	147	143
	Toluol	192	120
	Ethanol	83	82
	Wasser	81	76
<i>iso</i> -Propylamin (86)	–	147	149
	Toluol	122	131
	Ethanol	85	92
	Wasser	82	83
<i>tert</i> -Butylamin (87)	–	148	171
	Toluol	124	150
	Ethanol	86	105
	Wasser	81	94

Um weitere Einflüsse auf die Reaktion zu untersuchen, soll im Folgenden der Effekt der Hybridisierung des Amins betrachtet werden.

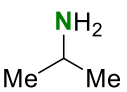
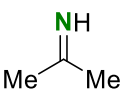


Schema 4.18: Reaktion eines Amins [$R-NH_x = iPr-NH_2$ ($x = 2$), $Me_2C=NH$ ($x = 1$), $MeC\equiv N$ ($x = 0$)] mit 2,2-Dimethyloxiran um den Einfluss der Hybridisierung auf die erste nucleophile Ringöffnung zu untersuchen.

Hierzu wird *iso*-Propylamin (**86**) als Referenzsystem mit sp^3 -hybridisiertem Stickstoffzentrum verwendet, während 2-Propanimin (**112**) und Acetonitril (**113**) als Systeme mit sp^2 - bzw. sp -hybridisiertem Stickstoffzentrum herangezogen werden (s. Schema 4.18). Acetonitril wird dabei gezielt in die Betrachtung einbezogen, da im weiteren Verlauf der Arbeit dessen Einsatz als Lösungsmittel vorgesehen ist und somit überprüft werden soll, ob unter den gewählten Bedingungen unerwünschte Nebenreaktionen am Lösungsmittel auftreten. Da für die Hybridisierungsreihe nicht in allen Fällen ein zweiter Angriff sinnvoll modelliert werden kann, wird im Folgenden nur der erste Übergangszustand **TS1** sowie die Stabilität des resultierenden Produkts betrachtet (s. Tabelle 4.7). Für Acetonitril ist ein zweiter Angriff strukturell nicht möglich, da das System kein nucleophil verfügbares Stickstoffzentrum mehr aufweist. Beim Imin **112** ist ein weiterer Angriff zwar formal denkbar, erscheint jedoch mechanistisch wenig sinnvoll. Der Vergleich der Systeme erfolgt daher auf Basis des ersten Reaktionsschritts, der den primären Einfluss der Hybridisierung auf die Nucleophilie und Reaktivität des Stickstoffs widerspiegelt.

Tabelle 4.7: Energien der berechneten Übergangszustände und Produkte der Hybridisierungsreihe. Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Amin	Lösungsmittelmodell	TS1 [kJ/mol]	Produkt [kJ/mol]

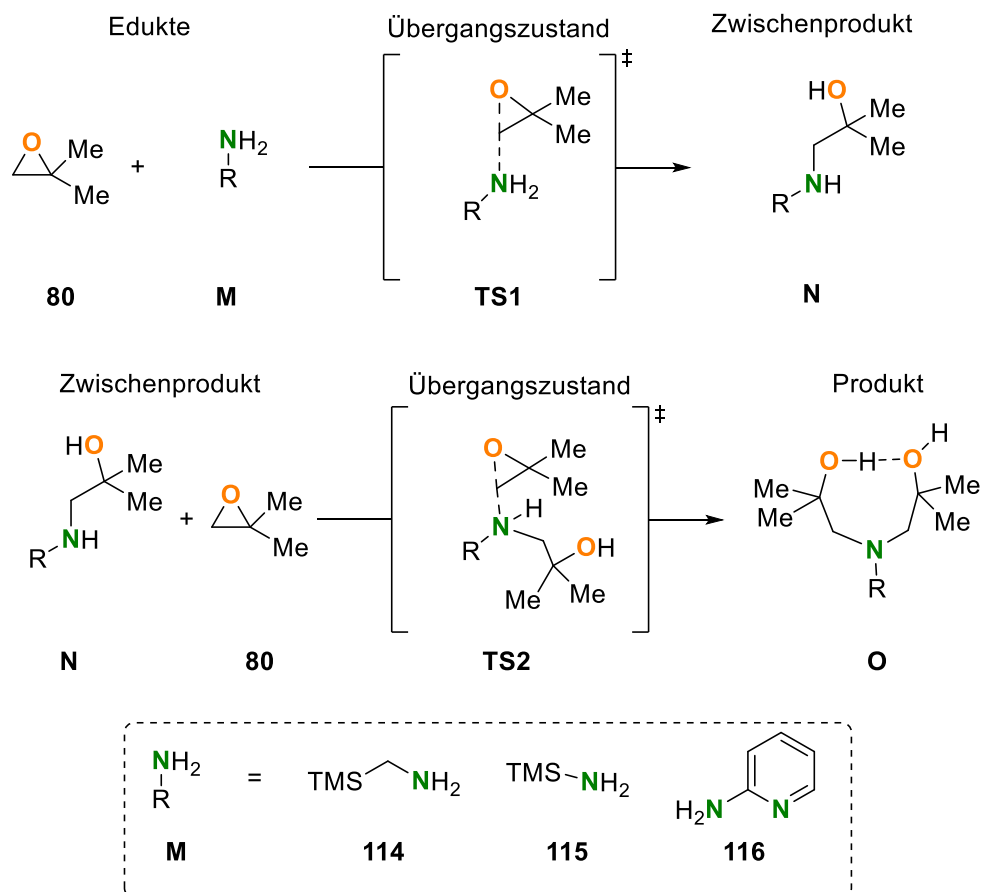
<i>iso</i> -Propylamin	–	147	–110
	Toluol	123	–108
86	Ethanol	85	–110
	Wasser	82	–110
2-Propanimin	–	148	–120
	Toluol	128	–117
112	Ethanol	96	–118
	Wasser	91	–120
Acetonitril	–	213	113
	Toluol	190	162
113	Ethanol	145	83
	Wasser	134	166

Der Vergleich von *iso*-Propylamin, 2-Propanimin und Acetonitril zeigt zunächst, dass *iso*-Propylamin und 2-Propanimin in der Gasphase sehr ähnliche Aktivierungsbarrieren für den ersten Schritt aufweisen (147 bzw. 148 kJ/mol). Auch die Produkte liegen in beiden Fällen deutlich unterhalb der Edukte (–110 bzw. –120 kJ/mol), sodass die Reaktion thermodynamisch begünstigt ist. Unter Einbeziehung eines Lösungsmittelmodells sinken die Barrieren erwartungsgemäß deutlich. Für *iso*-Propylamin reduziert sich **TS1** von 147 kJ/mol in der Gasphase auf 123 kJ/mol in Toluol sowie auf 85 bzw. 82 kJ/mol in Ethanol bzw. Wasser. Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für 2-Propanimin (128 kJ/mol in Toluol, 96 kJ/mol in Ethanol und 91 kJ/mol in Wasser). Damit zeigt sich, dass der Hybridisierungswechsel von sp^3 zu sp^2 in diesem Modell keinen dominanten Effekt auf **TS1** hat, sondern die Reaktivität im ersten Schritt weiterhin stark durch Solvation geprägt wird. Deutlich anders verhält sich Acetonitril mit seiner CN-Dreifachbindung. Hier steigt **TS1** in der Gasphase stark auf 213 kJ/mol an und bleibt auch in Lösungsmittelmodellen hoch (190 kJ/mol in Toluol, 145 kJ/mol in Ethanol und 134 kJ/mol in Wasser). Parallel dazu sind die Produkte nicht mehr stabilisiert, sondern liegen sogar oberhalb der Edukte (113 kJ/mol in der Gasphase sowie 83–166 kJ/mol in den Lösungsmittelmodellen). Das spricht dafür, dass der Angriff von Acetonitril auf das Epoxid sowohl kinetisch als auch thermodynamisch deutlich unvorteilhaft ist und unter

den betrachteten Bedingungen praktisch nicht erwartet werden kann. Die starke Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität, insbesondere die deutliche Absenkung der Barriere in Ethanol und Wasser, ist konsistent mit der Vorstellung, dass der Übergangszustand trotz schwacher Nucleophilie eine hohe Polarisierung aufweist und daher in polaren Medien stärker stabilisiert wird.

Insgesamt zeigt die Hybridisierungsreihe damit, dass *iso*-Propylamin und 2-Propanimin eine vergleichbare Reaktivität aufweisen, während Acetonitril aufgrund der deutlich reduzierten Nucleophilie des *sp*-hybridisierten Stickstoffs nicht mehr sinnvoll als Nucleophil eingesetzt werden kann. Dies spricht dafür, dass unter den gewählten Bedingungen keine konkurrierenden Nebenreaktionen am Lösungsmittel zu erwarten sind und somit eine prinzipielle Eignung von Acetonitril als Lösungsmittel gegeben ist.

Zuletzt sollen noch Substituenteneinflüsse am Amin auf die nucleophile Ringöffnung betrachtet werden. Der induktive Effekt von Alkylgruppen, der die Nucleophilie desamins erhöht, wurde bereits im Rahmen der Sterikreihe mit untersucht. Darüber hinaus werden im Folgenden weitere elektronische Effekte betrachtet. Hierzu zählt zum einen der sogenannte α -Effekt, bei dem benachbarte Heteroatome eine Stabilisierung negativer Ladungsanteile bewirken können und damit potenziell auch das freie Elektronenpaar am Stickstoff beeinflussen. Zum anderen wird ein β -Effekt untersucht, bei dem substituierende Gruppen in β -Position die Elektronendichte am Stickstoff erhöhen können. Zusätzlich wurde mit 2-Aminopyridin ein elektronenarmes System betrachtet, bei dem durch die *sp*²-hybridisierte, aromatische Struktur des Rings eine Verringerung der Elektronendichte am Stickstoff zu erwarten ist (s. Schema 4.19).



Schema 4.19: Reaktion eines Amins ($R = \text{TMSCH}_2$, TMS, 2-Pyridin) mit 2,2-Dimethyloxiran zur Untersuchung des Einflusses elektronischer Eigenschaften auf die nucleophile Ringöffnung.

Die Ergebnisse aus den quantenchemischen Berechnungen sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Das elektronisch deutlich ärmere 2-Aminopyridin zeigt bereits in der Gasphase eine sehr hohe Barriere für den ersten Reaktionsschritt (**TS1** = 210 kJ/mol), was die reduzierte Nucleophilie des Stickstoffs widerspiegelt. In den Lösungsmittelmodellen sinken diese Werte zwar deutlich (100, 106 und 126 kJ/mol für Wasser, Ethanol bzw. Toluol), bleiben jedoch weiterhin höher als bei den zuvor betrachteten Aminen. Nach der ersten Alkylierung erhöht sich die Elektronendichte am Stickstoff durch den induktiven Effekt der eingeführten Substituenten, sodass **TS2** in der Gasphase deutlich niedriger liegt. In Toluol steigt die Barriere gegenüber der Gasphase jedoch wieder an, während sie in Ethanol und Wasser nahezu gleich bleibt. Insgesamt bestätigt dieses System, dass eine verringerte Elektronendichte am Stickstoff direkt zu erhöhten Aktivierungsbarrieren führt und damit die Reaktivität deutlich herabsetzt.

Tabelle 4.8: Energien der berechneten Übergangszustände, referenziert auf die jeweiligen Edukte. Für **TS1** auf das jeweilige Amin und ein Äquivalent 2,2-Dimethyloxiran und für **TS2** auf das Zwischenprodukt und ein Oxiran **80**. Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Amin	Lösungsmittelmodell	TS1 [kJ/mol]	TS2 [kJ/mol]
Trimethylsilylmethanamin (114)	–	143	125
	Toluol	118	109
	Ethanol	80	72
	Wasser	73	67
Trimethylsilylamin (115)	–	143	176
	Toluol	135	155
	Ethanol	93	109
	Wasser	85	93
2-Aminopyridin (116)	–	210	171
	Toluol	126	152
	Ethanol	106	105
	Wasser	100	97

Ein Vergleich der beiden Trimethylsilyl-substituierten Amine zeigt zunächst, dass **114** und **115** in der Gasphase für den ersten Reaktionsschritt ähnliche Aktivierungsbarrieren aufweisen (**TS1** jeweils etwa 143 kJ/mol). Unter Einbeziehung von Lösungsmittelmodellen unterscheiden sich die Systeme jedoch deutlich. Für **114** liegen die Barrieren für **TS1** in allen Lösungsmitteln niedriger als für **115**, und auch **TS2** fällt hier jeweils nochmals geringer aus als **TS1**. Dies spricht dafür, dass die zusätzliche Methyleinheit die Elektronendichte am Stickstoff effektiver zur Verfügung stellt und zugleich die sterische Abschirmung reduziert, sodass die Reaktion insgesamt begünstigt wird. Damit erscheint **114** als deutlich reaktiveres Nucleophil als *iso*-Propylamin sowie **115**. Für **115** liegen dagegen die Barrieren für den zweiten Reaktionsschritt in allen betrachteten Fällen höher als für **TS1**. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Trimethylsilylgruppe ohne zusätzliche Methyleinheit sowohl die Elektronendichte stärker lokal stabilisiert als auch den Zugang zum Stickstoff sterisch stärker behindert.

Beide Effekte würden zu erhöhten Aktivierungsbarrieren führen und damit die Reaktivität dieses Systems verringern.

Fazit: Insgesamt zeigen die quantenchemischen Untersuchungen, dass der Reaktionsverlauf der nucleophilen Epoxidöffnung durch ein Zusammenspiel aus Lösungsmittelleffekten, sterischen Einflüssen sowie strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Amins bestimmt wird. Während polare Lösungsmittel die Aktivierungsbarrieren grundsätzlich deutlich absenken und damit die Reaktion ermöglichen, wird die Regioselektivität vor allem durch sterische Effekte kontrolliert. Unterschiede in der Struktur des Amins beeinflussen darüber hinaus direkt die verfügbare Elektronendichte am Stickstoff und damit dessen Nucleophilie, was sich in entsprechend veränderten Aktivierungsbarrieren widerspiegelt. Elektronische Substituenteneffekte können diese Trends zusätzlich verstärken oder abschwächen, indem sie die Elektronendichte am Stickstoff erhöhen oder verringern. Insgesamt ergibt sich damit ein konsistentes Bild, das sowohl die experimentell beobachteten Reaktionsverläufe als auch die Unterschiede zwischen den untersuchten Aminen erklären kann.

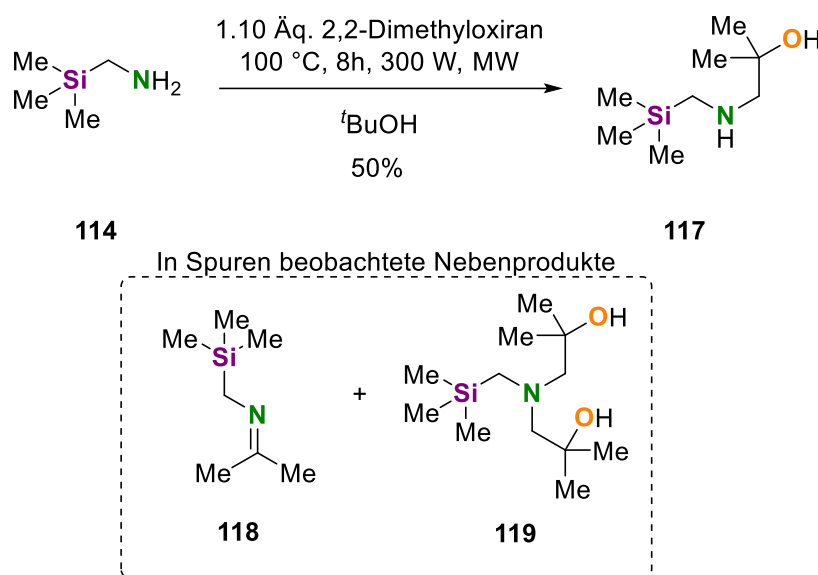
4.1.6 Erweiterung und Vereinfachung des Liganden

Aufbauend auf den zuvor durchgeführten quantenchemischen Berechnungen wurde im nächsten Schritt die Erweiterung und Vereinfachung des Ligandensystems untersucht. Ziel war es, die Grenzen der entwickelten Synthesestrategie systematisch auszuloten und deren Übertragbarkeit auf weitere Substrate zu evaluieren.

Es wurden nun alternative Reaktionsbedingungen gesucht, um aus primären Aminen gezielt monodentate Aminoalkohole zu erhalten. Dabei wurde *tert*-Butanol als Lösungsmittel eingesetzt, da es im Vergleich zu Ethanol einen höheren Siedepunkt aufweist und somit für Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen geeignet ist.

4.1.6.1 Monosubstituierte Liganden

Die Synthese eines monosubstituierten Aminoalkohols gelang mit **117**. Hierfür wurde das elektronenreiche Amin **114** eingesetzt (Schema 4.20). Der Grund für die Wahl diesesamins war die experimentelle Überprüfung der aus quantenchemischen Berechnungen abgeleiteten erniedrigten Energiebarriere.



Schema 4.20: Synthese des monodentaten Aminoalkohols **117** ausgehend von **114** und 2,2-Dimethyloxiran (**80**).

Die Synthese der ersten Zielverbindung **117** erfolgte durch die Reaktion von (Trimethylsilyl)methanamin mit einem geringen Überschuss an **80** in *tert*-Butanol. Die Aufarbeitung wurde mittels Kugelrohrdestillation durchgeführt, wobei das monosubstituierte Produkt **117** mit einer Ausbeute von 50% erhalten werden konnte. Nebenprodukt **118** wurde lediglich in Spuren beobachtet. Zusätzlich trat eine

disubstituierte Spezies **119** in Form eines bidentaten Aminoalkohols auf, die durch die destillative Aufreinigung abgetrennt werden konnte.

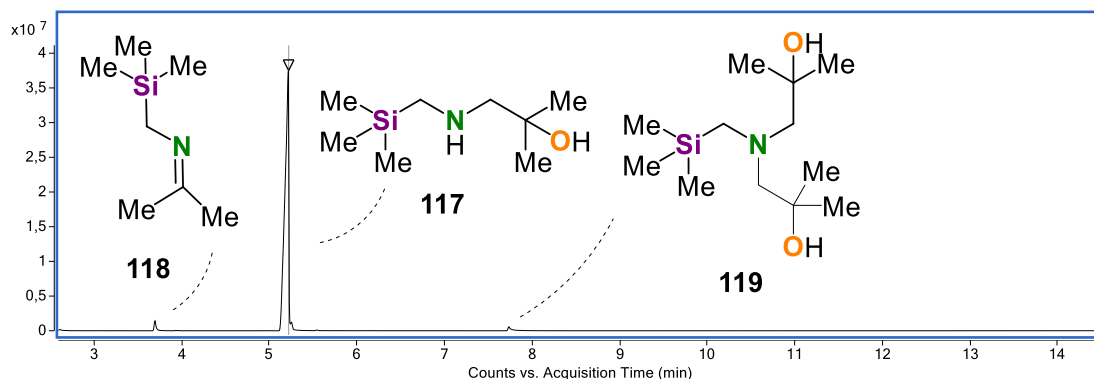


Abbildung 4.22: Gaschromatogramm der Reaktion von Trimethylsilylmethanamin mit **80** nach acht Stunden Reaktionszeit.

Die exakte Entstehung des Nebenprodukts **118** konnte bislang nicht eindeutig geklärt werden. Ein möglicher Zusammenhang zwischen der Bildung von **118** und der insgesamt geringen Ausbeute der Synthese von **117** kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Für das Zielprodukt **117** wurde keine Kristallisation beobachtet. Dagegen kristallisierte die disubstituierte Spezies **119** über Nacht zu farblosen, nadelförmigen Kristallen aus. Die Struktur von **119** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

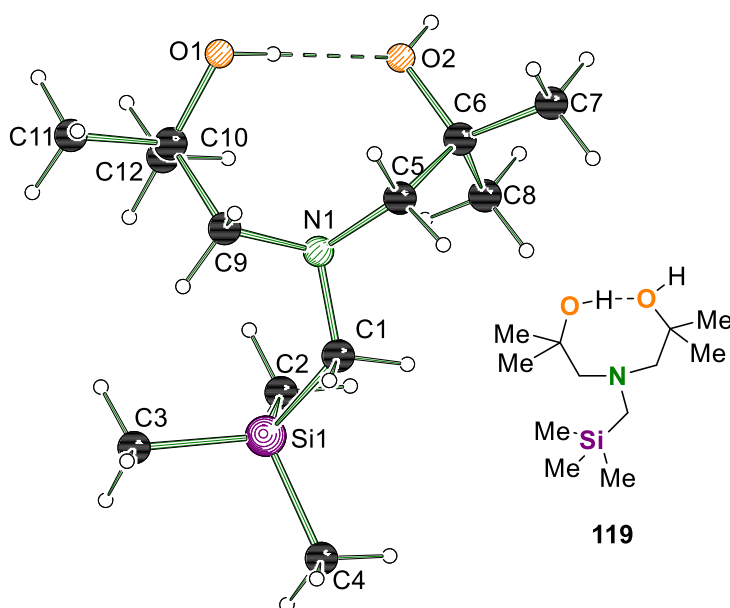


Abbildung 4.23: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **119** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si1–C1 1.8900(10), Si1–C2 1.8680(12), Si1–C3 1.8725(11),

Si1–C4 1.8710(12), O1–C10 1.4418(11), O2–C6 1.4371(12), N1–C5 1.4710(12), N1–C9 1.4642(11), N1–C1 1.4721(11), C5–C6 1.5344(9), O2–C6–C5 105.72(7), O2–C6–C7 109.40(7).

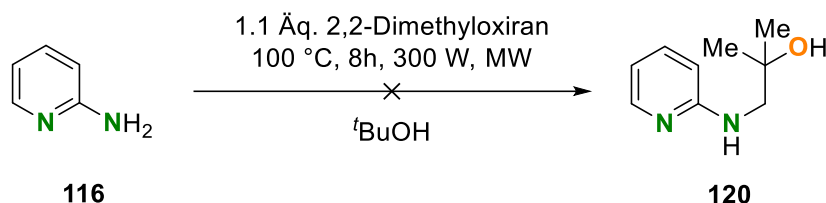
Tabelle 4.9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **119**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und NoSpherA2-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	119 (B3212) IAM	119 (B3212) NoSpherA2
Empirische Formel	$C_{12}H_{29}NO_2Si$	
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	247.45	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
a [Å]	10.965(5)	
b [Å]	6.309(3)	
c [Å]	22.875(11)	
α [°]	90	
β [°]	99.31(2)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1561.6(12)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.053	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.141	
$F(000)$	552	
Kristallgröße [mm^3]	$0.95 \times 0.222 \times 0.12$	
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Messbereich 2θ [°]	3.764 to 67.62	
Index-Breite	$-17 \leq h \leq 17, -9 \leq k \leq 9, -35 \leq l \leq 32$	
Gemessene Reflexe	57734	
Unabhängige Reflexe	6257 [$R_{int} = 0.0414, R_{sigma} = 0.0221$]	
Daten / Restraints / Parameter	6257/0/160	6257/0/406
Goodness-of-fit on F^2	1.089	1.063
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0353,$ $wR_2 = 0.0906$	$R_1 = 0.0234,$ $wR_2 = 0.0436$
-Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0445,$ $wR_2 = 0.0960$	$R_1 = 0.0328,$ $wR_2 = 0.0468$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.43/–0.27	0.22/–0.22

Die Verfeinerung mithilfe von *NoSpherA2* führte zu einer Verbesserung des R_1 -Wertes von 4.45% auf 2.34%, wobei alle Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden konnten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der disubstituierten Aminoalkoholspezies **119** zeigt insgesamt literaturübliche Bindungslängen. Für die C–C-Bindungen werden Werte um 1.512 Å beobachtet, wobei beispielsweise C6–C7 mit 1.5344(9) Å im erwarteten Bereich liegt, während die C–N- und C–O-Bindungen mit 1.469 Å bzw. 1.426 Å, ebenfalls gut mit Literaturwerten übereinstimmen, was sich auch in den gemessenen Werten von N1–C5 1.4710(12) Å sowie O1–C10 1.4418(11) Å widerspiegelt.^[116] Die C–Si-Bindung weist mit 1.8900(10) Å eine leicht verlängerte Bindungslänge auf. Die in der vorliegenden Struktur bestimmten Bindungslängen [Si1–C1: 1.8900(10) Å, Si1–C2–C4: 1.8680(12)–1.8725(11) Å] liegen jedoch im erwarteten Bereich und stimmen gut mit Literaturwerten überein. Eine entsprechende Übereinstimmung zeigt sich auch bei den Bindungswinkeln. Der überwiegende Teil der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome zeigt erwartete Bindungswinkel nahe dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Am Stickstoffatom N1 werden hingegen Bindungswinkel zwischen 111.10(6)° und 113.82(7)° beobachtet, was auf eine Umgebung hinweist, die weder vollständig trigonal-planar noch eindeutig pyramidal aufgebaut ist. Auffällig ist zudem die ungewöhnlich geringe Abweichung des O2–C6–C5-Winkels vom idealen Wert, der mit 105.72(7)° vergleichsweise klein ausfällt. Dies lässt sich durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Hydroxygruppen erklären. Zusätzlich tragen intermolekulare Wasserstoffbrücken der beiden Hydroxygruppen zur Stabilisierung der Kristallstruktur bei und begünstigen die Kristallisation der disubstituierten Spezies. Im Gegensatz dazu konnte für das monosubstituierte Produkt **117** keine Kristallisation des Reinstoffs beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass eine einzelne Hydroxygruppe für die Ausbildung eines stabilen Wasserstoffbrückennetzwerks im Festkörper nicht ausreichend ist.

Die Bildung der disubstituierten Aminoalkoholspezies **119** ist dabei zum einen auf den eingesetzten geringen Überschuss an 2,2-Dimethyloxiran zurückzuführen. Zum anderen zeigen quantenchemische Berechnungen, dass elektronische Effekte einen maßgeblichen Einfluss auf die Aktivierungsbarriere der zweiten Substitution ausüben. (Trimethylsilyl)methylamin weist unter den untersuchten Aminen die geringste Aktivierungsbarriere auf, sodass eine zweite Substitution energetisch begünstigt ist.

Für die Synthese des nächsten Aminoalkohols wurde daher auf das elektronenarme Pyridinderivat **116** zurückgegriffen (Schema 4.21).



Schema 4.21: Versuchte Synthese von **120** ausgehend von **116** und **80** in *tert*-Butanol unter Mikrowellenbedingungen.

Das 2-Aminopyridin (**116**) zeigte unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Umsetzung mit 2,2-Dimethyloxiran. Entsprechend ließ sich in der GC/EI-MS-Analyse ausschließlich das Edukt **116** nachweisen (Abbildung 4.24). Das vollständige Ausbleiben der Reaktion wird auf den Elektronenmangel des 2-Aminopyridins zurückgeführt. Insbesondere der elektronenziehende Effekt des Pyridin-Stickstoffatoms verringert die Elektronendichte am Aminstickstoff und hemmt damit die für die Umsetzung notwendige nucleophile Substitution. Dies bestätigt ebenfalls die quantenchemischen Berechnungen, die eine hohe Barriere für diese Reaktion prognostizierten.

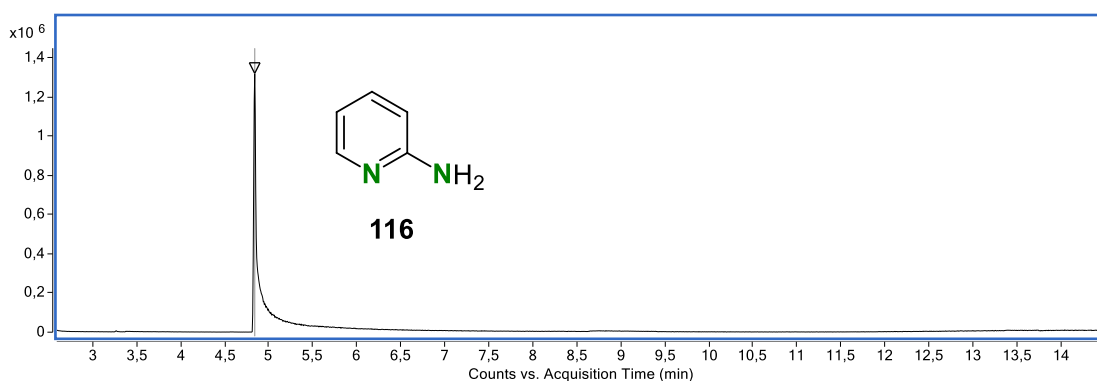
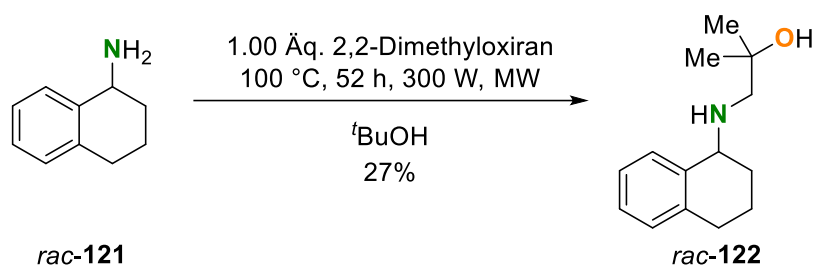


Abbildung 4.24: Gaschromatogramm der versuchten Synthese von **120**, bei der nur das Edukt detektiert werden konnte.

Die bei der Synthese des TMS-substituierten Aminoalkohols beobachtete Bildung des disubstituierten Nebenprodukts **119** hatte unmittelbare Konsequenzen für die Folgesynthese. Um eine Mehrfachsubstitution gezielt zu vermeiden, wurde 2,2-Dimethyloxiran in den nachfolgenden Reaktionen ausschließlich in äquimolarer Menge eingesetzt.

Die Reaktion wurde analog zur zuvor beschriebenen Aminoalkoholsynthese unter Einsatz einer Synthesemikrowelle durchgeführt. Als Amin kam das sterisch anspruchsvolle *rac*-**121** zum Einsatz, um den Einfluss eines voluminösen Organylrests gezielt zu untersuchen.



Schema 4.22: Synthese des Aminoalkohols **122** ausgehend von **121**.

Die Reaktion diente zugleich als Referenzreaktion für die nachfolgenden Umsetzungen sowie zur Überprüfung des Erhalts des Stereozentrums (Kapitel 4.1.7.1). Nach der wässrigen Aufarbeitung und destillativen Aufreinigung konnte das monosubstituierte Produkt *rac*-**122** isoliert werden, das als hochviskoses, leicht gelbliches Öl erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 27%.

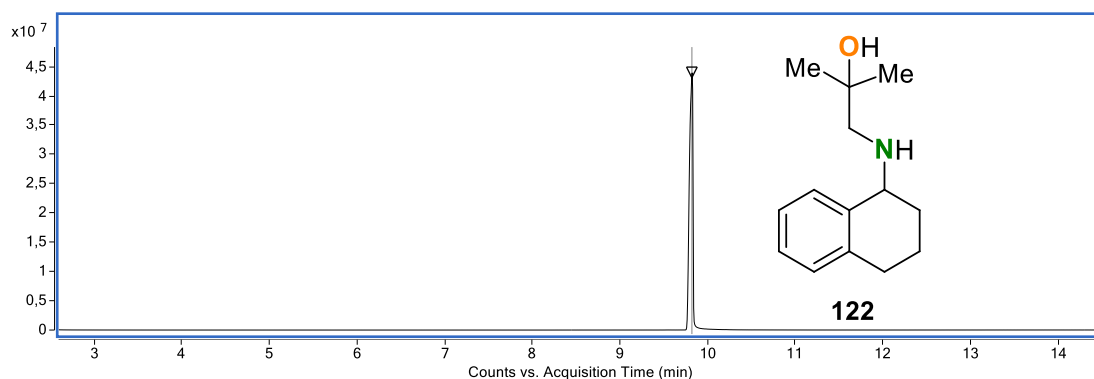
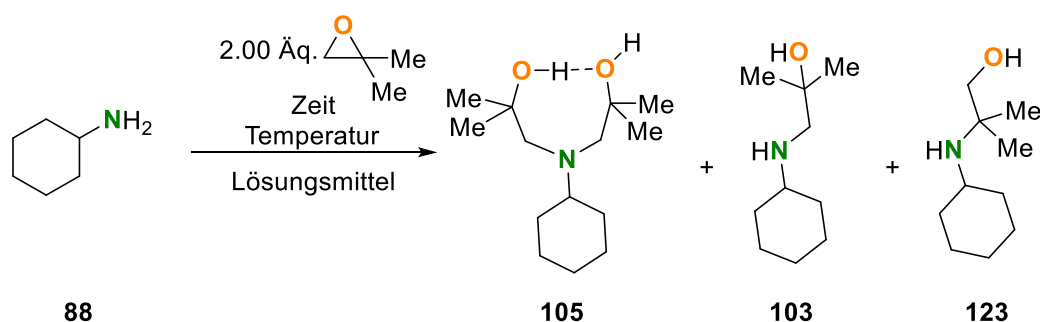


Abbildung 4.25: Gaschromatogramm der Reaktion von **121** mit 1.00 Äq. des 2,2-Dimethyloxirans.

Das Chromatogramm des Produkts *rac*-**122** nach destillativer Aufreinigung ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Trotz einer deutlich verlängerten Reaktionszeit von 52 h im Vergleich zur Synthese von **117** fiel die Ausbeute nahezu halbiert aus. Die geringe Ausbeute lässt sich einerseits auf erhebliche Überführungsverluste zurückführen, die aus der hohen Viskosität des Produkts resultieren. Andererseits ist von einer vergleichsweise hohen Aktivierungsbarriere der Reaktion auszugehen, welche die gebildete Produktmenge zusätzlich limitiert.

4.1.7 Optimierung der Reaktionsbedingungen und Chemoselektivität

Aufbauend auf den zuvor dargestellten quantenchemischen Ergebnissen, die einen deutlichen Einfluss des Lösungsmittels bei gleichzeitig untergeordneter Bedeutung sterischer Effekte nahelegen, wurde im Folgenden eine experimentelle Optimierung der Reaktion durchgeführt. Dabei wurden Lösungsmittel, Reaktionszeit und Temperatur systematisch variiert. Da unter wässrigen Bedingungen trotz hoher Chemoselektivität nur ein geringer Umsatz erzielt wurde, der sich in einer isolierten Ausbeute von lediglich 6% widerspiegelt, wurde im Folgenden Cyclohexylamin als Nucleophil untersucht, um den Einfluss des Substituenten auf die Reaktivität unter Beibehaltung der Lösungsmittelbedingungen experimentell zu überprüfen (s. Schema 4.23). Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde zudem die Regioselektivität der Epoxidöffnung betrachtet. Unter den gewählten Bedingungen erfolgt der nucleophile Angriff bevorzugt am sterisch weniger substituierten Kohlenstoffatom des Epoxids (anti-MARKOVNIKOV-Produkt), während ein Angriff am stärker substituierten Zentrum (MARKOVNIKOV-Produkt) energetisch benachteiligt ist.



Schema 4.23: Betrachtete Reaktion der Optimierung der Aminoalkoholsynthese. Produkte sind das zweifachalkylierte Hauptprodukt **105**, das anti-MARKOVNIKOV-Produkt **103** und das MARKOVNIKOV Produkt **123**.

Die Ergebnisse der experimentellen Optimierungen bezüglich Zeit, Temperatur und Lösungsmittel sind in Tabelle 4.10 dargestellt. In reinem Wasser wird die Reaktion zwar mit hoher Chemoselektivität zugunsten des disubstituierten Aminoalkohols **105** geführt, der Gesamtumsatz ist jedoch stark vermindert. Dies lässt sich plausibel durch konkurrierende Nebenreaktionen des Epoxids mit dem Lösungsmittel erklären, insbesondere durch die nucleophile Ringöffnung mit Wasser unter Bildung des entsprechenden Diols sowie durch Polymerisationsreaktionen, die unter wässrigen Bedingungen begünstigt sind. Zur Erhöhung des Umsatzes wurde daher ein Lösungsmittelgemisch eingesetzt. Acetonitril eignet sich hierbei aufgrund seiner guten

Mischbarkeit mit Wasser. Die verbesserte Löslichkeit der Reaktionspartner führt zu einer deutlichen Erhöhung des Umsatzes, geht jedoch mit einer Abnahme der Chemoselektivität einher. Unter polar aprotischen Reaktionsbedingungen wird bevorzugt die Bildung monodentater Produkte beobachtet, wobei sich stets ein Gemisch aus dem anti-MARKOVNIKOV-Produkt **103** und dem MARKOVNIKOV-Produkt **123** einstellt.

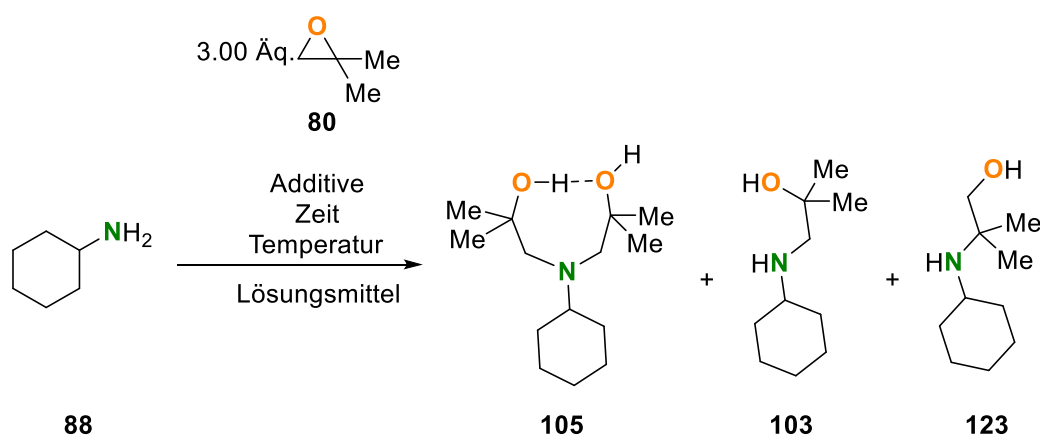
Tabelle 4.10: Einfluss von Lösungsmittel (reine Lösungsmittel bzw. 1:1-Gemische), Reaktionszeit und Temperatur auf Umsatz und Chemoselektivität bei der Synthese des bidentaten Aminoalkohols **105**.

Zeit/ h	Temperatur/ °C	Lösungsmittel	Umsatz/ %	105	103	123
6	100	H ₂ O	6	100	–	–
2	100	MeCN/ H ₂ O	83	35	42	23
16	100	Benzonitril/ H ₂ O	31	–	91	9
16	150	Benzonitril	21	–	79	21
2	100	MeCN/ ^t BuOH	15	–	65	35
2	150	MeCN/ ^t BuOH	75	–	65	35
2	150	MeCN	23	–	82	18

In benzonitrilhaltigen Systemen wird trotz erhöhter Temperatur ausschließlich die Bildung einfach substituierter Produkte beobachtet. Dies ist möglicherweise auf die im Vergleich zu Wasser geringere Fähigkeit von Benzonitril zurückzuführen, protische Wechselwirkungen auszubilden, wodurch die für die Ausbildung des zweifach hydroxyalkylsubstituierten Produkts erforderlichen Wechselwirkungen weniger effizient stabilisiert werden könnten. Dieser Zusammenhang wird durch die quantenchemischen Ergebnisse gestützt, die zeigen, dass in weniger polaren Lösungsmitteln wie Toluol die Aktivierungsbarrieren erhöht sind und somit die zweite Alkylierung energetisch benachteiligt ist (s. Kapitel 4.1.5). Auch in Systemen mit einem Benzonitril/Wasser-Gemisch wird dieser Effekt beobachtet, was darauf hindeutet, dass hier möglicherweise keine ausreichende Mischbarkeit der beiden Lösungsmittel vorliegt. Ebenso zeigt dies,

dass die Stabilisierung des polaren Übergangszustands in Benzonitril nicht ausreichend ist und dadurch die zweite Alkylierung gehemmt wird. Weiterhin zeigt dies, dass es nicht allein die Temperatur ist, die die Alkylierung begünstigt.

Für die nachfolgende Optimierungsstudie wurde daher ein 1:1-Gemisch aus Acetonitril und Wasser als Lösungsmittel gewählt, wobei insbesondere der Einfluss von Temperatur, Reaktionszeit und Additiven systematisch untersucht wurde. Zusätzlich wurde gemäß dem Prinzip von LECHATELIER ein weiteres Äquivalent 2,2-Dimethyloxiran eingesetzt, sodass insgesamt 3.00 Äquivalente verwendet wurden (s. Schema 4.24).



Schema 4.24: Reaktionsgleichung zur Umsetzung von Cyclohexylamin mit 2,2-Dimethyloxiran unter Zusatz ausgewählter Additive (3.00 Äq. Epoxid).

Die Tabelle 4.10 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung von Cyclohexylamin (**88**) mit 2,2-Dimethyloxiran (**80**) im Lösungsmittelgemisch MeCN/H₂O bereits ohne Zusatz von Additiven eine höhere Chemoselektivität zugunsten des dialkylierten Produkts **105** aufweist, wobei der Umsatz maßgeblich von Reaktionszeit und Temperatur abhängt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes, während eine Erhöhung der Temperatur auf 150 °C keinen zusätzlichen Vorteil bringt. Eine gezielte Veränderung des Reaktionsmediums durch Einstellung eines stark sauren bzw. basischen pH-Werts beeinflusst die Chemoselektivität hingegen deutlich. Unter alkalischen Bedingungen (1.0 M NaOH) wird bevorzugt die Bildung monodentater Aminoalkohole beobachtet, während unter stark sauren Bedingungen (1.0 M HCl) zwar erneut eine hohe Chemoselektivität erreicht wird, der Umsatz jedoch stark reduziert ist. Diese Befunde unterstreichen die zentrale Rolle protischer Wechselwirkungen sowie protonenvermittelter Schritte für die Ausbildung des bidentaten Produkts. Der Einsatz externer Additive zeigt keinen signifikanten positiven Einfluss auf die Reaktion. Während Aluminiumoxid zwar zur Bildung eines sauberen

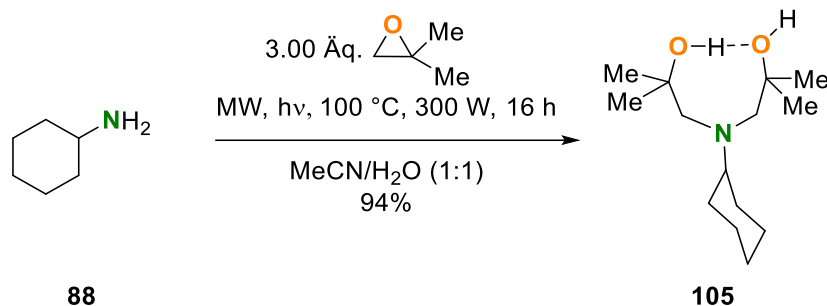
Produkts führt, unterscheidet sich der erzielte Umsatz nicht von der additivfreien Umsetzung.

Tabelle 4.11: Reaktionsbedingungen, verwendete Additive der Reaktion von Cyclohexylamin (**88**) mit 2,2-Dimethyloxiran unter Ausbildung der Produkte **105**, **103** und **123**.

Additive	Äq.	Zeit/ h	Temperatur/ °C	Lösungsmittel	Umsatz/ %	105	103/123
–	–	2	100	MeCN/ H ₂ O	18	100	–
–	–	15	100	MeCN/ H ₂ O	65	100	–
–	–	15	150	MeCN/ H ₂ O	42	100	–
–	–	2	100	MeCN/ 1.0 M NaOH	53	–	79/21
–	–	2	100	MeCN/ 1.0 M HCl	9	–	92/8
LiClO ₄	2.35	2	100	MeCN/ H ₂ O	32	100	–
Al ₂ O ₃	2.5	15	100	MeCN/ H ₂ O	68	100	–

Die Zugabe von Lithiumperchlorat resultiert neben der Bildung des gewünschten Produkts in Nebenreaktionen, insbesondere einer Polymerisation des Epoxids **80**.

Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Reaktion primär durch das Zusammenspiel aus Lösungsmittelsystem, Reaktionstemperatur und eingesetztem Stoffmengenverhältnis des Epoxids gesteuert wird, während LEWIS-saure oder heterogene Additive unter den untersuchten Bedingungen keinen zusätzlichen Aktivierungseffekt liefern. Unter weniger stark protischen Reaktionsbedingungen werden bevorzugt einfach substituierte Produkte gebildet, die als Gemisch aus anti-MARKOVNIKOV- und MARKOVNIKOV-Isomer auftreten. In rein wässrigen Systemen wird hingegen eine hohe Chemoselektivität zugunsten des bidentaten Produkts erreicht, allerdings bei deutlich reduziertem Umsatz.



Schema 4.25: Optimierte Reaktionsbedingungen der Synthese des dialkylierten Aminoalkohols **105**.

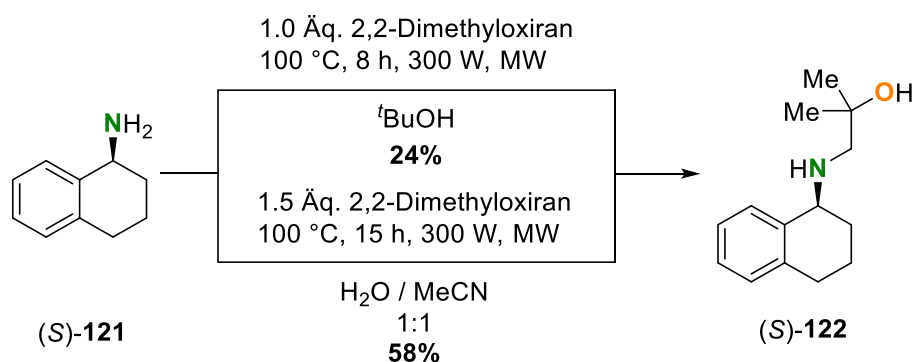
Da durch den Zusatz von Additiven keine Verbesserung der Reaktion erzielt werden konnte, wurde auf deren weiteren Einsatz verzichtet. Die Reaktionsbedingungen konnten schließlich durch Anpassung von Reaktionszeit und Äquivalenten des Epoxids optimiert werden. Unter Verwendung von 3.00 Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran (**80**) in einem Lösungsmittelgemisch aus MeCN/H₂O (1:1) bei 100 °C über 16 h unter Mikrowellenbedingungen wurde das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 94% erhalten (s. Schema 4.25). Im Vergleich zu vorherigen Versuchen mit kürzerer Reaktionszeit (s. Tabelle 4.11) zeigt sich, dass bereits geringe Änderungen der Reaktionsparameter, insbesondere der Reaktionsdauer unter Mikrowellenbedingungen, einen signifikanten Einfluss auf den Umsatz haben können, was auf eine erhöhte Sensitivität des Systems gegenüber den gewählten Bedingungen hindeutet.

4.1.7.1 Stereochemischer Einfluss auf die Reaktion

Die Synthese des korrespondierenden Aminoalkohols aus dem racemischen Amin (rac)-**121** gelang grundsätzlich, jedoch lediglich mit einer geringen Ausbeute von 27%. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde das enantiomerenreine Amin (S)-**121** eingesetzt, wobei gezielt der Einfluss des vorhandenen Stereozentrums untersucht wurde. Dabei lag der Fokus insbesondere darauf zu prüfen, ob das Stereozentrum unter den Reaktionsbedingungen erhalten bleibt. Dieser stellt unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine besondere Herausforderung dar, da benzyliche Kohlenstoffatome unter basischen Bedingungen zur Racemisierung infolge einer Deprotonierung neigen.^[124]

Zur gezielten Verbesserung der Reaktion wurden die Reaktionsbedingungen auf Grundlage parallel durchgeführter Untersuchungen optimiert (Schema 4.26). Durch diese Anpassungen konnte die Ausbeute der Synthese auf 58% gesteigert werden.

Ein Vergleich von Ausbeute und Reaktionszeit für die Synthese von *rac*-**122** und (*S*)-**122** zeigt, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 52 h keinen signifikanten Einfluss auf die erzielte Ausbeute hat. Während für die Synthese von *rac*-**122** eine Ausbeute von 27% erhalten wurde (Kapitel 4.1.6.1), konnte das enantiomerenreine Produkt (*S*)-**122** mit einer Ausbeute von 24% bei einer Reaktionszeit von 44 h isoliert werden. Der gleichmäßige Nachweis der jeweiligen Produkte erfolgte mittels GC/EI-MS (vgl. Abb. 4.6).



Schema 4.26: Vergleich der Synthesemethoden über das MeCN/H₂O-Gemisch mit der Synthese des monodentaten Liganden in *tert*-Butanol.

Eine Erhöhung der eingesetzten Oxiranmenge wirkt sich insgesamt positiv auf die erzielte Ausbeute aus. Dies lässt sich zum einen durch das Prinzip von LE CHATELIER erklären, zum anderen ist zu berücksichtigen, dass das Oxiran **80** unter den Reaktionsbedingungen auch an Nebenreaktionen beteiligt sein kann. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 gezeigt, können Oxirane insbesondere in Gegenwart sterisch anspruchsvoller Amine zur Polymerisation neigen, wodurch effektiv reaktives Oxiran aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird.

Eine Verlängerung der Reaktionszeit erwies sich hingegen nicht als vorteilhaft und führte zu keiner weiteren Verbesserung der Ausbeute. Deutlich bessere Ergebnisse konnten dagegen durch den Einsatz eines Lösungsmittelgemisches erzielt werden. Der beobachtete Effekt steht im Einklang mit den quantenchemischen Rechnungen und fügt sich in die entwickelte Optimierungsstrategie ein, mit der die verbesserten Reaktionsbedingungen rational begründet werden können.

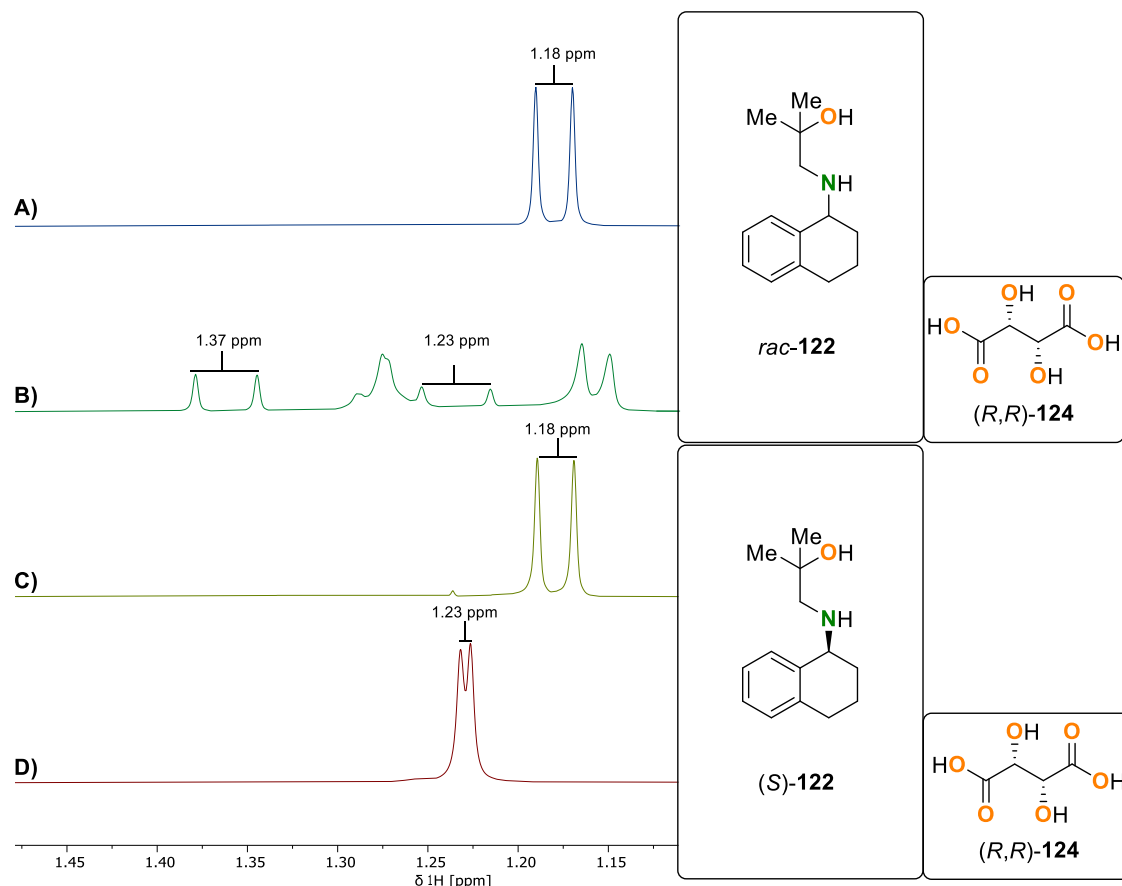


Abbildung 4.26: ¹H-NMR-Spektren (A–D) im Bereich von 1.12 – 1.45 ppm, aufgenommen bei 500 MHz (A, C) bzw. 600 MHz (B, D) in CDCl₃, der Verbindungen *rac*-122 und (*S*)-122, jeweils mit und ohne (*R,R*)-Weinsäure als *Shift*-Reagenz, dargestellt anhand der Signale der Methylprotonen.

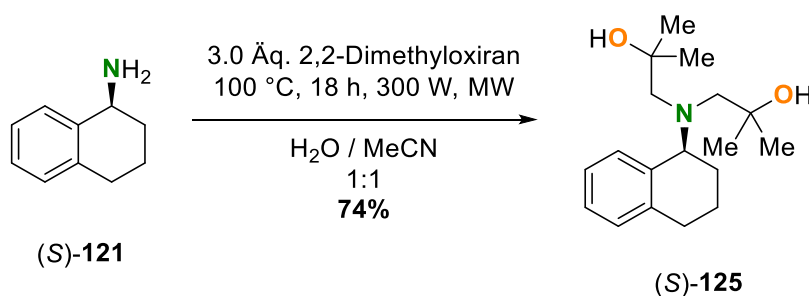
Zur Aufklärung des Enantiomerenverhältnisses wurde den Aminoalkoholen *rac*-122 und (*S*)-122 die chirale Säure (*R,R*)-Weinsäure in CDCl₃ zugesetzt. Die Wahl von (*R,R*)-Weinsäure erfolgte dabei gezielt, da sie mit dem Aminoalkohol zur Ausbildung diastereomerer Assoziate führen kann und somit grundsätzlich eine Unterscheidung der Enantiomere im ¹H-NMR-Spektrum ermöglichen sollte. Weitere getestete chirale Additive wie (*R*)-Mandelsäure und PIRKLES' Alkohol führten unter den gewählten Bedingungen jedoch zu keiner ausreichenden Signalaufspaltung, sodass diese für die vorliegende Fragestellung nicht geeignet waren. Für das Racemat *rac*-122 wird nach Zugabe von (*R,R*)-Weinsäure zwar eine Veränderung der Signalsituation beobachtet, die grundsätzlich mit der Ausbildung diastereomerer Wechselwirkungen vereinbar ist. Allerdings resultiert kein einfaches 1:1-Signalkonzept, sondern eine stark überlagerte und komplexe Signalsituation (Abbildung 4.26; B). Dies deutet darauf hin, dass im System nicht ausschließlich einfache 1:1-Addukte vorliegen, sondern mehrere Gleichgewichte zwischen unterschiedlichen Aggregaten bzw. Salzformen bestehen. Insbesondere ist

denkbar, dass neben den erwarteten 1:1-Addukten auch 2:1-Addukte gebildet werden, bei denen zwei Aminoalkoholmoleküle mit einer Weinsäureeinheit wechselwirken. Für das racemische System ergeben sich daraus verschiedene Kombinationen wie *R*-(*R,R*)-*R*, *S*-(*R,R*)-*S* sowie gemischte bzw. mesoartige *R*-(*R,R*)-*S*-Addukte, die zu einer Vielzahl überlagerter Signale führen können. Aufgrund dieser komplexen Gleichgewichtssituation ist eine eindeutige Zuordnung einzelner Signale zu spezifischen Enantiomeren nicht möglich. Eine zuverlässige Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses anhand der ¹H-NMR-Spektren kann daher nicht erfolgen. Die angewandte Methode entspricht etablierten Verfahren zur Bestimmung von Enantiomerenverhältnissen mittels chiraler Additive im NMR-Spektrum.^[125]

Zur eindeutigen Klärung der Konfiguration wurde daher auf die Umsetzung zum zweifach substituierten Derivat zurückgegriffen, das einer Einkristallstrukturanalyse zugänglich ist (vgl. Abschnitt 4.1.7.2). Auf diese Weise konnte die absolute Konfiguration unabhängig von den beschriebenen Assoziationsgleichgewichten im Lösungsmittel bestimmt werden.

4.1.7.2 Steuerung des Substitutionsgrades

Die Synthese des Aminoalkohols **117** zeigte, dass selbst bei einem nur geringen Überschuss an Oxiran **80** die Bildung bidentater Spezies auftreten kann. Vor diesem Hintergrund stellte sich die Frage, ob sich die Ausbildung der disubstituierten Spezies gezielt über die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen steuern lässt. Aufgrund der bei der Synthese von **117** ungeklärten Iminbildung wurde das Amin (*S*)-**121** gezielt für die Darstellung der disubstituierten Spezies eingesetzt.



Schema 4.27: Reaktion von (*S*)-**121** mit 2,2-Dimethyloxiran unter Bildung des dialkylierten Aminoalkohols (*S*)-**125** im Lösungsmittelgemisch von Wasser/Acetonitril.

Analog zur Synthese von (*S*)-**125** verläuft die Reaktion unter angepassten Parametern jedoch gezielt zur Bildung des disubstituierten Aminoalkohols (*S*)-**125** (Schema 4.27). Hierfür wurden die Reaktionsparameter im Vergleich zur monosubstituierten Synthese

optimiert, insbesondere im Hinblick auf die eingesetzte Oxiranmenge. Der Einsatz von drei Äquivalenten Oxiran **80** führte zur Bildung des farblosen Produkts (S)-**125** mit einer Ausbeute von 74% (Abbildung 4.27).

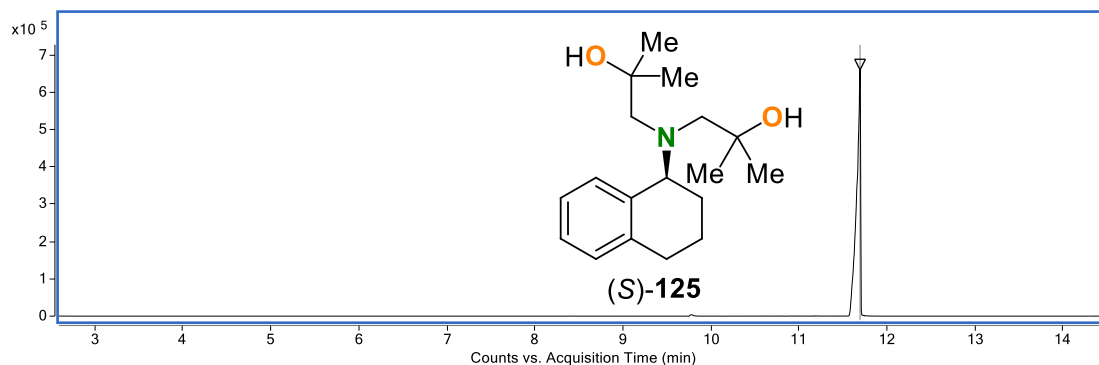


Abbildung 4.27: Gaschromatogramm von (S)-**125** Aufreinigung mithilfe von Kristallisation.

Der Aminoalkohol (S)-**125** kristallisierte unmittelbar nach der Überführung aus dem Reaktionsgefäß. Bereits innerhalb weniger Sekunden bildeten sich farblose, blockförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 4.28).

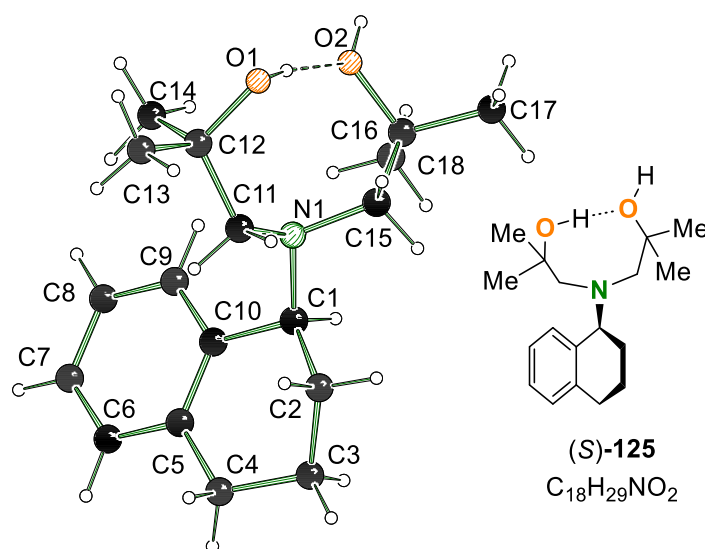


Abbildung 4.28: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (S)-**125** (B3278) im Kristall, ermittelt mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.534(2), C2–C3 1.527(2), C8–C7 1.389(3), N1–C1 1.4844(18), N1–C11 1.4686(17), O1–C12 1.4440(17), O1–C12–C13 105.07(12), O2–C16–C15 106.41(12), C3–C2–C1 111.60(12), C4–C3–C2 109.24(13), C11–N1–C1 112.26(11), C11–N1–C15 113.92(11).

Tabelle 4.12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S)-**125**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und NoSpherA2-Verfeinerung.

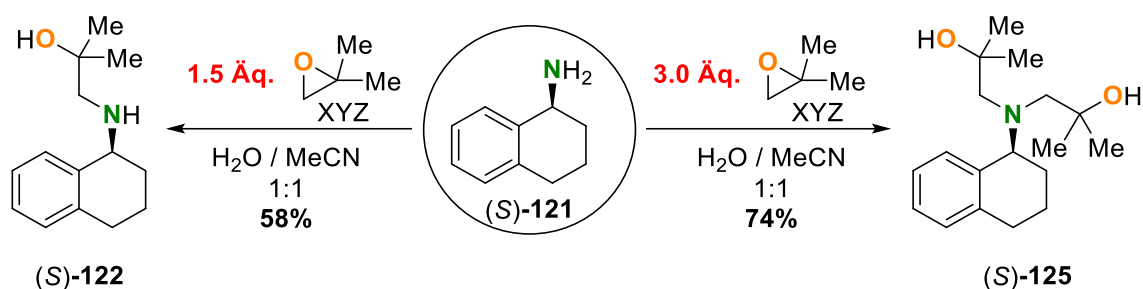
Verbindung (Messnummer)	(S)- 125 (B3278) IAM	(S)- 125 (B3278) NoSpherA2
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₉ NO ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	291.42	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
<i>a</i> [Å]	8.4203(7)	
<i>b</i> [Å]	14.1314(8)	
<i>c</i> [Å]	14.4091(8)	
α [°]	90	
β [°]	90	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1714.5(2)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.129	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.564	
<i>F</i> (000)	640	
Kristallgröße [mm ³]	0.238 × 0.216 × 0.19	
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	
Messbereich 2 θ [°]	8.764 to 148.912	
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	
Gemessene Reflexe	23181	
Unabhängige Reflexe	5316 [<i>R</i> _{int} = 0.0613, <i>R</i> _{sigma} = 0.0338]	
	9891 [<i>R</i> _{int} = 0.0421, <i>R</i> _{sigma} = 0.0159]	
Daten / Restraints / Parameter	3497/0/307	3497/0/452
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.039	1.104
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0261,	<i>R</i> ₁ = 0.0128,
	<i>wR</i> ₂ = 0.0651	<i>wR</i> ₂ = 0.0266
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0269,	<i>R</i> ₁ = 0.0135,
	<i>wR</i> ₂ = 0.0658	<i>wR</i> ₂ = 0.0269
Flack-Parameter	0.01(6)	0.03(5)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.19/–0.12	0.06/–0.05

Die Verfeinerung mithilfe von NoSpherA2 zeigt eine Verbesserung des *R*₁-Wertes von 2.69% auf 1.28%, wobei alle Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden konnten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von (S)-**125** zeigt insgesamt literatortypische Bindungslängen. Die aromatischen C–C-Bindungen liegen bei etwa 1.380 Å, während

für die C–O-Bindungen ein Wert von 1.426 Å beobachtet wird, der gut mit den entsprechenden Bindungslängen in (S)-**125** übereinstimmt. Auffällig ist hingegen eine verlängerte N1–C1-Bindung. Darüber hinaus bestätigt die Struktur eindeutig den Erhalt der absoluten Konfiguration, sodass unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Racemisierung auftritt.

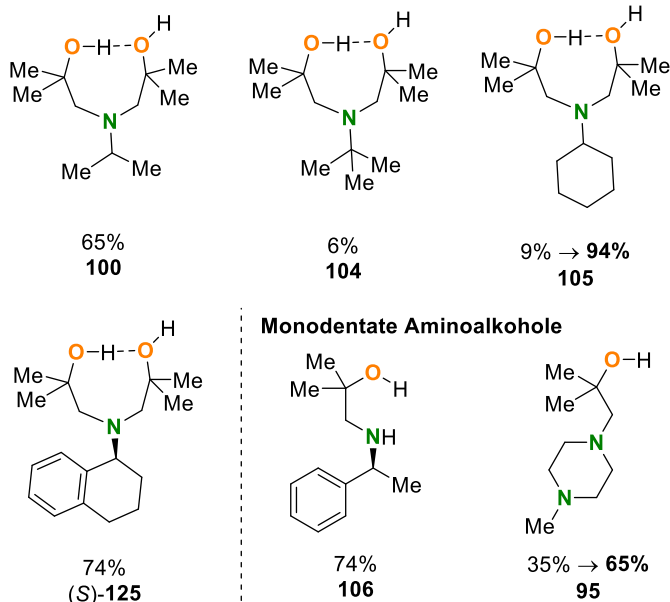
Fazit: So konnte gezeigt werden, dass die entwickelte Synthesemethode unter Verwendung eines Acetonitril/Wasser-Gemisches zu deutlich verbesserten Ausbeuten führt. Die Kombination aus experimentellen Untersuchungen und quantenchemischen Berechnungen sowie mechanistischen Überlegungen zeigt, dass die Reaktion maßgeblich durch das Zusammenspiel von Lösungsmittel, Temperatur und eingesetztem Stoffmengenverhältnis gesteuert wird. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Ringöffnung unter Erhalt der stereochemischen Information erfolgt, was für einen S_N2-artigen Mechanismus spricht. Unter rein wässrigen Bedingungen wird eine hohe Chemoselektivität zugunsten der zweifach hydroxyalkylsubstituierten Produkte erreicht, jedoch bei geringem Umsatz. Unter Verwendung von Alkoholen werden hingegen bevorzugt einfach substituierte Produkte gebildet, wobei ein Gemisch aus anti-MARKOVNIKOV- und MARKOVNIKOV-Isomeren entsteht (anti-MARKOVNIKOV ca. 92:8). Die gezielte Einstellung der Produktverteilung über das eingesetzte Stoffmengenverhältnis des Epoxids ist in Schema 4.28 exemplarisch dargestellt. Die Verwendung eines Acetonitril/Wasser-Gemisches ermöglicht schließlich einen Kompromiss aus hohem Umsatz und steuerbarer Selektivität, sodass durch Variation der Äquivalente gezielt einfach oder zweifach substituierte Produkte zugänglich sind (s. Schema 4.28 und Abbildung 4.29). Ein praktischer Vorteil rein wässriger Systeme liegt in der einfachen Aufarbeitung durch Extraktion und Entfernen des Lösungsmittels sowie in der leichten Isolierbarkeit zweifach substituierter Produkte durch Kristallisation. Demgegenüber erfordert die Darstellung einfach substituierter Produkte unter Verwendung von Acetonitril/Wasser-Gemischen oder sterisch anspruchsvollerer Substrate häufig eine destillative Aufreinigung. Insgesamt zeigt sich, dass nur durch das abgestimmte Zusammenspiel von Lösungsmittel, Temperatur und Äquivalenten eine gezielte Einstellung von Umsatz und Selektivität möglich ist. Als Ausblick bietet die Verwendung enantiomerenreiner Epoxide, beispielsweise Propylenoxid, die Möglichkeit, den Reaktionsmechanismus weiter aufzuklären

und insbesondere die Stereochemie der Ringöffnung experimentell zu verifizieren.

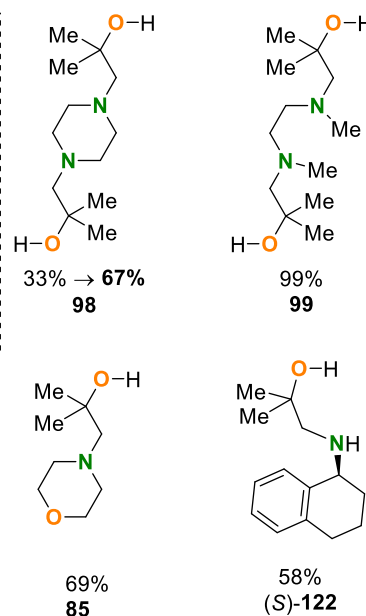


Schema 4.28: Einstellung des gewünschten Produkts anhand der Verwendung unterschiedlicher Äquivalente am Beispiel des Amins (S)-121.

Bidentate Aminoalkohole



Pseudobidentate Aminoalkohole



Monodentate Aminoalkohole

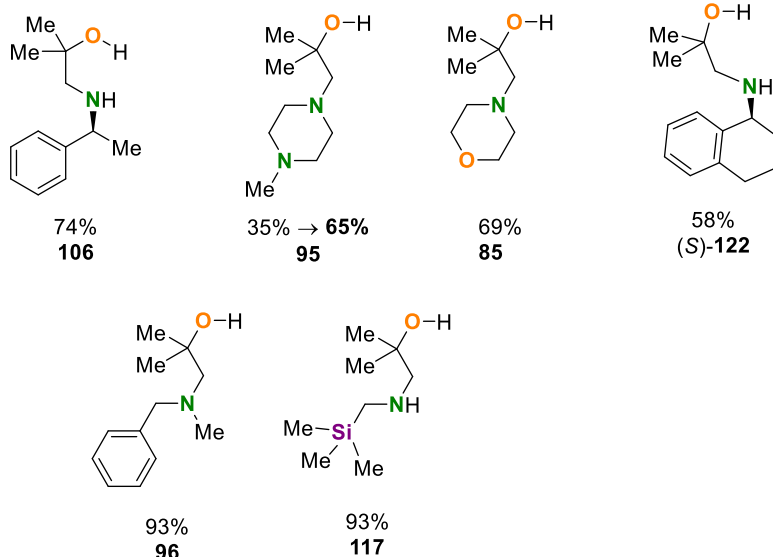


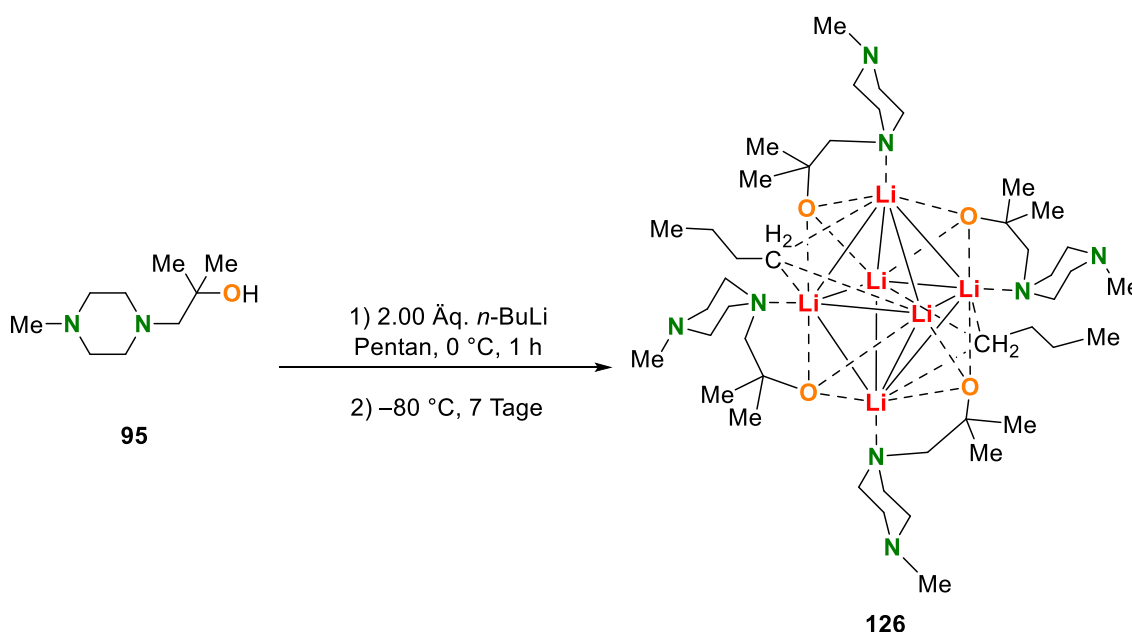
Abbildung 4.29: In dieser Arbeit hergestellte Aminoalkohole. Mit Pfeilen sind die durch die optimierten Reaktionsbedingungen erhaltenen Ausbeuteerhöhungen dargestellt.

4.1.8 Metallierungs- und Folgeexperimente

Nach der Etablierung der Syntheserouten, sollen die Aminoalkohole nun auf ihre Eigenschaften als Metallreagenzien getestet werden. Im Folgenden sollen die erfolgreichen Metallexperimente vorgestellt werden. Für eine Übersicht der nicht erfolgten Umsetzungen wird auf Kapitel 6.2.7 verwiesen.

4.1.8.1 Metallierungsexperimente mit Lithiumreagenzien

Zunächst soll mit den monodentaten Aminoalkoholen angefangen werden. Dafür wurde **95** mit unterschiedlichen Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt, jedoch kristallisierte nur das Produkt von **126** mit zwei Äquivalenten (Schema 4.29). **126** kristallisierte aus Pentan bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ als farblose Nadeln.



Schema 4.29: Synthese des $[(n\text{-Bu})_2(\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O})_4\text{Li}_6]$ -Hexamers ausgehend von **95** und zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (**27**).

Das Hexamer wird aus vier deprotonierten Ligandenmolekülen und zusätzlich zwei *n*-Butyllithium-Einheiten gebildet, die jeweils mit einem Lithiumatom einen Fünfring ausbilden (s. Abbildung 4.30). Die Alkoxidgruppen dieser Fünfringe überkappen vier der sechs Flächen des Li_6 -Oktaeders, zwei der verbleibenden Flächen werden durch *n*-Butyl-Anionen μ_3 -koordiniert. Wie für Li_6 -oktaedrische Strukturen typisch, bleiben zwei Oktaederflächen unbesetzt.

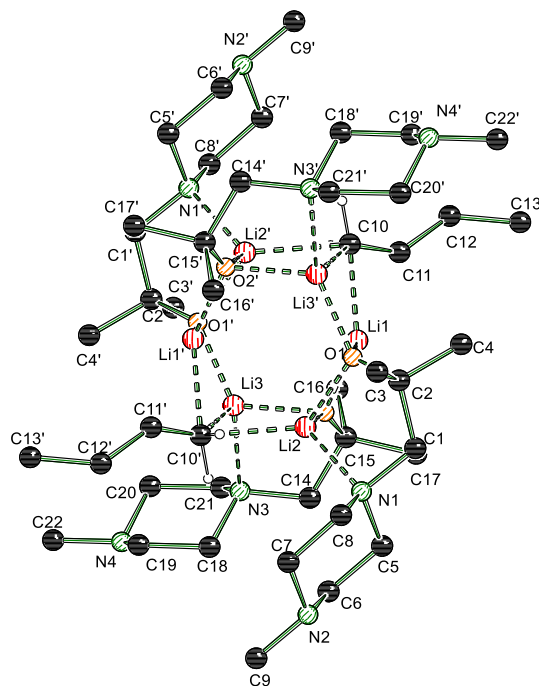


Abbildung 4.30: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **126** (B2889) im Festkörper. Der Übersichtlichkeit halber wurden alle Wasserstoffatome bis auf die der carbanionischen Zentren nicht dargestellt (für vollständige Darstellung s. Abbildung 4.31). Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: $1-x$, $1-y$, $1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: O1–Li1 1.957(3), O1–Li2 1.888(3), O1–C2 1.408, C10–Li1 2.230(3), C1–C2 1.542(3), N1–Li1 2.159(3), N3–Li3 2.326(3), H11B–Li2 2.013(19), C10'–Li1–Li2 43.87(9), C10'–Li1–Li3' 97.83(13), Li1–Li3–Li2 49.28(10), C11–H11B–Li2 97.9(11).

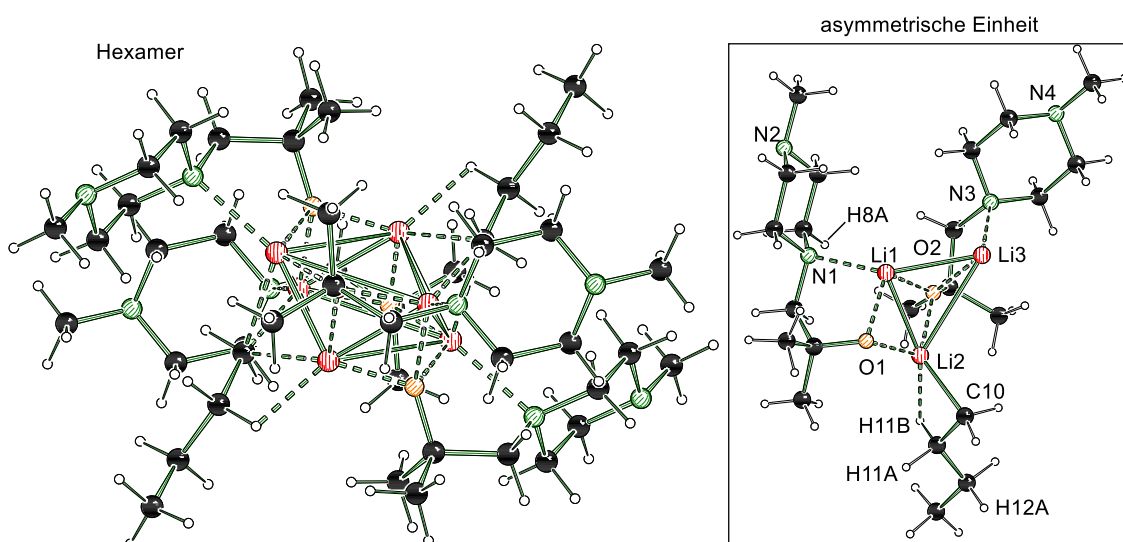


Abbildung 4.31: Hexameres Strukturmotiv und die asymmetrische Einheit von **126** im Kristall.

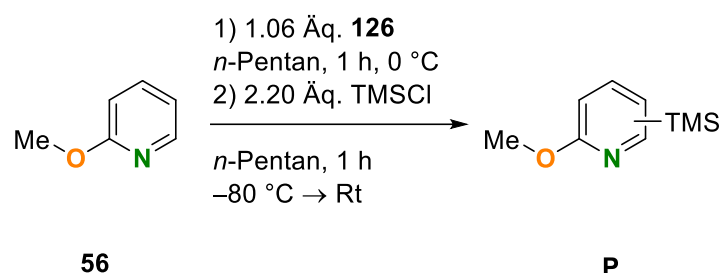
Wie bei dem klassischen hexameren *n*-Butyllithiumaggregat bilden sich hier ebenfalls β -agostische Wechselwirkungen zwischen C11–H11B–Li2 aus.^[57]

Eine Verfeinerung mit *NoSpherA2* brachte eine Verbesserung von $R_1 = 5.47\%$ auf 4.61% , die Wasserstoffatome H11A, H12A und H8A konnten nicht anisotrop verfeinert werden, vermutlich aufgrund von einer unterliegenden Fehlordnung der Butylkette, die schwer zu modellieren ist, weil sie eine geringe Besetzung hat. Die in Abbildung 4.30 dargestellte Molekülstruktur im Kristall weist mehrere strukturelle Besonderheiten auf. Die Li–O-Bindungslängen über den Li_3 -Dreiecken $[1.957(3) \text{ \AA}, 1.888(3) \text{ \AA}]$ sind nicht gleich lang, sodass einzelne Li–O-Bindungen verlängert erscheinen. Eine mögliche Ursache hierfür ist der Einfluss der Li–C-Bindungen, die nicht an allen Lithiumzentren vorliegen und somit zu unterschiedlichen elektronischen Situationen an den einzelnen Li-Zentren führen. Die Li–C-Bindungen zu den Butylgruppen $[2.230(3) \text{ \AA}]$ sind signifikant länger als die Li–O-Bindungen $[1.957(3) \text{ \AA}, 1.888(3) \text{ \AA}]$, was mit einer geringeren elektrostatischen Anziehung zwischen Lithium und Kohlenstoff erklärt werden kann. Auch die Li–N-Abstände $[2.159(3) \text{ \AA}, 2.326(3) \text{ \AA}]$ übersteigen die Li–O-Bindungslängen deutlich und zeigen ebenfalls eine Asymmetrie. Einzelne Li–N-Bindungen sind etwa $0.2 \text{ \AA}$ länger als andere. Dies lässt sich damit erklären, dass die Li–O-Wechselwirkung überwiegend ionischen Charakter besitzt, während die Li–N-Bindung stärker als klassische LEWIS-Donor-Akzeptor-Interaktion zu beschreiben ist. Die Bindungswinkel innerhalb der Li_3 -Dreiecke sind mit $49.28(10)^\circ$ ausgesprochen klein. Zudem weisen die Lithiumzentren stark verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrien auf $[43.87(9)^\circ$ bzw. $97.83(13)^\circ]$.

Tabelle 4.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **126**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und *NoSpherA2*-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	126 (B2289) IAM	126 (B2289) <i>NoSpherA2</i>
Empirische Formel	$C_{44}H_{94}Li_6N_8O_4$	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	840.34	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	
<i>a</i> [Å]	26.054(4)	
<i>b</i> [Å]	11.4628(12)	
<i>c</i> [Å]	19.661(3)	
α [°]	90	
β [°]	116.431(8)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	5257.9(13)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.062	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.506	
<i>F</i> (000)	1855	
Kristallgröße [mm ³]	0.189 × 0.156 × 0.085	
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	
Messbereich 2 Θ [°]	7.578 to 149.9	
Index-Breite	–32 ≤ <i>h</i> ≤ 32,	
	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 14,	
	–24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	
Gemessene Reflexe	36617	
Unabhängige Reflexe	5316 [R_{int} = 0.0613, R_{sigma} = 0.0338]	
Daten / Restraints / Parameter	5316/0/468	5316/0/703
Goodness-of-fit on F^2	1.05	1.094
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0547, wR_2 = 0.1212	R_1 = 0.0461, wR_2 = 0.0952
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	R_1 = 0.0714, wR_2 = 0.1315	R_1 = 0.0629, wR_2 = 0.1039
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.40/–0.20	0.53/–0.24

Die Struktur zeigt deutliche Parallelen zur von DR. KATHRIN LOUVEN beschriebenen monometallischen Superbase **26**, insbesondere hinsichtlich der Fünfringe, die sich aus der Koordination über N–Li–O und das organische Rückgrat ergeben sowie dem Vorliegen von zwei Butylresten. Im Unterschied dazu sind die Butylgruppen hier in das Aggregat eingebunden und zeigen eine μ_3 -Koordination. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten erscheint es dennoch möglich, dass es sich bei **126** ebenfalls um eine monometallische Superbase handelt. Daher wurde dies im Folgenden getestet, dafür wurde **126** mit 2-Methoxypyridin nach GROS *et al.* umgesetzt.^{[42]–[45]}



Schema 4.30: Umsetzung von 2-Methoxypyridin mit **126** und abschließender Abfangreaktion mit Trimethylsilylchlorid, um auf monometallische Superbasizität zu testen.

Um herauszufinden, ob es sich um eine monometallische Superbase handelt, soll nun die Regioselektivität der Reaktion bestimmt werden, ist die freie *ortho*-Position zum Stickstoff silyliert, spricht dies für das Vorliegen einer monometallischen Superbase.

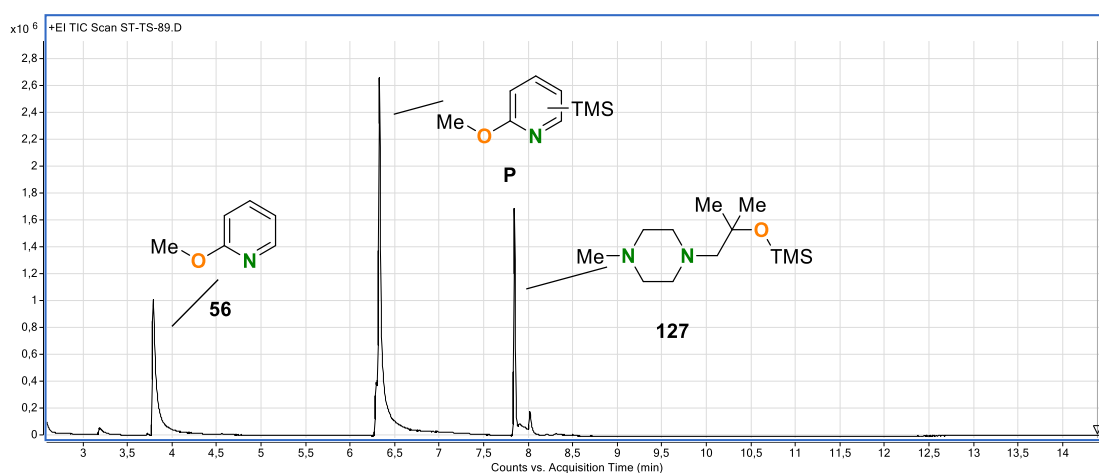
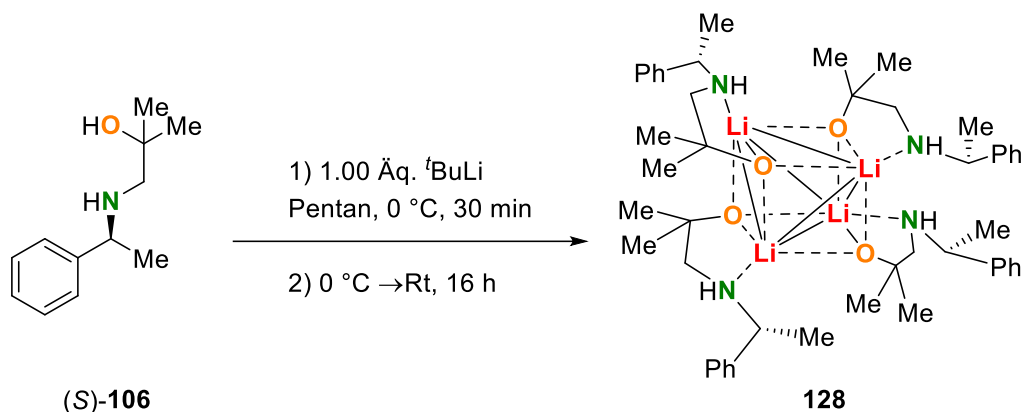


Abbildung 4.32: Gaschromatogramm des Rohprodukts des Tests auf monometallische Superbasizität.

Mithilfe von GC/EI-MS konnte die Bildung der silylierten Spezies **P** nachgewiesen werden, für die genaue Aufklärung wurden NMR-Spektren untersucht. Jedoch konnte lediglich ein Produktgemisch aus den unterschiedlich substituierten Pyridinen identifiziert

werden. Dies weist darauf hin, dass hier keine Regioselektivität durch die Verwendung des Aggregats **126** erzielt wurde, womit keine monometallische Superbase vorliegt.

Im weiteren Verlauf wurde der chirale, monoalkylierte Aminoalkohol **106** ebenfalls mit unterschiedlichen Äquivalenten von Lithiumreagenzien umgesetzt. Bei der Umsetzung des Aminoalkohols mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium konnte eine Kristallbildung beobachtet werden (Schema 4.31).



Schema 4.31: Reaktion von (S)-**106** mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium.

128 kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ in Form von farblosen, luftstabilen Nadeln. Eine Verfeinerung mit *NoSpherA2* verbesserte die Gütekriterien von $R_1 = 3.18\%$ zu 2.04% , alle Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden.

In diesem tetrameren Alkoxidaggregat sind die Li–Li-Abstände innerhalb des Li_4 -Tetraeders sind mit $2.535(4)$ Å, $2.563(4)$ Å und $2.526(4)$ Å nahezu identisch, während die Li–O-Bindungslängen [$1.984(3)$ Å, $1.889(3)$ Å] eine größere Variation aufweisen. Die C–C-Bindungen innerhalb der aromatischen Ringe [$1.386(3)$ Å] sind erwartungsgemäß kürzer als die im restlichen Ligandengerüst auftretenden C–C-Einfachbindungen [$1.530(2)$ Å]. Die C–O-Bindungslängen [$1.388(2)$ Å] fallen geringfügig kürzer aus als für eine typische C–O-Einfachbindung zu erwarten wäre. Die Sauerstoffzentren zeigen überwiegend eine verzerrt-tetraedrische Geometrie. Auffällig ist dabei insbesondere die starke Kompression der O–Li–Li-Winkel auf $81.74(14)^\circ$. Die Li_3 -Bindungswinkel betragen $60.96(12)^\circ$ und sind damit größer als in der zuvor diskutierten Lithiumstruktur **128**.

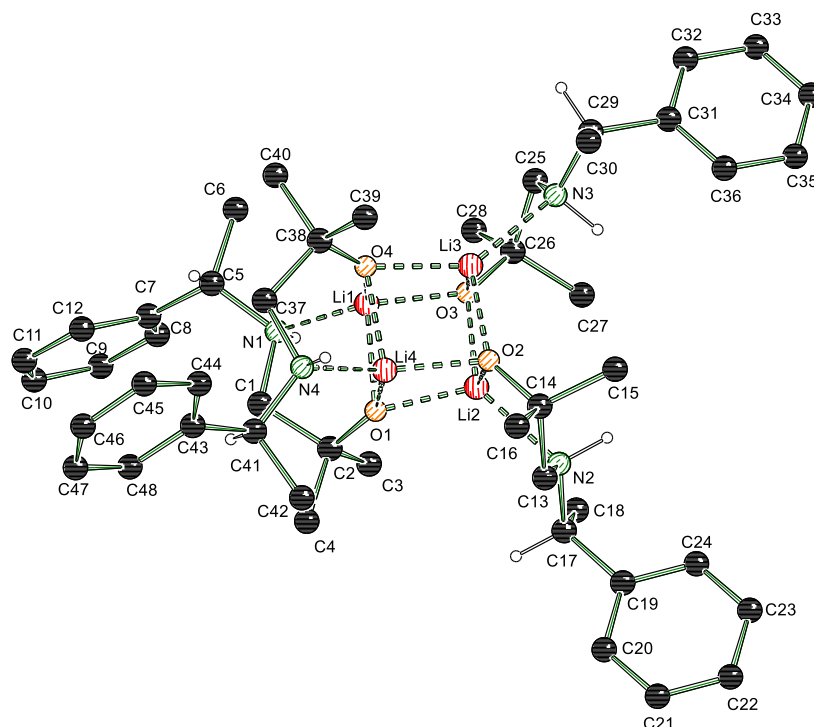


Abbildung 4.33: Molekülstruktur von **128** (B2868) im Festkörper. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome bis auf NH oder CH der stereogenen Zentren nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Li2–Li3 2.535(4), Li2–Li1 2.563(4), Li2–Li4 2.526(4), O2–Li2 1.984(3), O2–Li3 1.889(3), N1–Li1 2.083(4), C5–C7 1.530(2), C7–C8 1.386(3), C2–O1 1.388(2), C2–O1–Li1 107.06(13), Li3–O2–Li2 81.74(14), Li1–Li3–Li2 60.96(12), N1–Li1–Li2 126.65(16).

Die in Abbildung 4.33 dargestellte Struktur ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Zum einen besitzt der Aminoalkohol-Ligand in (*S*)-**106** sowohl ein Kohlenstoff- als auch ein Stickstoff-Stereozentrum. Die enantiomerenreine Ausbildung der Struktur **128** könnte daher im Kontext asymmetrischer Katalyse oder anderer enantioselektiver Synthesen von Interesse sein. Zum anderen erfolgte die Reaktion mit *tert*-Butyllithium regioselektiv unter Deprotonierung der Alkoholgruppe in Anwesenheit eines sekundären Amins, was durch die hohe Oxophilie des Lithiumkations begründet wird. Das Ausbilden des Tetramers ist wahrscheinlich ein weiterer Grund, da dieses Aggregat wahrscheinlich energetisch günstiger ist, als das Aggregat welches das Lithiumamid ausgebildet hätte.

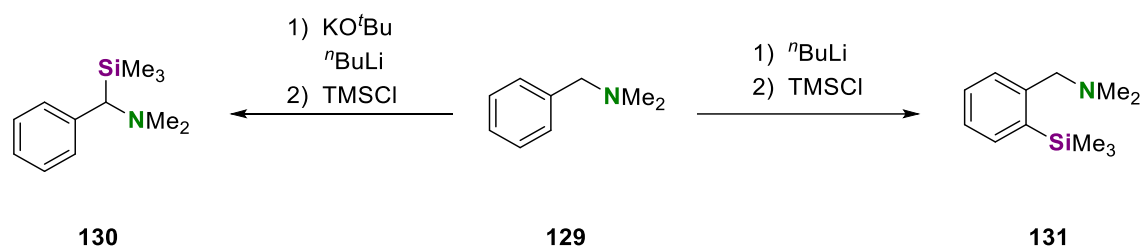
Tabelle 4.14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **128**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und *NoSpherA2*-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	128 (B3278) IAM	128 (B3278) <i>NoSpherA2</i>
Empirische Formel	C ₄₈ H ₇₂ Li ₄ N ₄ O ₄	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	796.891	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	
<i>a</i> [Å]	10.0151(4)	
<i>b</i> [Å]	20.6754(8)	
<i>c</i> [Å]	12.5648(5)	
α [°]	90	
β [°]	109.481(2)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	2452.80(17)	
Formeleinheit pro Zelle	2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.079	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.514	
<i>F</i> (000)	866.5	
Kristallgröße [mm ³]	0.583 × 0.552 × 0.272	
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	
Messbereich 2 Θ [°]	7.46 to 149.54	
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	
Gemessene Reflexe	100093	
Unabhängige Reflexe	9891 [<i>R</i> _{int} = 0.0421, <i>R</i> _{sigma} = 0.0159]	
Daten / Restraints / Parameter	9890/1/829	9891/1/1189
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.025	1.088
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0318, <i>wR</i> ₂ = 0.0860	<i>R</i> ₁ = 0.0204, <i>wR</i> ₂ = 0.0560
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0323, <i>wR</i> ₂ = 0.0865	<i>R</i> ₁ = 0.0208, <i>wR</i> ₂ = 0.0562
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.21/–0.19	0.14/–0.09
Flack-Parameter	0.03(4)	0.04(2)

4.1.8.2 Impliziter Nachweis der Metallierung der Alkohole

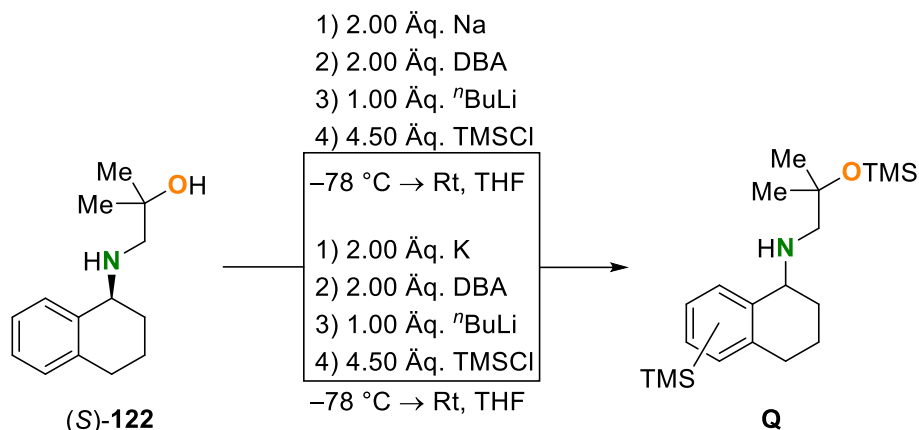
Da bis auf die zwei vorgestellten Kristallstrukturen keine anderen Alkali- oder Erdalkalimetallkomplexe im Festkörper erhalten werden konnten, sollte im Folgenden über die Reaktivität herausgefunden werden, ob die Aminoalkohole sich als Alkalimetallüberträger eignen.

Hierzu wurde sich die Regioselektivität einer superbasischen Verbindung zu Nutze gemacht. Bei *N,N*-Dimethylbenzylamin (DBA, **129**) können je nach eingesetzten Reagenzien zwei Produkte erhalten werden. Bei Lithiumreagenzien dominiert der *DOM*-Effekt (*directed ortho metalation*), bei der die Dimethylaminogruppe das Metallierungsreagenz in *ortho*-Position dirigiert und damit das kinetische Produkt bildet. Bei der Verwendung einer LOCHMANN-SCHLOSSER-Superbase wird durch die Verwendung einer basischen Mischung eines Alkalimetallalkoxids mit Alkylolithiumreagenzien die Benzyl-Position deprotoniert und damit das thermodynamische Produkt gebildet. Da sich das metallierte Intermediat *in situ* nur mittels aufwendiger analytischer Methoden nachweisen lässt, wurde es mit dem Elektrophil Trimethylsilylchlorid (TMSCl) umgesetzt, um eine luftstabile Verbindung zu erhalten, die anschließend mittels GC/EI-MS analysiert wurde.



Schema 4.32: Testreaktion von Dimethylbenzylamin, mithilfe der herausgefunden wird ob Superbasizität vorliegt.

Da für den untersuchten Aminoalkohol (*S*)-**122** sowohl eine NH - als auch eine OH -Funktion in unmittelbarer Nachbarschaft vorliegen, wurden in den folgenden Versuchen jeweils zwei Äquivalente Alkalimetall eingesetzt, um eine vollständige Deprotonierung prinzipiell zu ermöglichen (s. Schema 4.33).



Schema 4.33: Reaktion von (S)-122 mit Natrium oder Kalium mit n BuLi und DBA unter der unerwarteten Bildung des Produkts Q.

Die Reaktionen verlief nicht unter Bildung des metallierten DBA-Intermediats, sondern führten stattdessen zur Deprotonierung des Aminoalkohols selbst, was nach Abfangen mit Trimethylchlorsilan nachgewiesen werden konnte (s. Abbildung 4.35).

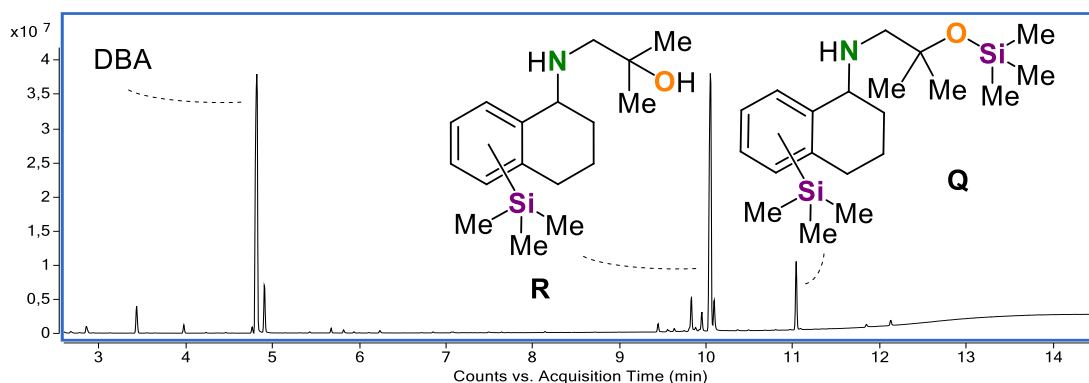
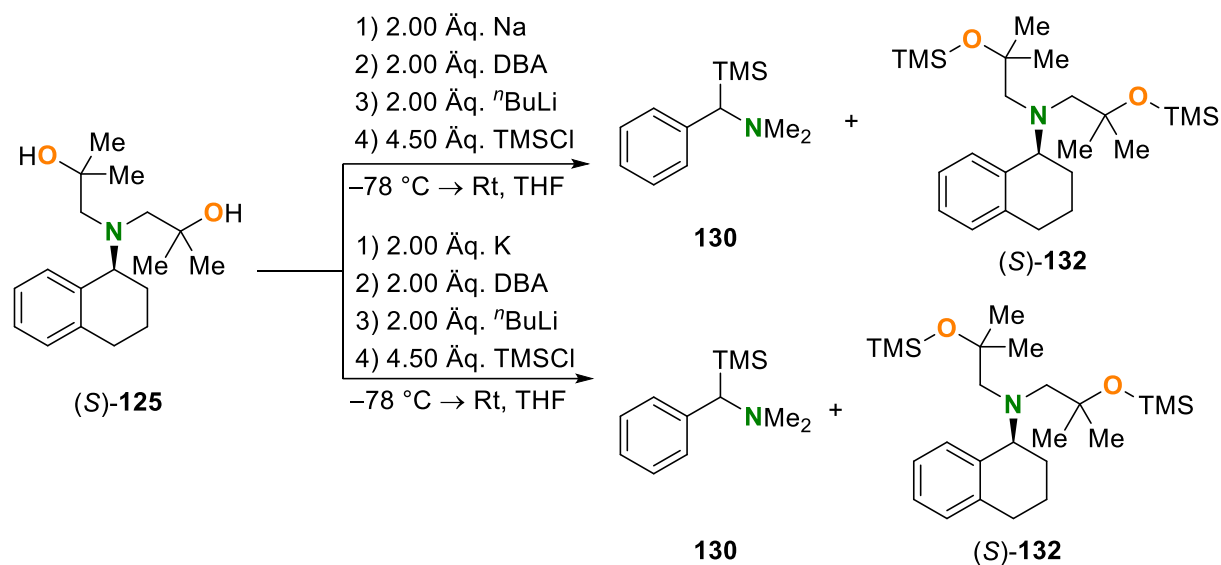


Abbildung 4.34: Gaschromatogramm der Umsetzung des Aminoalkohols (S)-122 mit Kalium, n BuLi und DBA unter Bildung des Produktes Q.

Das Edukt DBA konnte bei einer Retentionszeit von $t_R = 4.8$ min gefunden werden, wobei keine entsprechenden Folgeprodukte detektiert wurden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das gewünschte Aminoalkoxid nicht gebildet wurde. Alternativ ist denkbar, dass anstelle einer Deprotonierung des DBA eine Deprotonierung am Aminoalkohol selbst erfolgt ist, wodurch dieser bevorzugt reagierte. Ebenso ist möglich, dass im Verlauf der Reaktion die NH-Gruppe deprotoniert und anschließend eine zweite TMS-Gruppe eingeführt wurde. Analog hierzu wurde die Reaktion mit dem zweifachalkylierten Aminoalkohol (S)-125 durchgeführt, um zu überprüfen, ob die NH-Funktion diese Reaktion inhibiert hat (Schema 4.34).



Schema 4.34: Reaktion von (S)-125 mit Natrium oder Kalium mit *n*BuLi und DBA unter der unerwarteten Bildung des Produkts 130.

Im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen konnte in dieser Reaktion das TMS-substituierte DBA nachgewiesen werden (s. Abbildung 4.35).

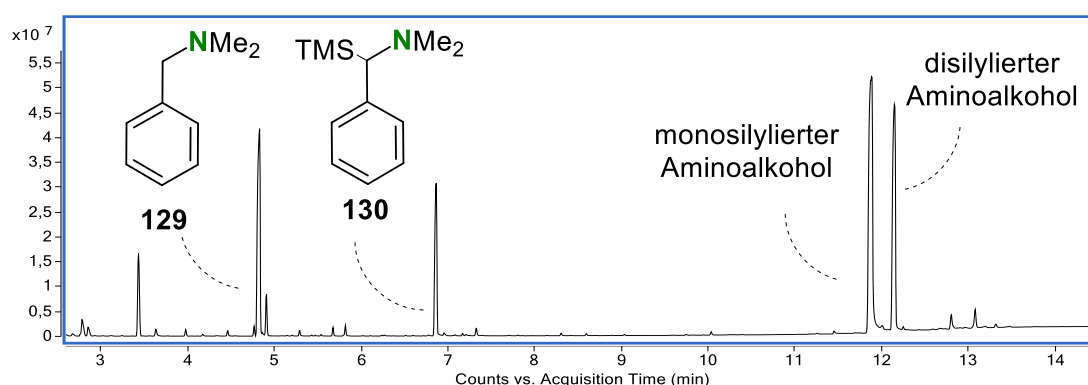


Abbildung 4.35: Gaschromatogramm der Umsetzung des bidentaten Aminoalkohols (S)-125 mit Kalium, *n*BuLi und DBA unter Bildung des Produktes 130.

Die Auswertung der Massenspektren zeigt anhand der charakteristischen Fragmentierung eindeutig, dass nicht das zunächst vermutete ortho-substituierte Produkt gebildet wurde, sondern ein benzylsubstituiertes Derivat entsteht. Zur Abschätzung des Umsatzes wurden die zugehörigen GC/FID-Chromatogramme herangezogen. Aus den GC/FID-Daten lässt sich eine deutliche Metallabhängigkeit der Reaktion ableiten. Unter Einsatz von Natrium entsteht das benzylsubstituierte Produkt lediglich zu etwa 2%, während unter Einsatz von Kalium ein deutlich höherer Produktanteil von etwa 36% beobachtet wird. Damit zeigt sich, dass die Metallierung mit

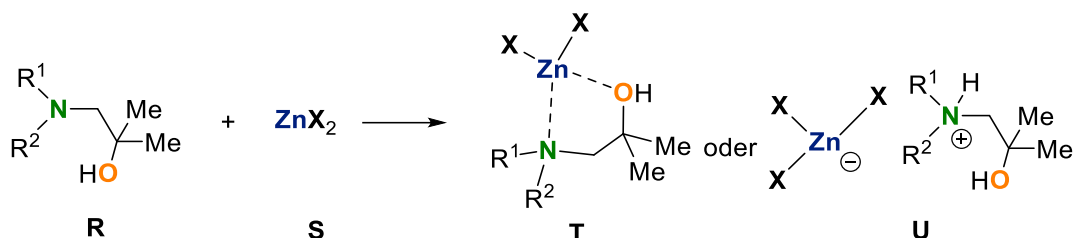
Kalium deutlich effizienter verläuft als mit Natrium, jedoch auch unter diesen Bedingungen kein für eine präparative Umsetzung ausreichender Umsatz erreicht wird. Ein möglicher Grund für den insgesamt geringen Umsatz könnte in der begrenzten Löslichkeit des gebildeten Alkoxids in THF liegen. Da Alkalimetallalkoxide häufig stark aggregierte Strukturen ausbilden, kann ein erheblicher Anteil der Base als Feststoff vorliegen und somit nur eingeschränkt an der Reaktion teilnehmen. Dies würde erklären, warum trotz längerer Reaktionszeiten lediglich ein geringer Umsatz beobachtet wird.

4.1.8.3 Aminoalkohole als Liganden für Übergangsmetalle

Die zuvor dargestellten Lithium-Aminoalkohol-Verbindungen zeigen, dass die eingesetzten Aminoalkoholliganden wie erwartet als LEWIS-Basen fungieren können. Alkalimetalle unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Reaktivität und Bindungscharakteristik deutlich von den Übergangsmetallen, die den Großteil der metallorganischen Chemie prägen. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob die untersuchten Aminoalkoholliganden auch in der Koordination an Übergangsmetalle vergleichbare Stabilität und Strukturvielfalt aufweisen. Erste Kristallisationsversuche mit Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen verliefen dabei nicht erfolgreich und führten nicht zu auswertbaren Einkristallen. Um dennoch eine systematische Erweiterung der Metallreihe vorzunehmen, wurden im Anschluss Untersuchungen mit Zinkhalogeniden durchgeführt. Zink nimmt hierbei eine besondere Stellung ein: Formal handelt es sich um ein Übergangsmetall der d-Block-Elemente; aufgrund seiner d^{10} -Konfiguration und der überwiegend ionisch geprägten Bindungssituation zeigt Zn(II) jedoch in vielen Fällen strukturelle und reaktive Parallelen zu Erdalkalimetallen und kann somit als Grenzfall bzw. als „pseudo-s-Block“-Metall betrachtet werden. Die Untersuchung von Zink(II)-Komplexen dient daher dazu, die Ligandeneigenschaften der Aminoalkohole im Übergangsbereich zwischen klassischer Alkalimetallchemie und koordinativer Übergangsmetallchemie systematisch zu evaluieren. Damit eignet sich Zink(II) in besonderer Weise als Modellmetall zur Überprüfung der Ligandeneigenschaften zwischen klassischer Alkalimetallchemie und koordinativer Übergangsmetallchemie. Zur Untersuchung der Reaktivität wurden daher Kristallisationsversuche mit den Aminoalkoholliganden und Zinkhalogeniden, insbesondere Zink(II)-bromid und Zink(II)-chlorid, durchgeführt.

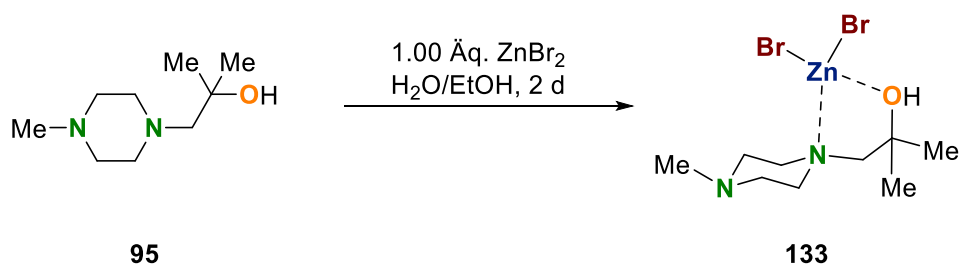
Für die Reaktion zwischen Aminoalkoholliganden und Zinkhalogeniden sind grundsätzlich zwei Hauptreaktionspfade denkbar: Zum einen kann der Aminoalkohol als neutraler N,O-Chelatligand an ein einfaches Zink(II)-Halogenid koordinieren. Zum anderen ist die Ausbildung ionischer Spezies möglich, bei denen der Aminoalkohol als

Gegenion zu einem anionischen Zinkhalogenid-Komplex fungiert. In letzterem Fall wäre auch eine Protonierung des Stickstoffzentrums des Aminoalkohols denkbar (Schema 4.35). Darüber hinaus erscheint die Bildung supramolekularer Strukturen nicht ausgeschlossen, insbesondere da bidentate Aminoalkoholliganden prinzipiell in der Lage sind, mehrere Zinkzentren simultan zu koordinieren.



Schema 4.35: Hypothetische Reaktionsgleichungen zwischen den Aminoalkohol-Liganden und den Zinksalzen unter Ausbildung eines Chelatkomplexes oder eines ionischen Aminoalkoholkations und eines Zink-Anions; R^1 , R^2 = organischer Rest.

Von den durchgeführten Experimenten konnten nur zwei der Komplexe als Chelatkomplexe kristallisiert werden. Der erste entstand bei Zugabe von **95** mit Zinkbromid in einer Mischung aus Wasser und Ethanol, um beide Komponenten löslich zu machen (Schema 4.36). Daraus kristallisierte Komplex **133** als farblose Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$.



Schema 4.36: Bildung des Komplexes **133** ausgehend von **95** mit Zink(II)-bromid in einer Mischung aus Wasser und Ethanol.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül. Eine Besonderheit von **95** besteht darin, dass die Zn-O- [2.028(3) Å] und Zn-N- Bindungslängen [2.079(4) Å] nahezu identisch sind. Der O-Zn-N -Winkel beträgt $85.90(14)^\circ$ und ist damit deutlich komprimiert. Dies ist vermutlich auf die sterische Beanspruchung durch die Bromidliganden sowie auf den dativen Charakter der Zn-O- und Zn-N- Wechselwirkungen zurückzuführen. Abgesehen davon zeigt das Zinkzentrum mit Bindungswinkeln von $107.07(10)^\circ$ und $109.76(9)^\circ$ eine Geometrie, die einer annähernd

tetraedrischen Koordination entspricht. Das Stickstoffzentrum N1 weist variierende Bindungswinkel von $102.3(3)^\circ$ und $111.3(3)^\circ$ auf, was auf eine verzerrt-tetraedrische Umgebung hindeutet.

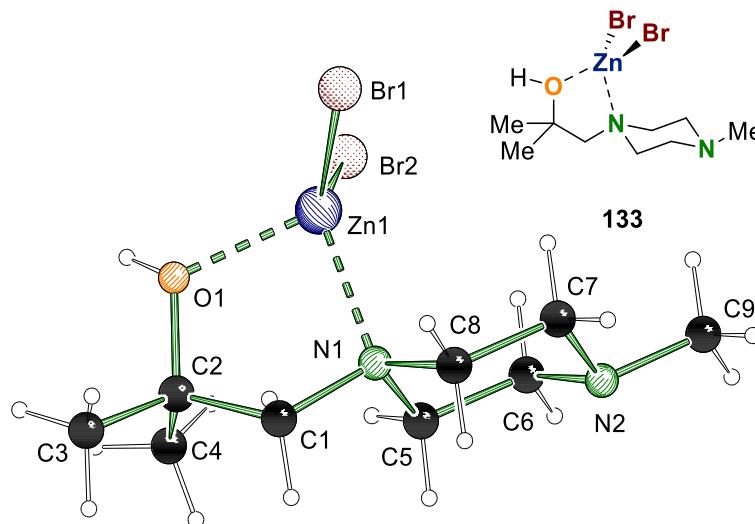
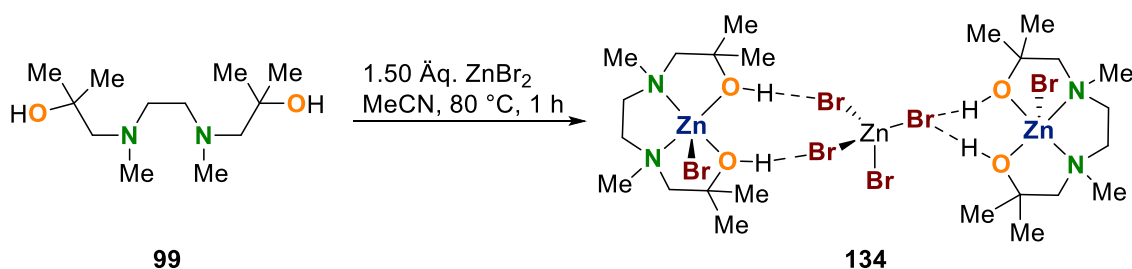


Abbildung 4.36: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **133** (B2877) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Zn1–O1 2.028(3), Zn1–N1 2.079(4), Zn1–Br1 2.3376(6), C1–N1–Zn1 $102.3(3)$, O1–Zn1–Br1 $107.07(10)$, O1–Zn1–Br2 $109.76(9)$, C3–C2–C4 $110.5(4)$, O1–Zn1–N1 $85.90(14)$, C5–N1–C1 $111.3(3)$.

Der zweite charakterisierte Chelatligand wird nun im Folgenden beschrieben.



Schema 4.37: Bildung des Komplexes **134** ausgehend von **99** mit Zinkbromid aus heißem Acetonitril.

Der auf *N,N'*-Dimethylethylenediamin basierende Aminoalkohol **99** reagiert mit Zinkbromid unter Ausbildung einer ionischen Struktur (Schema 4.37). Der Ligand koordiniert über seine beiden Stickstoff- sowie beide Sauerstoffdonoren an ein Zinkzentrum und komplexiert formal eine ZnBr-Einheit. Durch diese Chelatisierung wird ein Bromid verdrängt, sodass eine kationische N_2O_2 -ZnBr-Spezies entsteht. Die Sauerstoffzentren des Liganden sind zusätzlich über intermolekulare Wasserstoffbrücken mit einem Tetrabromzinkat-Anion verknüpft. In der asymmetrischen

Einheit liegt somit ein Salzpaar bestehend aus einem $[\text{ZnBr}(\text{N}_2\text{O}_2\text{-Ligand})]^+$ -Kation und einem $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ -Anion vor, wobei zwei kationische Ligandeneinheiten das Zinkhalogenid ausgleichen.

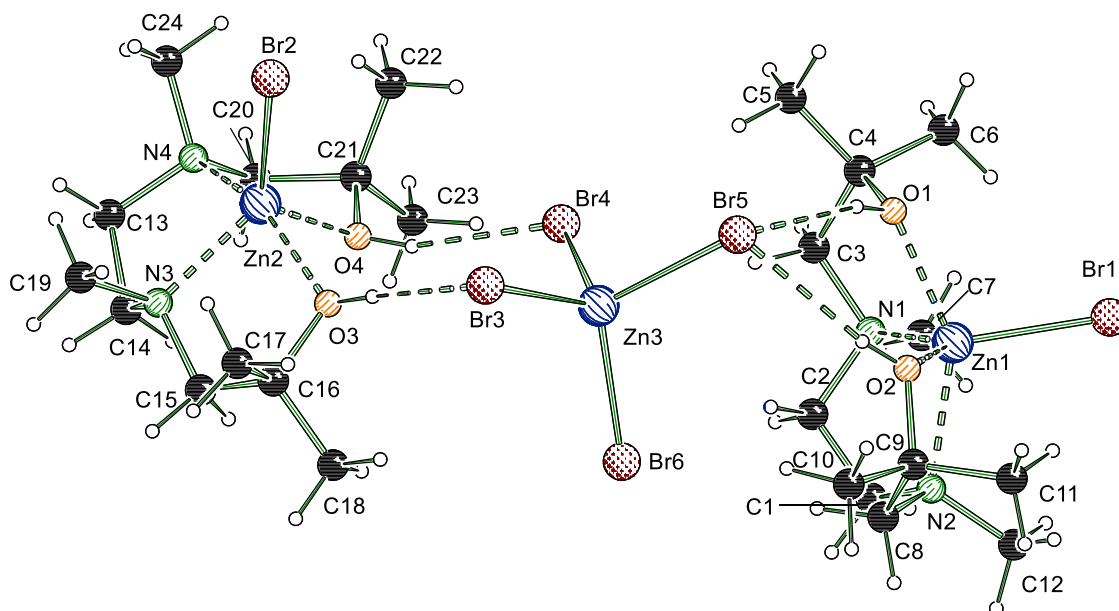


Abbildung 4.37: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **134** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel: Zn1–Br1 2.3460(5), Zn2–Br2 2.3473(6), Zn3–Br3 2.4125(5), Zn3–Br4 2.4167(6), Zn3–Br5 2.4623(6), Zn3–Br6 2.3773(6), Zn1–O1 2.157(3), Zn1–O2 2.088(3), Zn2–O3 2.216(3), Zn2–O4 2.043(2), Zn1–N2 2.178(3), Zn1–N1 2.103(3), Zn2–N3 2.100(3), Zn2–N4 2.180(3).

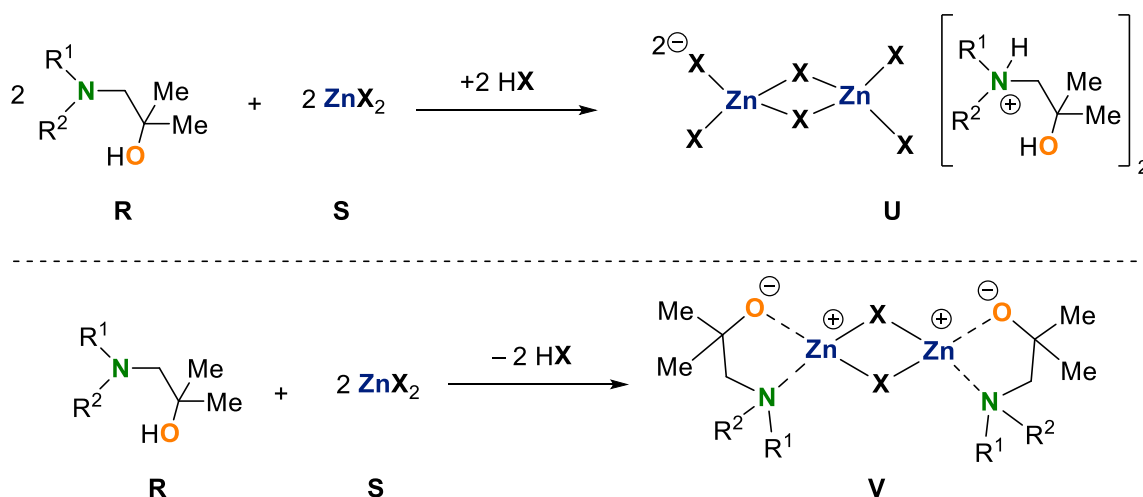
Die kationischen Zinkzentren Zn1 und Zn2 sind jeweils von zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen des Aminoalkoholliganden sowie einem Bromidliganden koordiniert. Die Bindungslängen betragen für Zn1: Zn1–Br1 2.3460(5) Å, Zn1–O1 2.157(3) Å, Zn1–O2 2.088(3) Å, Zn1–N1 2.103(3) Å und Zn1–N2 2.178(3) Å; die entsprechenden Werte für Zn2 lauten [Zn2–Br2 2.3473(6) Å, Zn2–O4 2.043(2) Å, Zn2–O3 2.126(3) Å, Zn2–N3 2.100(3) Å und Zn2–N4 2.180(3) Å]. Die entsprechenden Winkel am Zinkzentrum liegen für Zn1 im Bereich von 80.40(11)–147.00(11)° und für Zn2 bei [79.95(10)–152.42(11)°], wobei die Chelatwinkel O–Zn–N mit ca. 80–83° in beiden Fällen deutlich komprimiert sind. Dies spricht für eine quadratisch-pyramidale Geometrie.

Das anionische Tetrabromzinkat $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ (Zn3) weist Zn–Br-Bindungslängen von 2.3773(6)–2.4623(6) Å auf und zeigt eine annähernd tetraedrische Geometrie mit Br–Zn–Br-Winkeln von 105.28(2)–112.36(2)°. Die längeren Zn–Br-Abstände sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass hier repulsive Wechselwirkungen zwischen den Bromliganden vorliegen.

Tabelle 4.15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **133** und **134**.

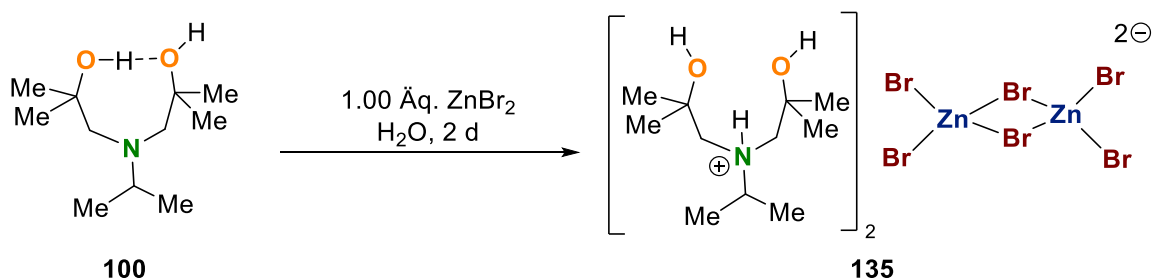
Verbindung (Messnummer)	133 (B2877)	134 (B3005)
Empirische Formel	C ₉ H ₂₀ Br ₂ N ₂ OZn	C ₁₂ H ₂₈ Br ₃ N ₂ O ₂ Zn _{1.5}
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	397.46	570.15
Temperatur [K]	100.00	100
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	12.9246(12)	10.4307(6)
<i>b</i> [Å]	8.6709(13)	12.2791(8)
<i>c</i> [Å]	12.7580(11)	15.6054(6)
α [°]	90	90
β [°]	90	95.585(3)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1429.8(3)	1989.24(19)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.846	1.904
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.287	7.852
<i>F</i> (000)	784.0	1120
Kristallgröße [mm ³]	0.256 × 0.05 × 0.032	0.256 × 0.324 × 0.840
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073 Å)	MoK α (λ = 0.71073 Å)
Messbereich 2 θ [°]	5.658 to 61.154	3.924 to 58
Index-Breite	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 18,	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 13,
	–11 ≤ <i>k</i> ≤ 12,	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16,
	–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	20337	73638
Unabhängige Reflexe	4383 [<i>R</i> _{int} = 0.0509, <i>R</i> _{sigma} = 0.0450]	10537 [<i>R</i> _{int} = 0.0489, <i>R</i> _{sigma} = 0.0306]
Daten / Restraints / Parameter	4383/1/143	10537/4/394
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.054	1.025
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0307, <i>wR</i> ₂ = 0.0532	<i>R</i> ₁ = 0.0220, <i>wR</i> ₂ = 0.0480
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0390, <i>wR</i> ₂ = 0.0562	<i>R</i> ₁ = 0.0241, <i>wR</i> ₂ = 0.0487
Flack-Parameter	–0.002(7)	0.002(4)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.06/–0.85	0.52/–0.47

Neben den zuvor beschriebenen neutralen Chelatkomplexen treten unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch ionische Spezies auf, deren Ausbildung mit einer Protonenübertragung einhergeht. Während der Aminoalkohol in den Chelatstrukturen als neutraler N,O-Donor fungiert und ein Zinkzentrum stabilisiert, zeigen die in Schema 4.38 dargestellten Reaktionspfade, dass unter Beteiligung von HX auch eine Protonierung des Stickstoffzentrums möglich ist.



Schema 4.38: Hypothetische Reaktionsgleichungen zwischen den Aminoalkohol Liganden und den Zinksalzen. R^1, R^2 = organischer Rest.

Dies führt zur Ausbildung eines protonierten Aminoalkohol-Kations sowie eines Zinkhalogenid-Anions. Die Bildung dieser ionischen Addukte erfordert somit eine veränderte Stöchiometrie im Vergleich zur einfachen 1:1-Koordination, da zusätzlich Wasserstoffhalogenid generiert oder eingebaut werden muss. Auch wenn experimentell überwiegend der obere in Schema 4.38 dargestellte Reaktionstyp isoliert werden konnte, ist davon auszugehen, dass beide Prozesse unter den Reaktionsbedingungen konkurrierend ablaufen.



Schema 4.39: Reaktion des Aminoalkohols **100** mit Zink(II)-Bromid unter Ausbildung von **135**.

Im Fall des *iso*-Propylamin-Derivats mit Zinkbromid wären für die Protonierung beider Stickstoffzentren sowie zur Ausbildung des Zinkbromid-Dimers formal zwei zusätzliche Äquivalente HBr erforderlich. Zur Darstellung wurden die Edukte in Wasser gelöst und die Lösung über einen Zeitraum von zwei Tagen langsam zur Verdunstung gebracht. Dabei bildeten sich nadelförmige Kristalle von **135**, die im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierten.

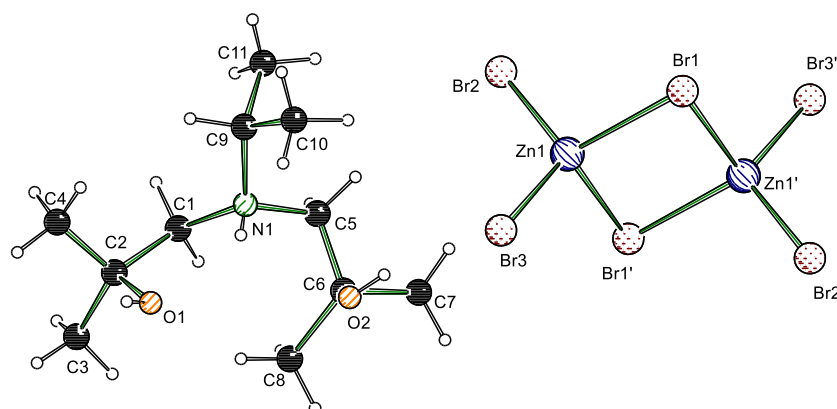
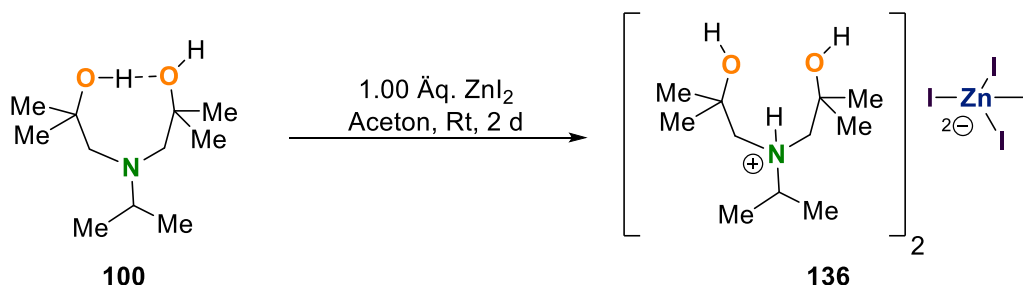


Abbildung 4.38: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **135** (C0217) im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurde das zweite Kation nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–Zn1 2.4898(4), Br1–Zn1' 2.6097(4), Br2–Zn1 2.1919(3), Br3–Zn1 2.366(2), O1–C2 1.407(2), Zn1–Br1–Zn1' 76.370(11), Br1–Zn1–Br1' 50.104(10), C9–N1–C1 121.76(14), C5–N1–C1 108.94(15), C5–N1–C9 110.80(15).

In der in Abbildung 4.38 dargestellten Struktur zeigen die Zn–Br-Bindungen innerhalb des Dimer-Strukturmotivs deutliche Unterschiede in ihren Längen. Für jedes Zinkzentrum liegen vier unterschiedliche Zn–Br-Abstände vor [2.4898(4) Å, 2.6097(4) Å, 2.1919(3) Å, 2.366(2) Å]. Diese Streuung steht vermutlich im Zusammenhang mit dem aus zwei μ_2 -verbrückenden Bromidliganden aufgebauten viergliedrigen Zn–Br–Zn–Br-Ring. Die entsprechenden Ringwinkel sind mit 76.370(11)° bzw. 50.104(10)° stark komprimiert, was auf eine Winkelspannung innerhalb der Zn_2Br_2 -Einheit hindeutet.

Durch die Protonierung des Stickstoffzentrums verändert sich dessen Geometrie zu einer verzerrt-tetraedrischen Umgebung. Besonders auffällig ist der vergrößerte Bindungswinkel zwischen der Isopropylgruppe und einem der Ligandenarme [121.76(14)°], was wahrscheinlich auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

Eine weitere Kristallstruktur konnte mit demselben Aminoalkoholliganden und Zinkiodid erhalten werden. Für die Bildung des in Schema 4.40 dargestellten Produkts sind in diesem Fall formal zwei zusätzliche Äquivalente HI erforderlich.



Schema 4.40: Umsetzung des Aminoalkoholliganden **100** mit einem Äquivalent Zinkiodid in Aceton über zwei Tage.

Die Edukte wurden in Wasser gelöst und die Lösung über einen Zeitraum von zwei Tagen langsam zur Verdunstung gebracht. Aus der Lösung kristallisierte **136** als farblose Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül.

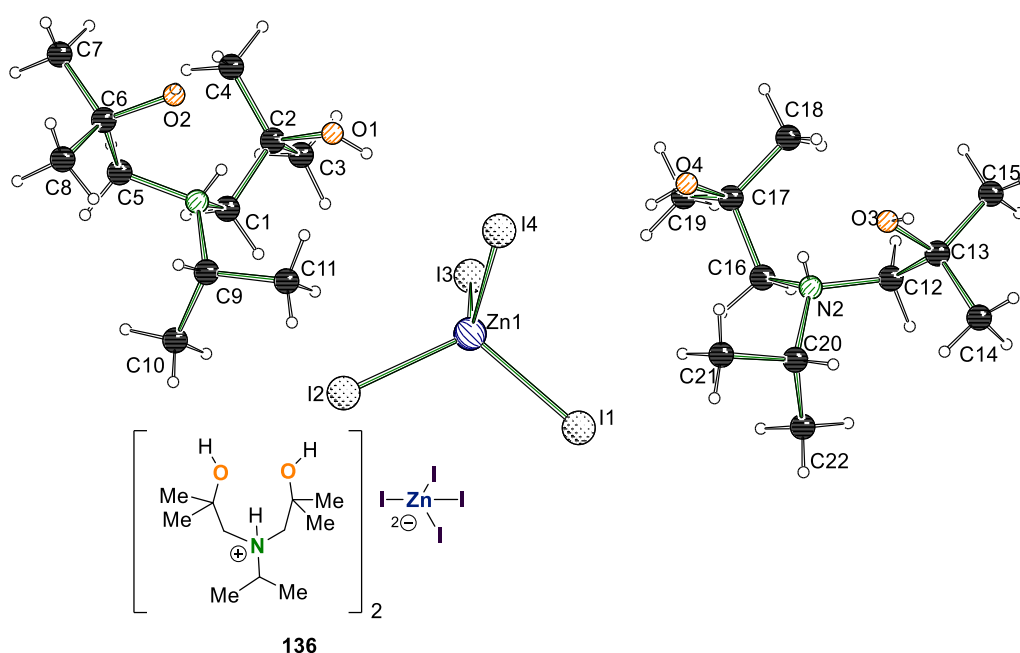


Abbildung 4.39: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **136** (B2855) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1–Zn1 2.6132(6), I4–Zn1 2.6710(6), I2–Zn1 2.6026(6), I3–Zn1 2.6091(6), I1–Zn1–I4 104.451(19), I2–Zn1–I4 113.25(2), I2–Zn1–I4 108.273(19), C1–N1–C9 113.7(3), C5–N1–C1 111.3(3), C5–N1–C9 113.3(3).

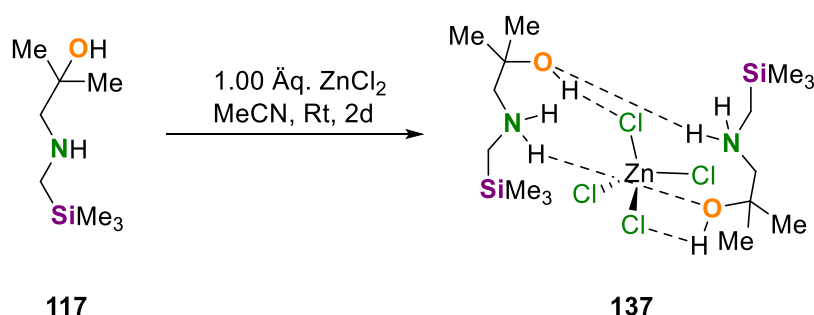
Tabelle 4.16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **135** und **136**.

Verbindung (Messnummer)	135 (C0217)	136 (B2855)
Empirische Formel	C ₂₂ H ₅₂ Br ₆ N ₂ O ₄ Zn ₂	C ₂₂ H ₅₂ I ₄ N ₂ O ₄ Zn
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1018.85	981.62
Temperatur [K]	100.00	100.00
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.7799(11)	10.9248(5)
<i>b</i> [Å]	12.9030(11)	10.9600(6)
<i>c</i> [Å]	13.0707(16)	16.5630(8)
α [°]	90	75.870(2)
β [°]	85.074(5)	76.338(2)
γ [°]	90	66.187(2)
Zellvolumen [Å ³]	1811.3(3)	1738.16(15)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.868	1.876
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.969	4.284
<i>F</i> (000)	1000.0	944.0
Kristallgröße [mm ³]	0.202 × 0.084 × 0.046	0.427 × 0.319 × 0.109
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073 Å)	MoK α (λ = 0.71073 Å)
Messbereich 2 θ [°]	4.444 to 71.554	4.12 to 55.904
Index-Breite	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 16, −19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, −19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, −13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	37375	8329
Unabhängige Reflexe	6628 [<i>R</i> _{int} = 0.0484, <i>R</i> _{sigma} = 0.0386]	8329 [<i>R</i> _{int} = 0.0483, <i>R</i> _{sigma} = 0.0230]
Daten / Restraints / Parameter	6628/0/203	8329/0/334
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.036	1.144
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0283, <i>wR</i> ₂ = 0.0566	<i>R</i> ₁ = 0.0348, <i>wR</i> ₂ = 0.0636
-Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0441, <i>wR</i> ₂ = 0.0616	<i>R</i> ₁ = 0.0417, <i>wR</i> ₂ = 0.0659
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.69/−0.97	1.19/−0.81

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Strukturen des *iso*-Propylamin-Derivats besteht darin, dass die Verbindung mit Zinkbromid eine verbrückte dimere Zn₂Br₂-Einheit ausbildet, während in der Zinkiodid-Struktur ein isoliertes Tetraiodozinkat-Anion vorliegt. Im Gegensatz zur bromidverbrückten Dimerstruktur erfolgt hier keine

Ausbildung eines Zn_2I_2 -Rings. Dies ist vermutlich auf den größeren sterischen Anspruch des Iodidliganden im Vergleich zu Bromid zurückzuführen, wodurch eine verbrückte Dimerbildung sterisch weniger begünstigt ist. In Abbildung 4.39 weist das Zinkiodid-Anion in **136** eine verzerrt-tetraedrische Geometrie auf. Die Zn–I-Bindungslängen sind mit 2.6132(6) Å, 2.6710(6) Å, 2.6026(6) Å und 2.6091(6) Å vergleichbar, während die I–Zn–I-Winkel im Bereich von 104.451(19)° bis 113.25(2)° variieren. Das protonierte Stickstoffzentrum des Liganden weist keine ideale tetraedrische Geometrie auf. Die C–N–C-Winkel sind mit 113.7(3)°, 111.3(3)° und 113.3(3)° deutlich erweitert, was vermutlich auf sterische Wechselwirkungen der Substituenten zurückzuführen ist.

Im Falle des monodentaten Aminoalkohols **117** mit Zink(II)-chlorid wurde zunächst die Bildung eines einfachen N,O-Chelataddukts erwartet (vgl. Abbildung 4.36). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt jedoch, dass keine klassische LEWIS-Säure-Base-Koordination zwischen ZnCl_2 und dem Aminoalkohol vorliegt. Stattdessen kristallisiert ein ionisches Salz bestehend aus zwei protonierten Aminoalkohol-Kationen und einem $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Anion (Schema 4.41). **137** kristallisierte als gelbe Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$.



Schema 4.41: Reaktion des Aminoalkohols **117** mit einem Äquivalent Zink(II)-chlorid.

Das $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Anion zeigt eine verzerrt-tetraedrische Geometrie mit Zn–Cl–Zn-Winkeln im Bereich von 106.80(2)° bis 113.06(2)°. Die beobachteten Winkelabweichungen von der idealen Tetraedergeometrie sind vermutlich auf intermolekulare Wechselwirkungen im Kristallgitter zurückzuführen. Ein weiteres Indiz für strukturbedingte Verzerrungen ist die Abweichung des Bindungswinkels O1–C2–C4 [105.97(17)°] von dem für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome typischen Wert von 109.5°.

Die Bindungslängen am protonierten Stickstoffzentrum (N–C 1.500(2)–1.507(3) Å) entsprechen Literaturwerten für ammoniumartige Spezies und bestätigen die tetraedrische Umgebung des Stickstoffatoms.^[116]

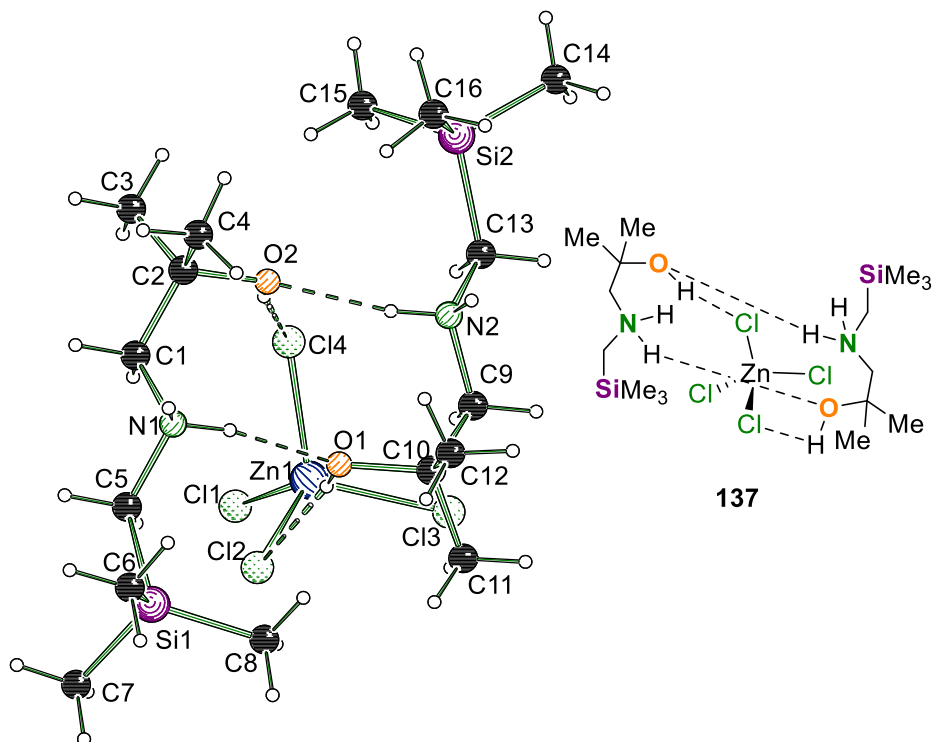
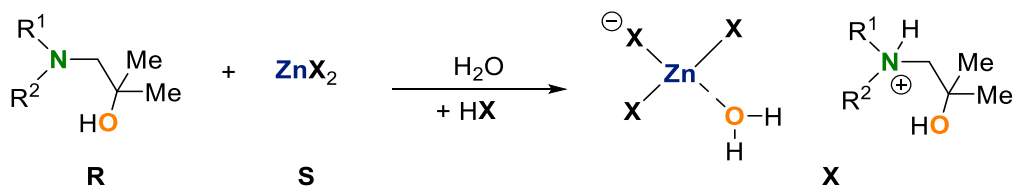


Abbildung 4.40: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **137** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1–Cl1 2.2956(6), Zn1–Cl3 2.2664(6), Zn1–Cl2 2.2774(6), Zn1–Cl4 2.2669(6), N1–C5 1.507(3); Cl3–Zn1–Cl1 106.80(2), Cl3–Zn1–Cl4 113.06(2), O1–C2–C4 105.97(17).

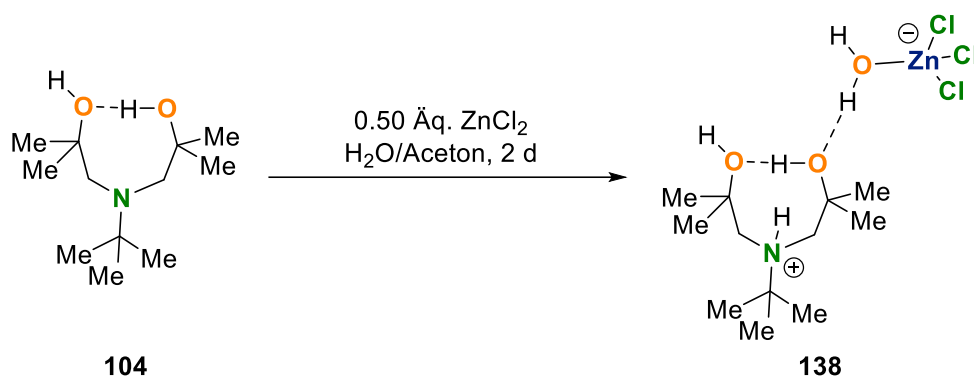
Diese Struktur deutet ebenfalls darauf hin, dass unter den Reaktionsbedingungen Salzsäure gebildet wird, welche sowohl die Protonierung des Aminoalkohols als auch die Ausbildung des Tetrahalogenzinkats ermöglicht. Damit zeigt auch der monodentate Ligand ein Reaktionsverhalten, das mit den zuvor diskutierten ionischen Zinkhalogenid-Strukturen konsistent ist.

Der letzte in den Kristallstrukturen beobachtete Reaktionstyp zwischen den Aminoalkoholliganden und Zinkhalogeniden ist in Schema 4.42 dargestellt. Da ein Großteil der Kristallisationsversuche in vollständig oder teilweise wässriger Lösung durchgeführt wurde, ist eine Koordination von Wassermolekülen an das Zinkzentrum möglich. Die Anlagerung von Wasser kann dabei zur Stabilisierung des entstehenden Zinkanions beitragen.



Schema 4.42: Hypothetische Reaktionsgleichung, die durch die Koordination von Wasser die Bildung eines anionischen $[(\text{H}_2\text{O})\text{ZnX}_3]^-$ Komplexes erklären soll. R^1, R^2 = organischer Rest.

Zwei Komplexe dieses Typs konnten erhalten werden. Sie sind in Schema 4.43 und in Schema 4.44 dargestellt.



Schema 4.43: Bildung des Komplexes **138** ausgehend vom Liganden **104** mit einem halben Äquivalent Zink(II)-chlorid in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Aceton.

Die Kristallstruktur von **138** weist mehrere strukturelle Besonderheiten auf. Analog zu den zuvor beschriebenen Zinkhalogenidstrukturen unterscheiden sich die drei Zn–Cl-Bindungslängen geringfügig voneinander [Zn1–Cl1 2.2598(7) Å, Zn1–Cl3 2.2698(7) Å, Zn1–Cl2 2.2104(8) Å]. Die Zn–O-Bindung zu den koordinierten Wassermolekülen ist erwartungsgemäß kürzer als die Zn–Cl-Bindungen, was mit dem kleineren Atomradius des Sauerstoffs konsistent ist. Das Zinkzentrum zeigt eine deutlich verzerrt-tetraedrische Geometrie. Einige der Cl–Zn–Cl-Winkel sind mit 112.83(2)° bzw. 118.18(3)° deutlich größer als die für ein ideales Tetraeder erwarteten 107–109.5°. Das protonierte Stickstoffzentrum weist im Vergleich zum freien Liganden **104** leicht verkleinerte Bindungswinkel auf. Der vergrößerte Winkel von 114.07(16)° zwischen der *tert*-Butylgruppe und einem der Ligandenarme bleibt jedoch erhalten, was vermutlich auf den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen ist.

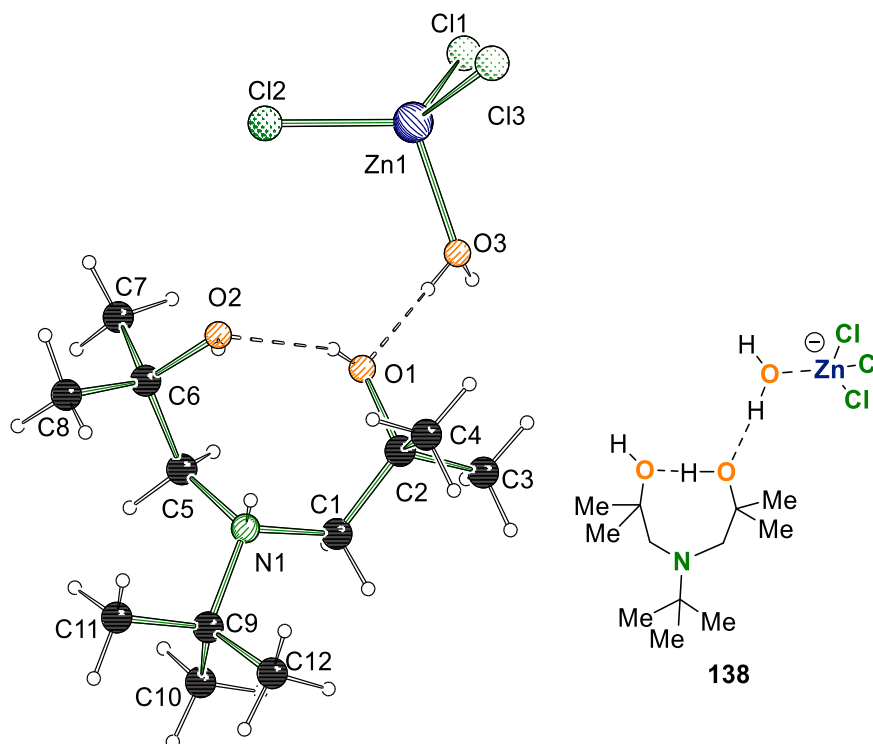
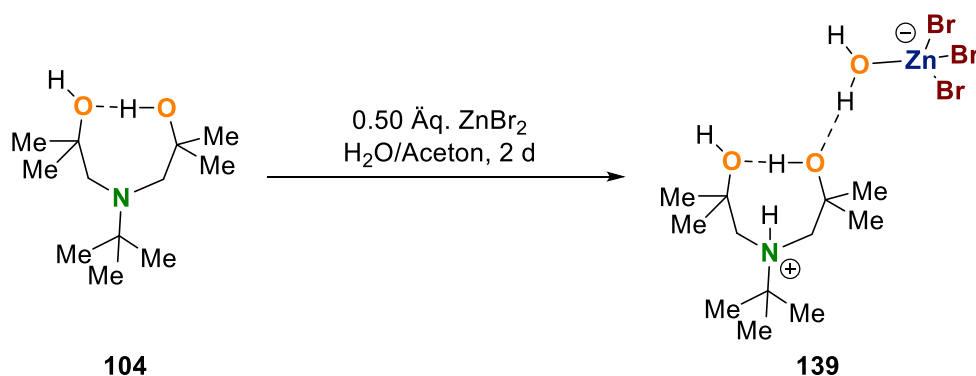


Abbildung 4.41: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **138** (B2864) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1–Cl1 2.2598(7), Zn1–Cl3 2.2698(7), Zn1–Cl2 2.2104(8), Zn1–O3 2.0194(17), Cl1–Zn1–Cl3 107.12(3), Cl2–Zn1–Cl1 112.83(2), Cl2–Zn1–Cl3 118.18(3), O1–Zn1–Cl1 109.52(5), O3–Zn1–Cl3 99.73(6), O3–Zn1–Cl2 108.53, C5–N1–C9 114.07(16), C1–N1–C9 110.85(16), C1–N1–C5 110.39(16).

Zinkbromid und das *tert*-Butylamin-Derivat wurden in einem Aceton/Wasser-Gemisch gelöst und die Lösung über zwei Tage langsam zur Verdunstung gebracht. Dabei bildeten sich nadelförmige Kristalle der Verbindung **139**.



Schema 4.44: Bildung des Komplexes **139** ausgehend vom Liganden **104** mit einem halben Äquivalent Zink(II)-bromid in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Aceton.

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit.

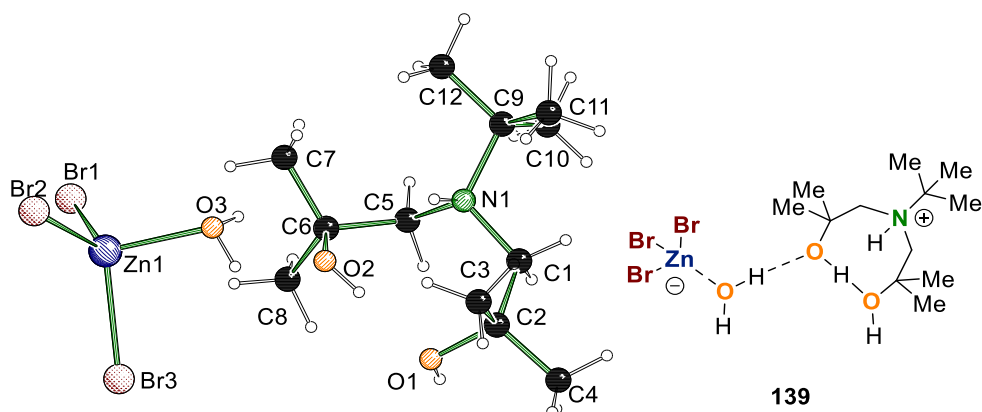


Abbildung 4.42: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **139** (B2865) im Kristall. Aufgrund der geringeren Datenqualität ist keine Strukturdiskussion möglich.

Die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten für **139** lieferten keine ausreichende Qualität, um verlässliche Bindungslängen und -winkel zu bestimmen. Dennoch zeigt sich dasselbe Strukturmotiv wie in **137** mit einem anionischen Zink(II)-Komplex der Wasser beinhaltet.

Insgesamt erwiesen sich die Aminoalkoholliganden als vielseitig in der Wechselwirkung mit Zinkhalogeniden, da drei unterschiedliche Typen kristalliner Spezies isoliert werden konnten. Zum einen traten neutrale Koordinationsverbindungen auf, zum anderen wurden ionische Strukturen gebildet, in denen die Aminoalkohole selektiv am Stickstoffzentrum protoniert vorliegen und als Gegenionen zu Zinkhalogenid-Anionen fungieren. Die erfolgreiche Isolierung dieser unterschiedlichen Struktur motive legt nahe, dass Aminoalkohole grundsätzlich geeignete Liganden für die Koordination an Übergangsmetalle darstellen. Insbesondere die bislang nicht isolierte Spezies, bei deren Bildung Wasserstoffhalogenid als Nebenprodukt entsteht, sollte gezielt dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Darüber hinaus erscheint es sinnvoll zu untersuchen, ob Aminoalkohole mit Übergangsmetallen höherer Oxidationsstufen stabile Chelatkomplexe ausbilden können und ob dabei bevorzugt neutrale oder ionische Spezies entstehen. Vor dem Hintergrund, dass bidentate Aminoalkoholliganden mit Zinkhalogeniden überwiegend ionische Strukturen ausbildeten, während der monodentate Ligand auch eine neutrale Koordination zeigte, bietet sich eine systematische Untersuchung des Einflusses der Ligandentopologie auf das Koordinationsverhalten gegenüber weiteren Übergangsmetallen an.

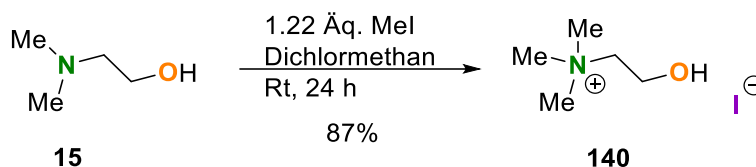
Tabelle 4.17: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **137**, **138** und **139**.

Verbindung (Messnummer)	137 (B3211)	138 (B2864)	139 (B2865)
Empirische Formel	C ₁₆ H ₄₄ Cl ₄ N ₂ O ₂ Si ₂ Zn	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₃ NO ₃ Zn	C ₁₂ H ₃₀ Br ₃ NO ₃ Zn
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	559.88	408.09	541.47
Temperatur [K]	100	100.00	100.00
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.0825(10)	9.205(3)	8.619(4)
<i>b</i> [Å]	18.611(3)	12.674(2)	10.478(6)
<i>c</i> [Å]	14.5037(13)	16.332(5)	12.282(6)
α [°]	90	90	99.71(2)
β [°]	104.885(2)	91.667(14)	106.027(16)
γ [°]	90	90	104.39(2)
Zellvolumen [Å ³]	2891.0(6)	1904.5(9)	998.6(9)
Formeleinheit pro Zelle	4	4	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.286	1.423	1.801
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.315	1.715	7.237
<i>F</i> (000)	1184	856.0	536.0
Kristallgröße [mm ³]	0.203 × 0.162 × 0.131	0.727 × 0.098 × 0.094	0.61 × 0.275 × 0.163
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073 Å)
Messbereich 2 θ [°]	4.378 to 57.468	4.068 to 61.352	4.15 to 53.142
Index-Breite	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 14,	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13,	−9 ≤ <i>h</i> ≤ 10,
	−25 ≤ <i>k</i> ≤ 25,	−18 ≤ <i>k</i> ≤ 18,	−13 ≤ <i>k</i> ≤ 13,
	−19 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	−15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	70940	57173	6391
Unabhängige Reflexe	7472 [<i>R</i> _{int} = 0.0642, <i>R</i> _{sigma} = 0.0341]	5847 [<i>R</i> _{int} = 0.0516, <i>R</i> _{sigma} = 0.0276]	3740 [<i>R</i> _{int} = 0.1095, <i>R</i> _{sigma} = 0.1719]
Daten / Restraints / Parameter	7472/0/262	5847/0/208	3740/0/191
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.086	1.049	0.981
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0383, <i>wR</i> ₂ = 0.0607	<i>R</i> ₁ = 0.0390, <i>wR</i> ₂ = 0.0838	<i>R</i> ₁ = 0.0749, <i>wR</i> ₂ = 0.1660
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0581, <i>wR</i> ₂ = 0.0678	<i>R</i> ₁ = 0.0524, <i>wR</i> ₂ = 0.0901	<i>R</i> ₁ = 0.1883, <i>wR</i> ₂ = 0.2336
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.41/−0.34	1.82/−0.62	0.83/−1.10

4.1.8.4 Folgeexperimente mit Methyljodid

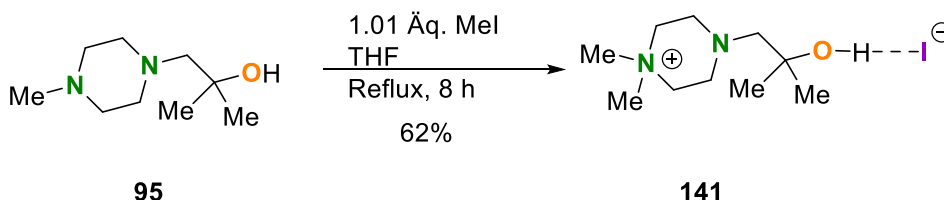
Da mit den sterisch anspruchsvollen, bidentaten Aminoalkoholen im Screening kein erfolgreiches Experiment gelang und sich im Falle der Zinksalze ausschließlich protonierte Produkte isolieren ließen, sollte im Folgenden geprüft werden, inwiefern Methyljodid die Koordinationsstelle des Stickstoffs dauerhaft blockieren kann. Ziel war es, durch Alkylierung ein quartäres Stickstoffzentrum zu erzeugen und so gegebenenfalls ein isolierbares Produkt zu erhalten. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit bestünde in der Herstellung eines zwitterionischen Liganden, indem der Stickstoff alkyliert und der Sauerstoff anschließend deprotoniert wird.

Als Test um die Reaktionsbedingungen einzustellen wurde zunächst DMAE (*N,N*-Dimethylaminoethanol, **15**) verwendet.



Schema 4.45: Synthese des Choliniodids (**140**) ausgehend von DMAE (**15**).

Unter den von ALAM *et al.* beschriebenen Bedingungen zur Methylierung mehrfach alkylierter Aminoalkohole, die strukturelle Ähnlichkeiten zu den in dieser Arbeit untersuchten Systemen aufweisen, ließ sich die literaturbekannte Verbindung **140** in 87% Ausbeute darstellen.^[126] Die Produktbildung wurde mittels NMR-Spektroskopie bestätigt. Zudem konnte die literaturbekannte Kristallstruktur reproduziert werden. Um nun einen Schritt weiterzugehen, wurde ein monodentater Ligand auf Basis von *N*-Methylpiperazin eingesetzt. Da hier zwei Stickstoffzentren vorliegen, kann untersucht werden, welches Zentrum bevorzugt alkyliert wird.



Schema 4.46: Methylierung des Liganden **95** mit Methyljodid in THF unter Rückfluss für acht Stunden.

Dabei kristallisierte **141** als farblose Plättchen aus heißem THF im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

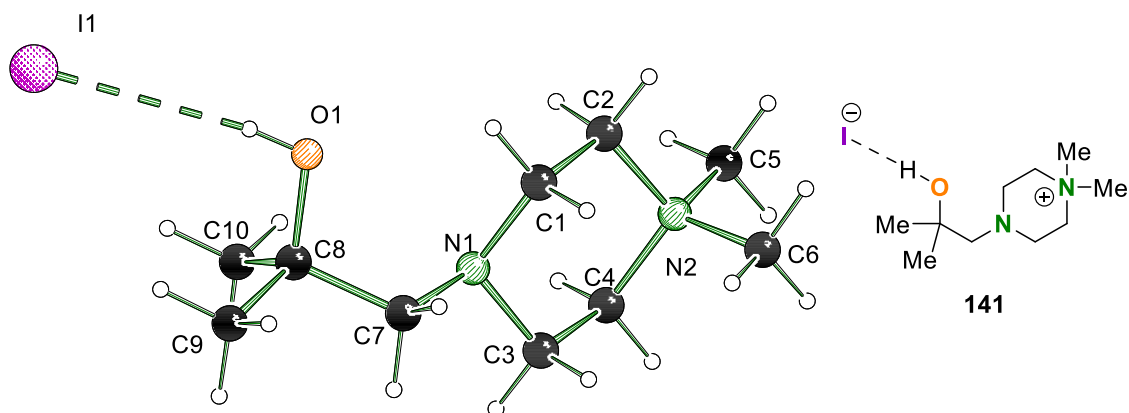


Abbildung 4.43: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **141** (B3405) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–C8 1.449(2), N1–C1 1.463(2), N1–C3 1.466(2), N1–C7 1.470(2), N2–C4 1.509(3), N2–C5 1.501(2), N2–C6 1.497(2), N2–C2 1.514(2), C1–N1–C3 109.70(14), C1–N1–C7 111.89(14), C3–N1–C7 110.77(13), C4–N2–C2 108.27(13), C5–N2–C4 108.90(14), C5–N2–C2 108.85(15), C6–N2–C5 108.02(13), C6–N2–C2 111.15(15); Zusätzlich liegt eine Wasserstoffbrücke vor: O1–H1–I1 (D–H–A): O1–I1 3.6577(13), O1–H1–I1 173(3).

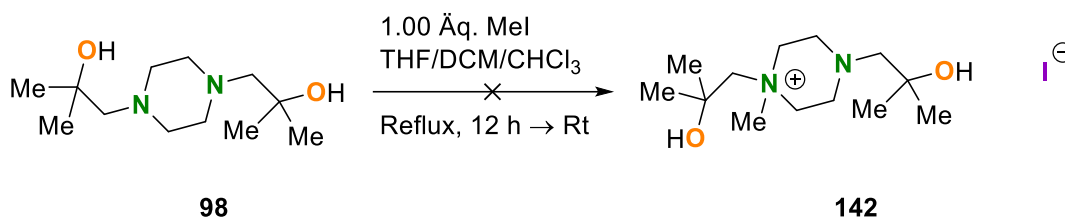
Die Molekülstruktur zeigt für die O1–C8-Bindung mit 1.449(2) Å eine typische C–O-Einfachbindung. Auch die Bindungslängen am Stickstoffatom N1 liegen mit 1.463(2)–1.470(2) Å im erwarteten Bereich für C–N-Bindungen eines tertiären Amins. Die zugehörigen C–N–C-Winkel (109.70(14)–111.89(14)°) sprechen für eine trigonal-pyramidale Geometrie am Stickstoffzentrum. Demgegenüber sind die Bindungslängen am Stickstoffatom N2 mit 1.497(2)–1.514(2) Å deutlich verlängert, was mit einer Quartärnisierung des Stickstoffatoms vereinbar ist. Die beobachteten Winkel am N2-Zentrum (108.02(13)–111.15(15)°) entsprechen einer annähernd tetraedrischen Geometrie ohne freies Elektronenpaar.^[116] Kation und Anion werden neben elektrostatischen Wechselwirkungen zusätzlich durch eine O1–H1⋯I1-Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft.

Tabelle 4.18: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **141**.

Verbindung (Messnummer)	141 (B3405)
Empirische Formel	$C_{10}H_{23}IN_2O$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	314.2
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a [Å]	9.7243(2)
b [Å]	10.6683(3)
c [Å]	12.9112(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1339.43(6)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.558
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.368
$F(000)$	632
Kristallgröße [mm ³]	$0.185 \times 0.149 \times 0.144$
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.954 to 72.756
Index-Breite	$-15 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	90056
Unabhängige Reflexe	6508 [$R_{int} = 0.0476, R_{sigma} = 0.0206$]
Daten / Restraints / Parameter	6508/0/219
Goodness-of-fit on F^2	1.088
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0192, wR_2 = 0.0352$
R -Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0209, wR_2 = 0.0359$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.40/−0.51
Flack-Parameter	0.017(8)

Dieser Aminoalkohol hat bereits gezeigt, dass das bevorzugt alkylierte Stickstoffzentrum nicht dasjenige mit dem Alkoholhenkel ist. Dennoch konnten erste Einblicke in das Methylierungsverhalten gewonnen werden, sodass im weiteren Schritt bidentate Aminoalkohole methyliert werden sollen.

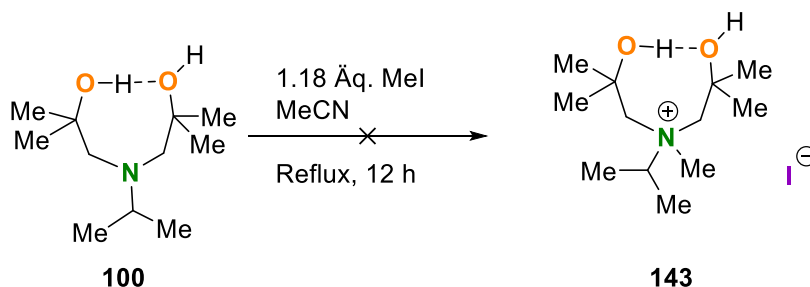
Zunächst wird versucht den auf Piperazin basierenden Aminoalkohol **98** zu alkylieren (Schema 4.47).



Schema 4.47: Versuchte Methylierung des Liganden **98** mit Methyljodid in THF unter Rückfluss für acht Stunden.

Für das Piperazin-Derivat sollte ebenfalls der Einfluss des Lösungsmittels untersucht werden. Zunächst wurde Dichlormethan verwendet. Die Reaktion wurde zwölf Stunden unter Rückfluss geführt, anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach erneut für weitere zehn Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion und Waschen des entstandenen Feststoffs stellte sich jedoch heraus, dass ausschließlich das Edukt reisoliert worden war. Daraufhin wurde Chloroform eingesetzt, da unter Verwendung von Dichlormethan die Energiebarriere aufgrund der geringeren Siedetemperatur möglicherweise nicht überwunden werden konnte. Die Reaktion wurde unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt, jedoch konnte erneut lediglich das Edukt zurückgewonnen werden. Ein weiterer Versuch in THF führte ebenfalls nicht zur Produktbildung, sondern zur vollständigen Reisolierung von **98**.

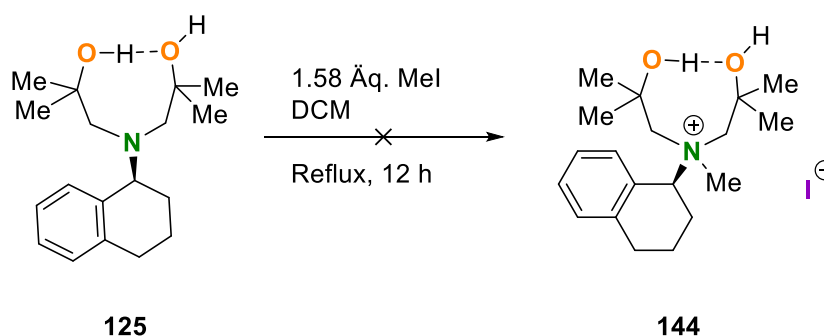
Als nächstes Reagenz wurde daher der auf *iso*-Propylamin basierende Aminoalkohol eingesetzt (Schema 4.48).



Schema 4.48: Versuchte Methylierung des Liganden **100** mit Methyljodid in THF unter Rückfluss für zwölf Stunden.

Für diese Reaktion wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet und für zwölf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel ein Feststoff aus, der isoliert wurde. Dabei zeigte sich, dass es sich um das Edukt handelte, welches in nahezu quantitativer Menge zurückgewonnen werden konnte. Unter diesen Bedingungen erfolgte somit keine Methylierung des Liganden.

Daraufhin wurde auch der folgende Aminoalkohol einer Umsetzung mit Methyljodid unterzogen.



Schema 4.49: Versuchte Methylierung des Liganden **125** mit Methyljodid in THF unter Rückfluss für zwölf Stunden.

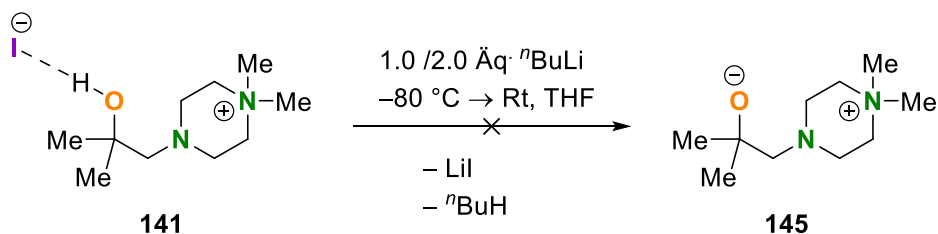
Die Reaktion wurde für zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Da nach dem Abkühlen kein Feststoff ausfiel, wurde die Reaktionsmischung mittels GC/EI-MS untersucht. Hierbei konnte ausschließlich das Edukt nachgewiesen werden, das anschließend in quantitativer Ausbeute reisoliert werden konnte.

Damit zeigt sich, dass unter den gewählten Bedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln keine erfolgreiche Bildung quartärer Ammoniumsalze bei den bidentaten Aminoalkoholen erreicht werden konnte. Vor dem Hintergrund, dass bei den entsprechenden Zinksalzen am Stickstoffzentrum lediglich Protonierung beobachtet wurde, sollte durch die Umsetzung mit Methyljodid geprüft werden, ob sich die Koordinationsstelle dauerhaft blockieren lässt. Die ausbleibende Alkylierung der bidentaten Systeme spricht somit dafür, dass deren Stickstoffzentren unter den gewählten Bedingungen nur eine geringe Nucleophilie bzw. Zugänglichkeit aufweisen.

Im Gegensatz dazu ließ sich der Methylpiperazin-Ligand am nicht hydroxyalkylsubstituierten Stickstoff methylieren, sodass hier grundsätzlich eine Alkylierung möglich ist. Dieser Befund eröffnet die Möglichkeit, ausgehend von diesem System gezielt zwitterionische Liganden zu erzeugen, was im folgenden Kapitel näher untersucht wird.

4.1.8.5 Aminoalkohole als zwitterionische Liganden?

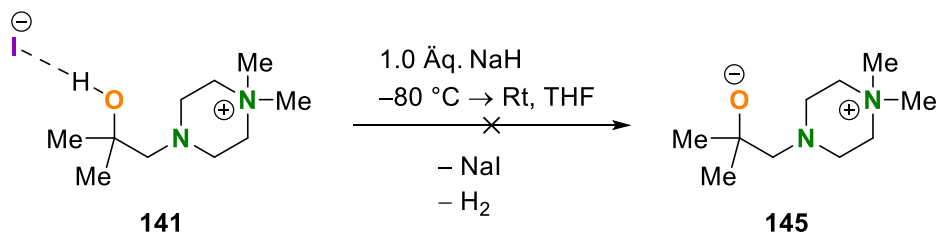
Im Folgenden werden daher Versuche durchgeführt, um zu prüfen, ob sich dieser Ligand in eine zwitterionische Form überführen lässt. Dazu wurde der methylierte Ligand **141** mit einem und zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in THF zusammengegeben.



Schema 4.50: Versuchte Synthese des zwitterionischen Liganden **145** mithilfe von einem oder zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium.

Die Reaktionsmischung wurde von -80 °C ausgehend über Nacht auf Raumtemperatur gerührt und anschließend zur möglichen Kristallbildung erneut bei -80 °C gelagert. Als Triebkraft der Reaktion wurde die Salzbildung durch Ausfällung von Lithiumiodid sowie die Bildung von *n*-Butan angenommen. Eine Kristallbildung trat jedoch auch nach mehreren Monaten nicht ein, sodass zur weiteren Untersuchung ein DOSY-NMR-spektroskopisches Experiment in deuteriertem Benzol durchgeführt wurde. Dabei konnten lediglich zwei Spezies nachgewiesen werden: THF als Lösungsmittel sowie Verbindung **141**, entsprechend dem unveränderten Edukt.

Ein weiteres Experiment sah vor, den methylierten Liganden mit Natriumhydrid zu deprotonieren und Natriumiodid als Salz auszufällen. Ebenso würde Wasserstoff entstehen der dann ebenfalls als Gas aus der Reaktionsgleichung entfernt werden würde (s. Schema 4.51).



Schema 4.51: Versuchte Synthese des zwitterionischen Liganden **145** mithilfe von Äquivalent Natriumhydrid.

Hier wurde unter starkem Rühren auf eine mögliche Gasentwicklung geachtet, diese konnte jedoch nicht beobachtet werden. Auch die Suspension machte während der gesamten Reaktionszeit keinen erkennbaren Eindruck einer Umsetzung. Nach

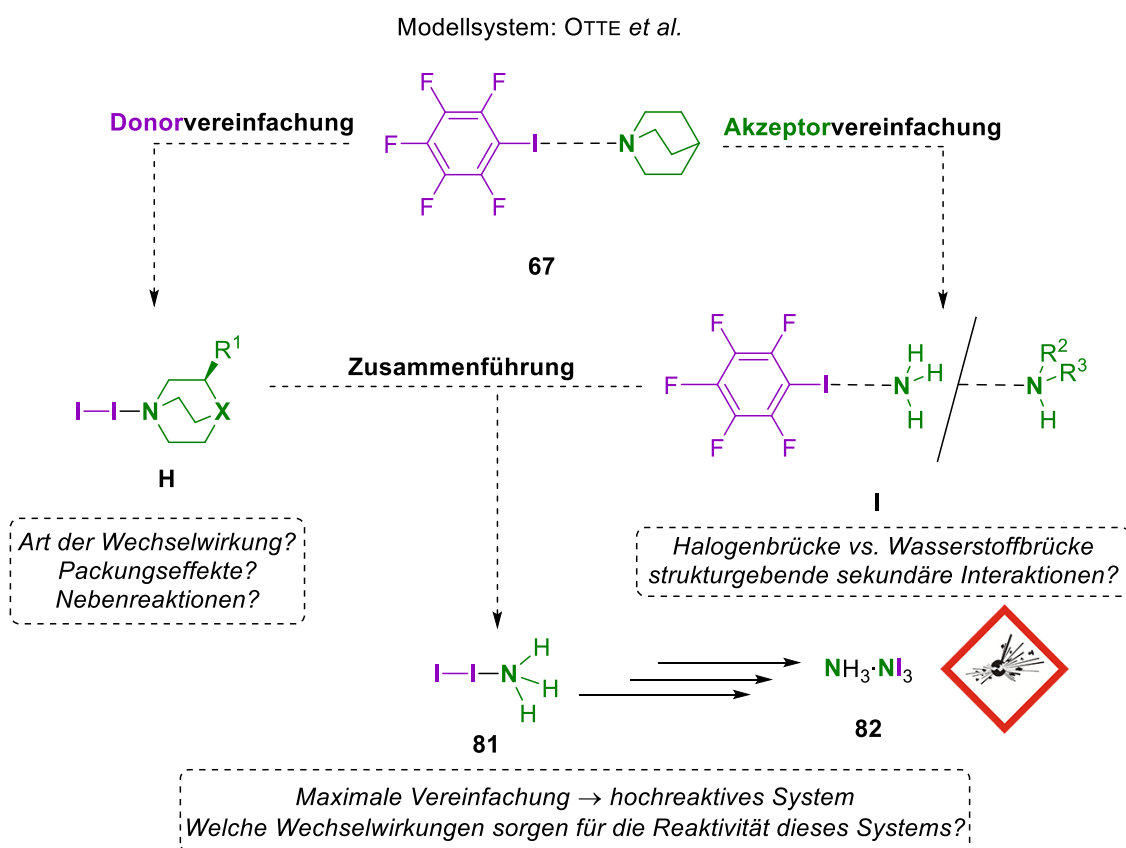
mehrstündigem Rühren auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Selbst nach mehreren Monaten konnte keine Kristallbildung beobachtet werden. Da unter den gewählten Bedingungen keinerlei Hinweise auf eine Umsetzung erhalten wurden, erschien eine weitergehende Untersuchung dieses Systems als nicht zielführend.

4.1.9 Fazit zu sterisch anspruchsvollen Aminoalkoholen

Die Synthese der untersuchten Aminoalkohole zeigte eine deutliche Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen, die auch quantenchemisch untermauert werden konnten. In Wasser wurde eine hohe Chemoselektivität beobachtet, allerdings bei insgesamt geringem Umsatz. Ein vergleichbares Bild ergab sich in *tert*-Butanol: Auch hier blieb der Umsatz limitiert, während die Selektivität erhalten blieb. Im Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Wasser (1:1) konnte für die bidentaten Aminoalkohole eine signifikant erhöhte Ausbeute erzielt werden. Durch eine Erhöhung der eingesetzten Oxiran-Äquivalente ließ sich das Reaktionsgleichgewicht gezielt zugunsten des bidentaten Produkts verschieben, wodurch die Produktbildung weiter verbessert wurde. Wird unter denselben Bedingungen gezielt ein monodentater Aminoalkohol synthetisiert, entstehen beide möglichen Regioisomere in einem Verhältnis von etwa 90:10. Damit zeigt das System trotz erhöhter Reaktivität weiterhin eine ausgeprägte, jedoch nicht vollständige Regioselektivität. Die anschließenden Metallierungsversuche mit den sterisch anspruchsvollen, bidentaten Vertretern führten nicht zu den erwarteten definierten Metallkomplexen. Auch eine gezielte Alkylierung des Stickstoffzentrums zur Modulation der Koordinationseigenschaften blieb ohne den gewünschten Erfolg. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die untersuchten bidentaten Aminoalkohole unter den gewählten Bedingungen keine effiziente Funktion als Alkalimetallüberträger ausüben. Im Gegensatz dazu zeigten die monodentaten Aminoalkohole eine höhere Reaktivität, was im Einklang mit den Ergebnissen von DR. KATHRIN LOUVEN steht. Die Klasse der NH-OH-funktionalisierten Aminoalkohole erwies sich zudem in Kristallisationsexperimenten als nur eingeschränkt geeignet zur Bildung wohldefinierter Festkörperstrukturen. Für diese Systeme erscheint daher eine weitergehende Funktionalisierung erforderlich, um ihre Koordinationsfähigkeit gezielt zu beeinflussen und ihre Eignung als Metallüberträger zu verbessern.

4.2 Halogenbrücken in Iod–Stickstoffsystemen

In dieser Arbeit sollen die nicht-kovalenten Wechselwirkungen der Halogenbrücken detailliert untersucht werden. Um ein vertieftes Verständnis dieser Wechselwirkungen zu erlangen, wird eine systematische Vereinfachungsstrategie verfolgt. Ausgangspunkt ist das von DR. FELIX OTTE untersuchte Chinuclidin–Iodpentafluorbenzol-System, das in dieser Arbeit schrittweise modifiziert werden soll, um die maßgeblichen strukturellen und elektronischen Einflussfaktoren klarer herauszuarbeiten und kristallographisch zugänglich zu machen (Schema 4.52).^[91]



Schema 4.52: Strategie zur systematischen Vereinfachung des von OTTE *et al.* etablierten Chinuclidin–PFIB-Systems. Links: Vereinfachung des Halogenbrückendonors von Pentafluoriodbenzol (PFIB) zu elementarem Iod. Rechts: Vereinfachung des Halogenbrückenakzeptors von tertiären über sekundäre und primäre Amine bis zu Ammoniak. Die gleichzeitige maximale Vereinfachung beider Komponenten führt zur Bildung hochreaktiver Iodstickstoffverbindungen (explosiv) und ist daher synthetisch nicht zugänglich; X = CH, N; R¹ = H, OTMS; R² = organischer Rest; R³ = organischer Rest, H.^[127]

Vereinfacht man den Halogenbrückendonor, kann anstelle des aromatischen Donors Pentafluoriodbenzol auf elementares Iod zurückgegriffen werden. Für die Vereinfachung

des Halogenbrückenakzeptors bietet sich Ammoniak als kleinstes und elektronisch klar definiertes Stickstoffdonorsystem an. In der Literatur finden sich bereits mehrere Halogenbrückenaddukte, in denen Chinuclidin^[128] oder DABCO^[129] mit elementarem Iod reagieren. Eine gleichzeitige vollständige Vereinfachung von Donor und Akzeptor ist jedoch nicht möglich, da dies zur Bildung hochreaktiver Iodstickstoffverbindungen führt, die bereits in trockener Form unter geringster mechanischer Belastung detonieren können.^[127]

4.2.1 Vereinfachung des Halogenbrücken-Akzeptors

Mit wenigen Ausnahmen sind die meisten Halogenbrücken-Akzeptoren tertiäre Amine, da davon ausgegangen wird, dass Halogenbrücken die Konkurrenz mit den stärkeren Wasserstoffbrücken verlieren würden. So wurden in diesem Fall die Auswahl der Akzeptoren auf folgende sekundäre und primäre Amine eingeschränkt und für den Extremfall wurde ebenfalls Ammoniak getestet (s. Abbildung 4.44). Als Halogenbrückendonator sollte Pentafluoriodbenzol (PFIB, **149**) verwendet werden. DR. FELIX OTTE konnte in seiner Dissertation bereits, das PFIB mit besonderer Güte vermessen. So können die Kriterien für das Ausbilden einer Halogenbrücke auf IAM-Niveau wie folgt lauten:

- C–I–N-Bindungswinkel von nahezu 180°
- Kontakt kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS Radien von 3.53 Å^[106]
- Verlängerung der I–C-Bindung von 2.0728 Å in PFIB

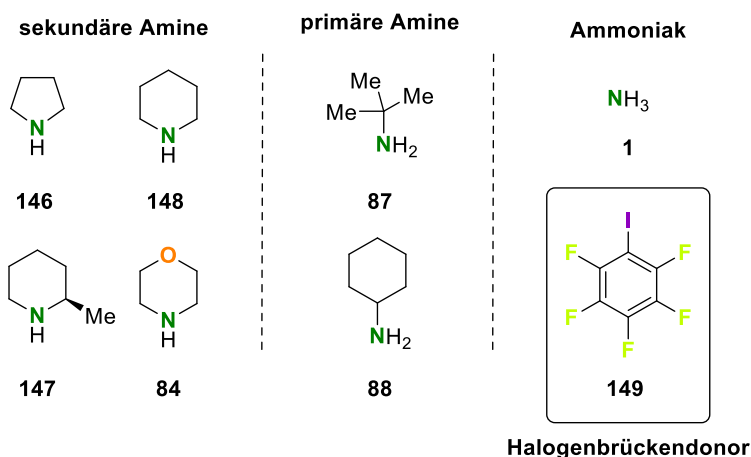


Abbildung 4.44: Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Halogenbrückenakzeptoren in Kombination mit dem Halogenbrückendonator PFIB (**149**).

Bei Systemen, in denen eine eindeutige Halogenbrücke identifiziert werden kann, sollten zusätzlich sekundäre intermolekulare Wechselwirkungen analysiert werden, um zu

klären, weshalb die energetisch stärkeren Wasserstoffbrücken in einigen Fällen zugunsten der schwächeren Halogenbrücken verdrängt werden. Sollte es zusätzlich zu diesen Kriterien möglich sein, Kristalle mit besonderer Qualität zu erhalten, so kann auch die hohe Güte der Daten dazu genutzt werden, um wie im vorangegangenen Kapitel, die experimentellen Daten mit dem Programmpaket *MoPro* auf Multipol-Niveau zu verfeinern und so bei einer Kooperation mit Prof. DR. ULLI ENGLERT und DR. REGINE HERBST-IRMER die Strukturen mittels *XD* zu untersuchen.

4.2.1.1 Halogenbrücken sekundärer Amine

Da sekundäre Amine in ihren Eduktstrukturen charakteristische Wasserstoffbrückennetzwerke ausbilden und gleichzeitig eine ausreichende Donorstärke besitzen, eignen sie sich gut zur Untersuchung von Halogenbrücken.

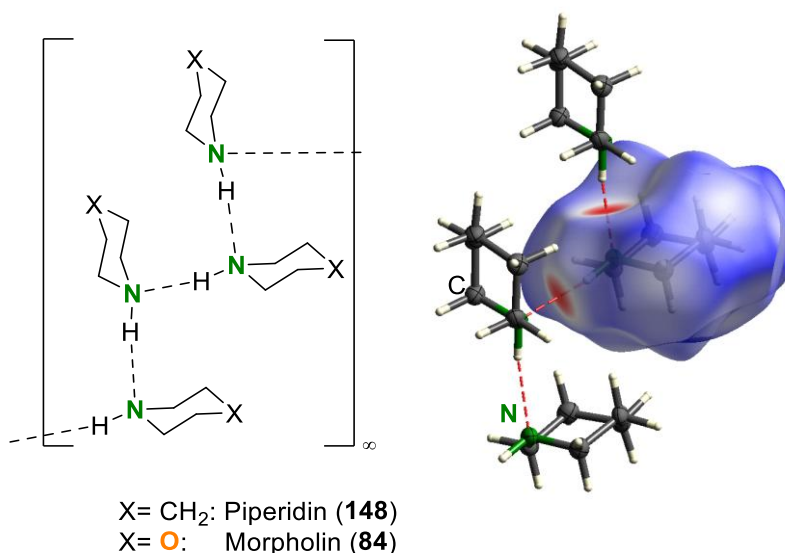


Abbildung 4.45: Schematische Darstellung der Festkörperstruktur von Piperidin und Morpholin^[130], die ein polymeres Wasserstoffbrückennetz ausbilden, sowie die Hirshfeld-Oberfläche von Piperidin, die die strukturellen Wechselwirkungen darstellt. *Surface Property*: -0.3424 – 1.2574 a.u.

Als Ausgangspunkt wurde Piperidin gewählt, dessen Festkörperstruktur literaturbekannt ist und im Festkörper ein polymeres N–H $\cdots$ N-Motiv zeigt (s. Abbildung 4.45).^[130] Diese Struktur dient als Referenz, um zu beurteilen, in welchem Ausmaß eine Halogenbrücke im Addukt die stabilen Wasserstoffbrückenkontakte beeinflusst.

Das erste untersuchte System ist daher das Piperidin-Addukt **150** mit PFIB. Dieses kristallisierte als farblose Plättchen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle.

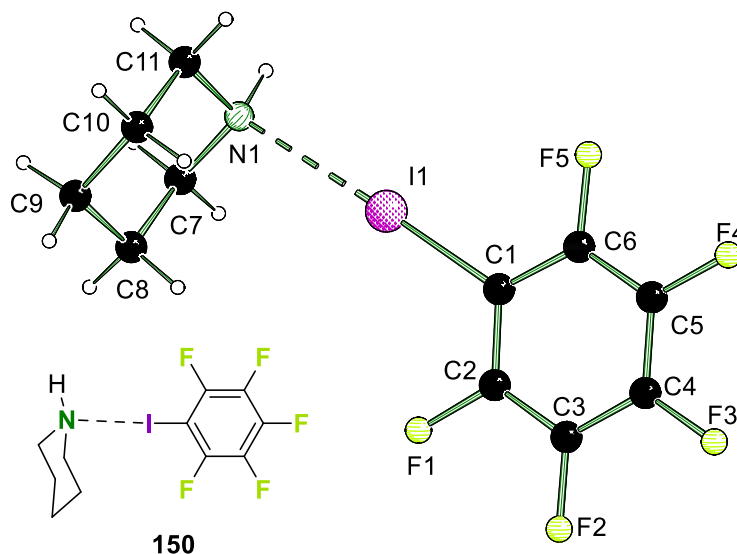


Abbildung 4.46: Molekülstruktur von **150** (C0285) im Festkörper. Der Übersichtlichkeit halber wurde das zweite Molekül aus der asymmetrischen Einheit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–C1 2.1177(8), I1–N1 2.7526(8); C1–I1–N1 176.89(3), C2–C1–I1 121.6(6), C6–C1–I1 121.2(6), C2–C1–C6 117.2(8), C7–N1–I1 115.0(6), C11–N1–I1 110.5(5), C7–N1–C11 111.5(8); I2–C12 2.1199(9), I2–N2 2.7574(9), C12–I2–N2 178.62(3), C13–C12–I2 121.2(7), C17–C12–I2 121.2(7), C13–C12–C17 117.5(9), C18–N2–I2 115.1(6), C22–N2–I2 110.7(6), C18–N2–C22 111.4(8). Winkelsummen: $\Sigma(\text{C1}) \approx 360.0^\circ$, $\Sigma(\text{N1}) \approx 337^\circ$, Winkelsummen: $\Sigma(\text{C12}) \approx 360.0^\circ$, $\Sigma(\text{N2}) \approx 338^\circ$.

Da ein systematisches Problem mit dem Kristall vorliegt, eignet sich dieser nicht für einen hochaufgelösten Datensatz. Das Problem ist, dass sich ungefähr alle 100 Moleküle eins um 180° gedreht in die Struktur einbaut, sodass in der Nähe von F3 eine geringe Menge an Iodatomen vorliegt, ebenso liegt bei jedem 100. Molekül das Stickstoffatom an der Position von C9. Normalerweise würde man diese Fehlordnung modellieren oder den Kristall als Zwilling verfeinern. Die hier beobachtete Häufigkeit liegt jedoch zwischen beiden Extremen und macht eine eindeutige Modellierung schwierig. Die Struktur enthält zwei unabhängige Iodzentren. Beide zeigen im Vergleich zur isolierten PFIB-Struktur eine Verlängerung der C–I-Bindung [2.1177(8) Å und 2.1199(9) Å], und die Iod–Stickstoff-Kontakte liegen mit 2.7526(8) Å und 2.7574(9) Å im Bereich schwacher Halogenbrücken. Die Stickstoffzentren weisen Winkelsummen von ungefähr 337° auf, was einer leicht pyramidalen Geometrie entspricht. Trotz der eingeschränkten Datenqualität war eine Verfeinerung mit *NoSpherA2* möglich, wodurch die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden konnten. Dies erlaubt eine zuverlässigere Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen, die im folgenden Abschnitt anhand der Hirshfeld-Oberfläche dargestellt werden (s. Abbildung 4.47).

Tabelle 4.19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **150**. Vergleich der IAM- (ShelXL) und *NoSpherA2*-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	150 (C0285) ShelXL	150 (C0285) <i>NoSpherA2</i>
Empirische Formel	C ₁₁ H ₁₁ F ₅ IN	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	379.11	
Temperatur [K]	100.00	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
<i>a</i> [Å]	5.1854(5)	
<i>b</i> [Å]	11.6535(8)	
<i>c</i> [Å]	21.2717(10)	
α [°]	91.959(4)	
β [°]	95.006(4)	
γ [°]	101.277(4)	
Zellvolumen [Å ³]	1254.05(16)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.008	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.597	
<i>F</i> (000)	728.0	
Kristallgröße [mm ³]	0.185 × 0.145 × 0.076	
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 Θ [°]	3.85 – 104.518	
Index-Breite	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11,	
	–25 ≤ <i>k</i> ≤ 25,	
	–47 ≤ <i>l</i> ≤ 47	
Gemessene Reflexe	275922	
Unabhängige Reflexe	28874 [<i>R</i> _{int} = 0.0454, <i>R</i> _{sigma} = 0.0225]	
Daten / Restraints / Parameter	28874 / 0 / 325	28874 / 0 / 451
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.118	1.03
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0262, <i>wR</i> ₂ = 0.0596	<i>R</i> ₁ = 0.0252, <i>wR</i> ₂ = 0.0592
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0374, <i>wR</i> ₂ = 0.0660	<i>R</i> ₁ = 0.0364, <i>wR</i> ₂ = 0.0661
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.44/–2.35	1.81/–2.10

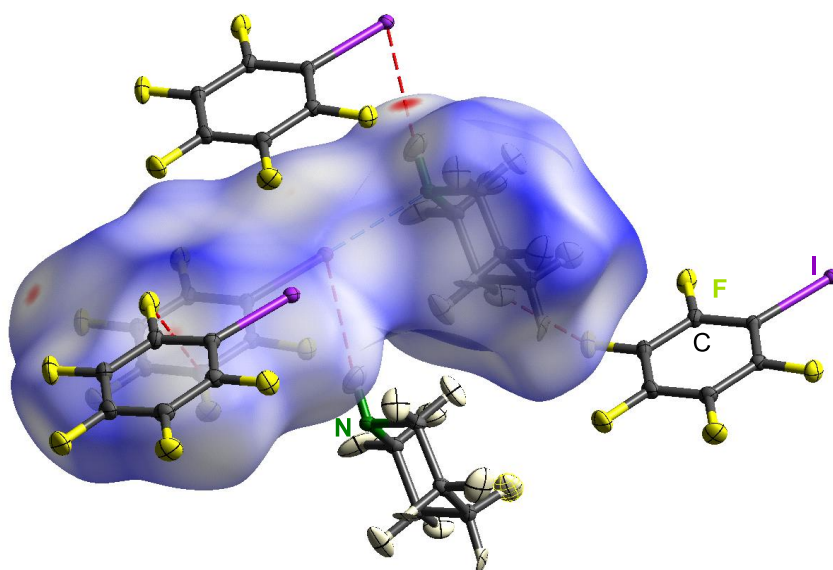
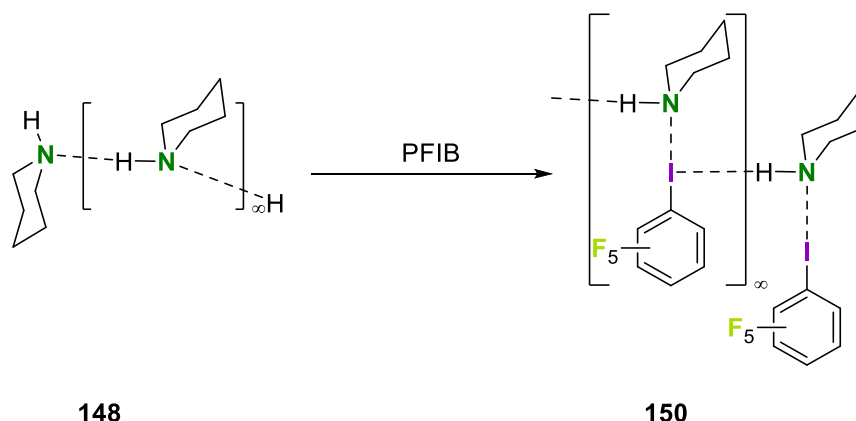


Abbildung 4.47: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche der Kristallstruktur von **150** zur Veranschaulichung der intramolekularen Wechselwirkungen. Die roten Kontakte spiegeln kurze Kontakte wider. Berechnet mit dem Programm *CrystalExplorer17*. *Surface Property*: -0.0812 – 1.1557 a.u.

Die intermolekularen Wechselwirkungen des Piperidin-Addukts wurden anhand der Hirshfeld-Oberfläche untersucht. Die roten Bereiche der Oberfläche markieren kurze Annäherungen. Besonders auffällig ist der Kontakt zwischen dem Iodatom und dem Wasserstoffatom der Piperidin-NH-Gruppe. Der $\text{H}\cdots\text{I}$ -Kontakt beträgt $3.0259(8)$ Å und liegt damit unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, während der $\text{N-H}\cdots\text{I}$ -Winkel mit $151.886(14)^\circ$ auf eine gerichtete Wechselwirkung hinweist. Somit kann diese Annäherung als schwache $\text{N-H}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrücke interpretiert werden, die gemeinsam mit dem eigentlichen $\text{I}\cdots\text{N}$ -Halogenbrückenkontakt ein kooperatives Wechselwirkungsmotiv ausbildet. Dieses Verhalten entspricht dem in Schema 4.53 dargestellten Prinzip, nach dem sich der Halogenbrückendonator PFIB in ein vorhandenes Wasserstoffbrückennetzwerk einschieben kann, ohne dieses vollständig zu verdrängen. Neben diesem zentralen Motiv treten weitere schwächere Kontakte auf, die ebenfalls zur supramolekularen Stabilisierung beitragen. Zu diesen gehören zwei $\text{F}\cdots\text{C}$ -Kontakte innerhalb der aromatischen Einheit des PFIB mit 3.129 Å sowie ein $\text{F}\cdots\text{H}$ -Kontakt zwischen dem PFIB-Ring und einem Piperidin- CH_2 mit 2.470 Å. Diese zusätzlichen Annäherungen verdeutlichen, dass das Addukt nicht nur durch die Halogenbrücke und die $\text{N-H}\cdots\text{I}$ -Annäherung stabilisiert wird, sondern durch eine Kombination mehrerer schwächerer intermolekularer Kontakte.



Schema 4.53: Schematische Darstellung, wie sich PFIB (**149**) in das bestehende Wasserstoffbrückennetzwerk von Piperidin einbaut und dieses um eine I–N-Halogenbrücke erweitert.

Weitergehend wurde (*S*)-Methylpiperidin mit PFIB untersucht, um den Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe auf die Halogenbrücke und die sekundären Wechselwirkungen zu untersuchen (s. Abbildung 4.48). Dieses kristallisierte in Form von farblosen Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält drei Moleküle der Verbindung **151**.

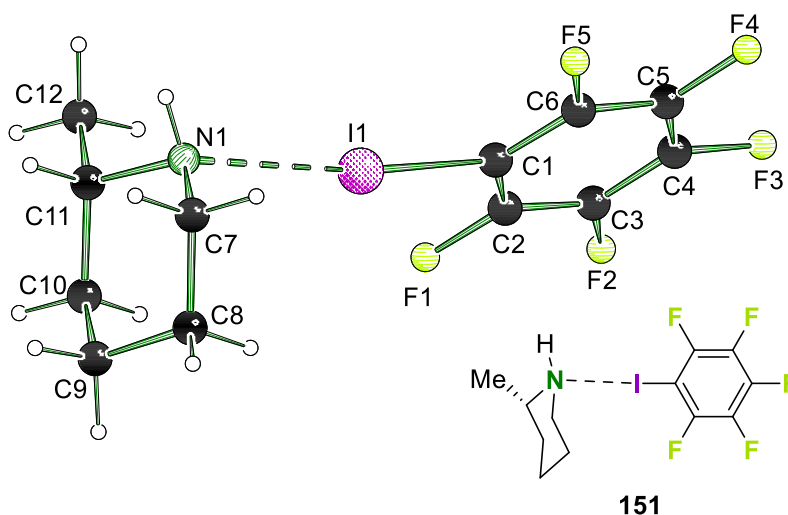


Abbildung 4.48: Molekülstruktur von **151** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–C1 2.126(15), I1–N1 2.815(13), I2–C13 2.110(14), I2–N2 2.781(13), I3–C25 2.097(14), I3–N2 2.814(13), C1–I1–N1 176.6(5), C13–I2–N2 176.9(5), C25–I3–N3 172.6(4), C6–C1–I1 120.9(11), C2–C1–I1 121.5(12), C6–C1–C2 117.5(14), C14–C13–I2 120.3(11), C18–C13–I2 123.0(11), C14–C13–C18 116.7(14), C30–C25–I3 122.5(11), C26–C25–I3 121.1(10), C30–C25–C26 116.4(13), C7–N1–I1 107.2(9), C7–N1–C11 112.8(11), C11–N1–I1 119.1(10), C23–N2–I2 118.5(9), C23–N2–C19 110.8(11), C19–N2–I2 108.7(9), C35–N3–I3 115.6(9), C31–N3–I3

113.1(9), C31–N3–C35 111.6(11). Winkelsummen: $\Sigma(\text{C1}) \approx 359.9^\circ$, $\Sigma(\text{C13}) \approx 360.0^\circ$, $\Sigma(\text{C25}) \approx 360.0^\circ$, $\Sigma(\text{N1}) \approx 339.1^\circ$, $\Sigma(\text{N2}) \approx 338.0^\circ$, $\Sigma(\text{N3}) \approx 340.3^\circ$.

Das erhaltene Addukt war sehr temperaturempfindlich, was möglicherweise auf die in Richtung des Aromaten gestellte Methylgruppe zurückzuführen ist. Da dies die günstigste Konformation für die Sesselstruktur ist, kann möglicherweise keine andere Konformation kristallisieren. Durch die Größe der Nadeln und die Empfindlichkeit der Kristalle konnte nur ein einfacher Datensatz zur Strukturbestimmung aufgenommen werden. Dennoch zeigt sich hier durch die Winkel am Stickstoffzentrum, dass hier eine pyramidale Anordnung angenommen wird, die für eine koordinative Wechselwirkung spricht. Die Verlängerung der C–I-Bindungen [2.126(15) Å, 2.110(14) Å, 2.097(14) Å] deutet darauf hin, dass diese Interaktion antibindenden Charakter aufweist. Die Länge der N–I-Kontakte [2.815(13) Å, 2.781(13) Å, 2.814(13) Å] würde jedoch für eine schwache Wechselwirkung sprechen.

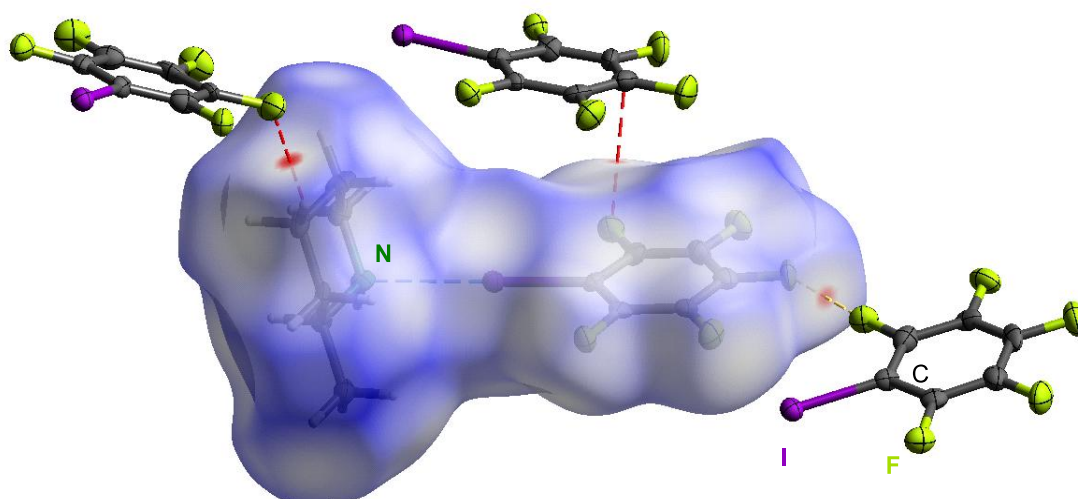


Abbildung 4.49: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche der Kristallstruktur von **151** zur Veranschaulichung der intramolekularen Wechselwirkungen. Die roten Spots spiegeln kurze Kontakte wider. *Surface Property*: -0.0812 – 1.1557 a.u. Interaktion zwischen Amin und PFIB: $E_{\text{ele}} = -64.8$ kJ/mol; $E_{\text{pol}} = -12.1$ kJ/mol; $E_{\text{rep}} = 76.9$ kJ/mol; $E_{\text{tot}} = -32.0$ kJ/mol.

Die Hirshfeld-Oberfläche zeigt mehrere kurze Annäherungen zwischen dem PFIB-System und dem Amin. Zu den wichtigsten Kontakten zählen ein $\text{F} \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakt mit 2.453 Å, ein $\text{F} \cdots \text{C}$ -Kontakt mit 3.133 Å sowie ein $\text{F} \cdots \text{F}$ -Kontakt mit 2.889 Å. Auffällig ist hingegen das nahezu vollständige Fehlen von Amin–Amin-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken zum Iod-Netzwerk. Die Methylgruppe schirmt den Stickstoff so weitgehend ab, dass kein intermolekulares Wasserstoffbrückennetzwerk ausgebildet

wird. Dies erklärt die hohe Empfindlichkeit der Kristalle, da der Zusammenhalt der Struktur im Wesentlichen auf einer schwachen Halogenbrücke und VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen beruht.

Tabelle 4.20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **151**.

Verbindung (Messnummer)	151 (S0129)
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₃ F ₅ IN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	393.13
Temperatur [K]	100.00
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	5.2337(6)
<i>b</i> [Å]	22.791(5)
<i>c</i> [Å]	34.579(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4124.5(11)
Formeleinheit pro Zelle	12
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.899
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.262
<i>F</i> (000)	2280.0
Kristallgröße [mm ³]	0.195 × 0.124 × 0.098
Strahlungsquelle	AgK α (λ = 0.56086)
Messbereich 2 Θ [°]	3.966 to 41.096
Index-Breite	–6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, –28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, –43 ≤ <i>l</i> ≤ 43
Gemessene Reflexe	29770
Unabhängige Reflexe	8481 [<i>R</i> _{int} = 0.1369, <i>R</i> _{sigma} = 0.1249]
Daten / Restraints / Parameter	8481 / 0 / 526
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.020
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0557, <i>wR</i> ₂ = 0.1011
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1082, <i>wR</i> ₂ = 0.1209
Flack-Parameter	0.01(6)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.36/–0.92

Nach dem (S)-Methylpiperidin sollte nun ein weiteres sechsgliedriges sekundäres Amin untersucht werden, das Morpholin. Hier setzte sich die Kristallstruktur des Edukts rein aus N–H–N Wechselwirkungen zusammen, hier soll nun gezeigt werden, was passiert, wenn das Elektronenpaar des Stickstoffzentrum durch die Halogenbrücke blockiert ist. Diese farblosen Blöcke von **152**, die im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ kristallisierten, waren gegenüber den bisherig behandelten Halogenbrücken relativ stabil und konnten bei moderaten Temperaturen (–30 °C bis 0 °C) gehandhabt werden.

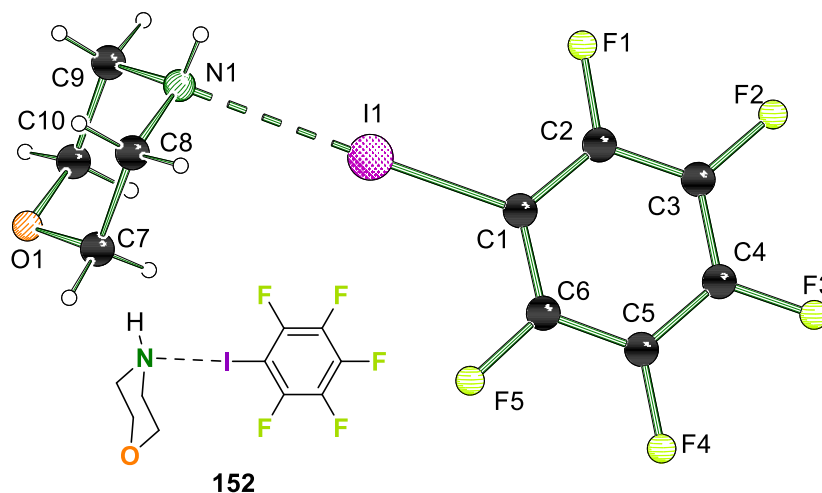


Abbildung 4.50: Polymerstruktur von **152** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–C1 2.1146(5), I1–N1 2.7579(5), C1–I1–N1 174.17(2), C2–C1–I1 121.55(4), C6–C1–I1 121.07(4), C2–C1–C6 117.36(5), C8–N1–I1 108.82(4), C9–N1–I1 120.34(4), C9–N1–C8 110.63(5). Winkelsummen: $\Sigma(\text{C1}) \approx 359.9^\circ$, $\Sigma(\text{N1}) \approx 339.8^\circ$.

Die strukturgebenden intermolekularen Wechselwirkungen des Addukts liegen zwischen den N–H–Einheiten eines Moleküls und dem Sauerstoffzentrum des jeweils benachbarten Moleküls. Dadurch entsteht ein eindimensionales Koordinationspolymer, das wesentlich zum supramolekularen Zusammenhalt beiträgt. Bemerkenswert ist, dass das Sauerstoffatom des Morpholins trotz seiner Elektronegativität im Edukt keinen dominierenden Einfluss auf die Packung besitzt. Erst durch die Blockierung des Stickstoffzentrums durch die Halogenbrücke wird das O-Atom zum zentralen Akzeptor für die intermolekularen Kontakte, die nun das kristallographische Grundmotiv bestimmen. Zur qualitativen Betrachtung dieser Wechselwirkungen wurde eine Hirshfeld-Oberfläche erstellt (Abbildung 4.51). Diese zeigt rote Kontaktbereiche, welche die beschriebenen wasserstoffbrückenähnlichen N–H $\cdots$ O-Interaktionen wiedergeben. Der Stickstoff liegt mit einer Winkelsumme von etwa 339° leicht pyramidal vor, was auf die koordinative Bindung zur Halogenbrücke hinweist. Die relevanten Kontaktlängen der N–H $\cdots$ O-Motive sind in Tabelle 4.22 aufgeführt.

Tabelle 4.21: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **152**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und *NoSpherA2*-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	152 (S0126) ShelXL	152 (S0126) <i>NoSpherA2</i>
Empirische Formel	C ₁₀ H ₉ F ₅ INO	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	381.08	
Temperatur [K]	100.00	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	
<i>a</i> [Å]	5.8486(2)	
<i>b</i> [Å]	17.5083(6)	
<i>c</i> [Å]	6.1100(2)	
α [°]	90	
β [°]	100.8776(5)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	614.42(4)	
Formeleinheit pro Zelle	2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.060	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.412	
<i>F</i> (000)	364.0	
Kristallgröße [mm ³]	0.219 × 0.188 × 0.160	
Strahlungsquelle	AgK α (λ = 0.56086)	
Messbereich 2 Θ [°]	3.672 – 89.246	
Index-Breite	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14,	
	–43 ≤ <i>k</i> ≤ 43,	
	–15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	
Gemessene Reflexe	1159220	
Unabhängige Reflexe	20192 [<i>R</i> _{int} = 0.0446, <i>R</i> _{sigma} = 0.0079]	
Daten / Restraints / Parameter	20192 / 1 / 199	20192 / 1 / 244
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.109	1.099
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0131,	<i>R</i> ₁ = 0.0117,
	<i>wR</i> ₂ = 0.0326	<i>wR</i> ₂ = 0.0248
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0144,	<i>R</i> ₁ = 0.0130,
	<i>wR</i> ₂ = 0.0332	<i>wR</i> ₂ = 0.0253
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.49 / –0.65	1.22 / –0.63
Flack-Parameter	0.0119(17)	0.0072(18)

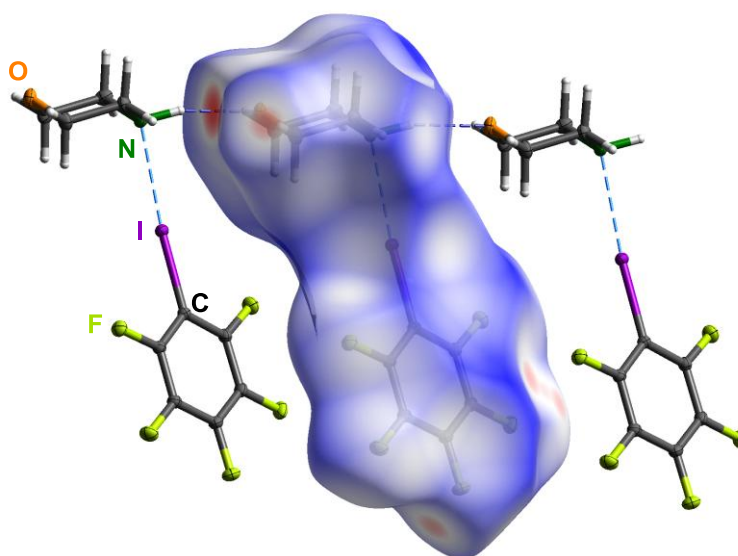


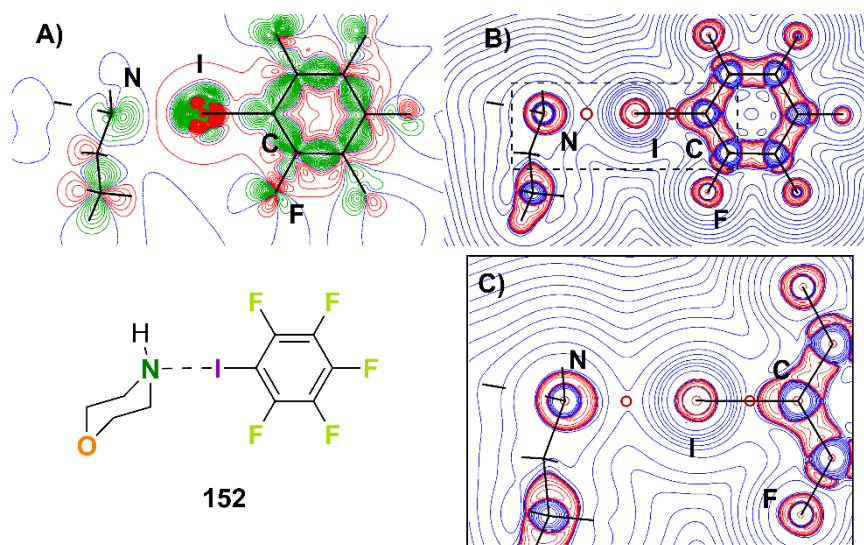
Abbildung 4.51: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche der Kristallstruktur von **152** zur Veranschaulichung der intramolekularen Wechselwirkungen. Die roten Kontakte spiegeln kurze Kontakte wider. Berechnet mit dem Programm *CrystalExplorer17*. *Surface Property*: -0.3781 – 1.2065 a.u.

Darüber hinaus finden sich weitere schwächere intermolekulare Annäherungen im aromatischen Bereich des PFIB-Fragments. Diese können als Fluor–Fluor-Wechselwirkungen beschrieben werden und sind um etwa $113.862(19)$ Grad relativ zur Morpholin-Kette verdreht. Diese Geometrie führt vermutlich zu einem Symmetriebruch, der die Kristallisation in der nicht-centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ ermöglicht, obwohl keiner der beiden Edukte ein Chiralitätselement enthält. Um die Wasserstoffbrücken genauer zu untersuchen und die Positionen der Wasserstoffatome verlässlicher zu bestimmen, wurde die Struktur mit *NoSpherA2* verfeinert. Dadurch konnten die Wasserstoffe anisotrop modelliert und die $N-H\cdots O$ -Wechselwirkungen präzise charakterisiert werden. Um die Stärke der Wasserstoffbrücke zuverlässig einordnen zu können, wurde sie mit Literaturwerten verglichen. Eine reine IAM-Verfeinerung würde für diese Wechselwirkung einen Abstand im Bereich von etwa 2.2 bis 3.5 Å ergeben und damit auf eine schwache und strukturell wenig relevante Wasserstoffbrücke schließen lassen.

Tabelle 4.22: Vergleich der intermolekularen Wasserstoffbrücken der polymeren Morpholin Halogenbrücke **152** über *IAM*- und *NoSpherA2*-Verfeinerung.

Parameter	<i>IAM</i>	<i>NoSpherA2</i>
N1–H1	0.827(19) Å	0.995(10) Å
N1–H1···O1	3.0770(7) Å	3.0788(4) Å
d(H1···O1)	2.286(19) Å	2.117(10) Å
∠N1–H1···O1	160.4(17)°	161.9(10)°

Durch die Verfeinerung mit *NoSpherA2*, die sowohl die Positionen der Wasserstoffatome deutlich verbessert als auch den *R*-Wert (s. Tabelle 4.21) signifikant reduziert, zeigt sich jedoch eine wesentlich kürzere N–H···O-Annäherung im Bereich von 1.5 bis 2.2 Å. Dieser Wert entspricht einer starken Wasserstoffbrücke, die einen entscheidenden Beitrag zum supramolekularen Aufbau des Polymers leistet. Auch die Halogenbrücke selbst kann anhand der strukturellen Parameter eingeordnet werden. Die Iod–Stickstoff-Kontakte liegen mit 2.7579(5) Å im Bereich einer mittelstarken Halogenbrücke. Die C–I-Bindung des PFIB-Fragmentes ist auf etwa 2.1146(5) Å verlängert, was einen antibindenden Beitrag durch die Halogenbrücke widerspiegelt und mit den zuvor untersuchten Systemen konsistent ist. Die Qualität des Datensatzes war so hoch, dass zusätzlich eine Multipolverfeinerung durchgeführt werden konnte. Dadurch lassen sich die Elektronendichteverteilung und die Polarisierbarkeit der Halogenbrücke detailliert analysieren und die elektronische Umgebung des Stickstoffzentrums präzise beschreiben (s. Abbildung 4.52).



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
1.147	0.705	1.025	1.354	1.725	20063

Abbildung 4.52: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **152**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C2–I1–N1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die resultierende Elektronendichteverteilung erscheint chemisch sinnvoll. In der Deformationsdichte ist jedoch kein σ -Loch im Bereich des Iodzentriums erkennbar und es sind auch keine Artefakte im LAPLACIAN der Elektronendichte zu finden. Weiterhin konnten aber die topologischen Parameter zur Beschreibung der Stärke der Wechselwirkungen hinzugezogen werden (s. Kapitel 4.2.1.4).

Nach Abschluss der Untersuchung der sechsgliedrigen sekundären Amine wurde Pyrrolidin als weiteres Modell ausgewählt. Pyrrolidin ist in der Literatur bereits als Halogenbrückenakzeptor beschrieben, unter anderem im Addukt mit 1,4-Diodtetrafluorbenzol (DITFB) aus der eigenen Arbeitsgruppe.^[110] Aufgrund seiner geringeren Ringgröße und der leichter zugänglichen Stickstoffumgebung eignet es sich besonders gut, um die zuvor formulierten Kriterien anhand eines strukturell einfachen Systems zu überprüfen.

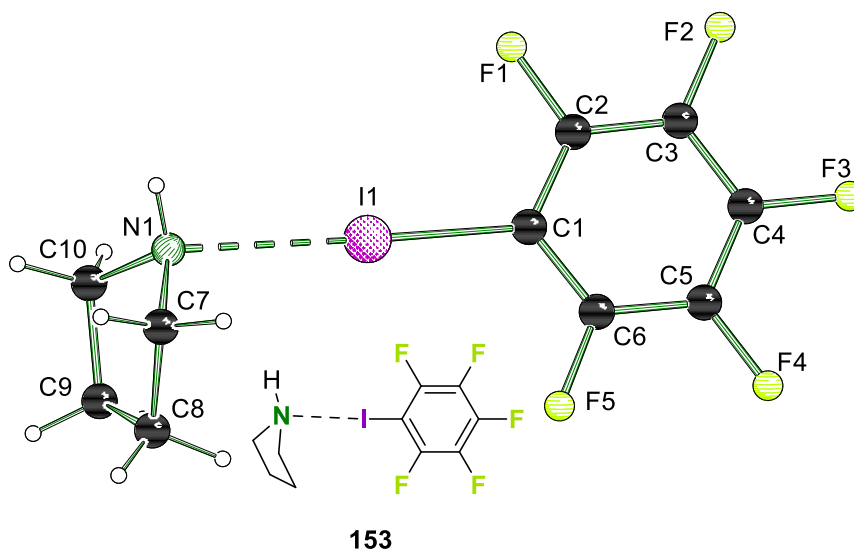


Abbildung 4.53: Molekülstruktur von **153** im Festkörper. Die Fehlordnung an C9 wurde durch ein Split-Modell beschrieben (Besetzung 0.60/0.40 für A/B), ist jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Abbildung nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–C1 2.1229(17), I1–N1 2.6936(16); C1–I1–N1 174.69(5), C2–C1–I1 121.33(13), C6–C1–I1 121.64(13), C6–C1–C2 116.83(16), C7–N1–I1 110.60(11), C10–N1–I1 114.66(11), C7–N1–C10 104.80(14); Winkelsummen: $\Sigma(\text{C1}) \approx 359.8^\circ$, $\Sigma(\text{N1}) \approx 330^\circ$.

153 kristallisierte als farblose Plättchen in monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül, welches an der Position C9 fehlgeordnet ist. Die C–I-Bindung ist mit 2.122(2) Å im Vergleich zur Referenzstruktur des reinen PFIB deutlich verlängert, was auf eine antibindende Wechselwirkung im Rahmen der Halogenbrücke hinweist. Der Iod–Stickstoff-Kontakt liegt bei 2.693(2) Å und befindet sich damit im Bereich einer mittelstarken Halogenbrücke. Im direkten Vergleich zum Piperidin-Addukt fällt auf, dass der Kontakt hier kürzer ist. Dies weist darauf hin, dass Pyrrolidin als Halogenbrückenakzeptor etwas stärker interagiert, was durch die geringere sterische Abschirmung und die höhere Zugänglichkeit des Stickstoffzentrums plausibel wird. Der Pyrrolidin-Stickstoff liegt mit einer Winkelsumme von etwa 330° pyramidal vor als in dem Piperidin-PFIB Addukt.

Um die intermolekularen Kontakte, die die Halogenbrücke stabilisieren, zu identifizieren, wurde eine Hirshfeld-Oberfläche berechnet (s. Abbildung 4.54).

Tabelle 4.23: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **153**.

Verbindung (Messnummer)	153 (C0263)
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₁ F ₅ IN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	391.13
Temperatur [K]	100.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	5.8521(2)
<i>b</i> [Å]	20.3551(7)
<i>c</i> [Å]	11.6134(4)
α [°]	90
β [°]	94.4112(14)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1377.13(8)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.888
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.776
<i>F</i> (000)	768.0
Kristallgröße [mm ³]	0.228 × 0.153 × 0.104
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.158 – 59.156
	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8,
Index-Breite	–28 ≤ <i>k</i> ≤ 28,
	–16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	33941
Unabhängige Reflexe	4009 [<i>R</i> _{int} = 0.0310, <i>R</i> _{sigma} = 0.0196]
Daten / Restraints / Parameter	4009 / 0 / 181
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.093
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0240, <i>wR</i> ₂ = 0.0588
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0254,
	<i>wR</i> ₂ = 0.0597
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.82 / –0.87

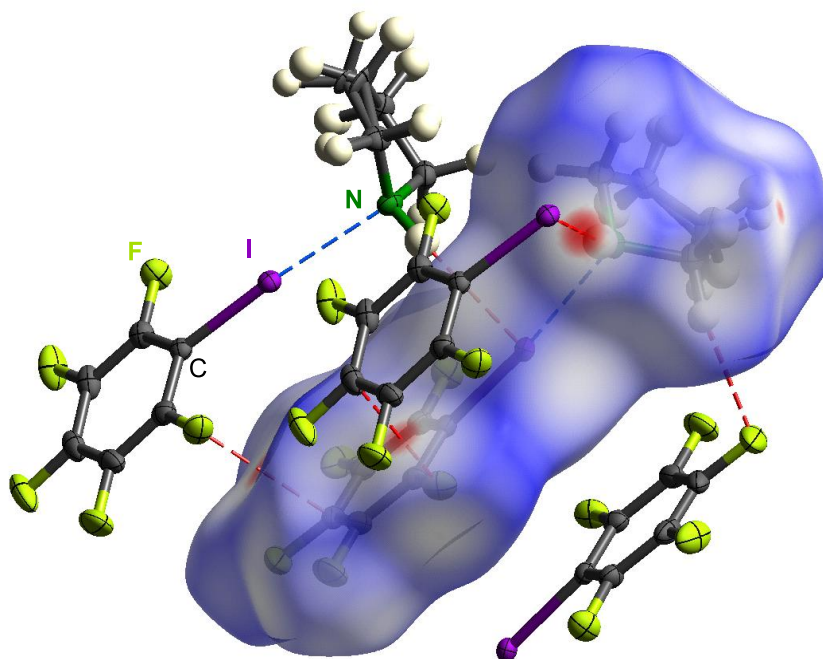
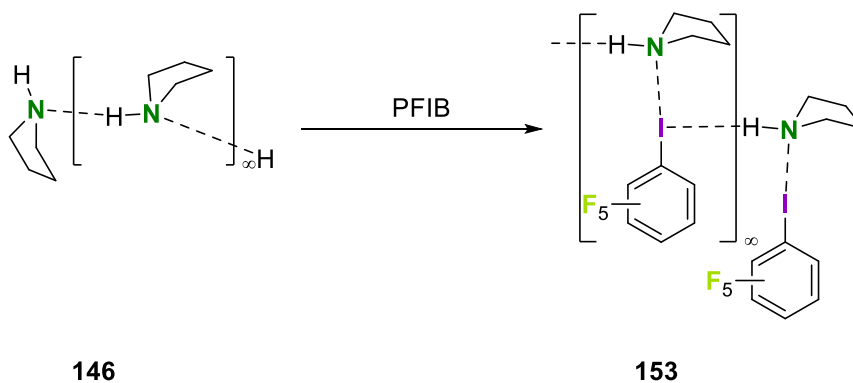


Abbildung 4.54: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche der Kristallstruktur von **153** zur Veranschaulichung der intramolekularen Wechselwirkungen. Die roten Kontakte spiegeln kurze Kontakte wider. *Surface Property*: -0.1217 – 1.0873 a.u.

Die Oberflächenanalyse zeigt, dass die Halogenbrücke nicht isoliert auftritt, sondern gemeinsam mit einer N–H···I-Wasserstoffbrücke wirkt (s. Schema 4.54).



Schema 4.54: Schematische Darstellung, wie sich PFIB (**149**) in das bestehende Wasserstoffbrückennetzwerk von Pyrrolidin einschleibt und dieses um eine I–N-Halogenbrücke erweitert.

Diese weist mit einer H···I-Distanz von $2.900 \text{ \AA}$ (bestimmt mittels *CrystalExplorer*, *NoSpherA2*-Verfeinerung für diese Struktur nicht möglich) und einem Winkel von 171.29° eine für N–H···I-Wechselwirkungen vergleichsweise starke Wasserstoffbrücke auf. Gleichzeitig bleibt der I–N-Kontakt als Halogenbrücke bestehen, sodass der

Pyrrolidin-Stickstoff sowohl Donor der Wasserstoffbrücke als auch Akzeptor der Halogenbrücke ist. Dadurch entsteht ein kooperatives Wechselwirkungsmotiv, in dem beide Interaktionen gleichzeitig zur Stabilisierung beitragen. Neben diesen beiden dominierenden Kontakten treten weitere intermolekulare Annäherungen auf, unter anderem zwei $F\cdots C$ -Kontakte im aromatischen Bereich des PFIB-Fragments mit 3.039 Å ($F2-C3$ / $C3-F2'$) sowie ein deutlicher $F\cdots H$ -Kontakt zum Pyrrolidin- CH_2 mit 2.456 Å. Diese zusätzlichen Kontakte verfeinern das Packungsmuster und tragen zu einer insgesamt stabilen supramolekularen Architektur bei. Wie im Morpholin-Addukt integriert sich die Halogenbrücke in ein vorhandenes Wasserstoffbrückennetzwerk, ohne dieses zu verdrängen. Anders als bei Morpholin, wo ein polymeres $N-H\cdots O$ -Motiv das Grundgerüst bildet, bleibt beim Pyrrolidin ein eher diskretes Wechselwirkungsmuster erhalten, das durch die Kombination aus Halogenbrücke und $N-H\cdots I$ -Kontakt definiert wird. Im direkten Vergleich zu Piperidin ist die Halogenbrücke im Pyrrolidin stärker, was sich sowohl in der kürzeren $I-N$ -Annäherung als auch in der stärker ausgeprägten Pyramidalität des Stickstoffatoms widerspiegelt. Die geringere Ringgröße und die höhere Zugänglichkeit des Stickstoffs führen hier zu einem deutlicheren Koordinationscharakter. Insgesamt zeigt das Pyrrolidin-Addukt ein kompakteres und kooperativeres supramolekulares Motiv, das die Halogenbrücke stärker hervorhebt als bei den anderen untersuchten sekundären Aminen.

4.2.1.2 Halogenbrücken primärer Amine

Nach den sekundären Aminen wurden im nächsten Schritt primäre Amine als Halogenbrücken-Akzeptoren untersucht. Diese Verbindungen unterscheiden sich vor allem durch die höhere Anzahl an N–H-Bindungen, wodurch die Konkurrenz der Wasserstoffbrückenbindungen zunehmen könnte. Weiterhin sind sie flexibler als die cyclischen sekundären Amine. Das äußert sich auch in den Wasserstoffbrücken, die sie ausbilden. Sterisch anspruchsvolle Derivate wie Amine ab einer Kettenlänge von *n*-Butylamin, aber auch Ethylamin, zeigen im Festkörper ähnliche Wechselwirkungen wie sekundäre Amine: Ein N–H-Proton ist in eine intermolekulare Amin–Amin–Wasserstoffbrücke eingebunden, während das zweite N–H-Proton nicht an intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt ist. Eine Ausnahme hiervon bildet das *n*-Propylamin, welches pro Stickstoffatom zwei Wasserstoffbrücken aufbaut und somit ein dreidimensionales Wasserstoffbrückennetz aufspannt (s. Abbildung 4.55). (Quelle der Amine)

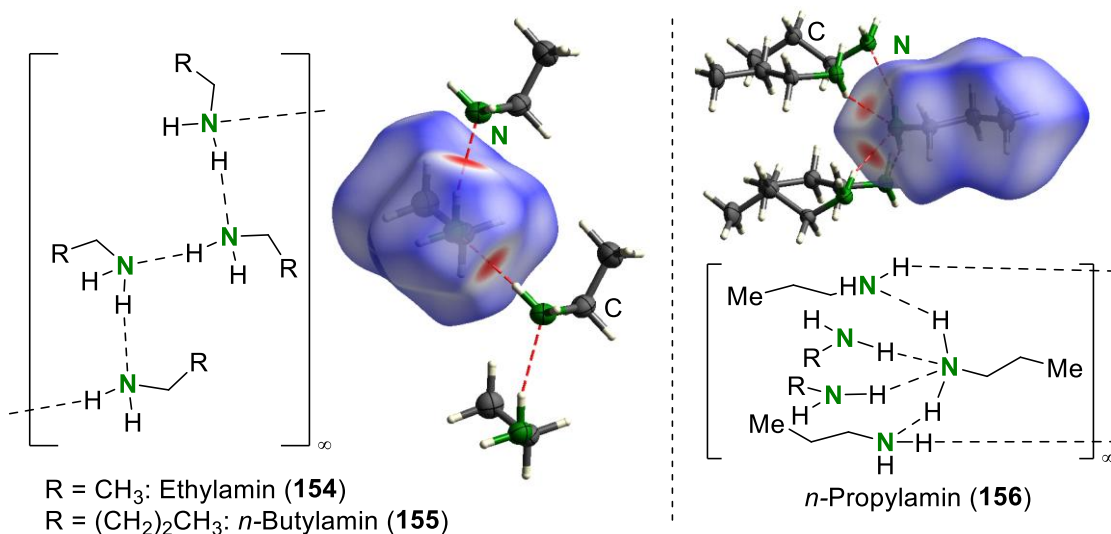


Abbildung 4.55: Schematische Darstellung der Festkörperstrukturen von Ethyl- und *n*-Butylamin (links) sowie *n*-Propylamin (rechts)^[131], die ein polymeres Wasserstoffbrückennetz ausbilden, sowie die Hirshfeld-Oberflächen, die die strukturgebenden Wechselwirkungen darstellen. Ethylamin: *Surface Property* –0.2860–1.0220 a.u.; *n*-Propylamin: *Surface Property* –0.2663–1.3499 a.u.

Diese führt entweder zur Ausbildung eindimensionaler Ketten oder zu dreidimensionalen Netzwerken, in denen die hydrophilen Wasserstoffatome nach innen orientiert sind, während die hydrophoben Alkylketten nach außen weisen und über VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen miteinander interagieren. Die Untersuchung der primären Amine

beginnt mit *tert*-Butylamin, dessen sperrige Substituenten eine deutliche sterische Abschirmung des Stickstoffzentrums bewirken. Dadurch sollte sich seine supramolekulare Organisation grundsätzlich von derjenigen der lineareren Alkylamine unterscheiden. Das *tert*-Butylamin-PFIB Addukt **157** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Nadeln. Diese Nadeln waren sehr fein und auch ebenso temperaturempfindlich. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle.

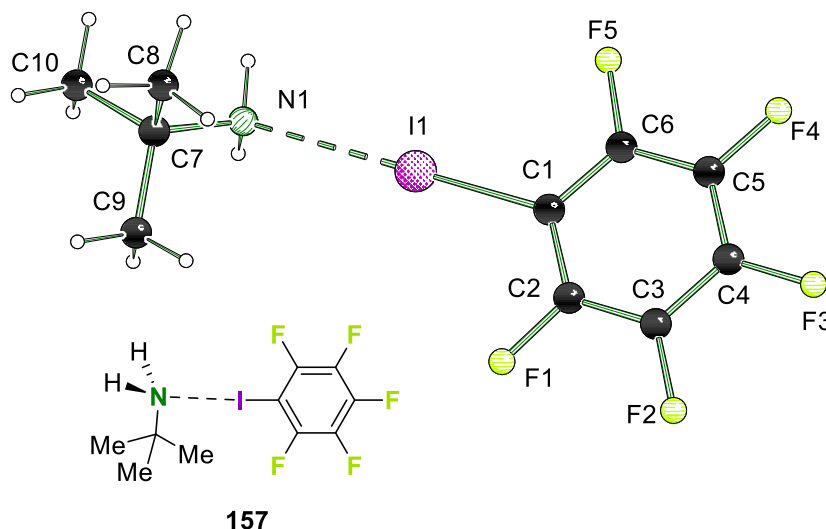


Abbildung 4.56: Molekülstruktur von **157** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Molekül aus der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–C1 2.121(14), I1–N1 2.852(14); C1–I1–N1 174.0(5), C2–C1–I1 121.5, C6–C1–I1 121.3, C2–C1–C6 117.2, C7–N1–I1 114.9, C11–N1–I1 110.7, C7–N1–C11 111.3; Winkelsummen: $\Sigma(C1) \approx 360.0^\circ$, $\Sigma(N1) \approx 337^\circ$.

Der Stickstoff–Iod-Kontakt ist nahezu linear und weicht nur geringfügig von 180° ab. Mit 2.852(14) Å liegt der Kontakt unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien und spricht damit für eine schwache Halogenbrücke. Die C–I-Bindung ist gegenüber dem Edukt merklich verlängert, was einen antibindenden Beitrag der Halogenbrücke widerspiegelt. Zur Identifikation der intermolekularen Kontakte wurde eine Hirshfeld-Oberfläche berechnet (Abbildung 4.57).

Die Oberflächenanalyse zeigt, dass im *tert*-Butylamin-Addukt keine N–H $\cdots$ I-Wechselwirkung ausgebildet wird. Stattdessen werden zwei N–H $\cdots$ F-Kontakte mit Abständen von 2.500–2.526 Å beobachtet, die als fluorophile Wechselwirkungen interpretiert werden können. Ergänzend treten F $\cdots$ C-Kontakte im Bereich von ca. 2.917 Å sowie ein längerer I $\cdots$ π -Kontakt zum Ringzentrum (3.633 Å) auf. Die Ursache hierfür liegt in der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe, durch die eines der N–H-

Protonen effektiv abgeschirmt wird und somit für eine N–H···I-Annäherung nicht zugänglich ist.

Tabelle 4.24: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **157**.

Verbindung (Messnummer)	157 (S0096)
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₁ F ₅ IN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	367.10
Temperatur [K]	100.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	26.020(2)
<i>b</i> [Å]	6.0055(6)
<i>c</i> [Å]	16.8763(13)
α [°]	90
β [°]	108.322(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2503.4(4)
Formeleinheit pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.948
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.380
<i>F</i> (000)	1408.0
Kristallgröße [mm ³]	0.281 × 0.240 × 0.047
Strahlungsquelle	AgK α (λ = 0.56086)
Messbereich 2 θ [°]	3.904 – 45.93
	–36 ≤ <i>h</i> ≤ 36,
Index-Breite	–8 ≤ <i>k</i> ≤ 8,
	–23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	58 990
	7034
Unabhängige Reflexe	[<i>R</i> _{int} = 0.1229,
	<i>R</i> _{sigma} = 0.0576]
Daten / Restraints / Parameter	7034 / 0 / 313
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.374
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1227,
	<i>wR</i> ₂ = 0.2518
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1367,
	<i>wR</i> ₂ = 0.2571
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	4.30 / –6.99

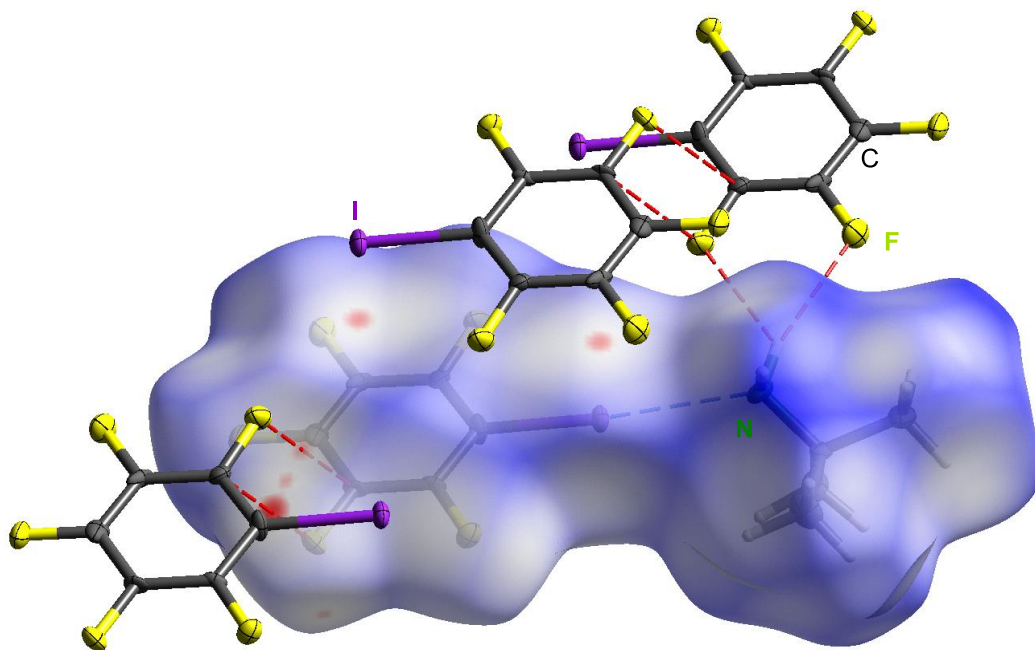


Abbildung 4.57: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche der Kristallstruktur von **157** zur Veranschaulichung der intramolekularen Wechselwirkungen. Die roten Punkte spiegeln kurze Kontakte wider. *Surface Property*: -0.0521 – 1.3589 a.u.

Das zweite N–H-Proton bleibt hingegen zugänglich und ist in zwei N–H $\cdots$ F-Wechselwirkungen eingebunden. In der Summe ordnet sich das Addukt in ein überwiegend hydrophobes Netzwerk ein, das durch VAN-DER-WAALS und fluorophile Wechselwirkungen dominiert wird. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits beim sekundären Amin (S)-2-Methylpiperidin beobachtet, bei dem die zusätzliche Alkylsubstitution ebenfalls die Zugänglichkeit einer N–H-Position reduziert und alternative, schwächere intermolekulare Kontakte begünstigt.

Im weiteren Verlauf konnten farblose Blöcke des Cyclohexylamin-PFIB Adduktes (**158**) erhalten werden. Diese kristallisierten im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (s. Abbildung 4.58).

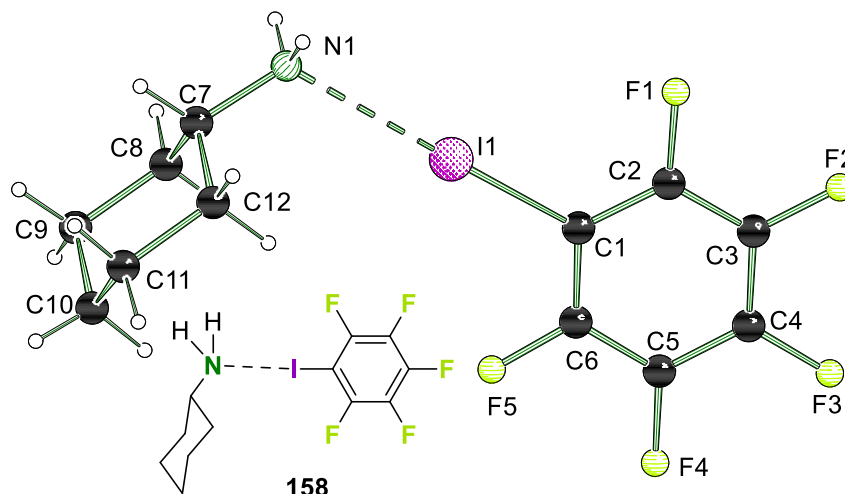


Abbildung 4.58: Molekülstruktur von **158** (B3744) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–C1 2.1153(3), I1–N1 2.7763(4), C1–I1–N1 178.832(12), C2–C1–I1 121.65(3), C6–C1–I1 120.93(2), C6–C1–C2 117.32(3), C7–N1–I1 118.39(2).

Hier liegt aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des Cyclohexylamins eine deutlich kürzere Halogenbrücke vor als im tert-Butylamin-Addukt. Der I–N-Kontakt beträgt 2.7763(4) Å und befindet sich damit im Bereich der zuvor charakterisierten sekundären Amine, was auf eine mittelstarke Halogenbrücke hindeutet. Die C–I-Bindung ist mit 2.1153(3) Å ebenfalls verlängert und bestätigt das Ausbilden einer Halogenbrücke.

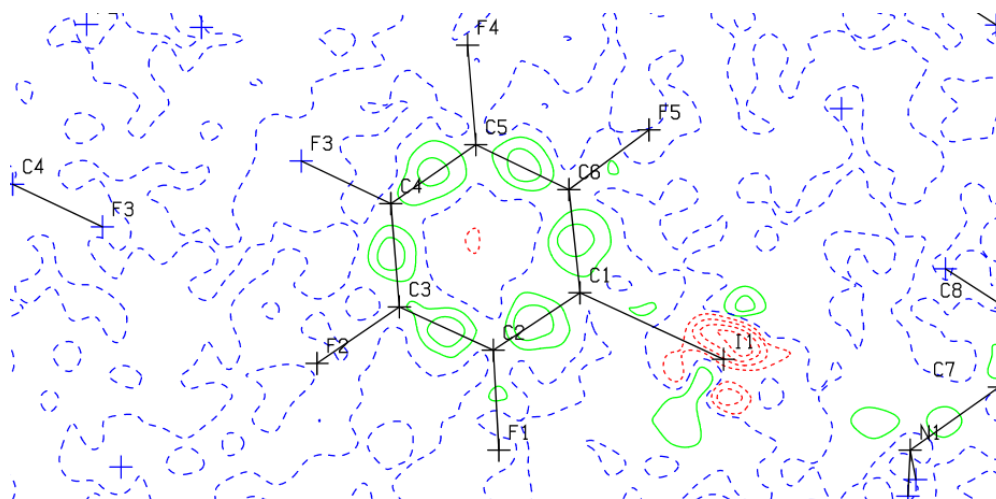


Abbildung 4.59: ResteElektronendichte von **158** auf IAM-Niveau mittels Platon erstellt (grüne Linien = positiv, rote Linien = negativ, blaue Linien = Nullkonturen).

Bemerkenswert ist, dass bereits auf IAM-Niveau eine Andeutung des σ -Lochs in der ResteElektronendichte sichtbar wird (Abbildung 4.59). Dies deutet darauf hin, dass die elektronische Polarisierbarkeit im Bereich des Iodenzentrums ausgeprägter ist als in den

zuvor betrachteten, sterisch stärker abgeschirmten Systemen. Zur Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen wurde eine Hirshfeld-Oberfläche berechnet (Abbildung 4.60).

Tabelle 4.25: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung **158**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	158 (B3744) (i)	158 (B3744) (ii)	158 (B3744) (iii)
Empirische Formel		C ₁₂ H ₁₃ F ₅ IN	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]		393.13	
Temperatur [K]		100	
Kristallsystem		triklin	
Raumgruppe		<i>P</i> $\bar{1}$	
<i>a</i> [Å]		5.2216(2)	
<i>b</i> [Å]		9.4201(4)	
<i>c</i> [Å]		13.9419(6)	
α [°]		98.5729(7)	
β [°]		94.4226(6)	
γ [°]		98.9446(6)	
Zellvolumen [Å ³]		666.33(5)	
Formeleinheit pro Zelle		2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		1.959	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		2.447	
<i>F</i> (000)		380	
Kristallgröße [mm ³]		0.338 × 0.239 × 0.16	
Strahlungsquelle		MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 θ [°]		4.436 to 129.998	
Index-Breite		−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, −24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, −35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	
Gemessene Reflexe		981870	
Unabhängige Reflexe		23139 [<i>R</i> _{int} = 0.0566, <i>R</i> _{sigma} = 0.0098]	
Daten / Restraints / Parameter	23139/0/224	23139/0/249	23139/0/289
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.065	1.133	1.13
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0156, <i>wR</i> ₂ = 0.0383	<i>R</i> ₁ = 0.0144, <i>wR</i> ₂ = 0.0344	<i>R</i> ₁ = 0.0138, <i>wR</i> ₂ = 0.0226
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0184, <i>wR</i> ₂ = 0.0398	<i>R</i> ₁ = 0.0171, <i>wR</i> ₂ = 0.0356	<i>R</i> ₁ = 0.0166, <i>wR</i> ₂ = 0.0235
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.37/−1.53	0.83/−0.68	0.88/−0.98

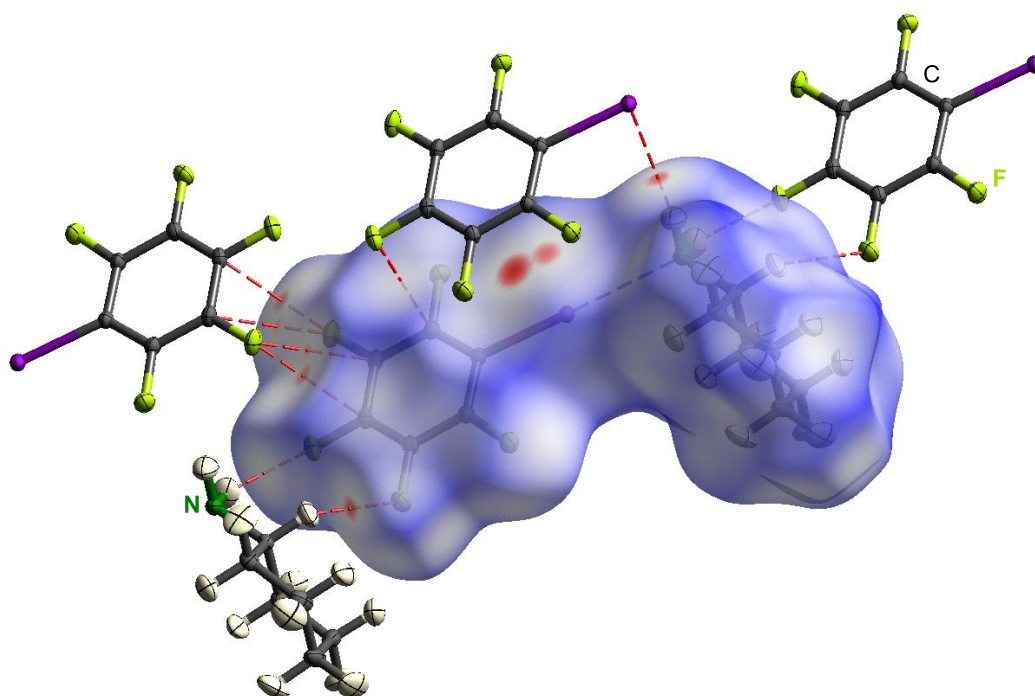


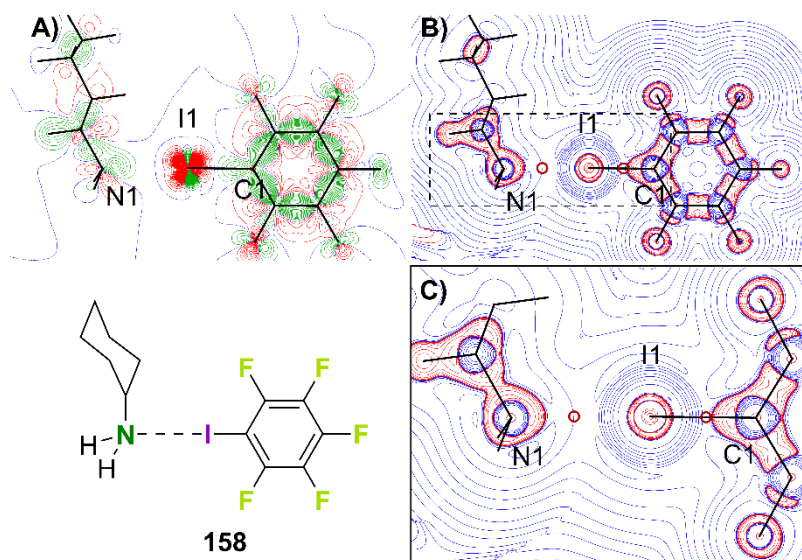
Abbildung 4.60: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche der Kristallstruktur von **158** zur Veranschaulichung der intramolekularen Wechselwirkungen. Die roten Kontakte spiegeln kurze Kontakte wider. *Surface Property:* -0.0690 – 1.2156 a.u.

Die Oberfläche zeigt, dass das Cyclohexylamin-Addukt neben der Halogenbrücke ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken und schwächeren lipophilen Kontakten besitzt. Die kürzeste Annäherung stellt die $\text{N-H}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkung mit $3.019(6)$ Å dar, die in Geometrie und Abstand den im Kapitel der sekundären Amine beschriebenen Kontaktmustern entspricht und als für Iod typische Wasserstoffbrücke eingeordnet werden kann. Zusätzlich treten ein $\text{N-H}\cdots\text{F}$ -Kontakt mit $2.540(7)$ Å sowie ein $\text{C-H}\cdots\text{F}$ -Kontakt mit $2.455(6)$ Å auf, die die Halogenbrücke flankieren und zur Stabilisierung des supramolekularen Netzwerks beitragen. Im hydrophoben Bereich des Moleküls erscheinen mehrere $\text{F}\cdots\text{C}$ - und $\text{C}\cdots\text{F}$ -Annäherungen, exemplarisch $\text{C2}\cdots\text{F3}$ mit $3.2951(4)$ Å. Diese Wechselwirkungen erinnern an das Strukturmotiv des Ethylamin-Addukts, bei dem die aliphatische Kette bevorzugt in ein lipophiles Umfeld eingebettet ist.

Insgesamt ergibt sich ein zweigeteiltes supramolekulares Muster: Das Stickstoffzentrum nimmt durch die Halogenbrücke und die $\text{N-H}\cdots\text{F}$ -Kontakte aktiv an polaren Wechselwirkungen teil, während der Cyclohexylrest durch VAN-DER-WAALS-Beiträge und fluorophile Kontakte stabilisiert wird. Diese klare Trennung hydrophiler und hydrophober

Kontaktbereiche bildet das Grundmotiv, das auch in anderen primären Aminen beobachtet wurde.^[131]

Ebenso wurden die Daten mittels Multipolverfeinerung untersucht (s. Abbildung 4.61).



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
1.570	1.054	1.480	2.080	1.725	21359

Abbildung 4.61: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **158**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C2–I1–N1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die Deformationsdichten und der LAPLACIAN der Elektronendichte sehen chemisch sinnvoll aus und deuten ebenfalls auf das Ausbilden einer Halogenbrücke hin. Hier kann in der Deformationsdichte ebenfalls die Ausbildung eines σ -Lochs beobachtet werden, wie Abbildung A) zeigt. Durch die erfolgreiche Multipolmodellierung können die wichtigsten Eigenschaften der Bindungskritischen Punkte zusammengetragen werden, um die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen und der Halogenbrücke abzuschätzen. Dies wird in Kapitel 4.2.1.4 diskutiert.

4.2.1.3 Halogenbrücke mit Ammoniak

Nach der Untersuchung primärer und sekundärer Amine sollte abschließend Ammoniak als Halogenbrücken-Akzeptor betrachtet werden. Obwohl Ammoniak im Vergleich zu aliphatischen Aminen eine geringere Basizität aufweist und damit formal ein schwächerer σ -Donor ist, besitzt es aufgrund seiner geringen sterischen Abschirmung ein hohes Potential für besonders enge und gut definierte intermolekulare Kontakte. Darüber hinaus stellt Ammoniak als kleinstes Amin einen strukturell idealisierten Referenzpunkt dar, an dem sich die zuvor gewonnenen Erkenntnisse vergleichen und einordnen lassen.

Kristallographisch ist Ammoniak besonders interessant, da es im Festkörper ein dicht vernetztes dreidimensionales Wasserstoffbrückengerüst ausbildet. Dieses System wurde bereits von BOESE *et al.* hochaufgelöst bei 160 K untersucht, wobei auch experimentelle Elektronendichteanalysen durchgeführt wurden. Das resultierende Netzwerk ist energetisch stabil und stellt eine erhebliche Hürde für die Ausbildung konkurrierender intermolekularer Wechselwirkungen dar. Ein Halogenbrückendonator muss daher in der Lage sein, dieses Wasserstoffbrückennetzwerk zumindest lokal aufzubrechen. Die Frage, ob ein stark elektronenziehender Donor wie Pentafluoriodbenzol (PFIB) hierzu in der Lage ist, bildet die zentrale Motivation für die Untersuchung des Ammoniak-Addukts.^{[132],[133]}

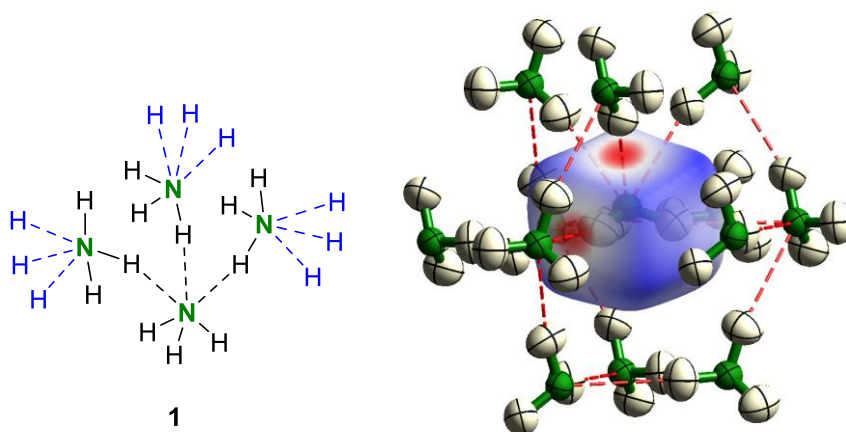


Abbildung 4.62: Schematische Darstellung der Ammoniak-Wechselwirkungen im Festkörper (blaue Linien und H-Atome deuten auf weitere Ammoniak-Einheiten hin) und *Hirshfeld*-Oberfläche, die die Wechselwirkungen im Kristall widerspiegeln (*Surface Property*: -0.1690 – 1.1976).^{[132],[133]}

Experimentell ist wasserfreies Ammoniak jedoch nur eingeschränkt zugänglich. Da es meist nur in wässriger Lösung vorliegt und einen Siedepunkt von $-33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ besitzt,^[134] musste hochreines Ammoniak-Gas bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einen vorbereiteten Schlenk-Kolben einkondensiert werden. Erst unter diesen Bedingungen konnten Versuche zur Halogenbrückenausbildung durchgeführt werden

Anschließend wurde PFIB (**149**) in *n*-Pentan vorgelegt und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit flüssigem Ammoniak versetzt. **159** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht (s. Abbildung 4.63). Die Einkristalle waren äußerst empfindlich in der Handhabung. Daher wurde mittels Diffraktometer die Schmelztemperatur bestimmt: diese liegt bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt, womit sie etwas oberhalb der Siedetemperatur des Ammoniaks ist ($-33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Es konnten Kristalle mit einer hohen Güte erhalten werden, die dann hochaufgelöst gemessen wurden.

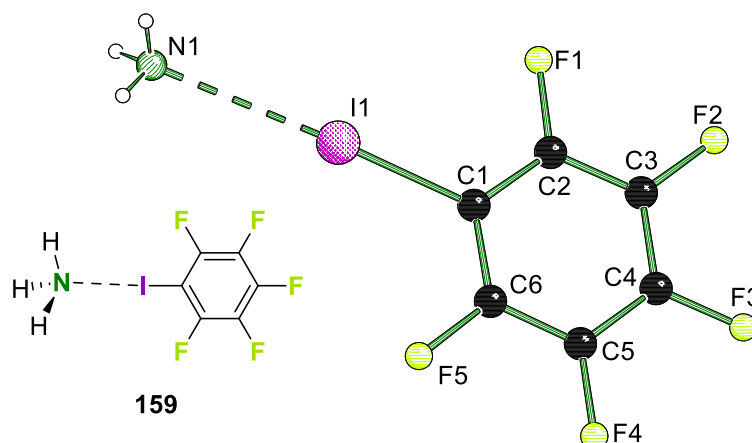


Abbildung 4.63: Molekülstruktur von **159** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–C1 2.1023(5), I1–N1 2.8472(6), C1–I1–N1 177.501(5), C6–C1–I1 120.74(4), C2–C1–I1 121.57(4).

Die Länge des Iod–Stickstoff-Kontakts beträgt 2.8472(6) Å, was 23% unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt. Der nahezu lineare Kohlenstoff–Iod–Stickstoff-Bindungswinkel mit 177.501(5)° spricht ebenfalls für die Ausbildung einer Halogenbrücke. Die Iod–Kohlenstoff-Bindungslänge beträgt 2.1023(5) Å, somit kann gesagt werden, dass hier eine schwache Halogenbrücke mit Ammoniak ausgebildet wird.

Tabelle 4.26: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **159**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	159 (B3518) (i)	159 (B3518) (ii)	159 (B3518) (iii)
Empirische Formel		C ₆ H ₃ F ₅ IN	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]		310.99	
Temperatur [K]		100	
Kristallsystem		triklin	
Raumgruppe		<i>P</i> $\bar{1}$	
<i>a</i> [Å]		4.3360(4)	
<i>b</i> [Å]		6.2709(6)	
<i>c</i> [Å]		15.7930(14)	
α [°]		81.7310(14)	
β [°]		82.1437(14)	
γ [°]		89.8271(14)	
Zellvolumen [Å ³]		420.91(7)	
Formeleinheit pro Zelle		2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		2.454	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		3.838	
<i>F</i> (000)		288	
Kristallgröße [mm ³]		0.287 × 0.257 × 0.128	
Strahlungsquelle		MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 θ [°]		5.264 to 125.89	
Index-Breite		−10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, −15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, −39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	
Gemessene Reflexe		543695	
Unabhängige Reflexe		13807 [<i>R</i> _{int} = 0.0496, <i>R</i> _{sigma} = 0.0088]	
Daten / Restraints / Parameter	13807/0/131	13807/0/155	13807/0/170
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.142	1.219	1.182
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0162, <i>wR</i> ₂ = 0.0376	<i>R</i> ₁ = 0.0144, <i>wR</i> ₂ = 0.0299	<i>R</i> ₁ = 0.0133, <i>wR</i> ₂ = 0.0220
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0181, <i>wR</i> ₂ = 0.0387	<i>R</i> ₁ = 0.0164, <i>wR</i> ₂ = 0.0306	<i>R</i> ₁ = 0.0152, <i>wR</i> ₂ = 0.0226
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.16/−1.37	0.82/−0.70	0.90/−0.72

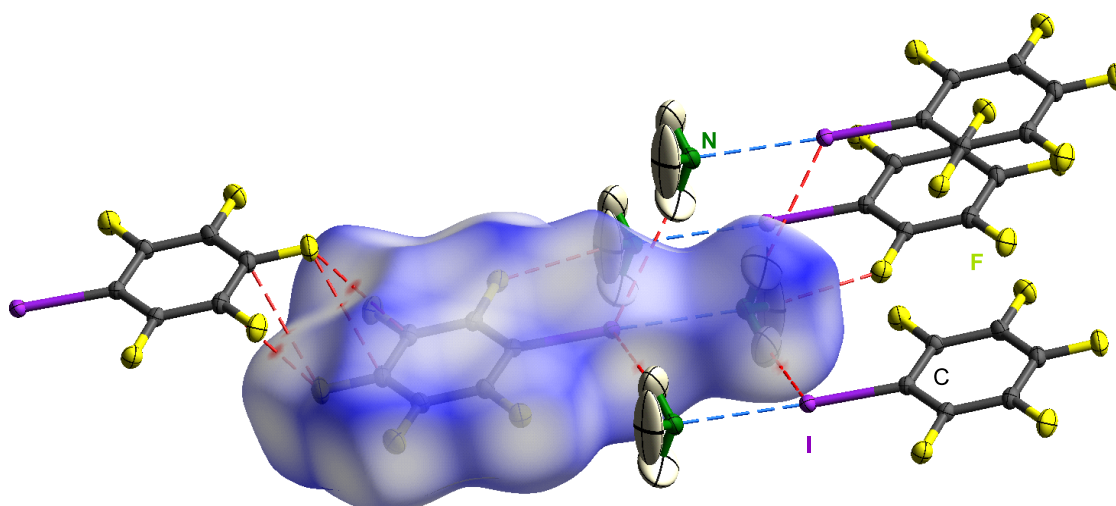


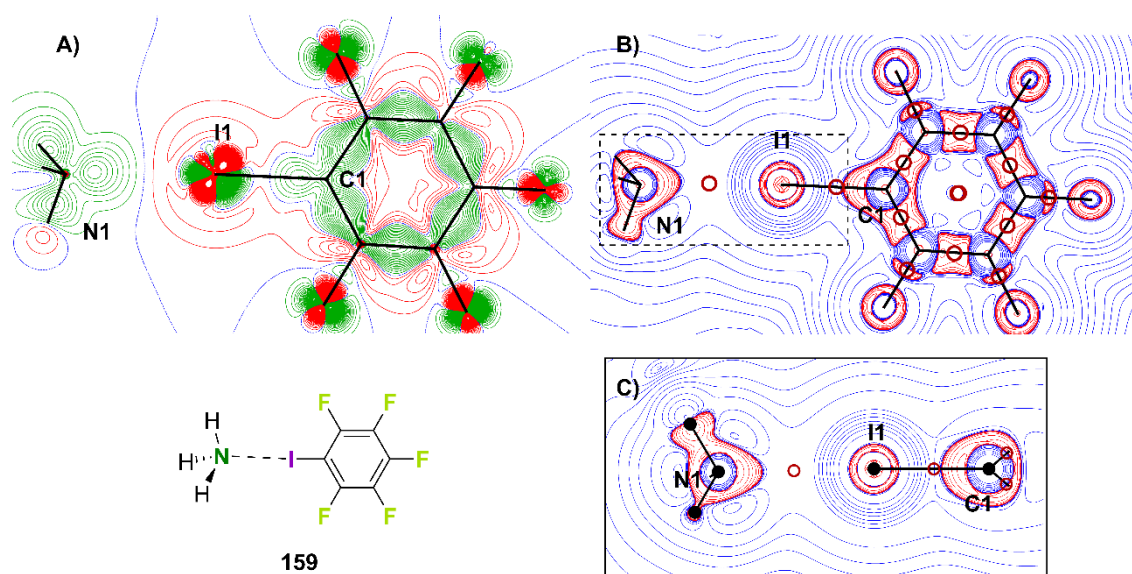
Abbildung 4.64: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche der Kristallstruktur von **159** zur Veranschaulichung der intramolekularen Wechselwirkungen. Die roten Kontakte spiegeln kurze Kontakte wider. *Surface Property*: -0.0345 – 0.9543 a.u.

Die Oberflächenanalyse zeigt, dass Ammoniak neben der Halogenbrücke zwei $\text{N-H}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrücken ausbildet, die mit $\text{H}\cdots\text{I}$ -Abständen von $3.121(18)$ Å und $3.111(18)$ Å auftreten. Die zugehörigen Winkel von $143.8(17)^\circ$ und $154(2)^\circ$ weisen auf gerichtete, jedoch im Vergleich zu klassischen $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen schwächere Wasserstoffbrücken hin. Auffällig ist dabei, dass eine der beiden Wechselwirkungen deutlich besser ausgerichtet ist, was auf eine unterschiedliche Beteiligung der einzelnen N-H -Gruppen an der intermolekularen Stabilisierung hindeutet. Ergänzend dazu tritt eine $\text{N-H}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrücke mit einem Abstand von $2.549(13)$ Å und einem Winkel von $137.9(15)^\circ$ auf, die die Ammoniak-Einheiten entlang einer hydrophilen Zone verknüpft. Im lipophilen Bereich erscheinen $\text{F}\cdots\text{C}$ - und $\text{C}\cdots\text{F}$ -Annäherungen, exemplarisch $\text{C4}\cdots\text{F3}$ mit $3.1576(6)$ Å, die das supramolekulare Motiv ergänzen. Trotz der im reinen Ammoniak vorliegenden Wasserstoffbrücken und seiner im Vergleich zu Alkylaminen geringeren Basizität bildet Ammoniak mit PFIB ein stabiles Halogenbrückenaddukt. Dies lässt sich vor allem auf die geringe sterische Abschirmung und die hohe Zugänglichkeit des freien Elektronenpaares zurückführen, wodurch das kleine Molekül enge Annäherungen an das Iodzentrum ermöglicht. Gleichzeitig wird das dreidimensionale Wasserstoffbrückennetzwerk des reinen Ammoniaks nicht vollständig aufgelöst, sondern teilweise in das supramolekulare Motiv des Addukts überführt.

Während im Festkörper von reinem Ammoniak ein einziges Elektronenpaar drei Wasserstoffatome benachbarter Moleküle bindet, verteilt sich im Addukt diese Wechselwirkung anders: Jedes Wasserstoffatom des Ammoniaks findet nun ein eigenes Elektronenpaar in Form von Iod- oder Fluorzentren des PFIB. Dadurch bleibt die

Möglichkeit zur Ausbildung schwacher Wasserstoffbrücken erhalten, die die Halogenbrücke einrahmen. Die Kombination aus einer effektiven, wenn auch schwachen Halogenbrücke und mehreren begleitenden N–H···I- und N–H···F-Wechselwirkungen erzeugt ein ausreichend stabiles supramolekulares Gerüst, das die Kristallbildung trotz der thermischen Empfindlichkeit des Systems begünstigt.

Weiterhin wurde mit dem Programmpaket *MoPro* eine automatische Multipolverfeinerung durchgeführt (Abbildung 4.65).



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
0.725	0.956	1.320	1.912	0.584	3527

Abbildung 4.65: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **159**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C2–I1–N1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Aus der Deformationsdichte und anhand der Gütekriterien kann geschlossen werden, dass die Verfeinerung des Programmpakets erfolgreich war. Der berechnete LAPLACIAN erscheint konsistent, das Elektronenpaar des Stickstoffzentrums ist in Richtung des Iods ausgebildet. Es zeigt sich jedoch kein σ -Loch.

4.2.1.4 Vergleich der topologischen Parameter der intermolekularen Wechselwirkungen in den Amin-Halogenbrücken Systemen und Fazit

Die Analyse der Bindungskritischen Punkte ergab die in Tabelle 4.27 dargestellten topologischen Parameter.

Tabelle 4.27: Vergleich der topologischen Parameter der Elektronendichte an den Bindungskritischen Punkten (BCP) der Halogenbrücken von Morpholin, Cyclohexylamin und Ammoniak mit PFIB (**149**). Aufgeführt sind der Laplacian $\nabla^2\rho$, die kinetische und potentielle Energiedichte $G(\text{CP})$ und $V(\text{CP})$ nach der lokalen Energiezerlegung, der Typ des Kritischen Punkts sowie die Elliptizität ϵ .

Struktur	Bindung	ρ [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	$\nabla^2\rho$ [$\text{e}/\text{\AA}^5$]	$G(\text{CP})$ [kJ/mol]	$V(\text{CP})$ [kJ/mol]	Elliptizität ϵ [a.u.]
Morpholin– PFIB 152	H1'–O1	0.12826	1.7086	41.23	–35.92	0.0287
	H1'–O1	0.12826	1.7086	41.23	–35.92	0.0287
	F5–F2''	0.05327	0.9832	20.21	–13.64	1.2098 ¹
CyNH ₂ – PFIB 158	N1–I1	0.24420	1.980	65.79	–77.66	0.0339
	H1A–I1	0.05385	0.4493	10.56	–8.88	0.0432
	H1B–F3	0.03878	0.5598	11.55	–7.86	0.0185
NH ₃ –PFIB 159	N1–I1	0.24386	1.4759	56.57	–72.95	0.0691
	I1'–H1A	0.07594	0.4120	11.74	–12.26	0.0105
	I1''–H1C	0.07020	0.3805	10.65	–10.93	0.5962 ¹
	F1'''–H1B	0.06289	0.6553	15.01	–12.17	0.3054

¹ Die Elliptizität ϵ am BCP beschreibt die Anisotropie der Elektronendichte; erhöhte Werte weisen auf eine Abweichung von zylindrischer Symmetrie hin und sind bei schwachen Kontakten häufig durch Packungseffekte bedingt.^[111]

Der Vergleich zeigt deutliche Unterschiede sowohl in der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt als auch in den zugehörigen energetischen und topologischen Größen, die eine Einordnung der jeweiligen Wechselwirkungsstärken ermöglichen.

Für alle untersuchten Systeme weisen die N–I-Halogenbrücken die höchsten Elektronendichten am BCP auf. In den Morpholin-, Cyclohexylamin- (CyNH₂) und Ammoniak-Systemen liegen die Werte für $\rho(\text{BCP})$ der N–I-Kontakte im Bereich von 0.197–0.244 e·Å⁻³. Gleichzeitig zeigen diese Wechselwirkungen erhöhte LAPLACIAN-Werte ($\nabla^2\rho \approx 1.48\text{--}2.07$ e·Å⁻⁵) sowie hohe kinetische und potentielle Energiedichten. Der Betrag der potentiellen Energiedichte $|V(\text{BCP})|$ übersteigt in allen Fällen deutlich 60 kJ·mol⁻¹, was auf stark polarisierte, gerichtete nicht-kovalente Wechselwirkungen mit erheblicher kovalenter Beteiligung hinweist. Das Verhältnis $|V|/G$ liegt dabei nahe bei 1 oder leicht darüber und ist charakteristisch für starke nicht kovalente Wechselwirkungen.^[135] Demgegenüber zeigen klassische Wasserstoffbrücken deutlich geringere Elektronendichten am BCP. Die O–H···O-Wasserstoffbrücke im Morpholin-System weist mit $\rho(\text{BCP}) = 0.128$ e·Å⁻³ zwar noch vergleichsweise hohe Werte auf, bleibt jedoch deutlich unterhalb der entsprechenden N–I-Halogenbrücke desselben Systems. Die zugehörigen Energiedichten sind entsprechend geringer, was auf eine schwächere Wechselwirkung hinweist. Die N–H···I- und N–H···F-Kontakte in den CyNH₂- und NH₃-Systemen zeigen mit $\rho(\text{BCP})$ im Bereich von ca. 0.039–0.076 e·Å⁻³ nochmals niedrigere Werte, begleitet von deutlich reduzierten G - und $|V|$ -Werten. Diese Parameter sind typisch für schwache bis moderate Wasserstoffbrücken. Zusätzlich treten in einigen Strukturen F···F- und F···H-Kontakte auf, die durch sehr geringe Elektronendichten am BCP [$\rho(\text{BCP}) < 0.065$ e·Å⁻³] sowie niedrige Energiedichten charakterisiert sind. Die teils erhöhten Elliptizitäten, insbesondere bei F···F-Kontakten, deuten dabei weniger auf gerichtete Bindungswechselwirkungen als vielmehr auf flächige, packungsbedingte Kontakte hin.

Der Vergleich der topologischen Parameter zeigt, dass die N–I-Halogenbrücken in allen untersuchten Systemen die stärksten nicht-kovalenten Wechselwirkungen darstellen und damit maßgeblich zur strukturellen Organisation der Moleküle beitragen. Dies spiegelt sich in den deutlich erhöhten Elektronendichten am Bindungskritischen Punkt sowie in den hohen Beträgen der potentiellen Energiedichte wider. Gleichzeitig weisen auch die begleitenden Wasserstoffbrücken signifikante Elektronendichten und Energiedichten auf. Obwohl diese Wechselwirkungen einzeln betrachtet schwächer sind

als die Halogenbrücken, leisten sie einen relevanten Beitrag zur Gesamtstabilisierung der Festkörperstruktur.

Die Ergebnisse verdeutlichen somit, dass die Halogenbrücken als primäre strukturgebende Elemente fungieren, während Wasserstoffbrücken als sekundäre Wechselwirkungen zur zusätzlichen Stabilisierung und Feinabstimmung der supramolekularen Architektur beitragen.

4.2.1.5 Fazit zu Halogenbrücken einfacher Amine

Die in diesem Abschnitt zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die Ausbildung von Halogenbrücken in aminbasierten Systemen auch in Anwesenheit starker Wasserstoffbrücken zuverlässig möglich ist. Entscheidend hierfür ist nicht die isolierte Stärke einzelner intermolekularer Wechselwirkungen, sondern deren Zusammenspiel im Festkörper.

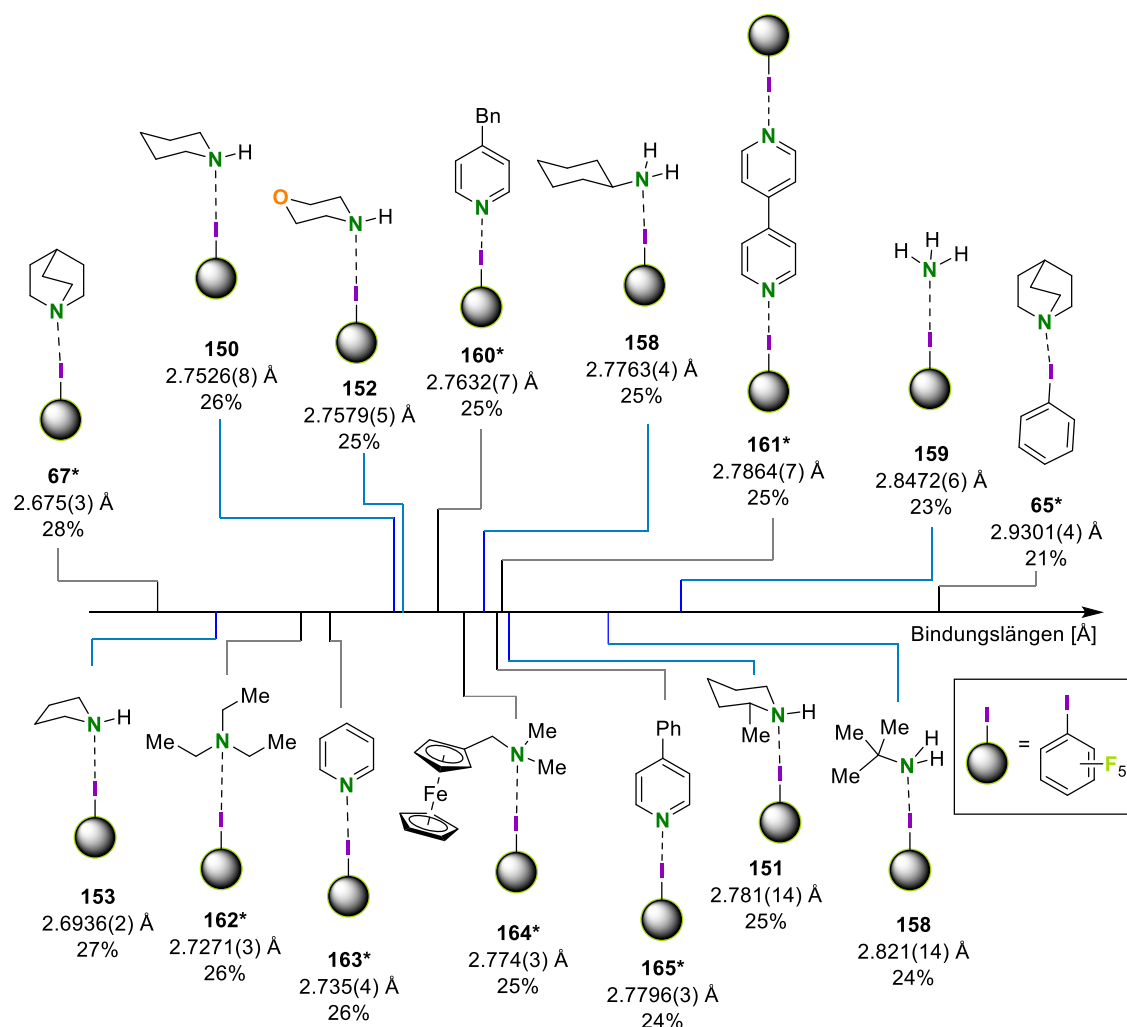
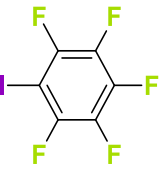
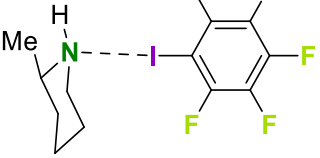
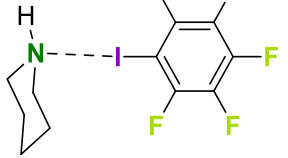
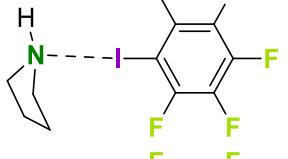
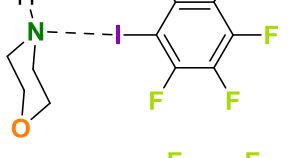
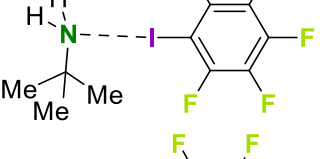
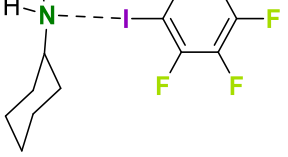
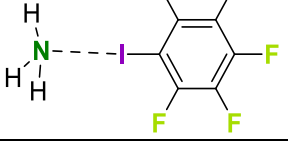


Abbildung 4.66: Übersicht der Pentafluoriodbenzol-Halogenbrückenaddukte dieser Arbeit (blau) im Vergleich zu den in der Dissertation von OTTE beschriebenen Addukten (*). Dargestellt sind

die I–N-Abstände und die Abweichung der VAN-DER-WAALS-Radien; kürzere Kontakte entsprechen stärkeren Halogenbrücken.^{[91],[110]}

Die in dieser Arbeit erhaltenen Pentafluoriodbenzol-Addukte decken einen I⋯N-Abstandsbereich von 2.675–2.847 Å ab und fügen sich damit in das von OTTE beschriebene Spektrum vergleichbarer Systeme ein (s. Abbildung 4.66).^{[91],[110]} Eine systematische Abhängigkeit allein vom Substitutionstyp des Amins ist dabei nicht zu erkennen. Sowohl primäre, sekundäre als auch tertiäre Amine zeigen innerhalb ihrer jeweiligen Klasse stärkere und schwächere Halogenbrücken. Die Halogenbrückenstärke wird demnach nicht ausschließlich durch die formale Zugänglichkeit des Stickstoffatoms bestimmt, sondern maßgeblich durch das kooperative Zusammenspiel zusätzlicher intermolekularer Wechselwirkungen sowie durch die effektive Zugänglichkeit des freien Elektronenpaares. Halogenbrücken und Wasserstoffbrücken stehen dabei nicht in Konkurrenz zueinander, sondern wirken überwiegend kooperativ. Wasserstoffbrücken modulieren das supramolekulare Motiv und können dessen Ausprägung verstärken oder umlenken, ohne die Ausbildung der Halogenbrücke grundsätzlich zu verhindern. Die Halogenbrücke fungiert in diesem Kontext als gezieltes Strukturierungselement, das entweder isoliert wirksam ist oder die Ausbildung komplexerer Wechselwirkungsnetzwerke ermöglicht. Die vergleichbare Verlängerung der C–I-Bindung in allen betrachteten Systemen verdeutlicht, dass der kovalente Donorbereich nur begrenzten strukturellen Spielraum besitzt und bereits eine moderate Halogenbrücke zu einem ähnlichen elektronischen Effekt führt, wie eine starke. Unterschiede in der effektiven Halogenbrückenstärke manifestieren sich daher primär im Kontakt und im Zusammenspiel zusätzlicher intermolekularer Wechselwirkungen (s. Tabelle 4.28).

Tabelle 4.28: Die wichtigsten C–I- und N–I-Abstände und die Abweichung von der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der erhaltenen Festkörperstrukturen basierend auf sekundären, zyklischen Aminen. Referenziert auf das PFIB welches von DR. FELIX OTTE in seiner Arbeit charakterisiert wurde.^[91]

Nummer	Struktur	C–I- Abstand [Å]	N–I- Abstand [Å]	Abweichung [%]
149		2.0708(6) 2.0748(6)	–	–
151		2.126(15) 2.110(14) 2.097(14)	2.815(13) 2.781(13) 2.814(13)	25
150		2.1177(8)	2.7526(8)	26
153		2.118(2)	2.6936(2)	27
152		2.1146(5)	2.7579(5)	25
157		2.121(14)	2.821(14)	25
158		2.1153(3)	2.7763(4)	25
159		2.1023(5)	2.8472(6)	23

4.2.2 Vereinfachung des Halogenbrücken-Donors

Mit der systematischen Variation des Halogenbrückenakzeptors von tertiären über sekundäre und primäre Amine bis hin zu Ammoniak wurde im vorherigen Abschnitt gezeigt, wie stark die Natur des Lewis-Basenpartners die Ausprägung und Geometrie der I–N-Wechselwirkung beeinflusst. Dabei wurde deutlich, dass die Halogenbrücke nicht isoliert wirkt, sondern im Festkörper durch kooperative Wechselwirkungen moduliert wird. Um nun das Gegenextrem zu beleuchten, wird im Folgenden der Halogenbrückendonator selbst vereinfacht. Ziel ist es, iodhaltige Systeme zu untersuchen, die strukturell möglichst reduziert sind und dennoch stabile I⋯N-Kontakte ausbilden können. Durch die Reduktion zusätzlicher struktureller Einflussfaktoren soll der elektronische Beitrag des Donors klarer isoliert werden.

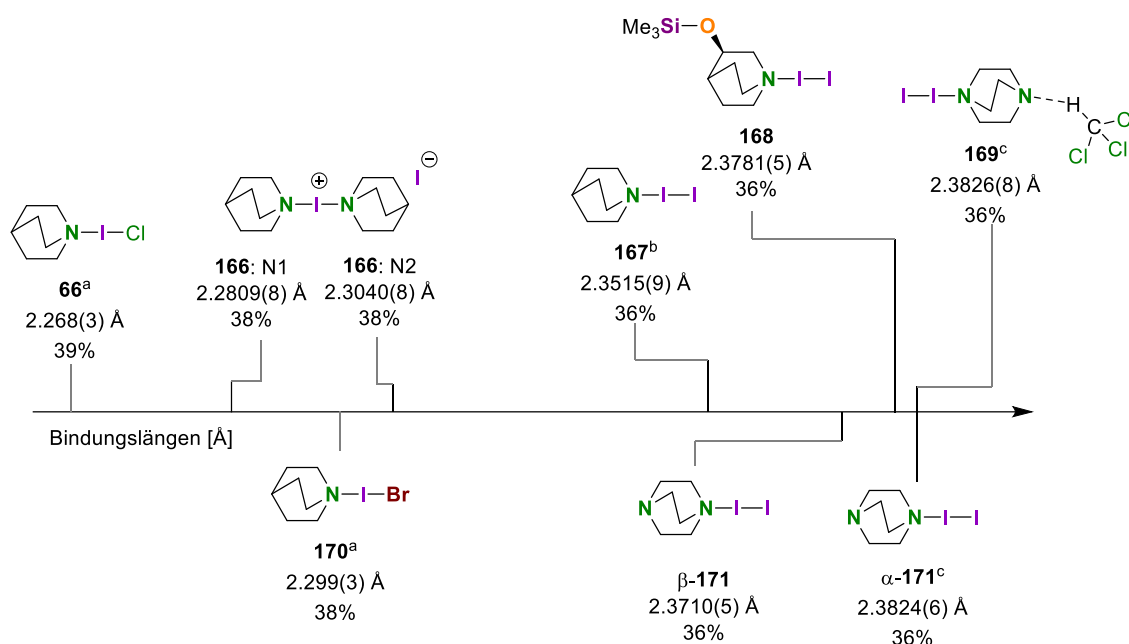


Abbildung 4.67: Übersicht der I–N-Kontakte in den untersuchten Iod- und Iod⁺-Halogenbrückenaddukten. Kürzere Abstände entsprechen stärkeren Halogenbrücken. Literaturbekannte Strukturen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Die dargestellten Abstände basieren auf den in dieser Arbeit bestimmten Kristallstrukturen; die literaturbekannten Addukte b und c wurden im Rahmen dieser Studie erneut hochaufgelöst vermessen, während a zur Einordnung stärker polarisierter Halogenbrückendonoren herangezogen wurde. a = Chinuclidin–IX-Komplexe (X = Cl, Br)^[90], b = Chinuclidin-Iod als Nebenprodukt der Synthese von Iodonium-Salzen^[128], c = DABCO–Iod-Komplexe^[129].

Die in Abbildung 4.67 dargestellte Übersicht ordnet die betrachteten Iod- und Iod⁺-Addukte zunächst anhand ihrer I–N-Abstände ein und verdeutlicht den durch Variation des Halogenbrücken-Donors zugänglichen I–N-Abstandsbereich. Im Vergleich zu den

zuvor untersuchten aminbasierten Systemen ist dieser Bereich zwar enger gefasst, verschiebt sich jedoch insgesamt zu kürzeren I–N-Kontakten und damit zu stärkeren Halogenbrücken. Mehrere der untersuchten Addukte sind literaturbekannt, sie wurden in dieser Arbeit teilweise erneut hochaufgelöst vermessen, um eine Vergleichsbasis für die Elektronendichteanalyse zu schaffen. Ergänzend werden Chinuclidin–IX-Komplexe ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) zur Einordnung stärker polarisierter Halogenbrückendonoren herangezogen.^[90]

Als Ausgangspunkt dient 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, **172**), ein besonders symmetrischer, starrer Stickstoffdonor. Um die durch die Halogenbrückenbildung induzierten strukturellen Veränderungen eindeutig einordnen zu können, wird zunächst die Kristallstruktur des reinen DABCO betrachtet. Sie dient als Referenz, um geometrische Abweichungen in den entsprechenden I–N-Addukten gezielt sichtbar zu machen.

4.2.2.1 Systeme auf DABCO-Basis – Einfluss der Packungseffekte

Zunächst wurde DABCO selbst hochaufgelöst mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. **172** kristallisierte aus *n*-Pentan als farblose Nadeln im hexagonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/m$ (s. Abbildung 4.68).

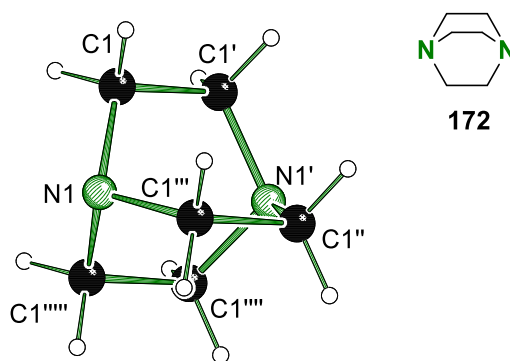


Abbildung 4.68: Molekülstruktur von **172** im Festkörper. Symmetrieoperationen zur Erzeugung des Moleküls i) $+x, +y, 1.5-z$ ii) $1-y, +x-y, 1.5-z$ iii) $1-y, +x-y, +z$ iv) $1+y-x, 1-x, 1.5-z$ v) $1+y-x, 1-x+z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.47164(14), N1–C1' 1.47163(14), C1–C1'' 1.5574(3), C1'–N1–C1'' 108.579(8), C1'–N1–C1 108.579(8), C1''–N1–C1 108.579(8), N1–C1–C1'' 110.349(8).

Die hohe Symmetrie zeigt sich unmittelbar in der Kristallstruktur, da die asymmetrische Einheit lediglich aus einem Stickstoffatom, dem daran gebundenen Kohlenstoffzentrum sowie den zugehörigen Wasserstoffatomen besteht. Die Analyse der Bindungslängen zeigt, dass der N1–C1-Abstand von 1.4716(14) Å im erwarteten Bereich für eine gesättigte C–N-Bindung liegt. Die drei äquivalenten C1-Positionen um das

Stickstoffatom ergeben zusammen ein pyramidalen Bindungswinkel von etwa $108.579(8)^\circ$, der für tertiäre Amine typisch ist. Auch die C1–C1'-Verknüpfung mit einer Bindungslänge von $1.557(3) \text{ \AA}$ entspricht einer typischen aliphatischen C–C-Bindung und zeigt ebenfalls keine strukturellen Auffälligkeiten. Der beobachtete Torsionswinkel von ungefähr 60° belegt die ekliptische Konformation des Käfigsystems.^[116]

Um die Eignung auf Multipolverfeinerung zu prüfen, wurde eine automatische Multipolverfeinerung durchgeführt (Abbildung 4.69).

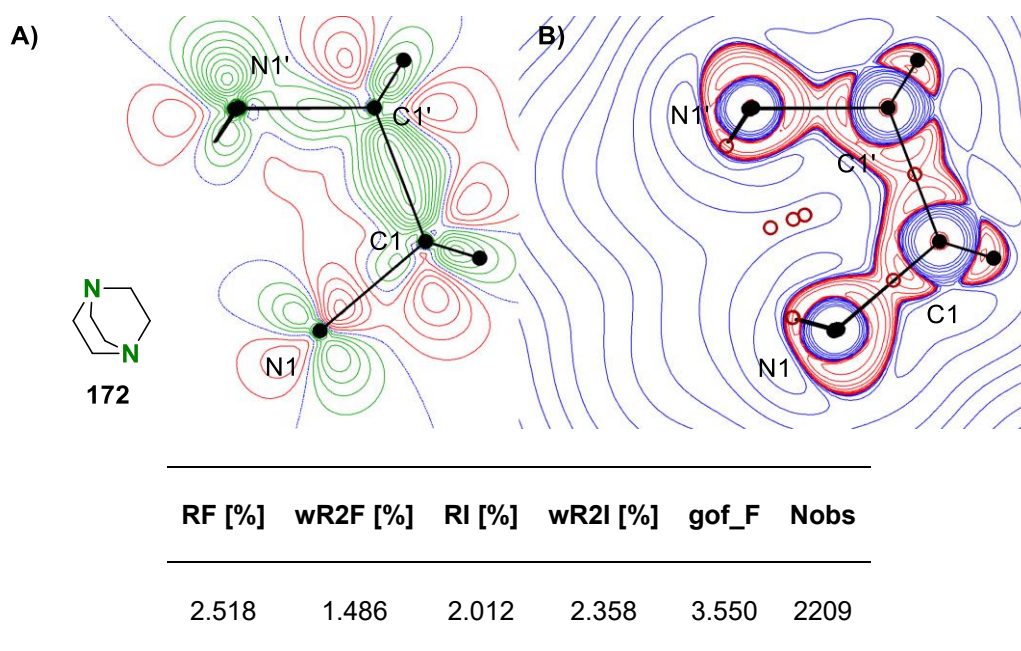


Abbildung 4.69: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **172**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N1–C1–C1' Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp) und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die automatische Multipolverfeinerung der hochaufgelösten DABCO-Daten liefert klar interpretierbare Deformationsdichten und einen chemisch sinnvollen Verlauf des Laplace-Operators $\nabla^2\rho$, wie in Abbildung 4.69 dargestellt. In den Deformationsdichten (A) zeigt sich die erwartete Elektronenkonzentration entlang der C–N- und C–C-Bindungen sowie die charakteristische Entdichtung in den bindungsfreien Bereichen. Die Topologie der Elektronendichte weist eindeutig bindungskritische Punkte (bcp) zwischen den verbrückenden C–C-Atomen des Käfigs auf. Für die C–N-Bindungen werden bindungskritische Punkte gefunden, die leicht in Richtung des Kohlenstoffatoms

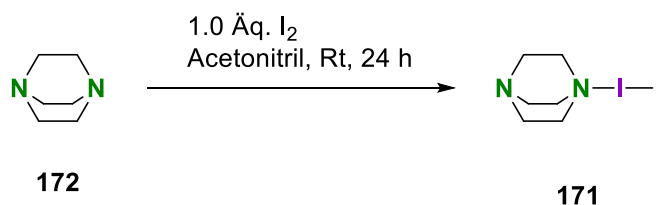
verschoben sind. Diese asymmetrische Lage der Bindungskritischen Punkte stimmt mit der höheren Elektronegativität des Stickstoffatoms überein und reflektiert die erwartete

Tabelle 4.29: Tabelle 4.30: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **172**. Vergleich der IAM- (SHELXL) und *NoSpherA2*-Verfeinerung.

Verbindung (Messnummer)	172 (B3338) IAM	172 (B3338) <i>NoSpherA2</i>
Empirische Formel	C ₆ H ₁₂ N ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	112.18	
Temperatur [K]	100.00	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₃ /m	
<i>a</i> [Å]	6.0801(2)	
<i>b</i> [Å]	6.0801(2)	
<i>c</i> [Å]	9.3142(3)	
α [°]	90	
β [°]	90	
γ [°]	120	
Zellvolumen [Å ³]	298.19(2)	
Formeleinheit pro Zelle	2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.249	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.078	
<i>F</i> (000)	124.0	
Kristallgröße [mm ³]	0.744 × 0.32 × 0.238	
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073 Å)	
Messbereich 2 Θ [°]	7.74 – 158.39	
Index-Breite	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16,	
	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 16,	
	–24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	
Gemessene Reflexe	182917	
Unabhängige Reflexe	2254 [<i>R</i> _{int} = 0.0535, <i>R</i> _{sigma} = 0.0063]	
Daten / Restraints / Parameter	2254 / 0 / 22	2254 / 0 / 32
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.156	1.279
Endgültige <i>R</i> -Werte [/ $\geq 2\sigma$ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0299, <i>wR</i> ₂ = 0.0840	<i>R</i> ₁ = 0.0189, <i>wR</i> ₂ = 0.0429
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0355, <i>wR</i> ₂ = 0.0879	<i>R</i> ₁ = 0.0246, <i>wR</i> ₂ = 0.0447
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.68 / –0.25	0.17 / –0.13

Polarisierung der C–N-Bindung, wie sie für ein unverzerrtes sp^3 -hybridisiertes Stickstoffatom typisch ist. Zwischen N1' und C1' wurde hingegen kein bindungskritischer Punkt lokalisiert. Da sowohl Geometrie als auch Bindungslänge unauffällig sind, ist dieses Fehlen aller Wahrscheinlichkeit nach auf die hohe Symmetrie der Raumgruppe $P6_3/m$ zurückzuführen. Diese Interpretation wird durch das Auftreten mehrerer kritischer Punkte im Zentrum des Moleküls gestützt, die konsistent als drei ringkritische Punkte sowie ein käfigkritischer Punkt (ccp) zugeordnet werden können und damit die typische Topologie eines hochsymmetrischen Käfigsystems widerspiegeln. Die LAPLACIAN-Karte (Abbildung 4.69, B) zeigt entsprechend Elektronenkonzentrationen in den bindenden Bereichen und Elektronendepletion in den umgebenden Regionen.

Aufbauend auf der Referenzstruktur von reinem DABCO wurden im nächsten Schritt die entsprechenden DABCO–Iod-Komplexe untersucht, um den Einfluss der Halogenbrückenbildung auf die Geometrie des Donors und die Elektronendichteverteilung zu erfassen. Diese Komplexe wurden erstmal von LAHTINEN *et al.* synthetisiert, wobei insbesondere monoalkylierte DABCO-Salze als strukturell modifizierte Halogenbrückenakzeptoren eingesetzt wurden, um den Einfluss von Kationenladung, Substituenten und Gegenionen auf Stärke, Reversibilität und Geometrie der N–I–I-Wechselwirkung systematisch zu untersuchen.^[129] Unter den von LAHTINEN *et al.* beschriebenen Kristallisationsbedingungen wurde dabei das β -Polymorph des DABCO–Iod-Komplexes erhalten. In der vorliegenden Arbeit wird nun erstmals das α -Polymorph dieses Systems beschrieben, wodurch ein direkter struktureller Vergleich polymorpher Ausprägungen desselben Halogenbrückenmotivs möglich wird. Während die bisherigen Arbeiten den Modellcharakter DABCO-basierter Systeme für reversible Halogenbrücken mit elementarem Iod etablierten, blieb die detaillierte Analyse der elektronischen Natur der N–I-Bindung bislang offen. Diese Fragestellung bildet die zentrale Motivation der vorliegenden Arbeit.



Schema 4.55: Synthese des DABCO-Iod Komplexes von LAHTINEN *et al.* adaptiert.^[129]

Beide Strukturen entstehen aus Acetonitril-Lösungen von DABCO und Iod, unterscheiden sich jedoch in der Geschwindigkeit, mit der die Kristallisation erfolgt. Das

orthorhombische Polymorph α -**171** bildet sich bevorzugt bei langsamer Kristallisation, während das monokline Polymorph β -**171** unter rascheren Bedingungen erhalten wird. Diese unterschiedlichen Bildungsbedingungen führen zu deutlich verschiedenen Packungsmotiven, die wiederum die Geometrie der I–N-Wechselwirkung beeinflussen. In der ersten Modifikation kristallisiert α -**171** im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* und wird als gelbe, plättchenförmige Kristalle erhalten (s. Abbildung 4.70).

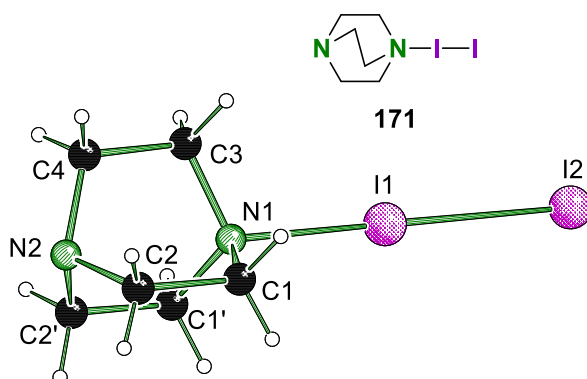


Abbildung 4.70: Molekülstruktur von α -**171** im Festkörper. Symmetrieoperationen zur Erzeugung des Moleküls i) $+x, 0.5-y, +z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–I2 2.8526(1), I1–N1 2.3824(6), N1–C1 1.4875(6), N1–C3 1.4866(10), N2–C2 1.4681(7), N2–C4 1.4659(11), N1–I1–I2 179.16(2), C1–N1–I1 109.49(3), C3–N1–I1 109.68(4), C2–N2–C4 109.21(4).

Die Verbindung α -**171** zeigt eine nahezu lineare Anordnung entlang der N1–I1–I2-Achse [179.16(2)°], was auf eine stark gerichtete Halogenwechselwirkung entlang dieser Bindungsrichtung hinweist. Der N1–I1-Abstand von 2.3824(6) Å ist die in dieser Arbeit bisher kürzeste N–I-Wechselwirkung, während der I1–I2-Abstand von 2.8526(1) Å eine Verlängerung vom Iod-Edukt zeigt, aber deutlich kürzer ist, als der Iod–Iod Abstand in einem Triiodid Bindung.^[136] Dies spricht für eine leichte Polarisierung des I–I-Fragments. Im Vergleich zum zuvor diskutierten DABCO-Edukt zeigt das Stickstoffzentrum im vorliegenden System eine klare Annäherung an ideale tetraedrische Bindungswinkel. Die C–N–I-Winkel [C1–N1–I1 = 109.49(3)°, C3–N1–I1 = 109.68(4)°] liegen sehr nahe am idealen Tetraederwinkel und deuten auf eine geometrische Fixierung des Stickstoffzentrums infolge der Halogenbrückenbildung hin. Bemerkenswert ist zudem, dass auch das zweite Stickstoffzentrum geometrisch beeinflusst wird, obwohl es nicht direkt an der Halogenbrücke beteiligt ist. Der C2–N2–C4-Winkel von 109.21(4)° weist darauf hin, dass die lineare I–I-Einheit eine streckende Wirkung auf das Molekülgerüst ausübt und somit beide Stickstoffzentren in Richtung einer tetraedrischen Geometrie beeinflusst.

Tabelle 4.31: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **171**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	171 (B3356) (i)	171 (B3356) (ii)	171 (B3356) (iii)
Empirische Formel		C ₆ H ₁₂ I ₂ N ₂	
Formelmass [g·mol ⁻¹]		365.98	
Temperatur [K]		100.00	
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe		<i>Pnma</i>	
<i>a</i> [Å]		5.8793(2)	
<i>b</i> [Å]		8.0317(3)	
<i>c</i> [Å]		20.6799(8)	
α [°]		90	
β [°]		90	
γ [°]		90	
Zellvolumen [Å ³]		977.2(4)	
Formeleinheit pro Zelle		4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		2.489	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		6.380	
<i>F</i> (000)		672.0	
Kristallgröße [mm ³]		0.198 × 0.182 × 0.09	
Strahlungsquelle		MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 θ [°]		3.94 – 150.24	
		–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,	
		–21 ≤ <i>k</i> ≤ 21,	
		–56 ≤ <i>l</i> ≤ 56	
Gemessene Reflexe		745197	
Unabhängige Reflexe		10588 [<i>R</i> _{int} = 0.0514, <i>R</i> _{sigma} = 0.0063]	
Daten / Restraints / Parameter	10588/0/80	10588/0/92	10588/0/140
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.217	1.095	1.053
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0206, <i>wR</i> ₂ = 0.0395	<i>R</i> ₁ = 0.0196, <i>wR</i> ₂ = 0.0377	<i>R</i> ₁ = 0.0186, <i>wR</i> ₂ = 0.0299
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0240, <i>w</i> <i>R</i> ₂ = 0.0409	<i>R</i> ₁ = 0.0230, <i>wR</i> ₂ = 0.0393	<i>R</i> ₁ = 0.0220, <i>wR</i> ₂ = 0.0313
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.51/–1.65	1.54/–1.63	1.53/–1.71

Die C–N-Bindungslängen von 1.47–1.49 Å entsprechen dabei denen eines aliphatischenamins und zeigen keine signifikanten Abweichungen gegenüber der DABCO-Referenzstruktur. In der Kristallpackung sind die Moleküle zusätzlich über C–H···N-Wasserstoffbrücken sowie weitere Halogenkontakte verknüpft. Dadurch entstehen parallele Ketten entlang der a-Achse, in denen das lineare N–I1–I2-Motiv wiederholt angeordnet ist und die Gerichtetheit der Halogenwechselwirkung auch im Festkörper widerspiegelt.

Dieser Datensatz wurde auch mittels *MoPro* analysiert (s. Abbildung 4.71).

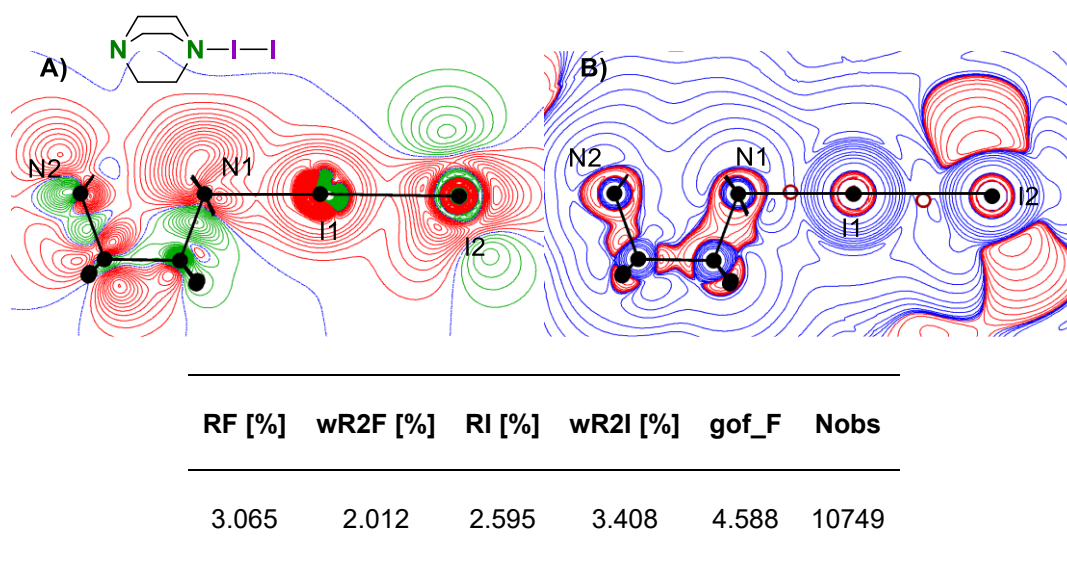


Abbildung 4.71: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur α -171. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C1–N1–I1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die automatische Multipolverfeinerung der orthorhombischen Struktur führt in diesem Fall zu keiner eindeutig interpretierbaren Elektronendichte. Sowohl die Deformationsdichtekarten als auch der LAPLACIAN $\nabla^2\rho$ zeigen Merkmale, die nicht mit der erwarteten chemischen Bindungssituation eines linearen N–I–I-Fragments in Einklang zu bringen sind (s. Abbildung 4.71). Insbesondere entlang der N–I–I-Achse entstehen Konturen, die weder einem bindenden noch einem nichtbindenden Elektronenverhalten zugeordnet werden können, was eine sinnvolle topologische Analyse verhindert. Insgesamt ist die resultierende Elektronendichte daher nicht zuverlässig interpretierbar, und eine Diskussion der Topologie ist nicht möglich. Die formalen Gütekriterien der Verfeinerung

geben in diesem speziellen Fall keinen verlässlichen Hinweis auf die Qualität des Multipolmodells, da sie allein die Anpassung des Modells an die Daten bewerten, nicht jedoch dessen chemische Plausibilität.

Da die Elektronendichte der orthorhombischen Modifikation nicht zuverlässig ausgewertet werden konnte, wurde im nächsten Schritt das zweite, unter schnelleren Kristallisationsbedingungen erhaltene monokline Polymorph β -**171** untersucht. Diese Modifikation kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ als gelbe Blöcke (s. Abbildung 4.72). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem ganzen Molekül.

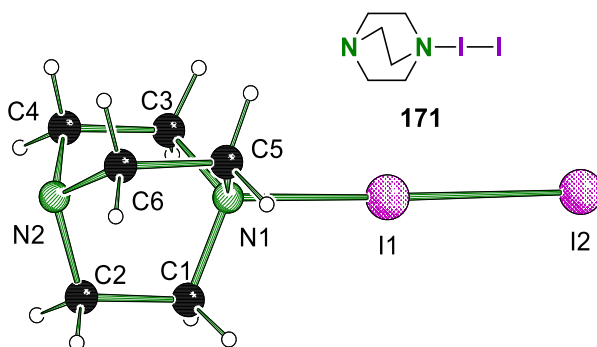
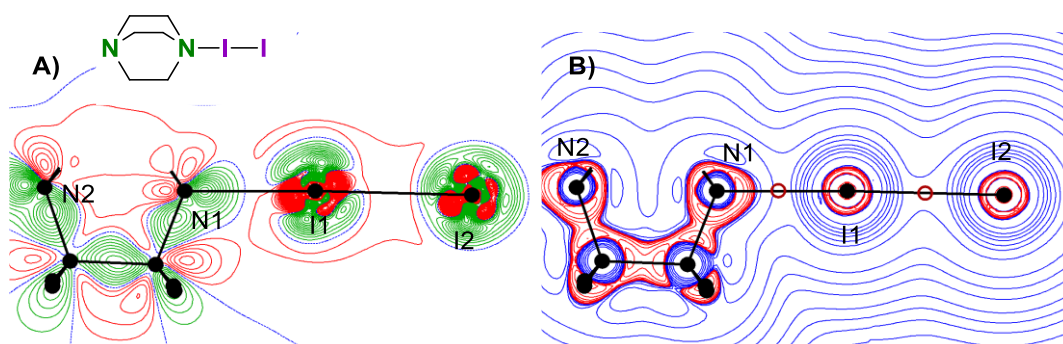


Abbildung 4.72: Molekülstruktur von β -**171** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–I2 2.8555(1), I1–N1 2.3710(5), N1–C1 1.4822(8), N1–C3 1.4845(8), N1–C5 1.4865(8), N2–C2 1.4655(9), N2–C4 1.4684(10), N2–C6 1.4666(9), N1–I1–I2 178.21(1), C1–N1–I1 109.47(4), C3–N1–I1 108.13(4), C5–N1–I1 111.00(4), C2–N2–C6 108.44(6).

In der monoklinen Modifikation liegt ebenfalls eine nahezu lineare Halogenwechselwirkung vor, bei der die Atomanordnung N1–I1–I2 mit einem Winkel von 178.21(1)° nahezu linear ausgerichtet ist. Dieses Strukturmotiv entspricht damit dem bereits in der orthorhombischen Modifikation beobachteten N–I–I-Fragment und zeigt, dass die lineare Orientierung der Wechselwirkung weitgehend unabhängig vom Packungstyp erhalten bleibt. Der N1–I1-Abstand beträgt 2.3710(5) Å und ist damit geringfügig kürzer als in der orthorhombischen Modifikation [2.3824(6) Å], während der I1–I2-Abstand von 2.8555(1) Å sehr ähnlich ist. Diese Parameter deuten darauf hin, dass die intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Iodatomen nur gering durch die unterschiedliche Kristallpackung beeinflusst wird. Die lokale Geometrie um N1 bleibt überwiegend tetraedisch, die C–N–I-Winkel zeigen jedoch leichte Vergrößerungen [C1–N1–I1 109.47(4)°, C3–N1–I1 108.13(4)°, C5–N1–I1 111.00(4)°], im Vergleich zu α -**171**. Die Anpassung an die Umgebung führt hier zu moderaten Verzerrungen der idealen sp^3 -Umgebung. Die Winkel um das Stickstoffzentrum N2 liegen aber eher im Bereich des

DABCO Edukts und sind in dieser Struktur nicht in Richtung Tetraederwinkel verzerrt [108.44(6)°].



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
2.871	1.917	1.810	3.094	2.662	20508

Abbildung 4.73: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur β -171. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C1–N1–I1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp) und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die automatische Multipolverfeinerung der monoklinen Modifikation liefert chemisch stimmige Deformationsdichtekarten und einen plausiblen LAPLACIAN-Verlauf, wie in Abbildung 4.73 dargestellt. Die Deformationsdichte zeigt die erwarteten Elektronenkonzentrationen entlang der N–I- und I–I-Bindungsachsen sowie ein σ -Loch an I1, während die LAPLACIAN-Karte eindeutige Elektronenakkumulationen in den bindenden Bereichen und Elektronendepletionen in den umgebenden Räumen abbildet.

Tabelle 4.32: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **171**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER).

Verbindung (Messnummer)	171 (B3359) (i)	171 (B3359) (ii)
Empirische Formel	C ₆ H ₁₂ I ₂ N ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	379.11	
Temperatur [K]	100.00	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> [Å]	9.4737(4)	
<i>b</i> [Å]	8.1788(4)	
<i>c</i> [Å]	13.4482(6)	
α [°]	90	
β [°]	109.2060(7)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	984.02(8)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.470	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.331	
<i>F</i> (000)	672.0	
Kristallgröße [mm ³]	0.287 × 0.198 × 0.182	
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 θ [°]	4.552 – 150	
Index-Breite	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25,	
	–22 ≤ <i>k</i> ≤ 22,	
	–36 ≤ <i>l</i> ≤ 46	
Gemessene Reflexe	1003045	
Unabhängige Reflexe	20663 [<i>R</i> _{int} = 0.0607, <i>R</i> _{sigma} = 0.0092]	
Daten / Restraints / Parameter	20663 / 0 / 139	20663/0/189
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.167	1.055
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0233,	<i>R</i> ₁ = 0.0219,
	<i>wR</i> ₂ = 0.0450	<i>wR</i> ₂ = 0.0442
-Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0279,	<i>R</i> ₁ = 0.0265,
	<i>wR</i> ₂ = 0.0474	<i>wR</i> ₂ = 0.0470
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.42 / –1.71	0.91 / –1.45

Die identifizierten bindungskritischen Punkte (BCP) entlang der N1–I1- und I1–I2-Kontakte bestätigen die topologische Konsistenz des Modells. Im Gegensatz zur orthorhombischen Modifikation zeigt die Multipolverfeinerung bei B3359 keine Symmetriebedingten Probleme. Ein wesentlicher Grund hierfür ist, dass in der monoklinen Struktur das vollständige Molekül in der asymmetrischen Einheit vorliegt. Dadurch entfallen restriktive Symmetriebeziehungen, die in hochsymmetrischen Raumgruppen häufig zu Schwierigkeiten bei der automatischen Zuordnung der lokalen Achsensysteme an schwereren Atomen wie Iod führen. Die Verfeinerung profitiert dadurch von einem stabileren und eindeutigeren Parameterraum, was die Interpretation der resultierenden Elektronendichte erleichtert. Die Gütekriterien der Verfeinerung ($RF = 2.871\%$, $wR2F = 1.917\%$, $gof = 3.662$) sind in diesem Kontext konsistent und stützen die Zuverlässigkeit des Multipolmodells für diese Modifikation.

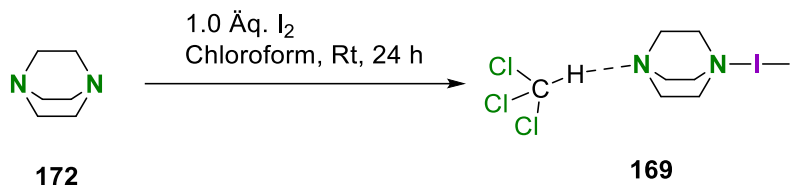
Vergleich der Packungseffekte und Einfluss auf die Stickstoff–Iod-Wechselwirkung

Der direkte Vergleich der beiden Polymorphe zeigt, dass die unterschiedliche Kristallpackung orthorhombisch vs. monoklin nur einen geringfügigen Einfluss auf die lokale Geometrie des N–I–I-Fragments ausübt. Der Unterschied der N–I-Abstände beträgt lediglich etwa $0.011 \text{ \AA}$, und auch der I–I-Abstand unterscheidet sich mit $\sim 0.003 \text{ \AA}$ nur minimal. Diese sehr kleinen Abweichungen deuten darauf hin, dass die Packungseinflüsse auf die Halogenwechselwirkung insgesamt begrenzt sind. Die im monoklinen Polymorph beobachteten etwas größeren C–N–I-Winkel lassen sich plausibel auf eine dichtere Packung und leicht erhöhte intermolekulare Wechselwirkungen zurückführen. Diese Effekte beeinflussen jedoch lediglich die Feinanpassung der lokalen Geometrie und führen nicht zu einer strukturellen Veränderung des Halogenbrückenmotivs. Insgesamt zeigt sich, dass die Halogeninteraktion in beiden Modifikationen strukturell stabil und geometrisch bemerkenswert robust ist. Die nahezu identischen Parameter belegen, dass die N–I–I-Wechselwirkung primär durch intrinsische elektronische Eigenschaften des Fragments bestimmt wird und nur in geringem Maße auf äußere Packungseinflüsse reagiert.

4.2.2.2 Systeme auf DABCO-Basis – Konkurrenz zu Wasserstoffbrücken

Da in allen bislang untersuchten DABCO–Iod-Systemen stets ein Stickstoffatom unkoordiniert blieb, bietet sich im nächsten Schritt ein System an, in dem beide Stickstoffzentren durch unterschiedliche Wechselwirkungspartner adressiert werden können. Ein solches System wurde von LAHTINEN *et al.* lediglich als Nebenprodukt bei

der Synthese des DABCO-Komplexes mit zwei Äquivalenten elementarem Iod beobachtet und strukturell charakterisiert, jedoch ausschließlich im Supporting Information berichtet.^[129]



Schema 4.56: Reaktion von DABCO (**172**) mit Iod in Chloroform als Lösungsmittel. Nach der Vorschrift von LAHTINEN *et al.*^[129]

Chloroform ist hierfür besonders geeignet, da es über eine gerichtete C–H···N-Wasserstoffbrücke selektiv mit einem der Stickstoffatome interagiert. Um somit einen direkten strukturellen Vergleich zwischen einer Halogenbrücke und einer Wasserstoffbrücke innerhalb desselben Moleküls zu ermöglichen, wurde der in der Literatur beschriebene DABCO–Chloroform–Iod-Komplex synthetisiert und untersucht. Dieses System erlaubt es, die unterschiedlichen Polarisierungseffekte beider Wechselwirkungstypen am DABCO-Käfig unmittelbar gegenüberzustellen, ohne dass Variationen im Donor oder der Molekülumgebung berücksichtigt werden müssen. Das Molekül **169** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* und wurde als gelbe Blöcke erhalten (s. Abbildung 4.74). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Dritteln des Moleküls.

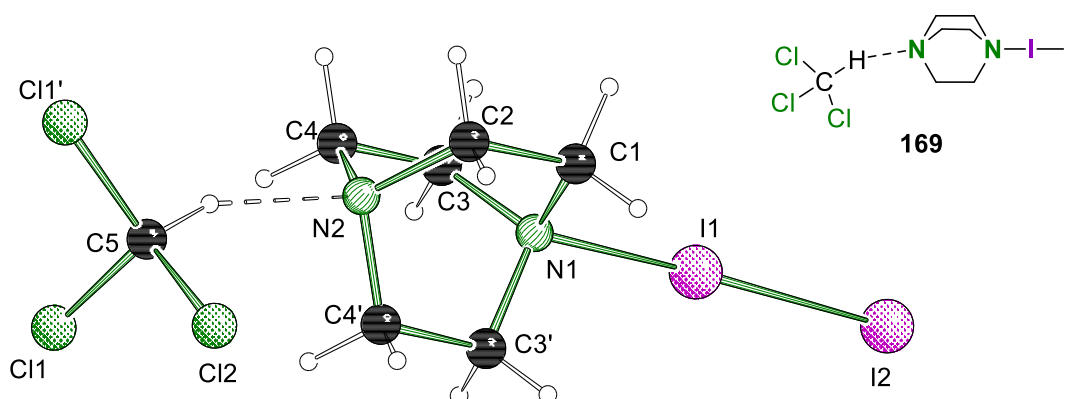


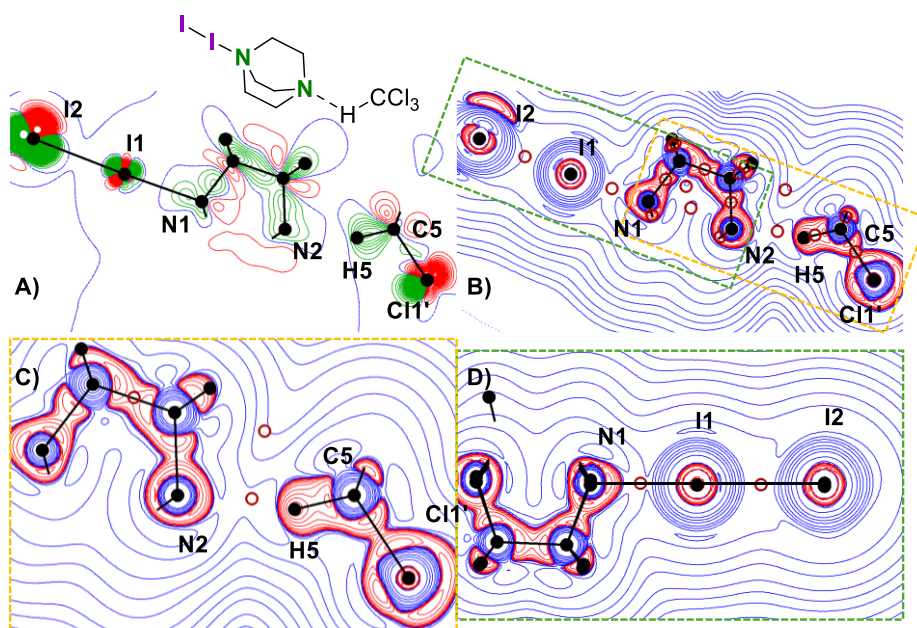
Abbildung 4.74: Molekülstruktur von **169** im Festkörper. Symmetrieeoperationen zur Erzeugung des Moleküls i) $+x, 0.5-y, +z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–I2 2.8448(2), I1–N1 2.3826(8), N1–C1 1.4833(13), N1–C3 1.4843(9), N2–C4 1.4709(11), C1–C2 1.5535(18), C3–C4 1.5532(12); N1–I1–I2 178.32(2), C1–N1–I1 108.10(6), C3–N1–I1 110.02(4), C4–N2–C4' 108.71(10), C4'–N2–C2 108.86(7). Zusätzlich liegt eine C5–H5···N2-Wasserstoffbrücke vor:

$d(\text{C5-H5}) = 1.00(2) \text{ \AA}$, $d(\text{H5}\cdots\text{N2}) = 2.20(2) \text{ \AA}$, $d(\text{C5}\cdots\text{N2}) = 3.1608(15) \text{ \AA}$, $\text{C5-H5}\cdots\text{N2} = 161.8(18)^\circ$.

Tabelle 4.33: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **169**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	169 (B3177) (i)	169 (B3177) (ii)	169 (B3177) (iii)
Empirische Formel		$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{I}_2\text{N}_2$	
Formelmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]		485.34	
Temperatur [K]		100	
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe		<i>Pnma</i>	
<i>a</i> [Å]		10.5499(6)	
<i>b</i> [Å]		8.7833(5)	
<i>c</i> [Å]		15.1794(8)	
α [°]		90	
β [°]		90	
γ [°]		90	
Zellvolumen [Å ³]		1406.57(14)	
Formeleinheit pro Zelle		4	
Berechnete Dichte [g/cm^3]		2.292	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]		5.011	
<i>F</i> (000)		904	
Kristallgröße [mm^3]		$0.192 \times 0.174 \times 0.166$	
Strahlungsquelle		MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Messbereich 2θ [°]		4.702 to 152.828	
Index-Breite		$-28 \leq h \leq 27$, $-23 \leq k \leq 22$, $-40 \leq l \leq 40$	
Gemessene Reflexe		963565	
Unabhängige Reflexe		14977 [$R_{\text{int}} = 0.0665$, $R_{\text{sigma}} = 0.0094$]	
Daten / Restraints / Parameter	14977/0/79	14977/0/109	14977/0/164
Goodness-of-fit on F^2	1.072	1.057	1.051
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0294$, $wR_2 = 0.0527$	$R_1 = 0.0249$, $wR_2 = 0.0430$	$R_1 = 0.0242$, $wR_2 = 0.0359$
-Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0381$, $wR_2 = 0.0569$	$R_1 = 0.0336$, $wR_2 = 0.0467$	$R_1 = 0.0330$, $wR_2 = 0.0393$
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	2.52/−3.43	1.63/−1.24	1.19/−1.53

Die Struktur zeigt zwei klar unterscheidbare Wechselwirkungen an den beiden Stickstoffzentren des DABCO-Gerüsts: eine lineare Halogenbrücke am Stickstoff N1 sowie eine C–H···N-Wasserstoffbrücke am zweiten Stickstoff N2. Die N1–I1–I2-Einheit verläuft nahezu linear [$178.32(2)^\circ$] und bildet eine gerichtete Halogenwechselwirkung. Der N1–I1-Abstand [$2.3826(8) \text{ \AA}$] liegt deutlich über einer kovalenten I–N-Bindung, aber signifikant unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien ist jedoch etwas länger als in den vorangegangenen Iod-Komplexen. Der I1–I2-Abstand ist mit $2.8448(2) \text{ \AA}$ im Vergleich zu elementarem Iod etwas verlängert, aber dennoch ist die Verlängerung auch hier nicht so signifikant.^[136] Die Umgebung von N1 ist ebenso in Richtung Tetraederwinkel verzerrt, die C–N–I-Winkel liegen um etwa 109° [$C1-N1-I1$ $108.10(6)^\circ$, $C3-N1-I1$ $110.02(4)^\circ$]. Damit zeigt sich, dass die Ausbildung des Iod-Komplexes wahrscheinlich durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücke an N2 leicht geschwächt wird. Diese C–H···N-Wasserstoffbrücke hat eine Länge von $2.20(2) \text{ \AA}$. Die lokale Geometrie um N2 ist ähnlich zu den DABCO-Winkeln [$C4-N2-C4'$ $108.71(10)^\circ$, $C4'-N2-C2$ $108.86(7)^\circ$]. Die Wechselwirkung ist somit deutlich schwächer als Halogenbrücke und verursacht lediglich eine moderate lokale Verzerrung, aber keine strukturelle oder elektronische Veränderung.



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
3.126	1.573	1.868	2.553	2.925	12684

Abbildung 4.75: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **169**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C1–N1–I1 Ebene (grüne Linie =

positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) und D) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ der N–I Bindung und der N–H Wasserstoffbrücke und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

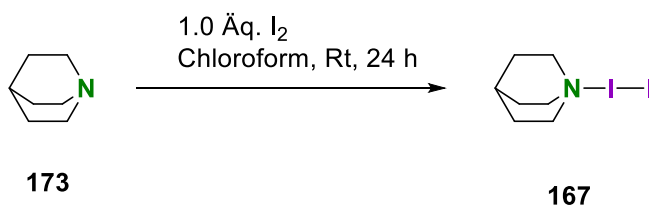
Für dieses System wurde ebenfalls eine automatische Multipolverfeinerung mit *MoPro* durchgeführt. Hierzu sei erwähnt, dass es sich hier ebenfalls um ein symmetrisches System handelt, welches bei der automatischen Multipolverfeinerung zu Problemen führen könnte (s. Abbildung 4.75). Sowohl für die Halogen- als auch für die Wasserstoffbrücke zeigt die automatische Multipolverfeinerung nur eingeschränkt interpretierbare Ergebnisse. Die Deformationsdichte und der LAPLACIAN liefern im Bereich der N1–I1–I2-Einheit deutliche Artefakte, die nicht mit einer realistischen elektronischen Struktur vereinbar sind (s. Abbildung 4.75 A und D). Gleichzeitig wird auch die Elektronendichte im Bereich der C–H $\cdots$ N-Wechselwirkung insbesondere im Chloroform-Fragment nur unzureichend wiedergegeben und zeigt keine klar definierte Elektronenkonzentration entlang der H $\cdots$ N-Kontaktlinie (Abbildung 4.75 C). Diese Kombination deutet darauf hin, dass das automatisierte Multipolmodell für dieses System insgesamt keine belastbare topologische Beschreibung liefert. Die formalen Gütefaktoren der Verfeinerung liegen zwar im nominal akzeptablen Bereich, erlauben jedoch keine Aussage zur tatsächlichen chemischen Sinnhaftigkeit der resultierenden Elektronendichte. Eine detaillierte Interpretation der Wechselwirkungen auf Basis der Multipolverfeinerung ist daher nicht möglich.

Fazit: Die Untersuchungen der DABCO–Iod-Komplexe zeigen, dass die N–I–I-Halogenbrücke strukturell bemerkenswert robust ist und durch unterschiedliche Kristallpackungen nur minimal beeinflusst wird. Sowohl die orthorhombische als auch die monokline Modifikation weisen nahezu identische N–I- und I–I-Abstände auf, sodass Packungseffekte auf die Stärke oder Geometrie der Halogenbrücke praktisch vernachlässigbar sind. Der Vergleich mit dem DABCO–Chloroform–Addukt verdeutlicht zugleich, wie sich Halogen- und Wasserstoffbrücken am selben Grundgerüst unterscheiden: Während die Halogenbrücke eine gerichtete Polarisierung entlang der N–I-Achse erzeugt, führt die C–H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücke lediglich zu einer moderaten, lokal begrenzten Elektronendichteverchiebung. Beide Wechselwirkungen desymmetrisieren den DABCO-Käfig, jedoch in deutlich unterschiedlichem Ausmaß. Die spektroskopischen Eigenschaften spiegeln diese Befunde wider. Insgesamt zeigen die DABCO-Systeme damit sehr anschaulich, dass Halogen- und

Wasserstoffbrücken zwar beide das Molekül beeinflussen, die Halogenbrücke jedoch wesentlich stärker, gerichteter und strukturell dominanter wirkt, während Packungseinflüsse nur eine untergeordnete Rolle spielen.

4.2.2.3 Systeme auf Chinuclidin-Basis

In diesem Kapitel stellt sich die Frage, ob sich die zuvor gewonnenen Beobachtungen auch auf basenstärkere tertiäre Amine übertragen lassen. Hierfür bietet sich Chinuclidin als Modellsystem an, dessen Käfigstruktur einerseits mit DABCO verwandt ist, andererseits jedoch eine pyramidalere Stickstoffumgebung besitzt und damit ein anderes Wechselwirkungspotenzial aufweist. Durch das rigidere Gerüst ist das freie Elektronenpaar zudem stärker gerichtet, was Chinuclidin zu einem deutlich stärkeren Donor macht als DABCO.^[137]



Schema 4.57: Synthese des Komplexes **167** ausgehend von Chinuclidin und elementarem Iod in Chloroform.

Das Chinuclidin–Iod-Addukt **167** wurde entsprechend der Literatur dargestellt, indem Chinuclidin mit elementarem Iod in Chloroform umgesetzt wurde. Die Reaktion führt unmittelbar zur Ausbildung des 1:1-Komplexes, der nach kurzer Kristallisationszeit als gelbe, blockförmige Kristalle isoliert werden konnte (s. Schema 4.57). Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ und enthält ein Molekül des Addukts in der asymmetrischen Einheit. In der ursprünglichen Literatur erschien dieses Addukt lediglich als Nebenprodukt, da die Autoren primär versuchten, Iodoniumsalze darzustellen und hierfür AgPF_6 oder verwandte Silbersalze einsetzten.^[128] Die isolierte Struktur des Chinuclidin–Iod-Komplexes bietet jedoch einen eigenständigen und klar definierten Bezugspunkt, um die Eigenschaften der N–I-Wechselwirkung an einem stärker basischen, weniger symmetrischen tertiären Amin systematisch untersuchen zu können.

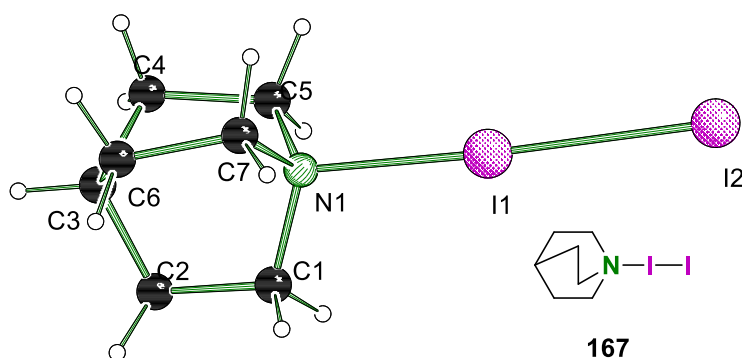
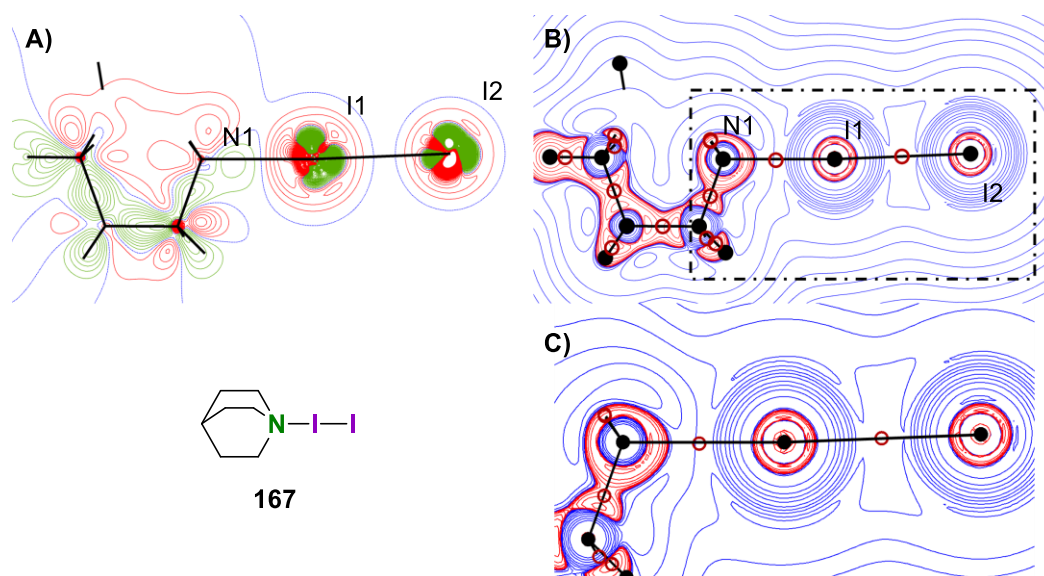


Abbildung 4.76: Molekülstruktur von **167** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–I2 2.86939(13), I1–N1 2.3515(9), N1–C1 1.4859(15), N1–C5 1.4907(14), N1–C7 1.4864(15), C1–C2 1.5507(18), C2–C3 1.5315(17), C3–C4 1.533(2), C3–C6 1.5271(17), C4–C5 1.4864(15), C6–C7 1.548(2), N1–I1–I2 177.19(2), C1–N1–I1 109.47(6), C1–N1–C5 108.43(9), C1–N1–C7 110.13(11), C5–N1–I1 109.98(7), C7–N1–C5 110.07(11).

Die Struktur des Chinuclidin–Iod-Addukts zeigt eine annähernd lineare N1–I1–I2-Anordnung [177.19(2)°], wie sie charakteristisch für Halogenbrücken ist. Der N1–I1-Abstand beträgt 2.3515(9) Å und liegt damit unterhalb der Werte, die zuvor für die DABCO-Iod-Systeme beobachtet wurden. Diese Verkürzung lässt sich durch die höhere Elektronendichte am Stickstoff von Chinuclidin erklären. Die stärkere Pyramidalität und das rigidere Käfiggerüst richten das freie Elektronenpaar deutlicher aus, sodass eine effektivere N–I-Donorwechselwirkung möglich wird. Gleichzeitig ist die I1–I2-Bindung mit 2.86939(13) Å geringfügig verlängert, was auf eine geringe Schwächung der I–I-Interaktion bei gleichzeitiger Verstärkung der N–I-Koordination im Vergleich zu den vorangegangenen Systemen hindeutet. Die lokale Umgebung von N1 ist verzerrt tetraedisch und zeigt mit Bindungswinkeln von 108.43(9)–110.13(11)° eine leichte Aufweitung gegenüber typischen tertiären Aminen (z. B. DABCO ca. 108.5°). Auffällig ist dabei die Aufweitung entlang der N–I-Richtung [C5–N1–I1 109.98(7)°], was auf einen moderaten Einfluss der Halogenbrücke hinweist.

Tabelle 4.34: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **167**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

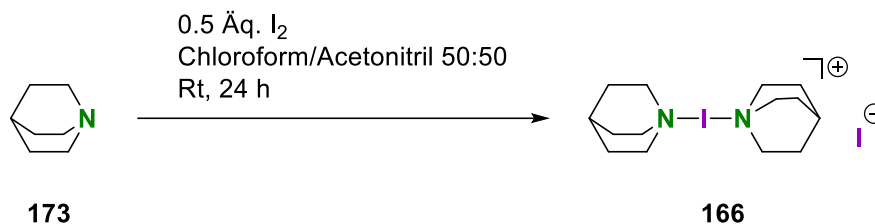
Verbindung (Messnummer)	167 (B3195) (i)	167 (B3195) (ii)	167 (B3195) (iii)
Empirische Formel		C ₇ H ₁₃ I ₂ N	
Formelmass [g·mol ⁻¹]		364.98	
Temperatur [K]		100	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> [Å]		10.0153(3)	
<i>b</i> [Å]		7.8836(3)	
<i>c</i> [Å]		13.7164(5)	
α [°]		90	
β [°]		110.6232(6)	
γ [°]		90	
Zellvolumen [Å ³]		1013.60(6)	
Formeleinheit pro Zelle		4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		2.392	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		6.144	
<i>F</i> (000)		672	
Kristallgröße [mm ³]		0.208 × 0.145 × 0.094	
Strahlungsquelle		MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 θ [°]		4.346 to 119.998	
		–24 ≤ <i>h</i> ≤ 24,	
Index-Breite		–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19,	
		–33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	
Gemessene Reflexe		888070	
Unabhängige Reflexe		15362 [<i>R</i> _{int} = 0.0661, <i>R</i> _{sigma} = 0.0109]	
Daten / Restraints / Parameter	15362/0/91	15362/0/141	15362/0/258
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.216	1.045	1.191
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0342, <i>wR</i> ₂ = 0.0550	<i>R</i> ₁ = 0.0285, <i>wR</i> ₂ = 0.0469	<i>R</i> ₁ = 0.0280, <i>wR</i> ₂ = 0.0374
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0402, <i>wR</i> ₂ = 0.0573	<i>R</i> ₁ = 0.0346, <i>wR</i> ₂ = 0.0496	<i>R</i> ₁ = 0.0340, <i>wR</i> ₂ = 0.0393
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.96/–2.08	1.99/–2.05	2.02/–2.15



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
2.516	1.358	1.793	2.277	3.560	11880

Abbildung 4.77: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **167**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C1–N1–I1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die automatische Multipolverfeinerung des Chinuclidin–Iod-Komplexes liefert insgesamt gut interpretierbare Deformationsdichte- und LAPLACIAN-Karten (Abbildung 4.77). In der Deformationsdichte zeigt sich entlang der N1–I1-Bindung eine deutliche Elektronendepletion, während hinter I1 eine Elektronenkonzentration sichtbar wird [Abbildung 4.77, A)]. Diese Verteilung entspricht der erwarteten Geometrie eines σ -Lochs des Iodatoms und zeigt die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff und dem σ^* -Orbital der I–I-Bindung. Der Ausschnitt um beide kritischen Punkte zeigt eine durchgehend konsistente Topologie ohne Hinweise auf Modellierungsartefakte oder Symmetrieprobleme (Abbildung 4.77 B und C).



Schema 4.58: Synthese des Iod^+ Komplexes **166** ausgehend von Chinuclidin und Iod in einer 50:50 Mischung aus Chloroform und Acetonitril.

Bei der systematischen Suche nach geeigneten Kristallisationsbedingungen für das Chinuclidin–Iod-Addukt wurden I_2 und Chinuclidin in getrennten Lösungen (CHCl_3 bzw. MeCN, jeweils 0.5 M) vorgelegt und anschließend unter vorsichtiger, langsamer Zugabe miteinander kombiniert. Unter diesen Bedingungen entstand nicht nur erneut das bereits beschriebene 1:1-Chinuclidin– I_2 -Addukt (**167**), sondern zusätzlich eine zweite, bislang nicht beobachtete Kristallform (s. Schema 4.58). Auffällig war, dass diese neuen Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop keine Auslöschung zeigten, was auf eine kubische Symmetrie hinweist. Tatsächlich ließen sich die farblosen, regelmäßig ausgeformten tetraedrischen Kristalle als ein hochsymmetrischer Komplex identifizieren, der im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_13$ kristallisiert. Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein Drittel eines Moleküls, was die außergewöhnlich hohe Symmetrie des Systems widerspiegelt.

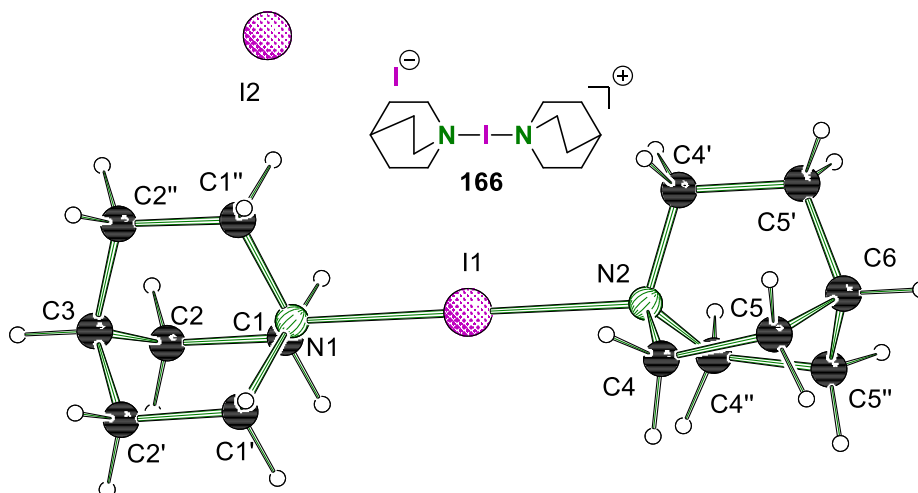


Abbildung 4.78: Molekülstruktur von **166** im Festkörper. Symmetrieoperation zur Erzeugung des Moleküls i) $1.5-y, 1-z, -0.5+x$ ii) $0.5+z, 1.5-x, 1-y$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–N1 2.2809(8), I1–N2 2.3040(8), N1–C1 1.4915(6), N2–C4 1.4946(6), C1–C2 1.5395(9), C2–C3 1.5336(9), C3–C4 1.533(2), C3–C6 1.5271(17), C4–C5 1.545(2), C6–C7 1.548(2), N1–I1–N2 180.000(14), C1–N1–I1 109.08(4), C4–N2–I1 109.78(4), N1–C1–C2 110.18(5), C1'–N1–C1

109.86(4), N2–C4–C5 109.63(5), C4'–N2–C4 109.16(4), N1–C1–C2–C3 –0.56(8), N2–C4–C5–C6 –18.52(7).

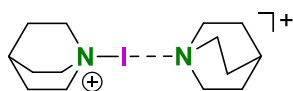
Tabelle 4.35: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **166**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	166 (B3184) (i)	166 (B3184) (ii)	166 (B3184) (iii)
Empirische Formel		C ₁₄ H ₂₆ I ₂ N ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]		476.17	
Temperatur [K]		100.0	
Kristallsystem		kubisch	
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ 3	
<i>a</i> [Å]		11.8343(5)	
<i>b</i> [Å]		11.8343(5)	
<i>c</i> [Å]		11.8343(5)	
α [°]		90	
β [°]		90	
γ [°]		90	
Zellvolumen [Å ³]		1657.4(2)	
Formeleinheit pro Zelle		4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		1.908	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		3.783	
<i>F</i> (000)		920	
Kristallgröße [mm ³]		0.18 × 0.148 × 0.098	
Strahlungsquelle		MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 Θ [°]		4.868 to 155.478	
Index-Breite		–31 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, –32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	
Gemessene Reflexe		1850289	
Unabhängige Reflexe		12024 [<i>R</i> _{int} = 0.0739, <i>R</i> _{sigma} = 0.0067]	
Daten / Restraints / Parameter	12024/0/55	12024/0/68	12024/0/141
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.072	1.053	1.028
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0159, <i>wR</i> ₂ = 0.0338	<i>R</i> ₁ = 0.0153, <i>wR</i> ₂ = 0.0289	<i>R</i> ₁ = 0.0144, <i>wR</i> ₂ = 0.0243
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0178, <i>wR</i> ₂ = 0.0344	<i>R</i> ₁ = 0.0172, <i>wR</i> ₂ = 0.0295	<i>R</i> ₁ = 0.0163, <i>wR</i> ₂ = 0.0248
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.48/–1.81	0.70/–1.50	0.74/–1.34
Flack-Parameter	–0.020(2)	–0.029(2)	–0.031(2)

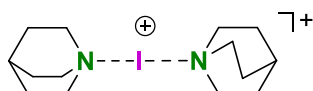
Die Struktur zeigt einen ideal linearen N1–I1–N2-Winkel von $180.000(14)^\circ$. Die beiden I–N-Abstände von $2.2809(8) \text{ \AA}$ (N1–I1) und $2.3040(8) \text{ \AA}$ (N2–I1) liegen eng beieinander und weisen lediglich eine sehr geringe Asymmetrie auf, sodass beide Stickstoffatome in vergleichbarem Maße zur Stabilisierung des dreizentrierten Halogenbrückensystems beitragen. Auffällig ist, dass N1 eine etwas stärkere Tetraedergeometrie zeigt als N2, was sich in leicht größeren C–N–C- [C1'–N1–C1 $109.86(4)^\circ$, C4'–N2–C4 $109.16(4)^\circ$] und N–C–C-Winkeln [N1–C1–C2 $110.18(5)^\circ$, N2–C4–C5 $109.63(5)^\circ$] ausdrückt und eine minimal unterschiedliche Elektronendichteverteilung an den beiden Donoratomen nahelegt. Die Torsionswinkel N–C–C–C belegen dies ebenso [N1–C1–C2–C3 $-0.56(8)^\circ$, N2–C4–C5–C6 $-18.52(7)^\circ$]. Die C–N-Bindungslängen liegen mit etwa $1.49 \text{ \AA}$ an beiden Chinuclidinsystemen etwa im selben Bereich. Bemerkenswert ist, dass diese Verbindung vollständig ohne die in der Literatur beschriebenen Silber(I)-vermittelten Anionenaustauschstrategien zugänglich war. Während die bisher publizierten Iodonium-artigen Chinuclidin-Salze^[128] nur über AgX-Vorstufen erhalten werden konnten und häufig Fehlordnungen oder partielle Besetzungen aufwiesen, gelang hier die Darstellung einer fehlordnungsfreien, hochsymmetrischen Struktur allein durch kontrollierte Mischung der Lösungen. Damit steht ein außergewöhnlich sauberes Modellsystem zur Verfügung, das sich ideal für weitergehende strukturelle und potentielle elektronische Untersuchungen eignen sollte. Das anionische Iodidzentrum befindet sich auf einer dreifach äquivalenten kristallographischen Position ($x = 0.3333$) und verknüpft dort drei der positiv geladenen Fragmente zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Durch die hohe Symmetrie des Systems zeigte die automatische Multipolverfeinerung deutlich stärkere Konvergenzprobleme als in den zuvor untersuchten Chinuclidin- und DABCO-Addukten. Eine eindeutige elektronische Beschreibung auf Basis der Elektronendichte ist daher derzeit nicht möglich. Die strukturellen Merkmale der Verbindung erlauben jedoch, verschiedene Grenzformeln zu diskutieren, die die beobachtete Geometrie beschreiben können. Auffällig ist insbesondere das Vorliegen zweier leicht unterschiedlicher Stickstoffumgebungen, die beide formal annähernd tetraedrisch sind, sich jedoch in ihrer Verzerrung geringfügig unterscheiden. Wie bereits herausgestellt, erscheint ein Chinuclidin-Gerüst relativ starr, wohingegen das zweite Molekül eine etwas flexiblere Konformation zeigt. Dies deutet auf eine leichte strukturelle Asymmetrie hin, ohne zwingend eine stark lokalisierte elektronische Situation vorauszusetzen. Elektronisch lassen sich hierfür verschiedene Grenzstrukturen formulieren (Abbildung 4.79).

(a) ein asymmetrisches $(Q-I)^+ \cdots Q$ -Addukt



(b) ein symmetrisches $Q \cdots I^+ \cdots Q$ -System,



(c) eine stärker polarisierte Form $Q^+-I^--Q^+$, wie sie für Triiodid-ähnliche Wechselwirkungen typisch wäre.

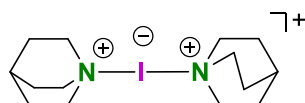


Abbildung 4.79: Veranschaulichung der möglichen LEWIS-Strukturen des Komplexes **166**.

Am besten mit der beobachteten Struktur vereinbar ist ein symmetrisches $N \cdots I^+ \cdots N$ -System im Sinne eines durch zwei Stickstoffdonoren stabilisierten Iod(I)-Zentrums (b). Diese Beschreibung steht insbesondere mit der nahezu linearen N–I–N-Anordnung im Einklang, wie sie aus dem VSEPR-Modell für ein zweiatomig koordiniertes Iodzentrum (AX_2E_3) zu erwarten ist. Eine stärker lokalisierte kovalente Beschreibung im Sinne von Variante (a) erscheint demgegenüber weniger wahrscheinlich, da hierfür eine deutlich asymmetrischere Bindungssituation mit klar differenzierten N–I-Abständen zu erwarten wäre, was experimentell nicht beobachtet wird. Auch eine direkte Übertragung von Strukturmotiven klassischer organischer Iodonium-Spezies ($R-I^+-R$), die häufig gewinkelte Geometrien aufweisen, ist auf das vorliegende System nicht ohne Weiteres übertragbar, da hier Stickstoffdonoren anstelle kovalent gebundener Kohlenstoffzentren vorliegen.^[138] Die in Variante (c) dargestellte stärker polarisierte Beschreibung kann als Grenzformel herangezogen werden, spiegelt jedoch nicht unmittelbar die beobachtete Geometrie wider. Die Kombination aus nahezu linearer N–I–N-Anordnung und vergleichbaren N–I-Abständen spricht daher insgesamt für ein symmetrisch beschriebenes Iod(I)-Zentrum im Sinne von Grenzformel (b). Eine abschließende Bewertung der elektronischen Struktur erfordert jedoch eine detaillierte Elektronendichteanalyse, die derzeit in Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern durchgeführt wird, um die hier vorgeschlagene Beschreibung experimentell zu untermauern.

Analoge Versuche mit DABCO unter denselben Reaktions- und Kristallisationsbedingungen führten zu keinem isolierbaren N–I–N-DABCO-Komplex,

sodass sich das hier beobachtete Halogenbrückennetzwerk nicht auf DABCO übertragen ließ.

Weiterhin zeigte sich, dass bei einem Überschuss an elementarem Iod dieses im Verlauf der Kristallisation in die Struktur eingebaut wird, sodass das kationische Gerüst unverändert bleibt, sich jedoch das Anion zu einem Polyiodid umbaut. So kristallisierte das Polyiodid **174** als gelbe Plättchen aus Chloroform mit einem Überschuss an Iod im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

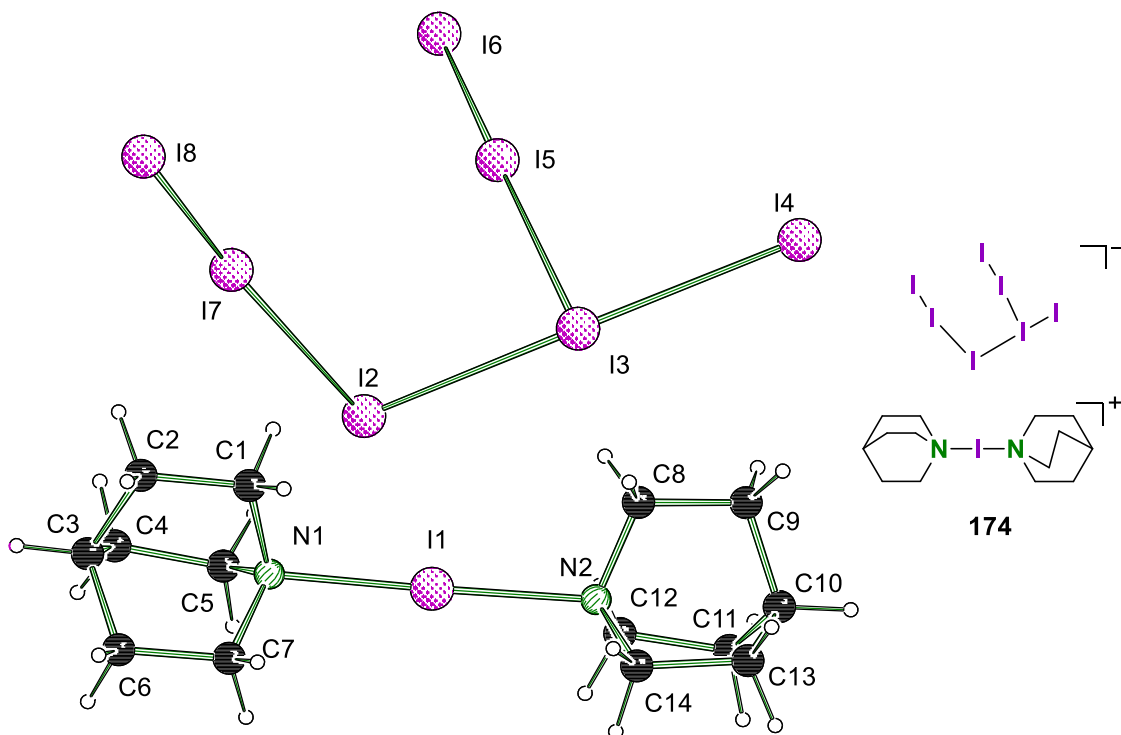


Abbildung 4.80: Polymerstruktur von **174** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–N1 2.285(4), I1–N2 2.300(4), I5–I6 2.7384(7), I4–I4' 2.7860(9), I2–I2² 2.7573(9), I8–I7 2.7486(8); N1–I1–N2 178.59(14), I6–I5–I3 171.894(17), I4'–I4–I3 177.87(2), I2²–I2–I3 179.41(2); N1–C1 1.503(6), N1–C5 1.489(6), N1–C7 1.495(7), N2–C8 1.501(6), N2–C12 1.495(6), N2–C14 1.488(6).

Die Struktur zeigt insgesamt eine starke Ähnlichkeit zur zuvor beschriebenen Verbindung, sodass das charakteristische Strukturmotiv auch ohne die hohe Symmetrie des kubischen Kristallsystems reproduziert werden konnte. Wie dort befindet sich eines der Chinuclidin-Fragmente in einer gestaffelten und das zweite in einer eher ekliptischen Konformation. Auch die N–I-Bindungslängen (N1–I1 2.28 Å, N2–I2 2.30 Å) stimmen sehr gut mit den zuvor beobachteten Werten überein. Aufgrund des polymeren Vernetzungscharakters beugt der Kristall jedoch weniger weit, sodass die Datengüte nicht an die der Iodid-Referenzverbindung **166** heranreicht. Das anorganische Gerüst der Verbindung wird durch ein ausgedehntes Polyiodid-Netzwerk (I2–I8) gebildet, das

sich aus kurzen, kovalenten I–I-Bindungen und längeren I⋯I-Kontakten zusammensetzt. Die kurzen I–I-Abstände im Bereich von 2.74–2.79 Å (I5–I6, I4–I4', I2–I2', I8–I7) liegen im typischen Bereich kovalenter I₂- bzw. Polyiodid-Bausteine und sind deutlich kürzer als reine Halogenkontakte (>3.2 Å).^{[127],[136]} Längere I⋯I-Kontakte (z. B. I5–I3 3.2577(8) Å, I4–I3 3.3725(8) Å, I2–I3 3.3641(8) Å, I2–I7 3.6270(8) Å) verknüpfen diese Einheiten zu einem durchgehenden Netzwerk. Besonders auffällig ist die Umgebung von I2. Die nahezu lineare Anordnung I2'–I2–I3 (179.41°) in Kombination mit einer kurzen I2–I2'-Bindung [2.7573(9) Å] und einem deutlich längeren I2–I3-Kontakt (3.3641 Å) entspricht strukturell einem asymmetrisch polarisierten I₃[–]-Fragment, bei dem das zentrale I-Atom den größten negativen Ladungsanteil trägt. Im Gegensatz dazu weisen I5–I6, I4–I4' und I8–I7 eher symmetrische I₂-Einheiten auf. Insgesamt deutet die Geometrie darauf hin, dass I2 innerhalb des Netzwerks den höchsten iodidischen Charakter besitzt, auch wenn die negative Ladung im gesamten Polyiodid-Gerüst delokalisiert bleibt. Weitere im Verlauf dieser Arbeit identifizierte und kristallographisch aufgeklärte Nebenverbindungen des reaktiven Systems aus Chinuclidin und Iod werden in Kapitel Kapitel 4.2.3 genauer behandelt.

Neben dem unsubstituierten Chinuclidin wurde im weiteren Verlauf auch das funktionalisierte Derivat (*R*)-3-Chinuclidinol untersucht, um den Einfluss einer zusätzlichen chiralen Information auf das Halogenbrückenverhalten gegenüber elementarem Iod zu evaluieren. Zunächst wurde ähnlich zu dem DABCO-System das Edukt als Vergleichswert vermessen. Die Struktur ist zwar bereits literaturbekannt kristallisierte dort jedoch verzwillingt und konnte aufgrund der Messung mit Kupferstrahlung nicht hochaufgelöst bestimmt werden. In unserer Arbeit kristallisierte (*R*)-**175** hingegen als Einkristall im primitiven hexagonalen Gitter in der Raumgruppe *P*6₁.^[139]

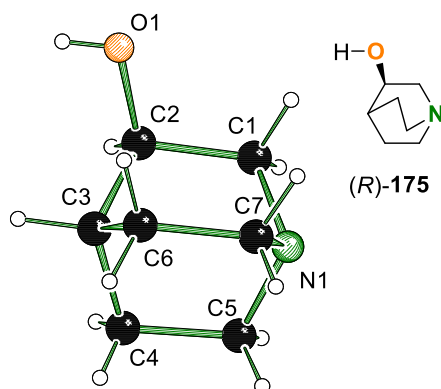
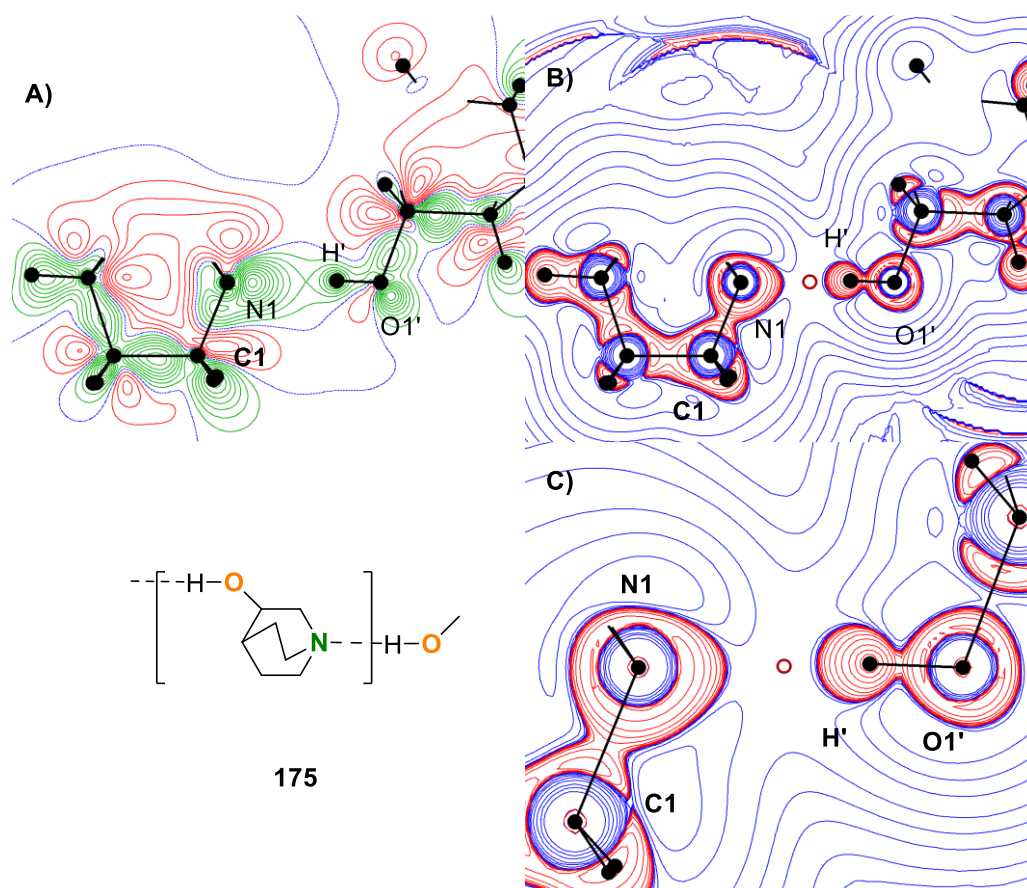


Abbildung 4.81: Molekülstruktur von (*R*)-**175** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.4716(6), N1–C5 1.4754(6), N1–C7 1.4770(6), C2–O1 1.4201(5), C2–C1

1.5463(5), C3–C2 1.5336(5), C3–C4 1.5344(5), C3–C6 1.5326(5), C4–C5 1.5444(6), C6–C7 1.5465(6); C1–N1–C5 108.68(4), C1–N1–C7 108.85(4), C5–N1–C7 108.94(4), O1–C2–C1 107.98(3), C3–C2–C1 107.44(3), N1–C1–C2 112.74(3). Zusätzlich liegt eine O1–H1···N1'-Wasserstoffbrücke vor: $d(\text{O1}–\text{H1}) = 0.75(2) \text{ \AA}$, $d(\text{H1} \cdots \text{N1}') = 2.09(2) \text{ \AA}$, $d(\text{O1} \cdots \text{N1}') = 2.8361(5) \text{ \AA}$, $\text{O1}–\text{H1} \cdots \text{N1}' = 169(2)^\circ$.

Die Verbindung zeigt eine unverzerzte aliphatische Amingeometrie mit pyramidalen Winkeln am Stickstoff [C1–N1–C5 108.68(4)°, C1–N1–C7 108.85(4)°, C5–N1–C7 108.94(4)°] und typischen C–N-Bindungslängen im Bereich von 1.47–1.48 Å. Die C–O-Bindung [1.420(1) Å] entspricht gewöhnlichen Alkoholbindungen und weist keine strukturellen Besonderheiten auf. Die Moleküle sind über eine nahezu lineare O–H···N-Wasserstoffbrücke [O–H···N' = 169(2)°] entlang der Schraubenachse $P6_1$ zu einer helikalen Kettenstruktur verknüpft. Diese Wechselwirkung bestimmt das supramolekulare Packungsmotiv und führt zu einer stabilen, spiralförmigen Anordnung im hexagonalen Gitter.

Außerdem erlaubt die besondere Güte dieser Messung eine automatische Multipolverfeinerung mit *MoPro* (Abbildung 4.82). Diese Ergebnisse sind chemisch plausibel und spiegeln sich auch in der Deformationsdichtekarte wider. Die Deformationsdichte [Abbildung 4.82, A]) zeigt eine deutliche Akkumulation elektronischer Dichte entlang der O1–H···N1'-Wasserstoffbrücke. Die grüne Elektronendichteverchiebung vom Sauerstoff in Richtung des Protons sowie die charakteristische rot/grün-Sattelform zwischen H und N belegen eine Polarisierung dieser Wechselwirkung. Dies ist typisch für starke, richtungsabhängige Wasserstoffbrücken, bei denen die Elektronendichte nicht ausschließlich am Proton verbleibt, sondern eine messbare σ -artige Interaktion mit dem Akzeptoratom eingeht. Die LAPLACIAN-Darstellung [Abbildung 4.82 B) und C)] bestätigt dieses Bild. Am Wasserstoffbrückenkontakt findet sich ein Bindungskritischer Punkt (bcp).



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
2.516	1.358	1.793	2.277	3.560	11880

Abbildung 4.82: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **175**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C1–N1–O1' Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die Stärke der Wechselwirkung kann auch durch die Energiedichte beschrieben werden, die am BCP der Wasserstoffbrücke von 75.44 kJ/mol/Bohr³ kinetische und –113.16 kJ/mol/Bohr³ potentielle Energiedichte besitzt. Die Summe dieser Werte beträgt –37.72 kJ/mol/Bohr³ was für eine starke, nicht-kovalente Wechselwirkung spricht. Zusammengenommen zeigen Deformationsdichte und LAPLACIAN, dass die O–H···N-Wechselwirkung ein strukturbestimmendes supramolekulares Motiv darstellt, das die helikale Packung entlang der Schraubenachse stabilisiert.

Tabelle 4.36: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **174** und **175**.

Verbindung (Messnummer)	174 (B3201)	175 (B3253)
Empirische Formel	C ₁₄ H ₂₆ I ₈ N ₂	C ₇ H ₁₃ NO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1237.57	127.18
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	triklin	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P6_1$
<i>a</i> [Å]	10.1434(17)	6.2039(2)
<i>b</i> [Å]	10.449(3)	6.2039(2)
<i>c</i> [Å]	13.420(3)	29.8711(12)
α [°]	87.825(10)	90
β [°]	88.834(9)	90
γ [°]	77.839(12)	120
Zellvolumen [Å ³]	1389.4(5)	995.66(8)
Formeleinheit pro Zelle	2	6
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.958	1.273
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	8.933	0.085
<i>F</i> (000)	1096	420
Kristallgröße [mm ³]	0.102 × 0.068 × 0.046	0.912 × 0.738 × 0.658
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	3.99 to 61.158	7.584 to 138.86
Index-Breite	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14,	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 16,
	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 14,	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 14,
	–19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–70 ≤ <i>l</i> ≤ 70
Gemessene Reflexe	35668	692099
Unabhängige Reflexe	8524 [R_{int} = 0.0593, R_{sigma} = 0.0539]	12196 [R_{int} = 0.0423, R_{sigma} = 0.0084]
Daten / Restraints / Parameter	8524/0/217	12196/1/135
Goodness-of-fit on F^2	1.076	1.121
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0363, wR_2 = 0.0618	R_1 = 0.0315, wR_2 = 0.1000
	R_1 = 0.0550, wR_2 = 0.0696	R_1 = 0.0341, wR_2 = 0.1015
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]		
Flack-Parameter	–	0.00(6)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.41/–1.76	0.33/–0.22

Die beschriebene starke Wasserstoffbrücke erweist sich im weiteren Verlauf jedoch als problematisch, da mehrere gängige Lösungsmittel (*n*-Pentan, Dichlormethan, Acetonitril) nicht in der Lage sind, das Edukt (*R*)-**175** bei Raumtemperatur vollständig zu lösen. Lediglich Chloroform führt zu einer ausreichenden Löslichkeit. Unter diesen Bedingungen kristallisiert jedoch nicht das gewünschte Iod-Addukt, sondern ein helikales Solvat, in dem ein Chloroform-Molekül in das supramolekulare Motiv der Eduktstruktur eingebaut ist. Dieses Chloroform bildet seinerseits eine zusätzliche O–H–C-Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom des Chinuclidinolfragments aus. Das Solvat (*R*)-**176** kristallisiert als farblose Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$.

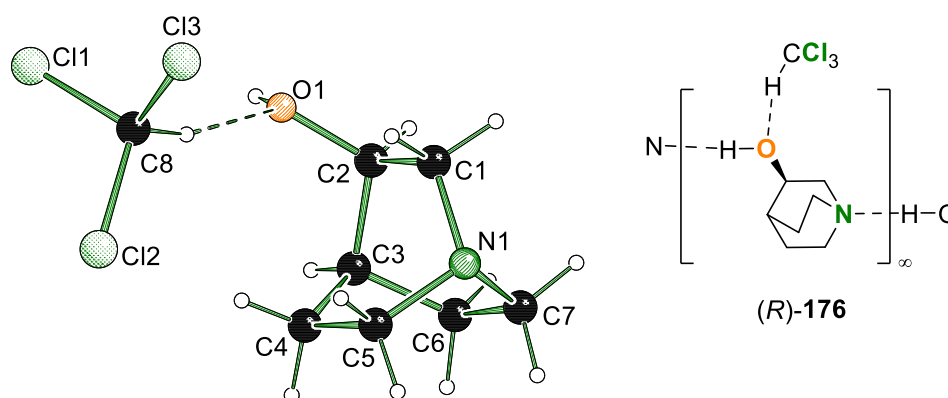


Abbildung 4.83: Polymerstruktur von (*R*)-**176** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.477(4), N1–C5 1.481(4), N1–C7 1.479(4), O1–C2 1.430(4), C1–C2 1.549(4), C3–C2 1.531(4), C3–C4 1.520(5), C3–C6 1.533(4), C4–C5 1.542(5), C6–C7 1.552(5); C1–N1–C5 109.1(3), C1–N1–C7 108.5(3), C5–N1–C7 108.4(3), O1–C2–C3 113.2(2), O1–C2–C1 108.0(2), C3–C2–C1 107.5(2). Zusätzlich liegen zwei Wasserstoffbrücken vor: C8–H8···O1 $d(\text{C8–H8}) = 0.97(3)$ Å, $d(\text{H8···O1}) = 2.18(3)$ Å, $d(\text{C8···O1}) = 3.120(4)$ Å, $\angle \text{C8–H8···O1} = 162(3)^\circ$ sowie O1–H1···N1' $d(\text{O1–H1}) = 0.83(5)$ Å, $d(\text{H1···N1}) = 1.99(5)$ Å, $d(\text{O1···N1}) = 2.812(4)$ Å, $\angle \text{O1–H1···N1} = 172(5)^\circ$.

Das Molekül zeigt im Wesentlichen dieselbe Geometrie wie die zuvor beschriebene hochaufgelöste Struktur von (*R*)-**176**, unterscheidet sich jedoch durch die Einlagerung eines Chloroform-Moleküls. Die C–N- und C–O-Bindungslängen bleiben unverändert, und auch die O1–H1–N1'-Wasserstoffbrücke weist mit $D\text{--}A = 2.812(4)$ Å und einem Winkel von $172(5)^\circ$ nahezu identische Parameter auf. Das eingelagerte Chloroform wirkt als passives Solvat und bildet lediglich eine zusätzliche, schwache C–H–O-Wechselwirkung zu O1 aus, die die Packung leicht verdichtet, jedoch keine merkliche Auswirkung auf die Molekülkonformation hat. Die charakteristische Schraubenkette aus O–H···N-verknüpften Molekülen bleibt vollständig erhalten (s. Abbildung 4.84).

Tabelle 4.37: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*R*)-**176**.

Verbindung (Messnummer)	(<i>R</i>)- 176 (B3268)
Empirische Formel	C ₈ H ₁₄ Cl ₃ NO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	674.06
Temperatur [K]	100.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	5.937(6)
<i>b</i> [Å]	16.960(11)
<i>c</i> [Å]	6.125(4)
α [°]	90
β [°]	115.22(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	557.9(8)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.468
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.784
<i>F</i> (000)	256.0
Kristallgröße [mm ³]	0.164 × 0.149 × 0.093
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.804 – 66.35
	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 8,
Index-Breite	–26 ≤ <i>k</i> ≤ 26,
	–9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Gemessene Reflexe	25369
Unabhängige Reflexe	4246 [<i>R</i> _{int} = 0.0562, <i>R</i> _{sigma} = 0.0522]
Daten / Restraints / Parameter	4246 / 1 / 174
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.087
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0470, <i>wR</i> ₂ = 0.0671
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0742, <i>wR</i> ₂ = 0.0755
Flack-Parameter	0.00(3)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.34 / –0.37

Im Vergleich zur ursprünglichen Struktur führt die Solvatisierung lediglich zu einer Desymmetrisierung von $P6_1$ zu $P2_1$. Die Molekülgeometrie selbst bleibt vollkommen robust gegenüber dem Lösungsmittel, was den stabilen Charakter des supramolekularen Motivs unterstreicht.

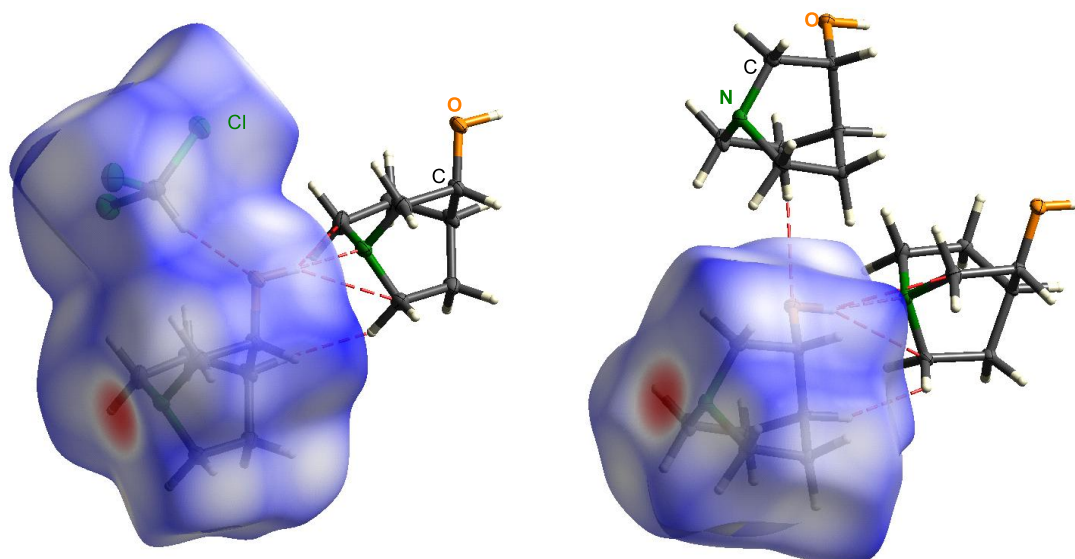
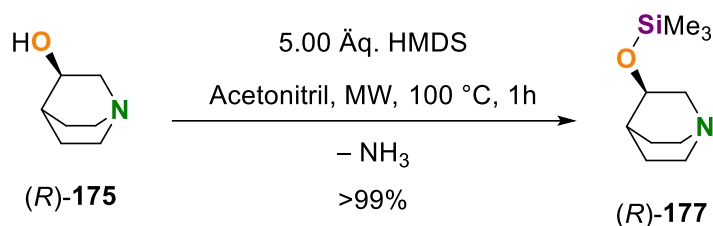


Abbildung 4.84: Hirshfeld-Oberflächen von (R)-175 (rechts) sowie seines Chloroform-Solvats (R)-176 (links). Zur Veranschaulichung der vorherrschenden Wechselwirkungen im Kristall. *Surface Properties:* -0.6173 – 1.1209 (links); -0.5934 – 1.2315 (rechts).

Die zur Kristallpackung beitragenden Energien wurden mit *CrystalExplorer17* berechnet. Für die Wasserstoffbrücken ergibt sich im Solvat ein Wert von -45 kJ/mol, während im Edukt -42 kJ/mol vorliegen. Diese Werte sind sehr ähnlich und liegen wahrscheinlich innerhalb des üblichen Fehlerbereichs quantenchemischer Methoden. Im Solvat trägt jedoch zusätzlich das Chloroformmolekül mit -27 kJ/mol zur Stabilisierung bei, was gegenüber dem chloroformfreien Edukt einem zusätzlichen Energiegewinn von rund 14 kJ/mol entspricht. Zum Vergleich: Die Chinuclidinol–Chinuclidinol-Wechselwirkung beträgt -13 kJ/mol.

Um diese starken intermolekularen Wechselwirkungen zu unterdrücken, wurde das Molekül mit Hexamethyldisilazan derivatisiert um den Alkohol in einen Silylether umzuwandeln (s. Schema 4.59).



Schema 4.59: Derivatisierung von (*R*)-3-Chinuclidinol mit Hexamethyldisilazan.

Die Synthese erfolgte unter Mikrowellenbedingungen und wurde in Acetonitril für eine Stunde bei 100 °C durchgeführt. Anschließende wässrige Aufarbeitung und Trocknung am Hochvakuum ergab das Produkt (*R*)-**177** in quantitativer Ausbeute. Durch Umsatz dieses Trimethylsilylderivats mit elementarem Iod konnte das gewünschte Addukt als gelbe Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ erhalten werden.

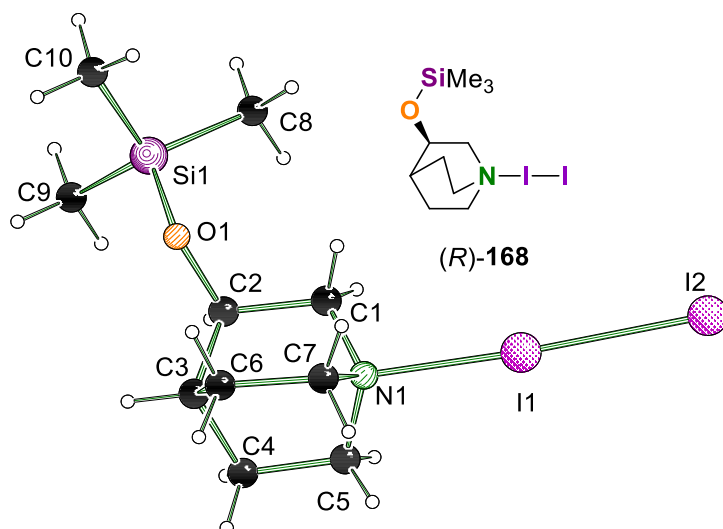


Abbildung 4.85: Molekülstruktur von (*R*)-**168** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–I2 2.8595(1), I1–N1 2.3781(5), N1–C1 1.4820(15), N1–C5 1.4877(9), N1–C7 1.4884(15), O1–C2 1.4248(12), Si1–O1 1.6581(7), C1–C2 1.5512(15), C3–C4 1.5362(10), C7–C6 1.5458(16); N1–I1–I2 177.10(2), C1–N1–I1 107.83(6), C5–N1–I1 110.49(4), C7–N1–I1 109.37(6), C1–N1–C5 109.39(10), C1–N1–C7 109.97(6), C5–N1–C7 109.77(10), O1–C2–C1 110.95(9).

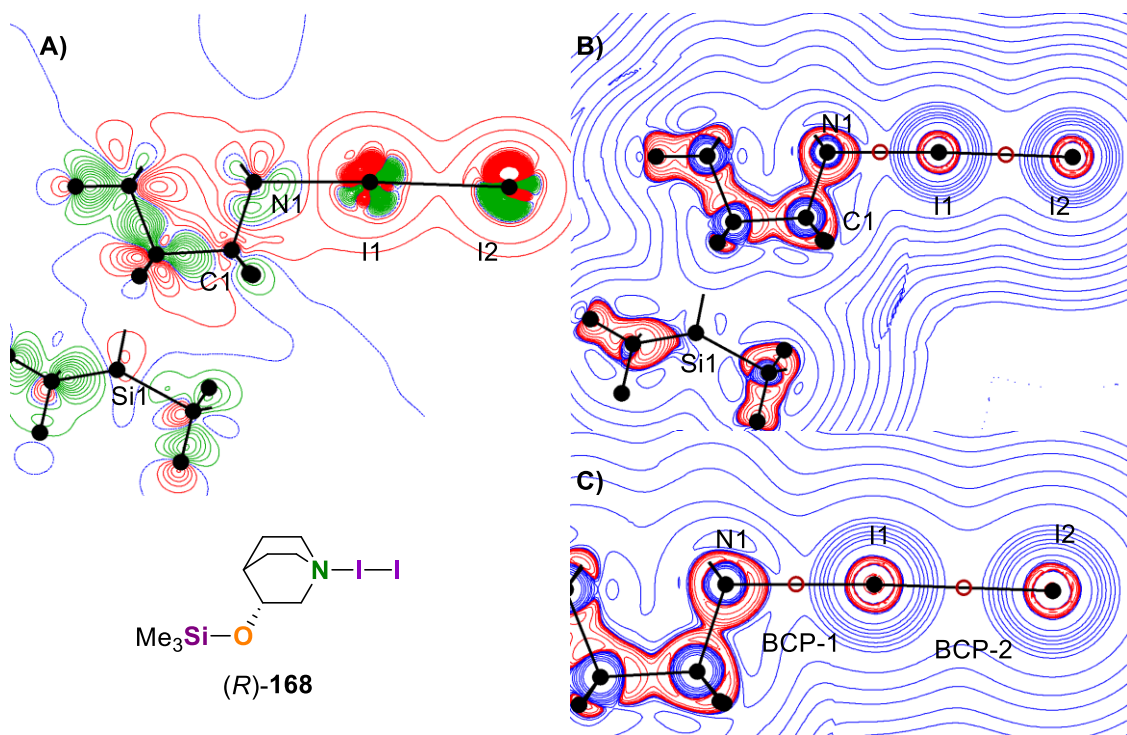
Die Struktur zeigt eine N1–I1–I2-Halogenbrücke, deren nahezu lineare Anordnung [177.10(2)°] und der I1–N1-Abstand von 2.3781(5) Å etwas länger als der Chinuclidin-Iod Komplex aber in guter Annäherung zu den DABCO-Iod Komplexen liegt. Der Kontakt I1–I2 ist mit 2.8595(1) Å deutlich länger und entspricht einer schwächeren I–I-Wechselwirkung im Vergleich zu elementarem Iod^[140]. Der Stickstoff ist nahezu ideal tetraedrisch koordiniert [C1–N1–C5 109.39(10)°, C1–N1–C7 109.97(6)°, C5–N1–C7

109.77(10)°], was eine unverzerzte sp^3 -Hybridisierung im Vergleich zum Edukt widerspiegelt. Die Si1–O1-Bindungslänge von 1.658 Å entspricht einer typischen Si–O-Etherbindung.

Tabelle 4.38: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*R*)-**168**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 4. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	(<i>R</i>)- 168 (B3246) (i)	(<i>R</i>)- 168 (B3246) (ii)	(<i>R</i>)- 168 (B3246) (iii)
Empirische Formel		C ₇ H ₁₃ NO	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]		453.17	
Temperatur [K]		100.00	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> [Å]		6.5262(2)	
<i>b</i> [Å]		8.1894(2)	
<i>c</i> [Å]		14.9567(4)	
α [°]		90	
β [°]		102.5760(10)	
γ [°]		90	
Zellvolumen [Å ³]		780.19(4)	
Formeleinheit pro Zelle		2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		1.929	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		4.089	
<i>F</i> (000)		432.0	
Kristallgröße [mm ³]		0.227 × 0.217 × 0.142	
Strahlungsquelle		MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 θ [°]		5.582 – 127.098	
Index-Breite		–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –37 ≤ <i>l</i> ≤ 37	
Gemessene Reflexe		1386202	
Unabhängige Reflexe		25569 [<i>R</i> _{int} = 0.0445, <i>R</i> _{sigma} = 0.0074]	
Daten / Restraints / Parameter	25569 / 1 / 171	25571/1/221	25571/1/370
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.022	1.104	1.052
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0170, <i>wR</i> ₂ = 0.0386	<i>R</i> ₁ = 0.0158, <i>wR</i> ₂ = 0.0344	<i>R</i> ₁ = 0.0151, <i>wR</i> ₂ = 0.0314
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0204, <i>wR</i> ₂ = 0.0400	<i>R</i> ₁ = 0.0190, <i>wR</i> ₂ = 0.0355	<i>R</i> ₁ = 0.0183, <i>wR</i> ₂ = 0.0325
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.15/–2.22	0.58/–0.73	0.64/–0.72
Flack-Parameter	0.041(3)	–0.0149(19)	–0.0160(19)

Die Daten der Verfeinerung deuten mit einem Q-Peak direkt hinter dem Stickstoffzentrum N1 darauf hin, dass es kristallchemische Probleme dieser Verbindung gibt, daher wird im Folgenden mittels automatischer Multipolverfeinerung inspiziert, ob dies zu einer fehlerhaften Beschreibung der Elektronendichte dieses Systems führt.



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
2.836	1.486	2.470	2.993	1.445	20274

Abbildung 4.86: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur (R)-168. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C1–N1–I1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Die mit *MoPro* durchgeführte Multipolverfeinerung verläuft stabil, und die resultierenden Elektronendichtekarten erscheinen insgesamt chemisch plausibel. In der Deformationsdichtekarte (Abbildung 4.86) lassen sich Elektronendichteverchiebungen entlang der N1–I1- sowie, weniger ausgeprägt, der I1–I2-Verbindungsline erkennen, was mit der erwartbaren Anordnung der asymmetrischen N–I–I-Einheit übereinstimmt. Der LAPLACIAN der Elektronendichte (Abbildung 4.86) zeigt zwei topologische

Sattelpunkte, die den geometrisch identifizierten N1–I1- und I1–I2-Kontakten entsprechen.

4.2.2.4 Topologische Analyse und Fazit

Zur quantitativen Charakterisierung der N···I-Wechselwirkungen in den untersuchten Iod-Addukten wurde eine topologische Analyse der experimentellen Elektronendichte im Rahmen der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) durchgeführt. Die hierfür relevanten topologischen Parameter wurden aus der automatisch durchgeführten Multipolverfeinerung der hochaufgelösten Röntgendaten gewonnen. Tabelle 4.39 fasst die ausgewählten Parameter an den jeweiligen Bindungskritischen Punkten (BCPs) der N–I-Kontakte zusammen und bildet die Grundlage für die nachfolgende vergleichende Diskussion der Wechselwirkungsstärken.

Tabelle 4.39: Vergleich ausgewählter topologischer Parameter der Iod-Addukte aus diesem Kapitel.

System	CP	Bindungspfad r_{ij} [Å]	$\rho(\text{BCP})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(\text{BCP})$ [e·Å ⁻⁵]	$G(\text{BCP})$ [kJ/mol /Bohr ³]	$V(\text{BCP})$ [kJ/mol/ Bohr ³]
β-171	N1–I1	2.3724	0.45885	3.530	149.49	–202.83
167	N1–I1	2.3528	0.53295	1.635	139.28	–234.02
(R)-168	N1–I1	2.3782	0.41495	2.786	122.80	–169.72

Für alle untersuchten Iod-Addukte liegen die N–I-Bindungspfade mit 2.353–2.378 Å in einem engen Bereich, was insgesamt auf vergleichbare Wechselwirkungsstärken innerhalb der Serie hinweist. Das Referenzsystem **167** zeigt mit $\rho(\text{BCP}) = 0.533 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ die höchste Elektronendichte am Bindungskritischen Punkt sowie den kürzesten N–I-Abstand. Gleichzeitig weist es den größten Betrag der potentiellen Energiedichte $|V(\text{BCP})| = (234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ auf, was auf die effektivste N–I-Interaktion innerhalb der betrachteten Systeme schließen lässt. Der DABCO–Iod-Polymorph **β-171** zeigt demgegenüber einen leicht verlängerten N–I-Bindungspfad (2.372 Å) sowie eine reduzierte Elektronendichte am BCP [$\rho(\text{BCP}) = 0.459 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$]. Parallel dazu nehmen sowohl die kinetische Energiedichte $G(\text{BCP})$ als auch der Betrag der potentiellen Energiedichte $|V(\text{BCP})|$ ab. Diese konsistente Abnahme aller stärke-relevanten

Parameter deutet auf eine leicht abgeschwächte N–I-Interaktion hin, die plausibel auf die unterschiedliche elektronische und geometrische Vororganisation des DABCO-Akzeptors zurückzuführen ist. Das chirale System (*S*)-**168** weist mit $\rho(\text{BCP}) = 0.415 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ die niedrigste Elektronendichte am BCP sowie die geringsten $|V|$ - und G -Werte innerhalb der Serie auf, obwohl der N–I-Abstand nur geringfügig größer ist als in den übrigen Systemen. Dies verdeutlicht, dass auch in den Iod-Addukten keine direkte lineare Korrelation zwischen Kontaktlänge und Wechselwirkungsstärke besteht.

Fazit: Die untersuchten Chinuclidin-Iod-Systeme zeigen insgesamt konsistente, chemisch plausible Halogenbrücken-Geometrien. Im Vergleich zu DABCO, bei dem der N–I-Kontakt mit etwa 2.37 Å bzw. 2.38 Å (CHCl_3 -Solvat) etwas länger ausfällt, liegen die Chinuclidin-Iod-Abstände tendenziell kürzer. Die bislang kürzesten Kontakte wurden in den vermeintlich kationischen Iod-Spezies beobachtet (2.30 und 2.28 Å), was auf eine effektivere Annäherung des Stickstoffdonors an das Iodzentrum hinweist. Der Einsatz funktionalisierter Chinuclidin-Derivate erwies sich zunächst als schwierig, da starke intermolekulare O–H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken die Bildung der gewünschten Iod-Addukte blockierten. Durch Derivatisierung mit HMDS ließ sich dieses Problem umgehen, sodass ein isolierbares Iod-Addukt erhalten werden konnte. Der resultierende N–I-Kontakt ist mit ca. 2.37 Å jedoch wieder etwas länger, was darauf hindeuten könnte, dass die funktionelle Gruppe die Halogenbrücke geometrisch oder elektronisch leicht beeinflusst. Insgesamt zeigt sich, dass Chinuclidin robuste, strukturell gut definierte Halogenbrücken ausbildet, deren Länge und Orientierung jedoch empfindlich auf funktionelle Gruppen und konkurrierende intermolekulare Wechselwirkungen reagieren.

4.2.2.5 Quantenchemische Berechnungen zu Halogenbrücken-System

Für die quantenchemische Beschreibung der Iod–Stickstoff-Halogenbrücke ist zu berücksichtigen, dass deren Ausprägung im Festkörper nicht ausschließlich durch die intrinsischen Eigenschaften der beteiligten Moleküle bestimmt wird, sondern auch durch sekundäre intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst sein kann. Um diese Effekte auf quantenchemischer Ebene zu erfassen, ist eine geeignete Modellierung erforderlich, die über isolierte Molekülbetrachtungen hinausgeht. Das Ammoniak-Pentafluoriodbenzol-System stellt hierfür ein geeignetes Modellsystem dar. Aufgrund seiner geringen strukturellen Komplexität erlaubt Ammoniak eine gezielte Benchmark-Untersuchung, bei der experimentelle und theoretische Strukturdaten direkt miteinander

verglichen werden können. Auf Grundlage der neu bestimmten Kristallstrukturdaten soll daher untersucht werden, inwieweit unterschiedliche quantenchemische Methoden in der Lage sind, die beobachtete Iod–Stickstoff-Wechselwirkung realistisch zu reproduzieren. Zu diesem Zweck werden zunächst klassische Gasphasenrechnungen herangezogen, um den intrinsischen Beitrag der Halogenbrücke unabhängig von der Kristallumgebung zu bewerten. Anschließend wird eine weiterführende Methode aus dem ORCA-Programmpaket eingesetzt, bei der das kristalline Umfeld explizit als Punktladungsfeld in die Berechnung einbezogen wird. Durch diesen Vergleich soll quantenchemisch nachvollzogen werden, welchen Einfluss sekundäre intermolekulare Wechselwirkungen auf die Geometrie und Stabilisierung der Halogenbrücke ausüben und ob eine realistische Beschreibung der experimentellen Festkörperstruktur mit beiden Modellansätzen möglich ist.

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket ORCA (Version 6.0.1) durchgeführt, dass aufgrund der guten Implementierung relativistischer Methoden sowie der breiten Verfügbarkeit geeigneter Basis- und Hilfsbasissätze eine geeignete Plattform für diese Benchmark-Studie darstellt. Dazu sollen unterschiedliche DFT-Methoden genauer betrachtet werden, darunter *PBE0*, *M06-2X*, *ω B97X-V*, *r²SCAN*, *B3LYP* und *B97M-V*. Weiterhin soll überprüft werden, welche Kombination der Methode mit den relativistischen Approximationen die besten geometrischen Übereinstimmungen liefern. Zur Beschreibung der relativistischen Effekte werden unterschiedliche Ansätze berücksichtigt. Der *Effective Core Potential (ECP)*^[141] Ansatz beschreibt die kernnahen Elektronen durch ein effektives Potential, wodurch die Rechenzeit erheblich verkürzt wird, wobei aber an Genauigkeit eingebüßt wird. Die weiteren Ansätze sind *All-Electron* der *Douglas-Kroll-Hess (DKH)*^{[142],[143]} Methode, die die *Dirac*-Gleichung durch Transformationen auf eine rein elektronische Form bringt. Sie soll eine gute Balance zwischen Aufwand und Genauigkeit bieten. Die *Zeroth Order Approximation (ZORA)*^[144] basiert ebenfalls auf einer Näherung der *Dirac*-Gleichung, in der die Positronen- und Elektronenlösungen voneinander getrennt werden. Dies hat den Vorteil, dass relativistische Effekte, wie die *Mass-Velocity*- und *Darwin*-Korrekturen mit deutlich reduziertem Rechenaufwand berücksichtigt werden, auch wenn es dadurch Genauigkeitseinbußen gibt. Die *exact 2-component (X2C)*^[144]-Methode liefert hingegen eine exakte zweikomponentige Entkopplung der *Dirac*-Gleichung auf Einteilchenniveau und erlaubt somit eine präzisere Beschreibung relativistischer Effekte bei moderatem Rechenaufwand. In dieser Arbeit werden die genannten relativistischen Ansätze

systematisch miteinander verglichen. Die verwendeten Basissätze waren def2-TZVPP und die jeweiligen methodenspezifischen Anpassungen von diesen (s. Anhang).

Im Folgenden soll die Auswertung der berechneten Ergebnisse erfolgen. Die DKH-Methoden sind alle nicht auswertbar gewesen, da die Konvergenz des *self-consistent field* immer abgebrochen ist. Der Versuch der Anpassung von lockeren oder härteren Konvergenzkriterien hat ebenfalls nicht zum Erfolg geführt. Daher werden diese Berechnungen im Folgenden nicht berücksichtigt. Weiterhin gab es Probleme bei den RI-MP2/X2C und RI-MP2/ZORA-Niveaus, hier konnte auch durch sehr feine Integrations-Gitter keine vollständige Konvergenz erreicht werden, da immernoch imaginäre Frequenzen beobachtet wurden. Der Vollständigkeit halber sind sie jedoch mit aufgeführt. Die folgende Abbildung zeigt die Abweichung der Bindungslänge der Rechnung von der Bindungslänge im Kristall. In blau sind die Abweichung der nicht-kovalenten I–N-Bindung und in orange die allgemeine Abweichung der kovalenten Bindungen im Kohlenstoffgerüst.

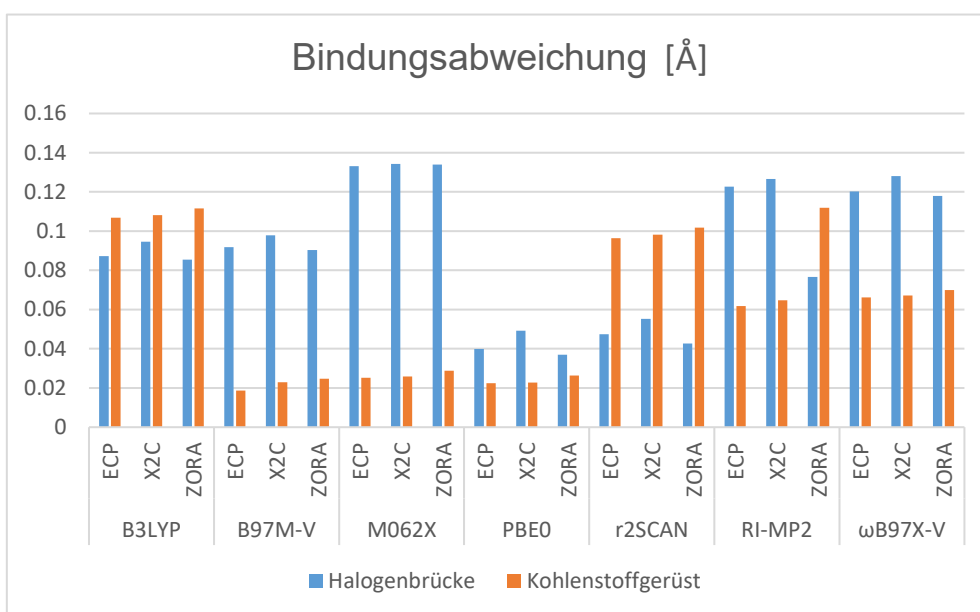


Abbildung 4.87: Abweichung der Bindungslänge N–I von Kristall zu berechneter Struktur (blaue Balken) und die Gesamtbindungslängenabweichung (orangefarbene Balken) des Moleküls.

Zunächst zeigt sich, dass die Halogenbrücke immer überschätzt wird (0.04–0.13 Å). Insgesamt zeigt sich, dass die Wahl des Funktionals einen deutlich größeren Einfluss auf die berechneten Strukturdaten hat als die Wahl der relativistischen Methode, während unterschiedliche relativistische Ansätze im selben Funktional zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Die geringsten absoluten Abweichungen zeigt das PBE0 Funktional und die höchsten das B3LYP-Funktional. Für die Beschreibung des Kohlenstoffgerüsts

eignen sich B97M-V, M06-2X und PBE0 besonders gut. Jedoch ist für die qualitative Bewertung der quantenchemischen Methode nicht nur die Bindungslänge entscheidend, sondern auch der Winkel der Halogenbrücke, daher wurde sich diese auch in Abbildung 4.88 angeschaut.

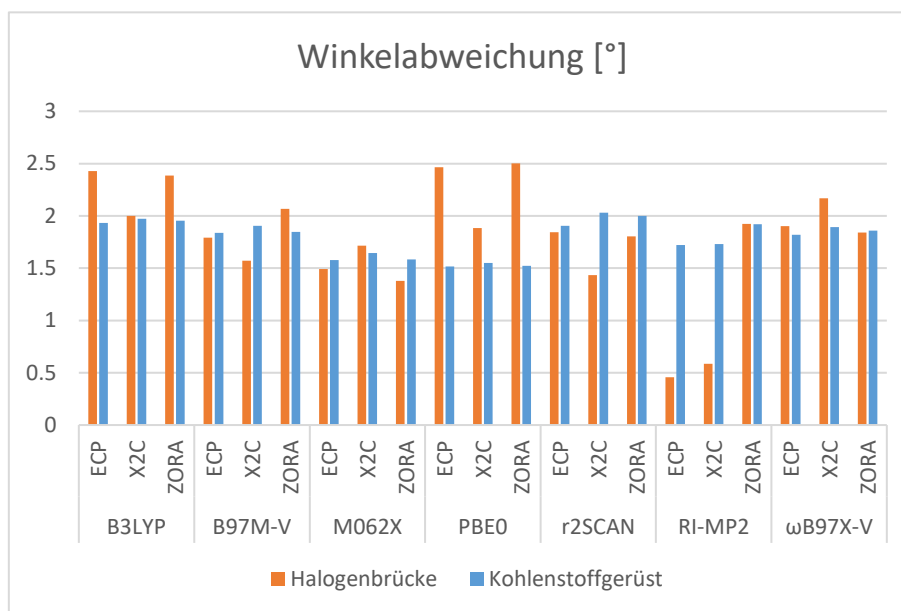


Abbildung 4.88: Abweichung der Bindungswinkel I1–C1–C2 (orangefarbene Balken) und N1–I1–C1 (blaue Balken) der auf den jeweiligen Niveaus berechneten Geometrien von der Molekülstruktur im Kristall.

Hier sind die Absolutfehler größer, was an der Art der Gasphasenberechnungen liegen kann, da hierdurch keine intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall und Packungseffekte berücksichtigt werden. Dies trifft jedoch nicht auf die RI-MP2/ECP und X2C Methoden zu, da in den RI-MP2 Methoden, Dispersion genauer gerechnet wird (Quelle). Wobei zu beachten ist, dass diese nicht zu 100% konvergiert sind, da imaginäre Frequenzen weiterhin vorliegen. Generell zeigt sich, dass die Bindungen des Kohlenstoffgerüsts zuverlässiger beschrieben werden als die intermolekularen Halogenbrückenwechselwirkungen, die jedoch entscheidend sind, wenn eine experimentnahe Beschreibung angestrebt wird. Das zuvor als geeignet betrachtete Funktional PBE0 zeigt hierbei erneut größere Abweichungen und tendiert zu nahezu linearen Bindungswinkeln um 180°, wie sie bevorzugt in der Gasphase auftreten.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die intramolekularen Bindungen des Kohlenstoffgerüsts von allen betrachteten Methoden gut wiedergegeben werden, während die intermolekulare Halogenbrücke deutlich schwieriger zu erfassen ist und offenbar in starkem Maße durch Festkörpereffekte geprägt wird.

Um die Wechselwirkungen im Kristall zu emulieren, wurde die von Orca implementierte Crystal-Mol-Methode ebenfalls untersucht. Hier wird aus der asymmetrischen Einheit eine Superzelle erzeugt, die dann im Kern, also das betrachtete Molekül, quantenchemisch betrachtet wird und die äußeren durch Symmetrie generierten Moleküle als Punktladung beschreibt. Auf diese Weise soll der Einfluss des kristallinen Umfelds auf die Molekülgeometrie näherungsweise erfasst werden. Inwieweit dieser Ansatz zu einer konsistenteren Reproduktion der experimentellen Kristallstruktur führt, wird im Folgenden untersucht.

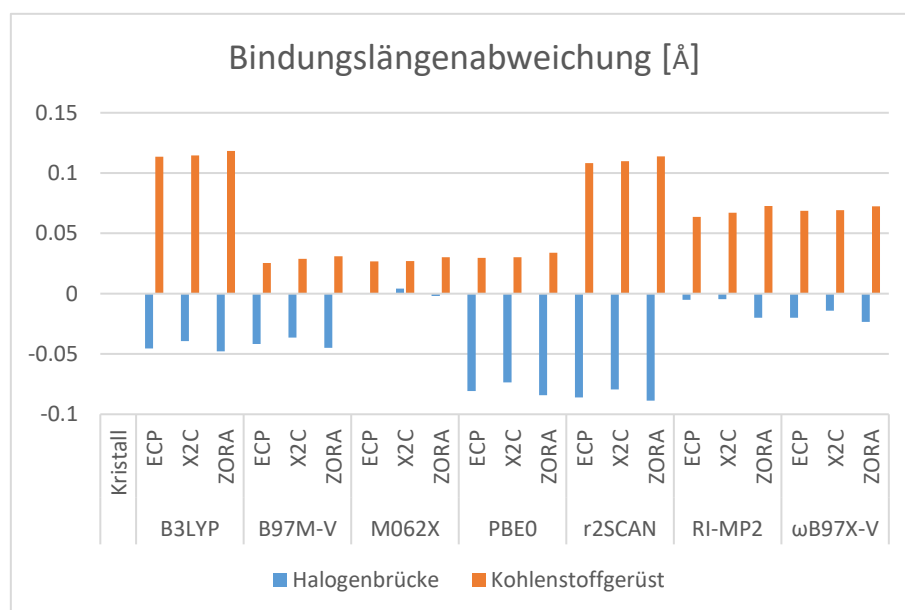


Abbildung 4.89: Abweichung der Bindungslänge N–I von Kristall zu berechneter Struktur (blaue Balken) und die Gesamtbindungslängenabweichung (orangefarbene Balken) des Moleküls.

Zunächst zeigen sich folgende Allgemeine Trends. Die absoluten Fehler sind deutlich geringer als die Gasphasenrechnungen. Im Gegensatz zu eben diesen Berechnungen werden die Abstände eher unterschätzt, sind aber insgesamt näher am Experiment (-0.02 bis -0.08 Å). Hier gibt es zwei Ausreißer im positiven Sinn. Das Funktional M06-2X mit der ECP- und der ZORA-Methode liefern beide sehr genaue Kristallabstände. Ebenso das X2C-Funktional welches den Abstand nur um 0.0041 Å überschätzt und die Berechnungen des RI-MP2-Funktional mit der ECP- und der X2C-Methode, die kaum Abweichung in der Halogenbrückendistanz aufweisen. Letztere hat aber höhere Abweichungen im Kohlenstoffgerüst als die M06-2X-Niveaus. Wieder zeigt sich ein ähnlicher Trend zu den vorangegangenen Berechnungen, die Wahl der relativistischen Vereinfachungen spielt eine untergeordnete Rolle, da innerhalb der Reihe diese immer weitestgehend konsistent sind, wichtiger ist, auf die Wahl des Funktional zu achten. Im

weiteren Verlauf sollen die Bindungswinkel (s. Abbildung 4.90) näher betrachtet werden, da diese in den Gasphasenberechnungen das größte Abweichungspotential darstellten.

Wie bei den Bindungslängen sind die Absolutfehler ebenfalls kleiner als in den vorangegangenen Berechnungen (Vorher 0.45° bis 2.5° Abweichung, jetzt maximal 1.1°). Somit zeigt sich hier bereits der Einfluss des Clusters, der als Punktladung um die betrachtete Struktur gerechnet wird, und damit fallen die Fehler des Modells geringer aus.

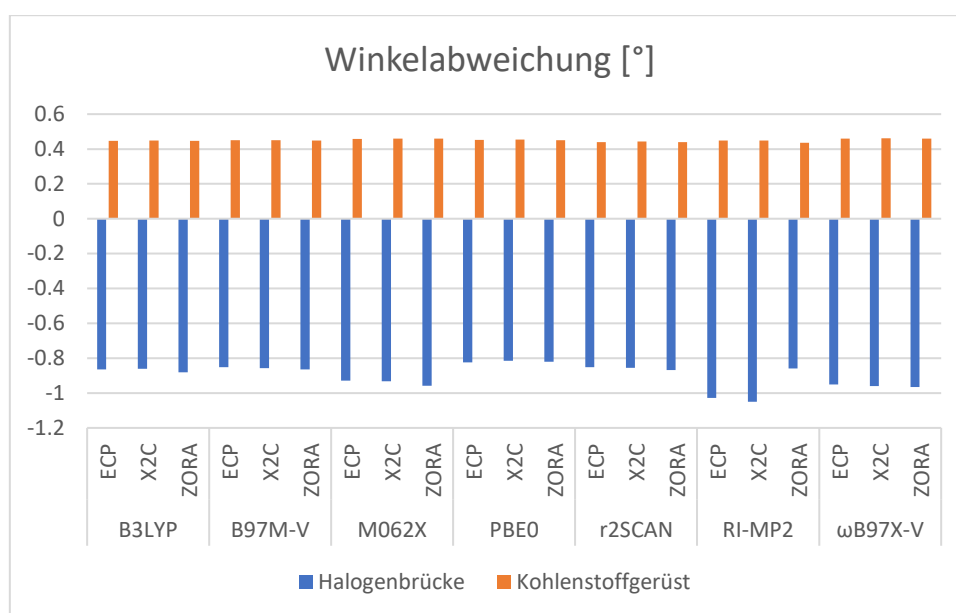


Abbildung 4.90: Abweichung der Bindungswinkel I1–C1–C2 (orangefarbene Balken) und N1–I1–C1 (blaue Balken) der auf den jeweiligen Niveaus berechneten Geometrien von der Molekülstruktur im Kristall.

Es zeigt sich, dass die Winkel stärker ausgeprägt sind als im Kristall, damit sind die Halogenbrückenwinkel alle weniger linear (-0.5 bis -1.05°). Die Winkel im Kohlenstoffgerüst zeigen auch eine deutlich geringere Abweichung als die in der Gasphasenberechnung, was für eine hohe Robustheit dieser spricht. Ebenso sind die Relativistik-Methoden untereinander erneut sehr deckungsgleich. Hier zeigen die M06-2X, die RI-MP2 (obwohl diesmal keine imaginären Frequenzen vorlagen) und die ω B97X-V Methode die größten Abweichungen der Halogenbrücke und die PBE0 die geringste Abweichung, wobei da die anderen Methoden konsistenter untereinander sind. Dazu muss aber gesagt werden, dass die Fehler der Winkel unter einem Grad liegen und somit sehr gering ausfallen.

Damit zeigt sich, dass die durch die Crystal-Mol-Betrachtung verursachten Abweichungen insgesamt deutlich geringer ausfallen als bei entsprechenden

Gasphasenrechnungen. Insbesondere die berechneten Winkelparameter stimmen gut mit den experimentellen Daten überein und weichen lediglich um bis zu etwa 1° von den kristallographisch bestimmten Werten ab, was im Rahmen quantenchemischer Näherungen als sehr gute Übereinstimmung zu bewerten ist. Es zeigt sich erneut, dass für die Ausbildung dieser Halogenbrücke nicht ausschließlich die Halogenbrückenwechselwirkung selbst ausschlaggebend ist, sondern auch sekundäre Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle spielen, wie sie im Kristallumfeld vorliegen. Demgegenüber ist der rechnerische Aufwand durch das Erstellen einer Superzelle sowie das Identifizieren des aktiven Zentrums deutlich höher als bei einer einfachen Gasphasenberechnung. Die Tabelle 4.40 verdeutlicht, dass sich die durch Gasphasenrechnungen beobachtete systematische Überschätzung der Halogenbrücke im Crystal-Mol-Modell umkehrt, während die Beschreibung des Kohlenstoffgerüsts weitgehend unabhängig vom gewählten Modellansatz bleibt.

Tabelle 4.40: Qualitativer Vergleich der systematischen Abweichungen von Gasphasen- und Crystal-Mol-Rechnungen gegenüber der experimentellen Kristallstruktur des $\text{NH}_3 \cdot \text{PFIB}$ -Systems.

Modell	Gasphase	Kristallmodell
Halogenbrücke	Überschätzt	Unterschätzt
Winkel	Überschätzt	Unterschätzt
Kohlenstoffgerüst	Ähnlich	Ähnlich
Kohlenstoffwinkel	Ähnlich	Ähnlich

Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Strukturdaten im $\text{NH}_3 \cdot \text{PFIB}$ -System legt nahe, dass sich Crystal-Mol-Modelle insbesondere für schwache Halogenbrücken eignen. Um zu überprüfen, inwieweit dieser Ansatz auch auf stärkere, kovalent geprägte Halogenbrücken übertragbar ist, wurde im nächsten Schritt das Chinuclidin-Iod-Addukt **167** untersucht (s. Tabelle 4.41).

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die quantenchemischen Rechnungen die Geometrie des Chinuclidin-Iod-Addukts nur eingeschränkt korrekt wiedergeben. Während die berechneten N–I–I-Winkel weiterhin nahe an der linearen Anordnung liegen und lediglich um etwa $1\text{--}2^\circ$ vom experimentellen Wert abweichen, werden die N–I-Bindungslängen durch alle drei Rechenansätze deutlich überschätzt. Die

Abweichungen von bis zu etwa 0.5 Å gegenüber der Kristallstruktur sind als signifikant einzustufen und deuten auf eine unzureichende Beschreibung der starken, kovalent geprägten Iod-Stickstoff-Wechselwirkung hin.

Tabelle 4.41: Vergleich der Bindungslängen und -winkel aus den quantenchemischen Berechnungen mit dem Funktional M06-2X und der Molekülstruktur im Kristall des Chinuclidin-Iod-Addukts **167**.

Parameter	Kristallstruktur	ECP	X2C	ZORA
N–I [Å]	2.3515(9)	2.412	2.427	2.405
N–I–I [°]	177.19(2)	175.589	175.661	175.765

Zwischen den verschiedenen relativistischen Behandlungsansätzen zeigen sich zwar systematische Unterschiede, jedoch führt keiner der verwendeten Ansätze zu einer zufriedenstellenden Reproduktion der experimentellen N–I-Distanz. Auffällig ist zudem, dass die Winkelparameter trotz formal geringer Abweichungen keine konsistente Verbesserung gegenüber der Gasphase zeigen und damit zwar geometrisch plausibel, jedoch nur eingeschränkt aussagekräftig erscheinen. Insgesamt verdeutlichen diese Ergebnisse, dass selbst unter Verwendung eines Kristallmodells die Beschreibung sehr starker Halogenbrücken mit kovalentem Anteil weiterhin problematisch bleibt.

Zusammenfassend zeigt dieses Kapitel die grundlegenden Grenzen klassischer quantenchemischer Methoden bei der Beschreibung von Iod–Stickstoff-Halogenbrücken auf. Während schwache Wechselwirkungen mit überwiegend elektrostatischem Charakter unter Einbeziehung des Kristallumfelds zufriedenstellend beschrieben werden können, bleiben starke, kovalent geprägte Halogenbrücken auch bei Verwendung relativistischer Methoden nur unzureichend erfasst. Die Crystal-Mol-Methode erlaubt eine verbesserte Reproduktion experimenteller Festkörperstrukturen, setzt jedoch das Vorliegen einer Kristallstruktur voraus und ist damit nicht für prädiktive Fragestellungen geeignet. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass eine konsistente Beschreibung des gesamten Wechselwirkungsspektrums derzeit weder durch die Wahl der relativistischen Approximation noch durch dispersive Korrekturen erreicht wird. In diesem Zusammenhang liefert die vorliegende Arbeit eine Reihe detailliert charakterisierter Modellsysteme, die als experimentelle Referenzen für zukünftige theoretische Weiterentwicklungen dienen können.

4.2.3 Reaktivität der Iod–Stickstoff-Systeme

In diesem Kapitel soll es um die Nebenprodukte gehen, die bei den Experimenten mit elementarem Iod und später auch Chinuclidin und dem TMS-Derivat **175** kristallographisch aufgeklärt wurden. Anschließend sollen auch Testreaktionen mit Phenylacetylen und Iod sowie dem Chinuclidin-Iod Addukt durchgeführt werden, um den Einfluss des Addukts auf die Reaktion zu untersuchen.

4.2.3.1 Hydroiodide

Zunächst kamen die folgenden Hydroiodide auf, die beim Versuch weitere Diiodaminkomplexe zu synthetisieren entstanden sind. Da wären zum einen das Dimethylammoniummethanol-iodid, welches im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* kristallisierte, *N*-Methylpyrrolidinium-iodid, welches im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ kristallisierte und das Hydroiodid des *R,R*-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexandiamins (*R,R*-TMCD, **40**), welches im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2*₁*2*₁*2*₁ kristallisierte.

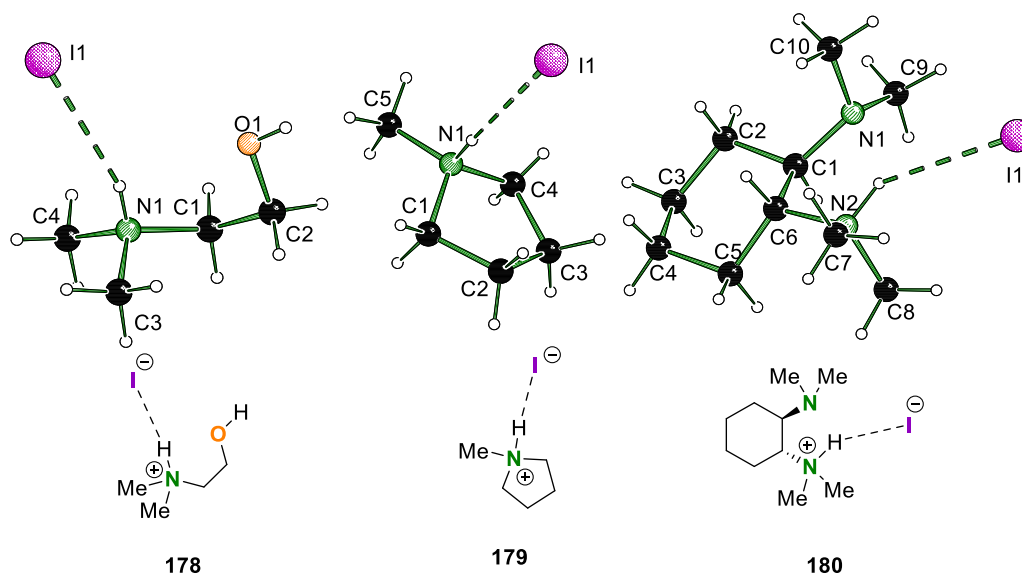


Abbildung 4.91: Molekülstrukturen der Hydroiodide **178**, **179** und **180**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **178** (B3172): N1–I1 3.5476(9), H1A–I1 2.729(17), O1–I1' 3.5618(9), H1–I1' 2.81(2); N1–H1A–I1 161.7(14), O1–H1–I1' 167.4(19); **179** (B3174): N1–I1 3.462(2), H1–I1 2.62(4); N1–H1–I1 171(3); **180** (B3185): N2–I1 3.665(10), H2–I1 2.8673(9); N2–H2–I1 137.3(6).

Tabelle 4.42: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **178**, **179** und **180**.

Verbindung (Messnummer)	178 (B3172)	179 (B3174)	180 (B3185)
Empirische Formel	C ₈ H ₂₄ I ₂ N ₂ O ₂	C ₅ H ₁₂ IN	C ₁₀ H ₂₃ IN ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	434.09	213.06	298.2
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.3399(7)	5.6641(3)	8.5687(11)
<i>b</i> [Å]	11.2919(7)	6.8596(4)	10.9643(13)
<i>c</i> [Å]	14.3735(10)	10.3118(7)	13.710(4)
α [°]	90	92.957(2)	90
β [°]	90	95.253(2)	90
γ [°]	90	103.939(2)	90
Zellvolumen [Å ³]	1515.90(18)	386.09(4)	1288.1(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	2	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.902	1.833	1.538
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.135	4.048	2.453
<i>F</i> (000)	832	204	600
Kristallgröße [mm ³]	0.228 × 0.181 × 0.098	0.278 × 0.175 × 0.145	0.38 × 0.22 × 0.18
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.668 to 90.622	3.978 to 90.65	4.756 to 54.204
Index-Breite	−18 ≤ <i>h</i> ≤ 15,	−9 ≤ <i>h</i> ≤ 9,	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 9,
	−22 ≤ <i>k</i> ≤ 19,	−13 ≤ <i>k</i> ≤ 11,	−14 ≤ <i>k</i> ≤ 12,
	−28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	−17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	92758	53953	7140
Unabhängige Reflexe	6354 [<i>R</i> _{int} = 0.0475, <i>R</i> _{sigma} = 0.0212]	4309 [<i>R</i> _{int} = 0.0373, <i>R</i> _{sigma} = 0.0211]	2793 [<i>R</i> _{int} = 0.0696, <i>R</i> _{sigma} = 0.0828]
Daten / Restraints / Parameter	6354/0/112	4309/0/77	2793/0/112
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.085	1.135	1.153
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0237, <i>wR</i> ₂ = 0.0337	<i>R</i> ₁ = 0.0308, <i>wR</i> ₂ = 0.0925	<i>R</i> ₁ = 0.0604, <i>wR</i> ₂ = 0.1107
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0411, <i>wR</i> ₂ = 0.0379	<i>R</i> ₁ = 0.0401, <i>wR</i> ₂ = 0.0995	<i>R</i> ₁ = 0.0860, <i>wR</i> ₂ = 0.1361
Flack-Parameter	–	–	−0.09(7)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.74 / −0.74	1.99 / −0.96	1.36 / −1.34

Die Winkelsummen der Stickstoffatome liegen mit ca. 330–340° im erwarteten Bereich protonierter Ammoniumkationen. Die N–H···I- und O–H···I-Kontakte entsprechen typischen starken bis moderaten Wasserstoffbrücken, erkennbar an den kurzen H···I-Abständen und nahezu linearen Bindungswinkeln. Das Hydroiodid von (*R,R*)-TMCDa ist für die genaue Bestimmung der Position des Wasserstoffatoms zwischen den Stickstoffzentren nicht gut genug gemessen.

Neben diesen vergleichsweise einfachen Hydroiodiden traten im Verlauf der Untersuchungen weitere Nebenprodukte auf, die deutlich komplexere Struktur motive ausbilden. Ein Beispiel hierfür ist das formale Hydroiodid **181** welches als gelbe Plättchen im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* kristallisierte. Bei der Umsetzung von Chinuclidin mit Iodoform wurde kein N–I-Halogenbrückenmotiv beobachtet. Stattdessen liegt Chinuclidin partiell protoniert vor und bildet mit einem zweiten, neutralen Chinuclidin eine N–H···N-Wasserstoffbrücke (2.702(8) Å), wie sie für tertiäre Amine charakteristisch ist.^[145] Das resultierende Ammonium-Amin-Dimer wird durch ein ungewöhnliches Anion ausgeglichen, das aus Iodoform und einem koordinierten Iodid besteht (I₃CHI[−]). Der beobachtete I–I–C-Kontakt von 3.4564(7) Å in Kombination mit dem nahezu linearen C–I–I-Winkel von 171.35(17)° deutet auf die Ausbildung eines Polyiodid-Struktur motivs hin.

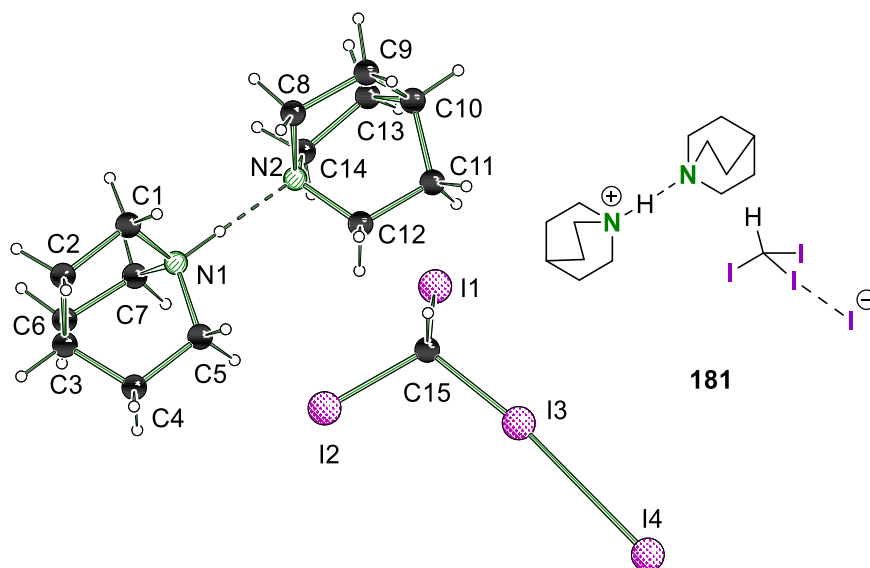


Abbildung 4.92: Molekülstruktur von **181** (B3186) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I1–C15 2.163(6), I2–C15 2.160(7), I3–C15 2.160(7), I3–I4 3.4564(7), N1(H1)–N2 2.702(8), N1–H1–N2 178.7, C15–I3–I4 171.35(17), I2–C15–I1 112.4(3), I2–C15–I3 111.2(3), I3–C15–I1 113.6(3).

Betrachtet man anschließend das Iodoform-Kohlenstoffzentrum, so fallen die drei nahezu identischen I–C-Bindungslängen (2.160–2.163 Å) auf, die eine symmetrische Umgebung widerspiegeln und gegen eine antibindende Wechselwirkung mit dem angelagerten Iodid sprechen. Ein ähnliches Beispiel dazu findet sich in der folgenden Struktur **182**, nur dass sich hier das Iodid an elementares Iod anlagert und zum Triiodid wird. Dieses kristallisierte als gelbe Plättchen im monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe $P2_1$.

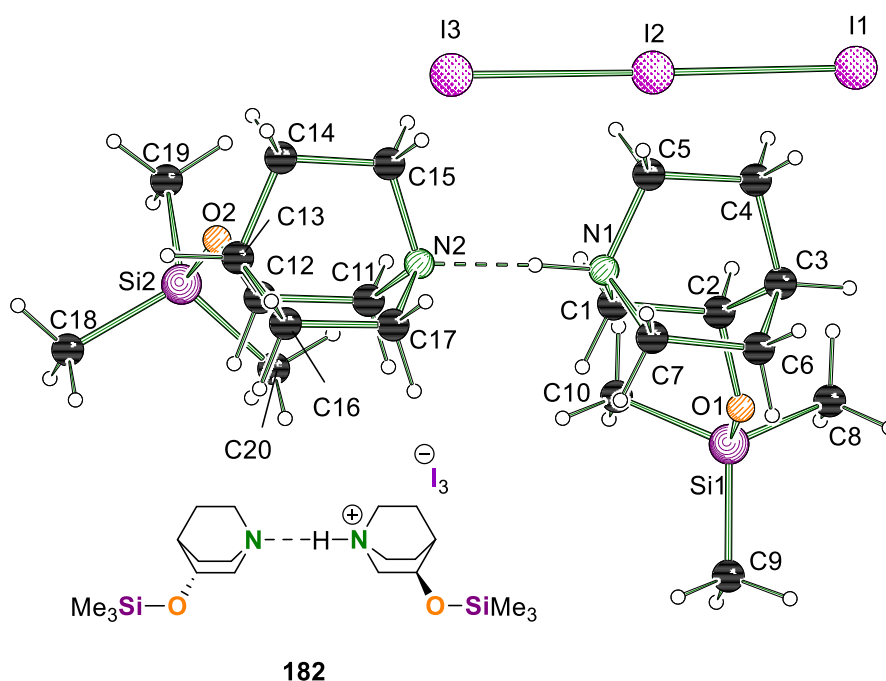


Abbildung 4.93: Molekülstruktur von **182** (B3315) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I2–I1 2.9167(8), I2–I3 2.9171(8), N1(H1)–N2 2.656(9), I1–I2–I3 178.01(2), N1–H1–N2 175.0.

Die Struktur weist mit I2–I1 = 2.9167(8) Å und I2–I3 = 2.9171(8) Å nahezu identische I–I-Abstände untereinander auf; der lineare Winkel von 178.01(2)° bestätigt den typischen Aufbau eines äquidistanten I_3^- -Anions.^[127] Das kationische Gegenion besteht aus dem TMS-derivatisierten (*R*)-3-Chinuclidinol **177** und zeigt mit einem N–N-Abstand von 2.656(9) Å dasselbe dimere N–H⋯N-Motiv wie in der zuvor beschriebenen Struktur.

Die Entstehung der Hydroiodide ist auf die Reaktion von elementarem Iod mit Spuren von Wasser zurückzuführen. Dabei bildet sich Hypoiodit, Iodid und ein Proton, das unmittelbar vom Amin abgefangen wird. Alternativ kann zunächst eine geringe Menge protonierten Chinuclidins vorliegen. Das korrespondierende Hydroxid reagiert dann mit I_2 erneut zu Hypoiodit und I^- , sodass das Gleichgewicht weitere Protonenlieferanten

bereitstellt. Das Auftreten der Hydroiodide weist somit auf eine geringe Restfeuchtigkeit im System hin, sei es durch das Lösungsmittel oder durch atmosphärische Feuchtigkeit, die bei den gewählten Kristallisationsbedingungen vorlag.

Tabelle 4.43: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **181** und **182**.

Verbindung (Messnummer)	181 (B3186)	182 (B3315)
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₈ I ₄ N ₂	C ₂₀ H ₄₃ I ₃ N ₂ O ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	743.99	780.44
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	orthorhombisch	monoclinic
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁</i>
<i>a</i> [Å]	12.4626(12)	8.5909(4)
<i>b</i> [Å]	18.516(4)	21.6622(10)
<i>c</i> [Å]	18.845(2)	8.5934(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	112.3830(10)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4348.6(11)	1478.73(12)
Formeleinheit pro Zelle	8	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.273	1.753
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.73	3.269
<i>F</i> (000)	2752	760
Kristallgröße [mm ³]	0.155 × 0.118 × 0.05	0.291 × 0.164 × 0.047
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ [°]	4.322 to 52.73	3.76 to 49.976
Index-Breite	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 10,
	–22 ≤ <i>k</i> ≤ 23,	–24 ≤ <i>k</i> ≤ 24,
	–23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–10 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Gemessene Reflexe	55808	68862
Unabhängige Reflexe	4429 [<i>R</i> _{int} = 0.0841, <i>R</i> _{sigma} = 0.0428]	4800 [<i>R</i> _{int} = 0.0530, <i>R</i> _{sigma} = 0.0227]
Daten / Restraints / Parameter	4429/0/190	4800/1/268
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.155	1.082
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0440, <i>wR</i> ₂ = 0.0563	<i>R</i> ₁ = 0.0261, <i>wR</i> ₂ = 0.0509
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0699, <i>wR</i> ₂ = 0.0631	<i>R</i> ₁ = 0.0291, <i>wR</i> ₂ = 0.0527
Flack-Parameter	–	–0.014(13)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.90/–0.92	1.36/–0.38

4.2.3.2 Nebenprodukte mit CO₂

Weitere Nebenreaktionen fanden womöglich mit Kohlenstoffdioxid aus der Luft statt, so konnte **183** als farblose Nadeln erhalten werden. Sie kristallisierten im monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe $P2_1/c$.

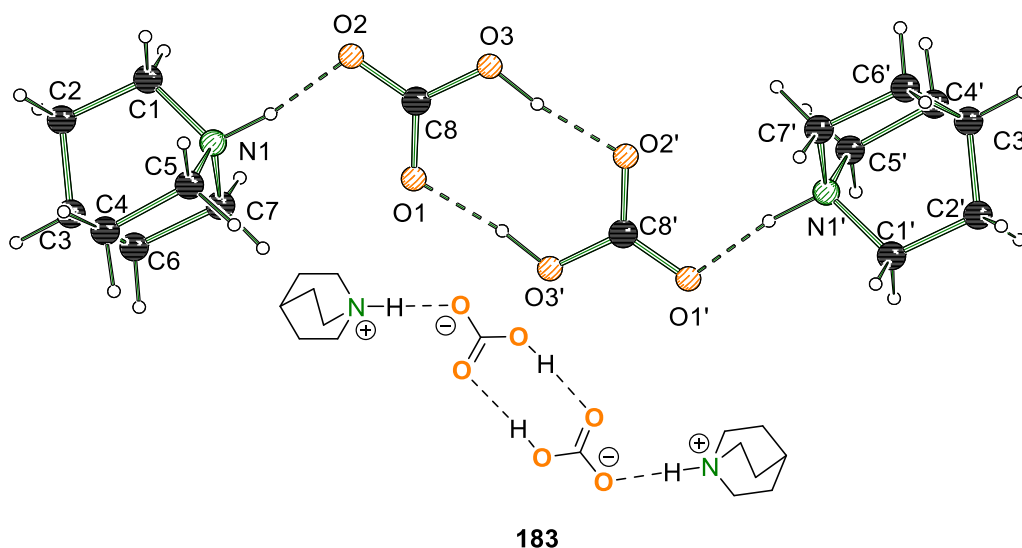


Abbildung 4.94: Molekülstruktur von **183** (B3320) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: O1–C8 1.256(3), O2–C8 1.280(3), O3–C8 1.320(3), N1–C1 1.494(3), N1–C5 1.495(3), N1–C7 1.493(3), C4–C3 1.532(4), C4–C5 1.522(4), C6–C3 1.526(4), C6–C7 1.532(4), C1–C2 1.536(4), C3–C2 1.530(4); C1–N1–C5 110.3(2), C7–N1–C1 110.1(2), C7–N1–C5 109.6(2), N1–C1–C2 109.8(2), N1–C5–C4 110.2(2), N1–C7–C6 109.4(2), O1–C8–O2 122.6(2), O1–C8–O3 118.0(2), O2–C8–O3 119.4(2), C6–C3–C4 109.1(2), C6–C3–C2 108.9(2), C3–C2–C1 108.8(2).

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein protoniertes Chinuclidin, das über eine Wasserstoffbrücke mit einem Hydrogencarbonat-Anion interagiert. Zwei dieser Hydrogencarbonat-Einheiten bilden über weitere Wasserstoffbrücken ein Dimer aus (s. Abbildung 4.94). Die Protonierung des Chinuclidin wird durch die tetraedrische Geometrie um das Stickstoffzentrum bestätigt (Winkelsumme: $\Sigma \approx 330^\circ$). Das Carbonat-Kohlenstoffzentrum C8 weist hingegen eine Winkelsumme von 360° auf und weist damit auf einen für ein Carbonat-Kohlenstoffzentrum üblichen sp^2 -Charakter vor. Eine plausible Entstehungsrout besteht darin, dass Chinuclidin im Überschuss vorlag und Spuren von Wasser deprotonierte. Das dabei gebildete Hydroxid kann womöglich Kohlenstoffdioxid aus der Luft aufnehmen, wodurch Hydrogencarbonat entsteht, das sich schließlich als Salz mit protoniertem Chinuclidin im Kristall bildet.

Ein anderes Nebenprodukt mit Kohlenstoffdioxid bildet **184**. Dieses Chinuclidin-Oxalat Salz kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* als orangene Blöcke.

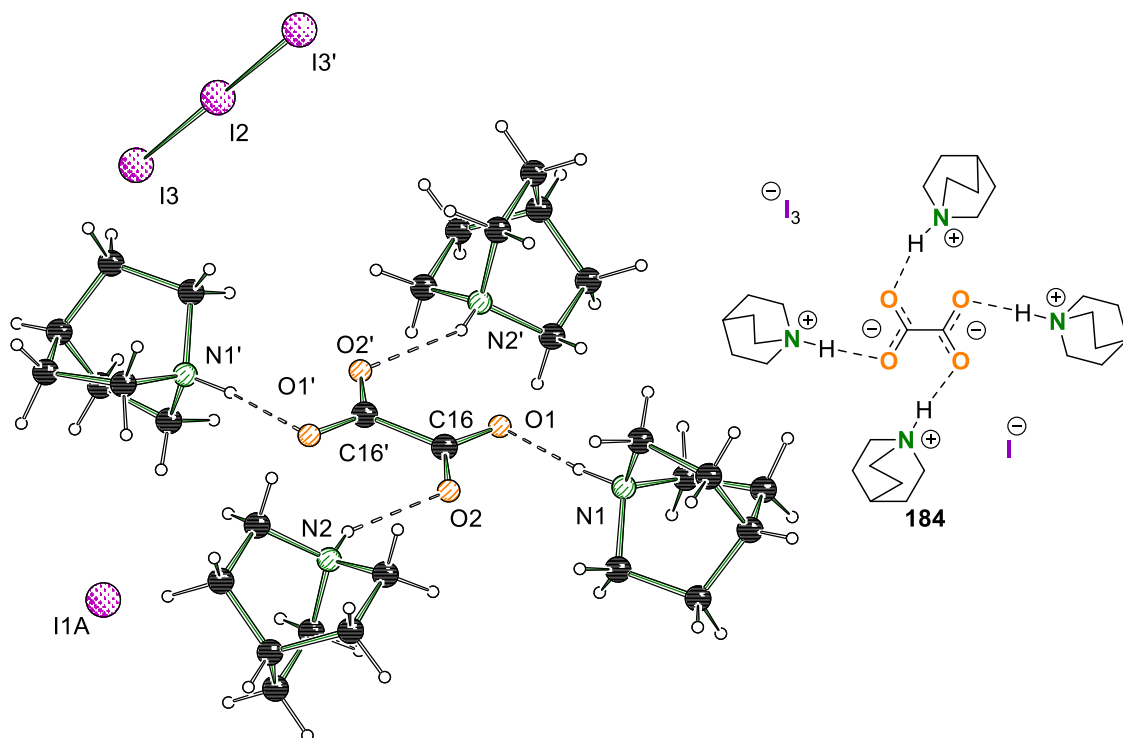
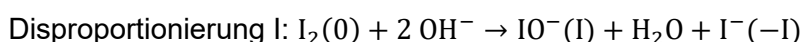


Abbildung 4.95: Molekülstruktur von **184** (B3533) im Festkörper. I1 ist fehlgeordnet und wurde mit der Split Methode behandelt (Besetzung von 0.60/0.40; A/B). Der Übersichtlichkeit halber ist nur I1A dargestellt. Symmetrieeoperationen zur Erzeugung des Moleküls i) $1-x, 1-y, 1-z$ ii) $1.5-x, -0.5-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I2–I3' 2.9041(3), I2–I3 2.9042(3), O1–C16 1.261(3), O2–C16 1.243(3), C16–C16' 1.552(5), N1–O2 3.100(3), N2–O11 2.942(3), N2–O2 2.748(3), N1–O1 2.697(3), I3'–I2–I3 180.0, N2–H2–O1' 138(4), N2–H2–O2 147(5), N1–H1–O1 173(4), N1–H1–O2 126(3).

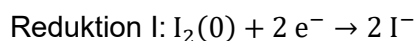
Das Triiodid-Anion liegt wie in den vorherigen Beispielen nahezu linear vor, was durch die äquidistanten I–I Abstände von I2–I3' = 2.9041(3) Å und I2–I3 = 2.9042(3) Å sowie den linearen Winkel I3'–I2–I3 = 180.0° bestätigt wird. Das Oxalat zeigt mit O1–C16 = 1.261(3) Å und O2–C16 = 1.243(3) Å nur geringfügige Unterschiede in den C–O Bindungslängen, was auf eine delokalisierte Bindungssituation und ein planares Kohlenstoffzentrum hinweist. Die Verbindung C16–C16' besitzt mit 1.552(5) Å die für eine Einfachbindung typische Länge. Das protonierte Chinuclidin bildet eine starke N–H···O Wasserstoffbrücke zu O1 [2.697(3) Å, 173(4)°] und eine deutlich schwächere zu O2 [3.100(3) Å, 126(3)°]. Das zweite Amin zeigt ein analoges Verhalten mit einer stärkeren Wechselwirkung zu O11 [2.942(3) Å, 138(4)°] und einer schwächeren zu O2

[2.748(3) Å, 147(5)°]. In der Abbildung ist jeweils nur die stärkere Wasserstoffbrücke dargestellt. Die Gesamtladung im Kristall setzt sich aus vier protonierten Chinuclidin Einheiten zusammen, die von einem Triiodid, Iodid und Oxalat die Ladung ausgleichen.

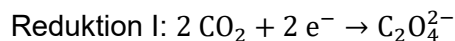
Ein Erklärungsansatz für die Bildung des Oxalats besteht in einer Abfolge mehrerer möglicher Redoxprozesse. Im alkalischen Medium, was hier durch das Vorliegen von Chinuclidin und der Gegenwart von Wasser gegeben ist, läuft folgende Disproportionierung ab, bei der Hypoiodit und Iodid entstehen.^[146]



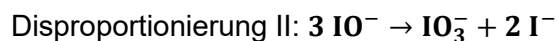
Dann erfolgt die Triiodid-Bildung mit einem weiteren Äquivalent elementaren Iods. Ebenso könnte auch folgende Reduktion für die Bildung von Iodid verantwortlich sein.



Jedoch stellt sich dann die Frage, woher die Elektronen für die Entstehung des Oxalats stammen. Wenn dabei Kohlenstoffdioxid aus der Luft reduziert wird, läuft formal folgende Reduktionsreaktion ab:



Hypoiodit ist unter feuchten Bedingungen instabil und kann über eine Disproportionierung zu Iodat und Iodid weiterreagieren.



Dieser Prozess beinhaltet Elektronenverschiebungen und könnte formal die für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid erforderlichen Elektronen bereitstellen. Experimentell ließen sich jedoch keine Iodat Spezies nachweisen, sodass ein solcher Schritt, falls er stattfindet, nur als kurzlebiger Zwischenprozess zu betrachten ist. Alternativ könnten die benötigten Elektronen auch aus einem anderen, im System ablaufenden Prozess stammen, für den bislang jedoch keine Hinweise vorliegen.

Tabelle 4.44: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **183** und **184**.

Verbindung (Messnummer)	183 (B3320)	184 (B3533)
Empirische Formel	C ₈ H ₁₅ NO ₃	C ₁₅ H ₂₈ I ₂ N ₂ O ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	173.21	522.19
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.250(2)	24.996(2)
<i>b</i> [Å]	6.9279(16)	6.5661(8)
<i>c</i> [Å]	17.508(7)	23.3987(16)
α [°]	90	90
β [°]	100.249(16)	100.713(4)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	865.3(5)	3773.4(6)
Formeleinheit pro Zelle	4	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.33	1.838
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.101	3.34
<i>F</i> (000)	376	2032
Kristallgröße [mm ³]	0.178 × 0.094 × 0.077	0.206 × 0.16 × 0.1
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.728 to 52.752	4.38 to 73.39
	−9 ≤ <i>h</i> ≤ 8,	−41 ≤ <i>h</i> ≤ 41,
Index-Breite	−8 ≤ <i>k</i> ≤ 8,	−10 ≤ <i>k</i> ≤ 10,
	−21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	−39 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Gemessene Reflexe	6281	182329
Unabhängige Reflexe	1766 [<i>R</i> _{int} = 0.0766, <i>R</i> _{sigma} = 0.0692]	9216 [<i>R</i> _{int} = 0.0743, <i>R</i> _{sigma} = 0.0227]
Daten / Restraints / Parameter	1766/0/137	9216/0/310
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.13	1.098
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0620, <i>wR</i> ₂ = 0.1139	<i>R</i> ₁ = 0.0469, <i>wR</i> ₂ = 0.0889
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1015, <i>wR</i> ₂ = 0.1335	<i>R</i> ₁ = 0.0552, <i>wR</i> ₂ = 0.0924
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.23/−0.25	2.37/−1.61

Ein weiteres interessantes Nebenprodukt ist **185**. Dieses kristallisierte als gelbe Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält eineinhalb Einheiten des Moleküls, welches sich aus einem alkylierten Chinuclidin, einem protonierten Chinuclidin und zwei Triiodid-Anionen zusammensetzt.

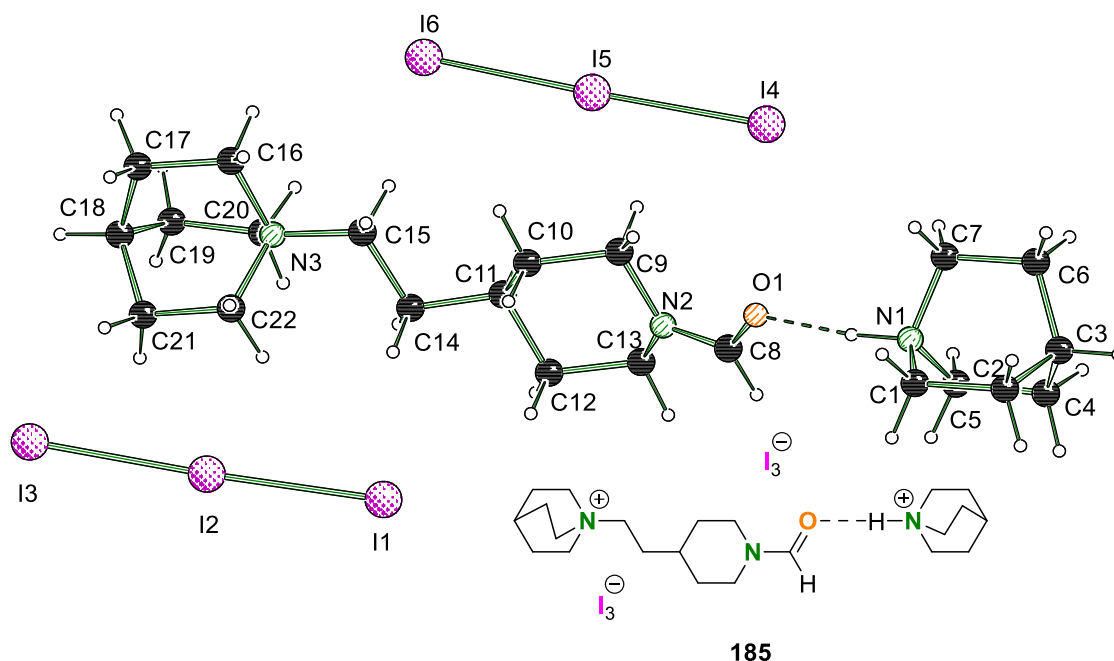


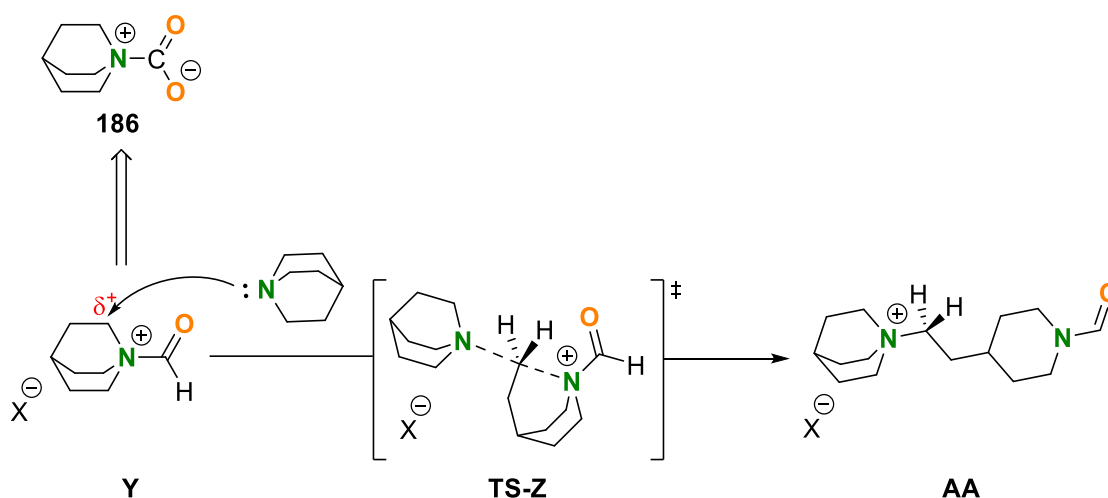
Abbildung 4.96: Molekülstruktur von **185** (B3534) im Festkörper. Der Übersichtlichkeit halber wurde nur ein Molekül aus der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: I2–I1 2.9114(4), I2–I3 2.9336(4), I5–I6 2.9379(4), I5–I4 2.8936(4), O1–C8 1.237(5), C8–N2 1.322(5), N2–C13 1.455(5), N2–C9 1.466(5), N3–C15 1.519(4), N3–C22 1.510(5), N3–C16 1.515(4), N3–C20 1.509(4), I1–I2–I3 177.837(12), I4–I5–I6 178.771(12), C8–N2–C13 121.8(3), C8–N2–C9 120.3(3), C13–N2–C9 116.9(3), O1–C8–N2 125.7(4), C22–N3–C15 110.8(3), C22–N3–C16 108.5(3), C16–N3–C15 108.0(3), C20–N3–C15 111.7(3), C20–N3–C22 109.6(3), C20–N3–C16 108.1(3).

Die Triiodid Einheit liegt hier ebenfalls nahezu linear vor. Die beiden relevanten Bindungswinkel I1–I2–I3 mit 177.837(12)° und I4–I5–I6 mit 178.771(12)° entsprechen dem typischen linearen Geometriemotiv eines delokalisierten Triiodid-Anions, wie in den vorherigen Triiodid-Strukturen. Das Formamid-Fragment wird durch eine Wasserstoffbrücke vom protonierten Chinuclidin stabilisiert. Diese Wasserstoffbrücke zwischen N1 und O1 weist mit einem N1–O1-Abstand von 2.681(4) Å und einem Winkel von 172.3° eine nahezu ideale Linearität auf und gehört damit zu stärkeren Wasserstoffbrücken. Der amidische Stickstoff N2 zeigt eine nahezu trigonal planare Umgebung. Die Bindungswinkel ergeben eine Winkelsumme von rund 359°. Diese

Planarität stützt die Interpretation eines delokalisierten N–C(=O)–H Systems und zeigt, dass N2 in einem sp^2 hybridisierten Zustand vorliegt.

Im Gegensatz dazu besitzt der Stickstoff N3 eine deutlich tetraedrische Umgebung. Die relevanten Bindungswinkel ergeben zusammen eine Winkelsumme von rund 328° .

Die Bildung dieses Produkts ist in folgendem Schema beschrieben.



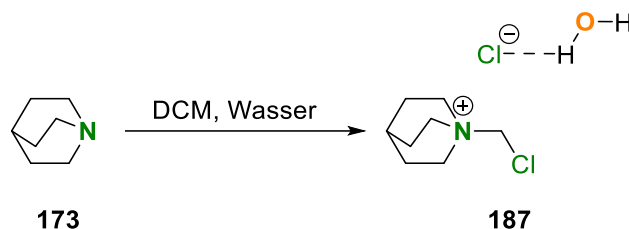
Schema 4.60: Angriff eines freien Chinuclidins an das *in situ* gebildete Formamid; X = Triiodid.

Hier greift ein Chinuclidin ein weiteres Chinuclidin (**173**) an, das zuvor ein formamidähnliches Fragment gebunden hat und dadurch ein quartäres Stickstoffzentrum aufweist. Diese positive Ladung entzieht dem benachbarten α -Kohlenstoff Elektronendichte, wodurch dieser deutlich elektrophiler wird. Diese Aktivierung ermöglicht den Angriff des zweiten Chinuclidins. In einer S_N2 -Reaktion wird der Chinuclidin-Ring geöffnet und es entsteht das Produkt **AA**.

Wie sich dennoch das Amid **Y** gebildet hat, ist unklar, eine mögliche Ursache könnte aber sein, dass das Chinuclidin ein Addukt mit Kohlenstoffdioxid (**186**) ausgebildet hat, welches dann durch eine Elektronenquelle reduziert wurde. Ein solcher Ablauf würde grundsätzlich zu den zahlreichen Reduktionsereignissen passen, die bereits in der vorherigen Reaktion beobachtet wurden, auch wenn weiterhin ungeklärt ist, aus welcher Quelle diese Elektronen stammen. Die Bildungsroute des Amidfragments kann daher mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig bestimmt werden.

4.2.3.3 Addition von Chinuclidin an DCM

Bei dem Versuch das Chinuclidin-Iod Addukt **167** zu kristallisieren konnte in Dichlormethan (DCM) beobachtet werden, dass Chinuclidin an diesem eine nucleophile Substitution einging (s. Schema 4.61).



Schema 4.61: Die Reaktion von **187** bei der Chinuclidin (**173**) mit Dichlormethan in der Gegenwart von Wasser reagiert.

Das Produkt **187** dieser Substitution kristallisierte im monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von gelben Plättchen in der Gegenwart von Wasser.

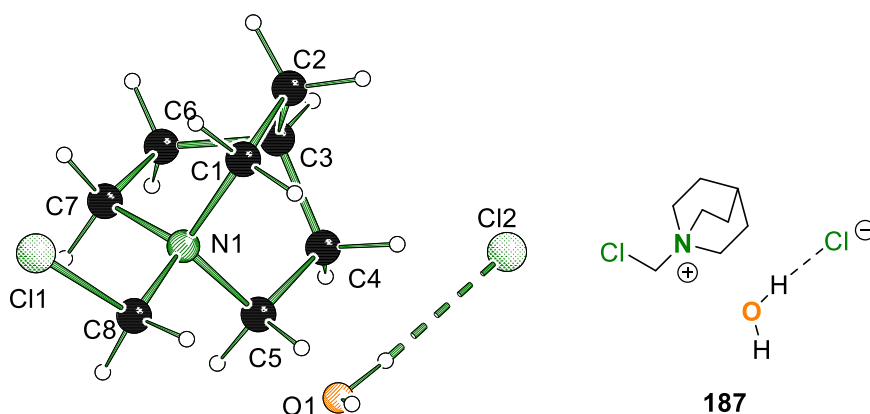


Abbildung 4.97: Molekülstruktur von **187** (B3187) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cl1–C8 1.7701(11), N1–C1 1.5157(12), N1–C7 1.5125(13), N1–C8 1.4948(12), N1–C5 1.5226(12), C4–C5 1.5302(14), C3–C6 1.5305(17), C3–C2 1.5270(14), C6–C7 1.5348(15), C1–C2 1.5343(14), C4–C3 1.5304(14); C1–N1–C5 109.17(8), C7–N1–C1 109.58(7), C7–N1–C5 108.96(7), C8–N1–C1 111.51(7), C8–N1–C7 112.11(8), C8–N1–C5 105.38(7), N1–C1–C2 109.46(7), N1–C7–C6 109.56(8), N1–C5–C4 109.56(7).

Die Molekülstruktur zeigt eine N-Alkylierung des Chinuclidins. Die Bindungswinkel des Chinuclidingerüsts sind im Gegensatz zu einem pyramidalen Stickstoff, wie im DABCO oder im (*R*)-Chinuclidinol, etwas aufgeweitet in Richtung Tetraeder [C1–N1–C5 109.17(8)°, C7–N1–C1 109.58(7)°, C7–N1–C5 108.96(7)°].

Tabelle 4.45: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **185** und **187**.

Verbindung (Messnummer)	185 (B3534)	187 (B3187)
Empirische Formel	C ₂₂ H ₄₁ I ₆ N ₃ O	C ₈ H ₁₇ Cl ₂ NO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1125.28	214.12
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	10.0590(11)	7.721(2)
<i>b</i> [Å]	15.7955(15)	11.553(4)
<i>c</i> [Å]	16.8831(12)	11.797(8)
α [°]	108.663(3)	90
β [°]	90.159(3)	95.739(18)
γ [°]	106.061(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	2429.9(4)	1047.0(8)
Formeleinheit pro Zelle	3	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.307	1.358
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.772	0.577
<i>F</i> (000)	1560	456
Kristallgröße [mm ³]	0.236 × 0.247 × 0.096	0.453 × 0.23 × 0.046
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.236 to 72.822	4.948 to 72.734
Index-Breite	−16 ≤ <i>h</i> ≤ 16,	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 12,
	−26 ≤ <i>k</i> ≤ 26,	−19 ≤ <i>k</i> ≤ 19,
	−28 ≤ <i>l</i> ≤ 24	−19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	190864	46438
Unabhängige Reflexe	23671 [<i>R</i> _{int} = 0.0781, <i>R</i> _{sigma} = 0.0529]	5087 [<i>R</i> _{int} = 0.0428, <i>R</i> _{sigma} = 0.0246]
Daten / Restraints / Parameter	23671/0/550	5087/0/177
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.015	1.053
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0447, <i>wR</i> ₂ = 0.0695	<i>R</i> ₁ = 0.0332, <i>wR</i> ₂ = 0.0734
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0896, <i>wR</i> ₂ = 0.0803	<i>R</i> ₁ = 0.0460, <i>wR</i> ₂ = 0.0797
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.99/−1.98	0.44/−0.33

Die Winkel um C8 sind etwas verzerrt [C8–N1–C1 111.51(7), C8–N1–C7 112.11(8), C8–N1–C5 105.38(7)], dies ist vermutlich auf repulsive Wechselwirkungen ausgehend vom Chloratom zurückzuführen. Die C–C Bindungen im bicyclischen Gerüst liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine strukturellen Verzerrungen. Diese Alkylierung wurde in Chloroform nicht beobachtet. Das Kohlenstoffzentrum in CHCl_3 ist durch drei Chlor-Substituenten deutlich weniger zugänglich und aufgrund der stärkeren C–Cl Bindungen sowie der ungünstigeren Kinetik einer nucleophilen Substitution wesentlich inert. Dadurch ist eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion unter den verwendeten Bedingungen kinetisch gehemmt. Aus diesem Grund wurden die meisten Umsetzungen bevorzugt in Acetonitril und Chloroform durchgeführt, da beide Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen keine vergleichbaren Alkylierungsreaktionen mit Chinuclidin eingehen und somit eine bessere Kontrolle über die Produktbildung ermöglichen.

Fazit: Die in diesem Abschnitt beschriebenen Nebenprodukte verdeutlichen die bemerkenswerte Vielfalt der Reaktionen, die im Zusammenspiel von elementarem Iod und Chinuclidin auftreten können. Bereits geringe Mengen an Wasser oder Kohlendioxid führen zu Hydroiodiden und Carbonat bzw. Oxalat Spezies, während gleichzeitig Redoxprozesse ablaufen. Die Beobachtung mehrfacher Reduktionsprodukte ohne klare Elektronenquelle unterstreicht die komplexe und nur schwer kontrollierbare Redoxchemie des Systems.

Zudem konnte gezeigt werden, dass Chinuclidin nicht nur als Ligand oder Base fungiert, sondern unter geeigneten Bedingungen selbst als Substrat reagiert. Dies reicht von der Protonierung und Ausbildung stabiler $\text{N–H}\cdots\text{N}$ Motive bis hin zu nucleophilen Substitutionen an Lösungsmitteln wie Dichlormethan sowie ringöffnenden $\text{S}_{\text{N}}2$ Prozessen an aktivierten quartären Zentren. Damit erweist sich Chinuclidin aufgrund seiner hohen Basizität und Nucleophilie als ausgesprochen reaktiv, insbesondere in Gegenwart von Iod Spezies.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass elementares Iod in Kombination mit Chinuclidin ein hochreaktives System darstellt, das bereits durch geringe Verunreinigungen, Lösungsmittel oder Spuren gasförmiger Komponenten in eine Vielzahl konkurrierender Reaktionspfade abgelenkt werden kann. Die beobachteten Nebenprodukte liefern damit wertvolle Einblicke in die Grenzbereiche der Reaktivität dieser Komponenten und illustrieren gleichzeitig die Herausforderungen bei der gezielten Synthesesteuerung in solchen stark redoxaktiven Systemen.

4.2.3.4 Vereinfachung von Halogenbrückendonoren und -akzeptoren

Die systematische Vereinfachung von Halogenbrückendonoren und -akzeptoren zeigt, dass die Ausbildung von N–I-basierten Halogenbrücken in aminbasierten Systemen durch eine bemerkenswerte strukturelle Robustheit gekennzeichnet ist. Weder die Präsenz starker Wasserstoffbrücken noch unterschiedliche Kristallpackungen verhindern grundsätzlich die Ausbildung einer Halogenbrücke. Entscheidend ist vielmehr das Zusammenspiel aller intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper und die Einbettung der Halogenbrücke in ein kooperatives supramolekulares Umfeld.

Die Untersuchungen zur Akzeptorvereinfachung verdeutlichen, dass Halogen- und Wasserstoffbrücken in diesen Systemen nicht in direkter Konkurrenz stehen. Vielmehr wirken Wasserstoffbrücken strukturgebend und können die Ausbildung supramolekularer Motive unterstützen, ohne die Halogenbrücke zu unterdrücken.

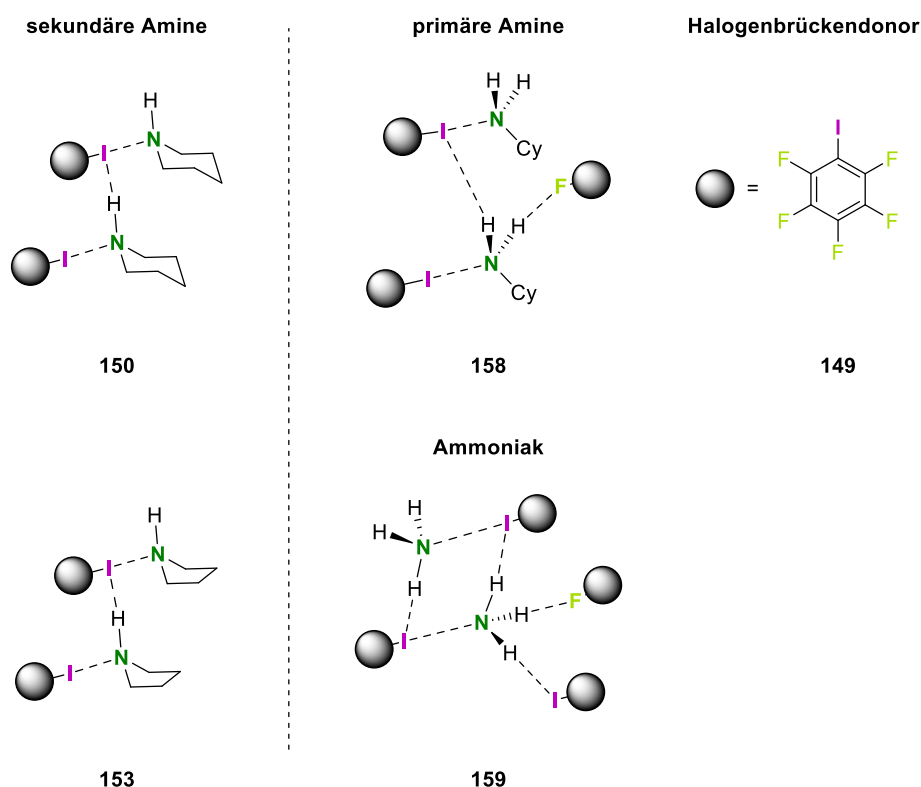
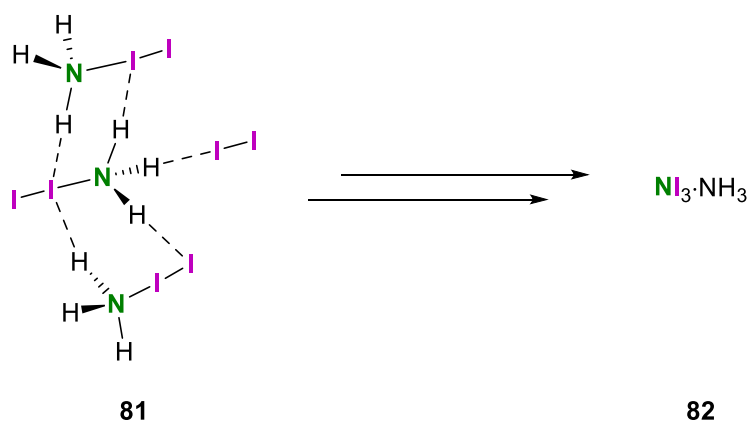


Abbildung 4.98: Schematische Darstellung ausgewählter Ausschnitte supramolekularer Motive für die Pentafluordiodbenzol-Addukte mit sekundären und primären Aminen sowie Ammoniak. Die PFIB-Einheit ist abstrahiert als grauer Kreis dargestellt. Das jeweils am Kreis angegebene Atom (I oder F) kennzeichnet das an der intermolekularen Wechselwirkung beteiligte Kontaktzentrum der PFIB-Einheit. Gestrichelte Linien markieren Halogen- und Wasserstoffbrücken.

Die vergleichbare Verlängerung der C–I-Bindung in allen betrachteten Systemen zeigt zudem, dass der kovalente Bindungsbereich nur einen begrenzten strukturellen Spielraum besitzt und bereits eine moderate Halogenbrücke zu einem ähnlichen elektronischen Effekt führt, wie eine starke. Unterschiede in der effektiven Halogenbrückenstärke manifestieren sich daher primär im nicht-kovalenten Kontakt. Quantenchemische Berechnungen bestätigen, dass eine realistische Beschreibung der experimentell beobachteten Festkörpergeometrien nur unter expliziter Berücksichtigung dieser sekundären Kontakte möglich ist, die somit einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung der Systeme leisten.

Die Donorvereinfachung bestätigt diese Befunde aus komplementärer Sicht. Die untersuchten DABCO–Iod-Komplexe zeigen, dass die N–I–I-Halogenbrücke eine stark gerichtete und geometrisch klar definierte Wechselwirkung darstellt, deren Struktur selbst bei unterschiedlichen Kristallmodifikationen nahezu unverändert bleibt. Packungseffekte spielen hierbei eine untergeordnete Rolle. Der direkte Vergleich mit einem DABCO–Chloroform-Addukt verdeutlicht zudem den qualitativen Unterschied zwischen Halogen- und Wasserstoffbrücken: Während beide Wechselwirkungen zu einer Desymmetrisierung des DABCO-Gerüsts führen, ist die durch die Halogenbrücke induzierte Polarisierung deutlich stärker und räumlich klar entlang der N–I-Achse lokalisiert. Die Chinuclidin-Iod-Systeme erweitern dieses Bild und zeigen, dass die höhere Basizität eine noch stärkere Wechselwirkung begünstigt. Die Vielzahl beobachteter Nebenreaktionen unterstreicht dabei die hohe Reaktivität von elementarem Iod in basischen Umgebungen.

Auf Basis der zuvor diskutierten strukturellen Befunde lässt sich für das I–I–NH₃-System folgendes Reaktionsszenario ableiten: Die Ausbildung der Halogenbrücke im I–I–NH₃-System ist als Vorkoordination zu verstehen, die Ammoniak an das Iod-Fragment bindet. Im Unterschied zu tertiären Aminen verfügt NH₃ über drei N–H-Wasserstoffbrücken Donoren, die die Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerks ermöglichen (s. Schema 4.62). Über diese Wasserstoffbrücken können mehrere I–I–NH₃-Einheiten miteinander verknüpft werden, analog zu den im Ammoniak–PFIB-System beobachteten supramolekularen Netzwerken (s. Abbildung 4.98). Die Wasserstoffbrücken konkurrieren dabei nicht mit der Halogenbrücke, sondern verstärken die räumliche Fixierung und führen mehrere Iod-Fragmente in unmittelbare Nähe zueinander.



Schema 4.62: Mögliche Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerks im Ammoniak-Diod-Addukt.

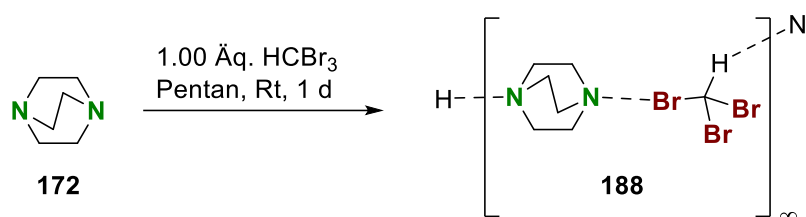
In diesem vororganisierten Netzwerk fungiert die Halogenbrücke als strukturierendes Vororganisationsmotiv für weitergehende chemische Prozesse. Die durch Halogen- und Wasserstoffbrücken vermittelte Nähe reaktiver Zentren begünstigt den Übergang von der nicht-kovalenten N–I–I-Wechselwirkung zu kovalenten N–I-Bindungen. Vor dem Hintergrund der literaturbekannten Reaktivität von Ammoniak mit elementarem Iod ist es plausibel, dass unter solchen Bedingungen die Bildung von Iodstickstoff als Folgereaktion begünstigt wird. Die geringe Stabilität des I–I–NH₃-Systems ist daher als Konsequenz ihrer Rolle als Vorkoordination in einem chemisch hochreaktiven Umfeld zu sehen.

4.2.4 Bromhaltige Halogenbrückendonoren

Die im vorangegangenen Abschnitt untersuchten Iod Systeme haben gezeigt, wie stark die Reaktivität und Strukturvielfalt von Halogenbrückendonoren durch Nebenreaktionen, Redoxprozesse und Lösungsmittelinteraktionen beeinflusst werden kann. Um die Prinzipien der Halogenbrückenbildung weiter zu vereinfachen und zu verallgemeinern, bietet sich der Wechsel zu Brom als leichterem Halogen an. Brom weist im Vergleich zu Iod ein moderateres Polarisationsvermögen auf, ermöglicht aber dennoch σ -Loch-Wechselwirkungen. Ein wesentliches praktisches Problem ergibt sich jedoch aus der starken Absorption der MoK α -Strahlung durch bromhaltige Verbindungen. Hochaufgelöste Datensätze sind damit nur eingeschränkt zugänglich. Im Verlauf der Arbeit stand der Fakultät ein Diffraktometer mit Silberquelle zur Verfügung, dessen kürzere Wellenlänge zu weniger Absorptionsproblemen führen soll. Die Verwendung dieser Strahlungsquelle war entscheidend, um bromhaltige Kristalle mit der für Elektronendichteanalysen erforderlichen Datenqualität untersuchen zu können. Vor diesem Hintergrund wurde eine von DR. FELIX OTTE bereits beschriebene Bromverbindung (s. Abbildung 4.104) erneut vermessen, sowie weitere neuartige Bromverbindungen synthetisiert.

4.2.4.1 sp^3 -hybridisierte Brom-Donoren

Bei sp^3 -hybridisierten Halogenbrückendonoren besteht die grundsätzliche Herausforderung darin, dass die Kohlenstoff–Halogen-Bindungen vergleichsweise schwach sind und daher leicht substituiert werden können. Diese Eigenschaft bildet zugleich die Grundlage nucleophiler Substitutionsreaktionen und erschwert die kristallographische Charakterisierung entsprechender Systeme, wie im folgenden ersten Beispiel dieser Verbindungsklasse gezeigt wird. Gerade diese hohe Reaktivität macht sp^3 -Systeme jedoch besonders relevant: Da angenommen wird, dass einer S_N2 -Reaktion eine initiale Halogenbrücke zwischen Donor und Amin vorausgeht, eignen sich solche Systeme in besonderem Maße, um die Rolle der Halogenbrücke als Vorkoordinationsmotiv in diesen Transformationsprozessen zu untersuchen.



Schema 4.63: Synthese des DABCO·Bromoform Addukt **188**.

Als erstes System wurde das DABCO·Bromoform Addukt (**188**) untersucht, da es strukturell eng mit dem bekannten DABCO·I₂ verwandt ist und sich daher gut für einen direkten Vergleich zwischen Iod- und Bromdonoren eignet.

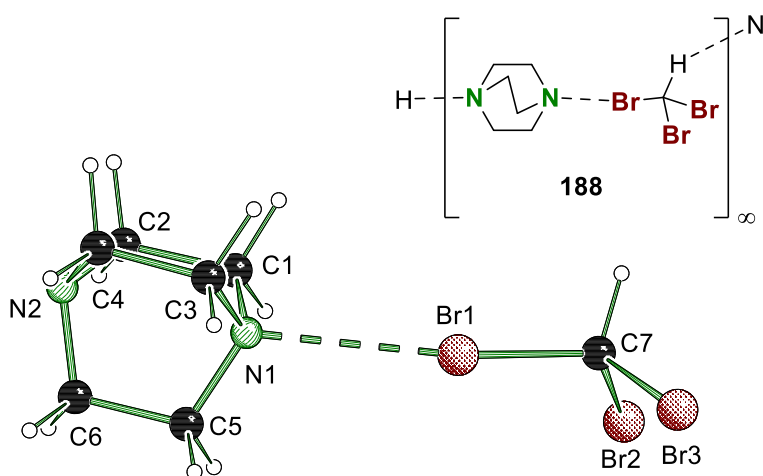


Abbildung 4.99: Polymerstruktur von **188** (S0092) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Br1–N1 2.8763(5), Br1–C7 1.9326(5), Br2–C7 1.9293(5), Br3–C7 1.9298(5), N1–C3 1.4712(7), N1–C5 1.4690(8), N1–C1 1.4707(7), N2–C4 1.4732(8), N2–C2 1.4662(8), N2–C6 1.4678(7); C7–Br1–N1 171.478(18), C3–N1–Br1 115.90(3), C5–N1–Br1 120.39(3), C1–N1–Br1 92.67(3), C3–N1–C5 108.16(4), C1–N1–C3 109.02(5), C1–N1–C5 109.06(4), C2–N2–C4 108.70(5), C6–N2–C4 108.80(4), C6–N2–C2 108.76(5); C7–H7···N2' 3.1216(7), H7···N2' 2.0121(7), C7–H7–N2' 171.15(2).

Wie alle bromhaltigen Verbindungen in dieser Arbeit wurde auch **188** unter Verwendung von AgK α -Strahlung vermessen, um die starke Absorption von Brom bei Molybdänstrahlung zu umgehen und eine höhere Datenqualität zu erreichen. Das Addukt kristallisierte als farblose Blöcke in der Raumgruppe $P2_1/n$. Jedoch konnte nach ein bis zwei Tagen Messzeit beobachtet werden, dass sich der Kristall zersetzt. Dies hatte eine eingeschränkte Redundanz zur Folge, die dazu geführt hat, dass genügend Daten entweder nur für die inneren Reflexe oder die äußeren erhalten wurden.

Tabelle 4.46: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **188**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	188 (S0092) (i)	188 (S0092) (ii)	188 (S0092) (iii)
Empirische Formel		C ₇ H ₁₃ Br ₃ N ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]		364.905	
Temperatur [K]		100	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
<i>a</i> [Å]		6.0714(3)	
<i>b</i> [Å]		15.7127(6)	
<i>c</i> [Å]		12.0322(3)	
α [°]		90	
β [°]		101.816(1)	
γ [°]		90	
Zellvolumen [Å ³]		1123.53(8)	
Formeleinheit pro Zelle		4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		2.157	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		5.741	
<i>F</i> (000)		698.8	
Kristallgröße [mm ³]		0.255 × 0.251 × 0.167	
Strahlungsquelle		AgK α (λ = 0.56086)	
Messbereich 2 θ [°]		4.1 to 77.22	
		−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13,	
		−34 ≤ <i>k</i> ≤ 34,	
		−26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	
Index-Breite			
Gemessene Reflexe		510926	
Unabhängige Reflexe		12929 [<i>R</i> _{int} = 0.0565, <i>R</i> _{sigma} = 0.0136]	
Daten / Restraints / Parameter	12929/0/122	12929/0/152	12929/0/217
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033	1.043	1.073
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0246, <i>wR</i> ₂ = 0.0547	<i>R</i> ₁ = 0.0207, <i>wR</i> ₂ = 0.0450	<i>R</i> ₁ = 0.0186, <i>wR</i> ₂ = 0.0285
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0360, <i>wR</i> ₂ = 0.0585	<i>R</i> ₁ = 0.0319, <i>wR</i> ₂ = 0.0480	<i>R</i> ₁ = 0.0300, <i>wR</i> ₂ = 0.0304
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.89/−1.90	0.84/−1.10	0.81 / −0.90

Weiterhin zeigte die Verfeinerung der Struktur deutliche Abbrucheffekte an den Bromatomen. Diese wurden durch eine anharmonische Verfeinerung angemessen modelliert. Ergänzend wurde eine *NoSpherA2* Verfeinerung durchgeführt, bei der auch die Wasserstoffatome anisotrop beschrieben werden konnten. Dies führte dazu, dass die Gütekriterien der Messung deutlich verbessert wurden. Die anharmonische Verfeinerung verbessert die Qualität gegenüber dem Standardmodell sichtbar. Die zusätzliche Verwendung von *NoSpherA2* führt zu einem weiteren Rückgang sowohl der *R*-Werte als auch der Restelektronendichte, was auf eine deutlich realistischere Beschreibung der Elektronendichte insbesondere an den Bromzentren hinweist. Dadurch sinken die Standardabweichungen der Bindungen und besonders Wasserstoffbrücken können durch die anisotrope Beschreibung der Wasserstoffatome an sich besser beschrieben und diskutiert werden (s. Tabelle 4.46).

Die Struktur von **188** zeigt ein charakteristisches Zusammenspiel aus Halogen- und Wasserstoffbrücken, wie zuvor im DABCO-Iod Addukt in Chloroform (**169**), die gemeinsam ein eindimensionales supramolekulares Koordinationspolymer aufbauen. Die Br1–N1 Distanz von 2.8763(5) Å liegt deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von Brom und Stickstoff und entspricht damit einer klassischen, linearen Halogenbrücke. Dies wird durch den nahezu idealen Winkel C7–Br1–N1 von 171.478(18)° zusätzlich bestätigt. N1 und N2 liegen mit pyramidalen Winkeln von 108.76(5) bis 108.80(4)° im typischen Bereich für schwach koordinierendes DABCO. Eine wichtige Rolle für den supramolekularen Aufbau spielt zudem die C7–H7⋯N2' Wasserstoffbrücke. Sie ist mit einem Winkel von 171.15(2)° nahezu linear und zeigt einen kurzen H⋯N Abstand von 2.0121(5) Å, was eine klar C–H⋯N Wechselwirkung belegt. Diese Wasserstoffbrücke verbindet die Halogenbrücken-einheiten miteinander und spannt damit das entstehende Koordinationspolymer auf. Weitere Kontakte, die das Koordinationspolymer, aufspannen sollen mithilfe einer Hirshfeld-Oberfläche untersucht werden (s. Abbildung 4.100).

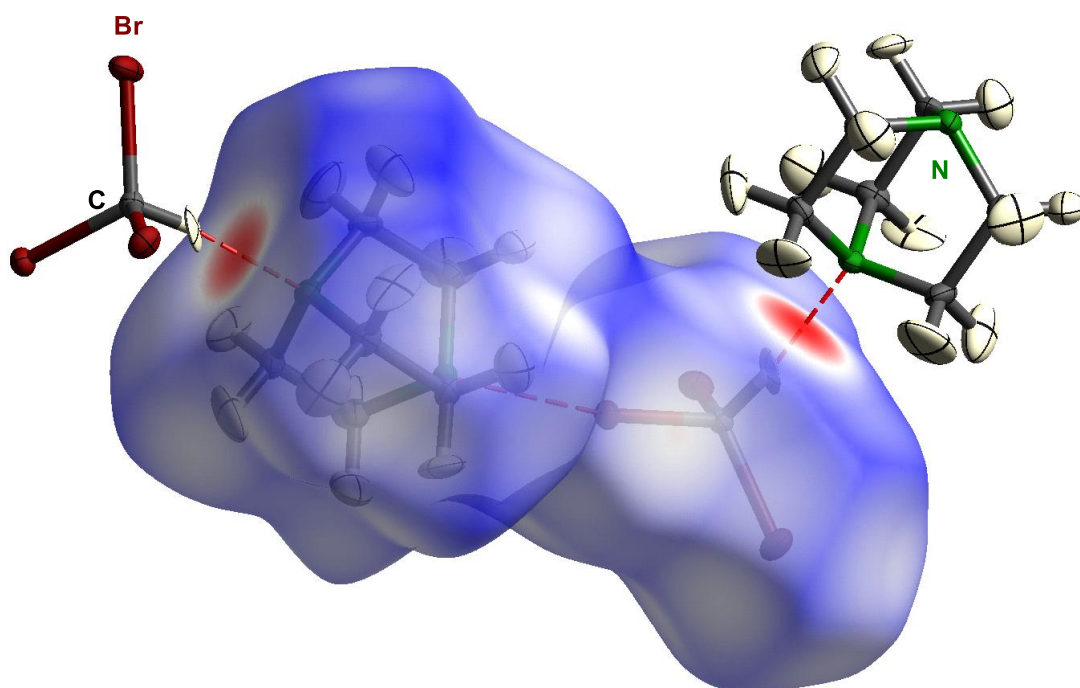
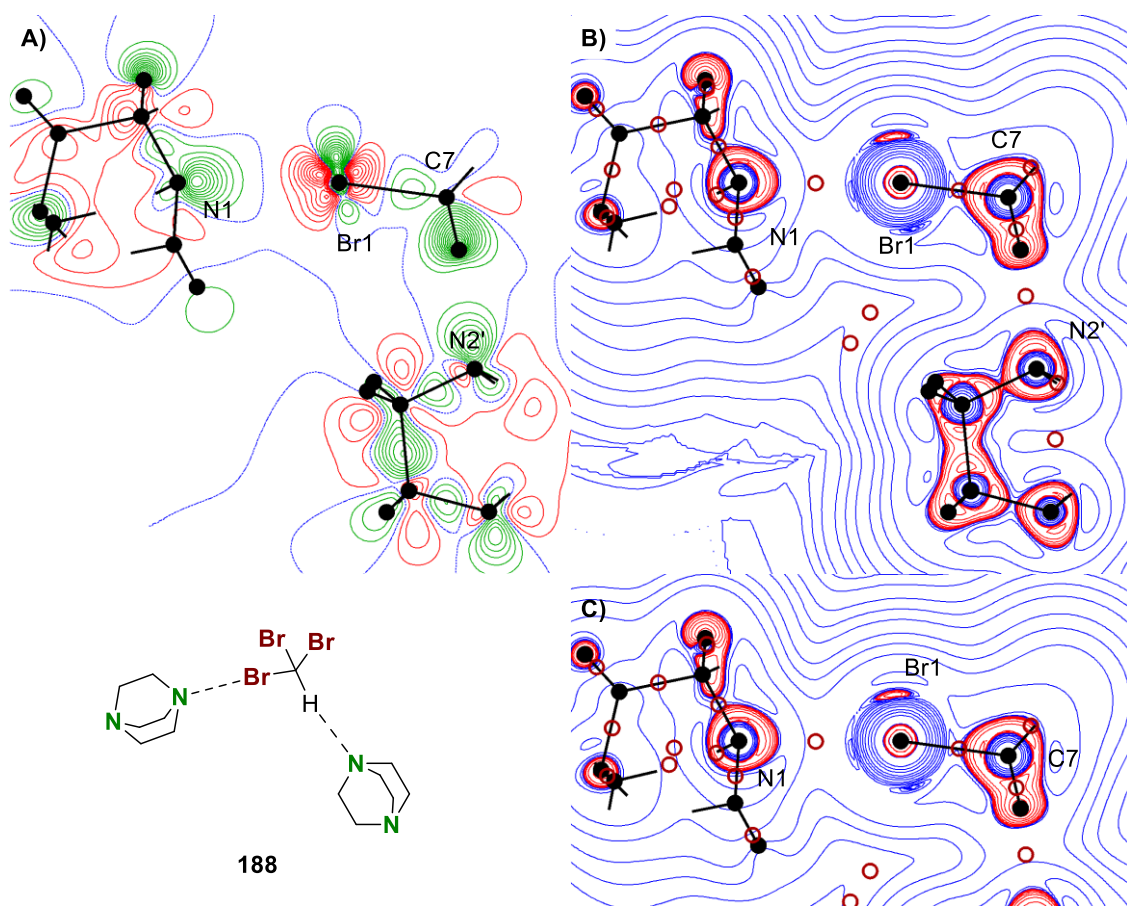


Abbildung 4.100: Hirshfeld-Oberfläche von **188**. *Surface Property*: -0.4521 – 1.1598 .

Die berechnete Oberfläche zeigt, dass die vorliegende Wasserstoffbrücke, das dominierende intermolekulare Motiv ist, welche die Packung bestimmt. Die anderen Abstände liegen jeweils im VAN-DER-WAALS Bereich. Um die Daten darauf zu prüfen, ob sie für eine Multipolverfeinerung ausreichen, wurden sie mit *MoPro* verfeinert (s. Abbildung 4.101). Hier zeigen sich in der Deformationsdichte sehr starke Ausbuchtungen am Bromatom was zunächst nicht sinnvoll erscheint. Zieht man den LAPLACIAN zu Rate, so zeigt sich, dass es hier zur Artefaktbildung am Bromzentrum kommt. Damit lässt sich festhalten, dass der vorliegende Datensatz die Elektronendichte am Bromzentrum nicht zuverlässig wiedergibt und für eine vollständige Multipolverfeinerung nicht geeignet ist.



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
2.867	2.013	1.916	3.254	2.348	12479

Abbildung 4.101: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **188**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N1–Br1–N2' Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Struktur **189** zeigt, dass sp^3 -hybridisierte Halogenbrückendonoren durch ebendiesen Charakter Probleme aufweisen. Dadurch, dass die Bindungen schwach sind, im Vergleich zu sp^2 -hybridisierten Halogenbrückendonoren, werden diese einfacher gespalten. Damit kommt es zu ähnlichen Nebenreaktionen wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben. So kam es auch bei der Untersuchung des Addukts **188** zu Kristallen mit anderer Form. Das Nebenprodukt **189** kristallisierte als farbloses Trapezoid im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe R_3 . Eine plausible Reaktionsroute

besteht darin, dass Bromoform in Anwesenheit von Spuren Wasser und dem basischen DABCO partiell gespalten wird. Dabei kann sich $\text{DABCO-H}^+ \text{Br}^-$ bilden, dessen Bromid durch ein benachbartes Bromoform-Molekül über eine Wasserstoffbrücke stabilisiert wird.

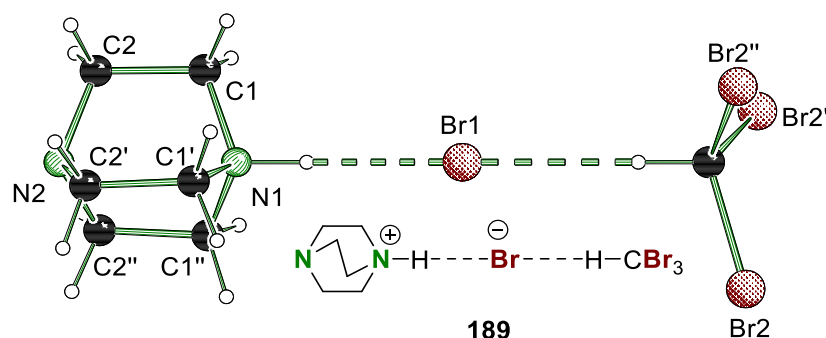


Abbildung 4.102: Molekülstruktur von **189** (S0094) im Festkörper. Symmetrieoperationen zur Erzeugung des Moleküls i) $-1+Y-X, -X, +Z$ ii) $-Y, 1+X-Y, +Z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Br2–C3 1.9302(9), N2–C2 1.465(2), N2–C2' 1.4653(19), N1–C1 1.496(2); C2'–N2–C2 109.18(11), C2'–N2–C2' 109.19(11), C2–N2–C2' 109.18(11), C1'–N1–C1' 109.87(11), C1–N1–C1' 109.86(11), C1'–N1–C1 109.87(11), Br2–C3–Br2³ 112.40(8).

In diesem Fall treten erneut Fourier-Abbrüche auf, nach KUHS'-Regel wäre jedoch eine deutlich höhere Auflösung erforderlich, um eine anharmonische Verfeinerung sinnvoll durchführen zu können. Auch die Verfeinerung mit *NoSpherA2* war nicht zielführend, da die Wasserstoffatome aufgrund der begrenzten Datengüte nicht anisotrop verfeinert werden konnten. N1 zeigt infolge der Protonierung eine tetraedischere Umgebung [109.86(11)° und 109.87(11)°] als N2 [109.11(11)° und 109.18(11)°]. Die Br–C-Bindung an C3 liegt mit 1.9302(9) Å im erwarteten Bereich für eine $sp^3\text{-C-Br}$ -Einfachbindung. Der Br–C–Br-Winkel von 112.40(8)° ist leicht aufgeweitet, was auf sterische Abstoßungen der beiden Bromsubstituenten hinweist.

Zum Verständnis der Packung wurde eine Hirshfeld-Oberfläche berechnet (Abbildung 4.103).

Tabelle 4.47: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **189**.

Verbindung (Messnummer)	189 (S0094)
Empirische Formel	C ₇ H ₁₄ Br ₄ N ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	445.84
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> 3
<i>a</i> [Å]	9.1694(3)
<i>b</i> [Å]	9.1694(3)
<i>c</i> [Å]	12.8060(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Zellvolumen [Å ³]	932.45(8)
Formeleinheit pro Zelle	3
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.382
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.908
<i>F</i> (000)	630
Kristallgröße [mm ³]	0.236 × 0.193 × 0.15
Strahlungsquelle	AgK α (λ = 0.56086)
Messbereich 2 θ [°]	4.762 to 55.846
	$-15 \leq h \leq 15$,
Index-Breite	$-15 \leq k \leq 15$,
	$-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	57911
Unabhängige Reflexe	2046 [R_{int} = 0.0465, R_{sigma} = 0.0130]
Daten / Restraints / Parameter	2046/1/40
Goodness-of-fit on F^2	1.095
Endgültige <i>R</i> -Werte	R_1 = 0.0123,
[$I \geq 2\sigma(I)$]	wR_2 = 0.0298
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	R_1 = 0.0126, wR_2 = 0.0299
Flack-Parameter	0.055(8)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.47 / -0.54

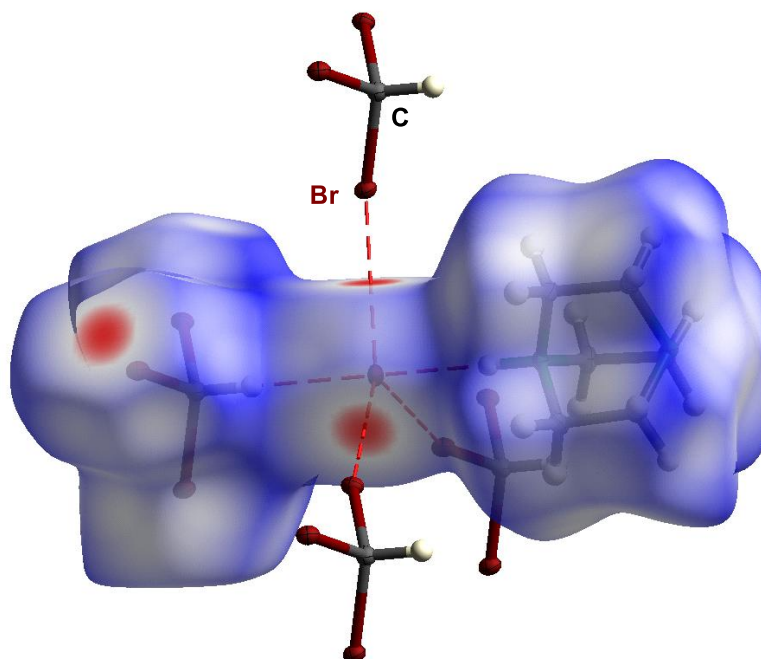
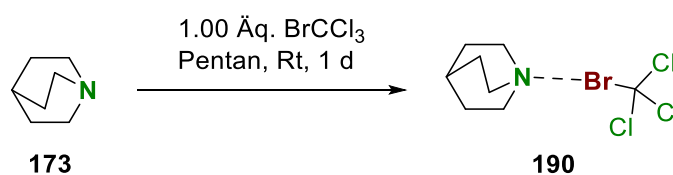


Abbildung 4.103: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche für **189**. *Surface Property*: -0.1262 – 0.9516 .

Die Oberfläche zeigt, dass die Bromatome des Bromoforms mit dem Bromid-Anion wechselwirken, vergleichbar mit der Situation im Iodoform-System (Kapitel 4.2.4.1). Die Abstände zwischen den interagierenden Bromzentren und dem Bromid betragen $3.4665(2)$ Å und entsprechen damit weitgehend dem Iodoform–Iodid-Kontakt (3.45 Å). Die Struktur beugte insgesamt nicht weit genug, um eine zuverlässige Multipolverfeinerung zu ermöglichen.

Nach den zuvor diskutierten Bromoform-Addukten wurde im nächsten Schritt Bromtrichlormethan als Halogenbrückendonator untersucht. Durch die elektronenziehende CCl_3 -Gruppe ist davon auszugehen, dass das σ -Loch am Bromatom stärker polarisiert ist als im Bromoform, was eine effektivere Halogenbrückenbildung begünstigen sollte. Gleichzeitig dürfte der $-I$ -Effekt der Chlorreste zu einer stärkeren C–Br-Bindung führen, wodurch nucleophile Substitutionsprozesse und damit verbundene Zersetzungsreaktionen weniger wahrscheinlich werden.



Schema 4.64: Synthese des Chinuclidin·Bromtrichlormethan-Addukts **190** nach der Vorschrift von DR. FELIX OTTE.

DR. FELIX OTTE hatte dieses System in seiner Dissertation im eigenen Arbeitskreis bereits kristallographisch charakterisiert, jedoch auf Basis einer Messung mit Molybdänstrahlung. In der hier vorliegenden Arbeit konnte nun ein deutlich hochaufgelöster Datensatz mit Silberstrahlung aufgenommen werden, bei der lediglich ein innerer Reflex fehlt. **190** kristallisierte als farblose Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Interaktion zwischen Bromtrichlormethan und Chinuclidin wird durch eine annähernd lineare Halogenbrücke beschrieben. Der Br1–N1-Kontakt beträgt 2.6189(3) Å und liegt damit deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien. Der Winkel C8–Br1–N1 von 172.48(1)° weist eine leichte Abweichung gegenüber eines 180°-Winkels auf.

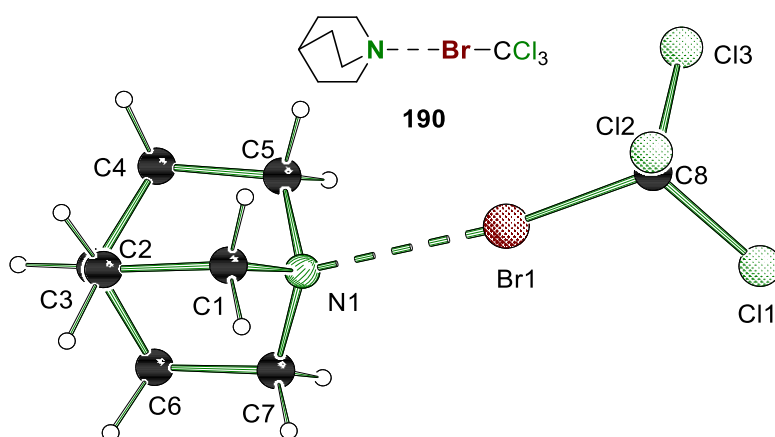


Abbildung 4.104: Molekülstruktur von **190** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Br1–N1 2.6189(3), Br1–C8 1.9658(3), N1–C1 1.4706(5), N1–C5 1.4728(4), N1–C7 1.4750(4); C8–Br1–N1 172.477(11), C1–N1–Br1 122.213(19), C5–N1–Br1 107.015(19), C7–N1–Br1 99.363(18), C1–N1–C5 108.95(3), C1–N1–C7 109.36(3), C5–N1–C7 109.15(3).

Die Geometrie am Stickstoff N1 zeigt die für ein koordinativ gebundenes tertiäres Amin typische Verzerrung. Die drei C–N–C-Winkel liegen mit 108.95(3)°, 109.36(3)° und 109.15(3)° im für Chinuclidin typischen Bereich.

Tabelle 4.48: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **190**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	190 (S0135) (i)	190 (S0135) (ii)	190 (S0135) (iii)
Empirische Formel		C ₈ H ₁₃ BrCl ₃ N	
Formelmass [g·mol ⁻¹]		309.45	
Temperatur [K]		100	
Kristallsystem		triklin	
Raumgruppe		<i>P</i> $\bar{1}$	
<i>a</i> [Å]		6.2633(3)	
<i>b</i> [Å]		9.5312(8)	
<i>c</i> [Å]		10.2545(6)	
α [°]		100.153(3)	
β [°]		103.569(2)	
γ [°]		91.618(3)	
Zellvolumen [Å ³]		584.20(7)	
Formeleinheit pro Zelle		2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		1.759	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		2.208	
<i>F</i> (000)		308	
Kristallgröße [mm ³]		0.311 × 0.297 × 0.271	
Strahlungsquelle		AgK α (λ = 0.56086)	
Messbereich 2 θ [°]		3.282 to 86.448	
		–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,	
		–23 ≤ <i>k</i> ≤ 23,	
		–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	
Index-Breite			
Gemessene Reflexe		1125538	
Unabhängige Reflexe		17778 [<i>R</i> _{int} = 0.0456, <i>R</i> _{sigma} = 0.0073]	
Daten / Restraints / Parameter	17778/0/118	17778/0/158	17778/0/275
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.035	1.124	1.095
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0168, <i>wR</i> ₂ = 0.0449	<i>R</i> ₁ = 0.0149, <i>wR</i> ₂ = 0.0396	<i>R</i> ₁ = 0.0127, <i>wR</i> ₂ = 0.0270
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0207, <i>wR</i> ₂ = 0.0462	<i>R</i> ₁ = 0.0187, <i>wR</i> ₂ = 0.0406	<i>R</i> ₁ = 0.0165, <i>wR</i> ₂ = 0.0277
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.78/–0.74	0.47/–0.34	0.39/–0.28

Da das Bromtrichlormethan-Molekül in der Struktur ein leichtes Abknicken zeigt, wurde ergänzend eine Hirshfeld-Oberflächenanalyse durchgeführt, um zu prüfen, ob intermolekulare Kontakte vorliegen, die zu dieser Geometrie beitragen (s. Abbildung 4.106). Die einzige auffällige Interaktion liegt zwischen Cl2 zu einem symmetriegenerierten weiteren Cl2, der Abstand dieses Kontakts beträgt 3.3702(3) Å und ist damit knapp unter den VAN-DER-WAALS Radien, der Rest der Packung wird durch van-der-Waals Kontakte dominiert.

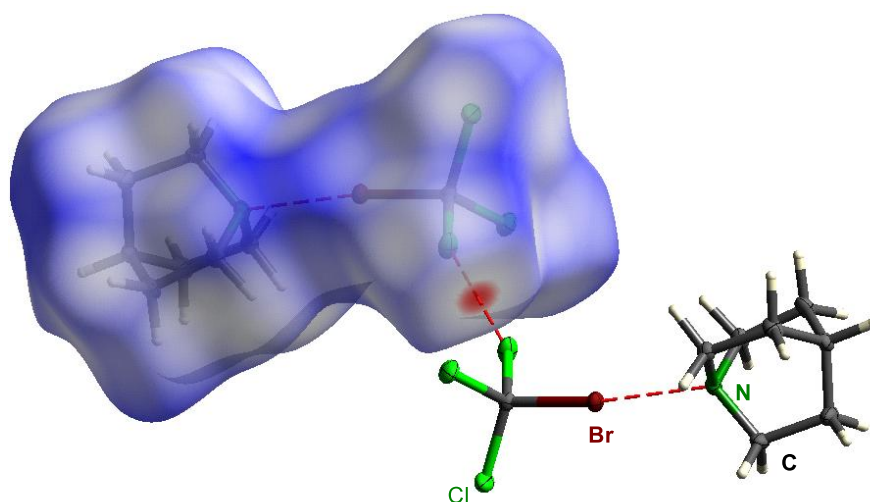
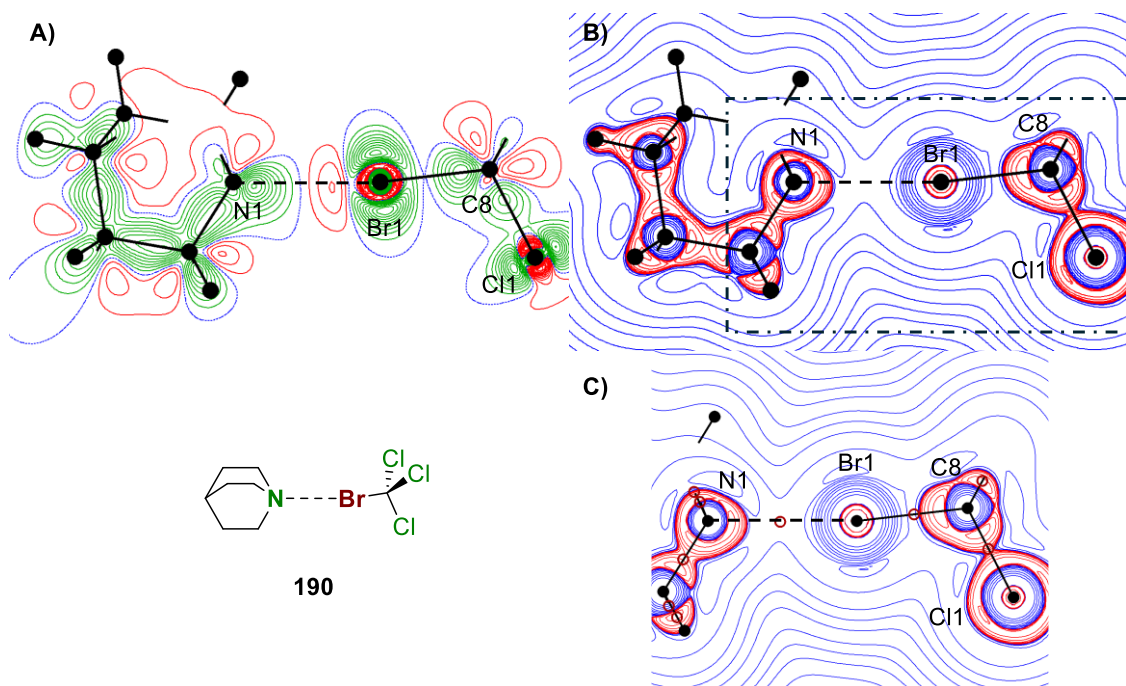


Abbildung 4.105: Hirshfeld-Oberfläche von des Halogenbrücken-Addukts **190**. *Surface Property:* -0.0768 – 1.2064 .

Es konnte eine automatische Multipolverfeinerung durchgeführt werden (Abbildung 4.106). Hier zeigt sich in der Deformationsdichte wie erwartet ein gerichtetes Elektronenpaar des Stickstoffzentrums in Richtung des Bromatoms. Dieses weist eine stärkere Deformation aus, die auf den freien Elektronenpaaren beruhen kann. Jedoch zeigt sich hier auch eine Art σ -Loch entlang der N1–Br1 Bindungsachse. Der Laplacian der Elektronendichte weist keine Artefakte oder Aufspaltungen am Bromzentrum auf, was darauf hindeutet, dass die Datenqualität für dieses System ausreichend ist und die Multipolverfeinerung eine physikalisch sinnvolle Elektronendichteverteilung liefert. In Kapitel 4.2.4.3 werden die topologischen Parameter der Bromhaltigen Halogenbrücken verglichen.

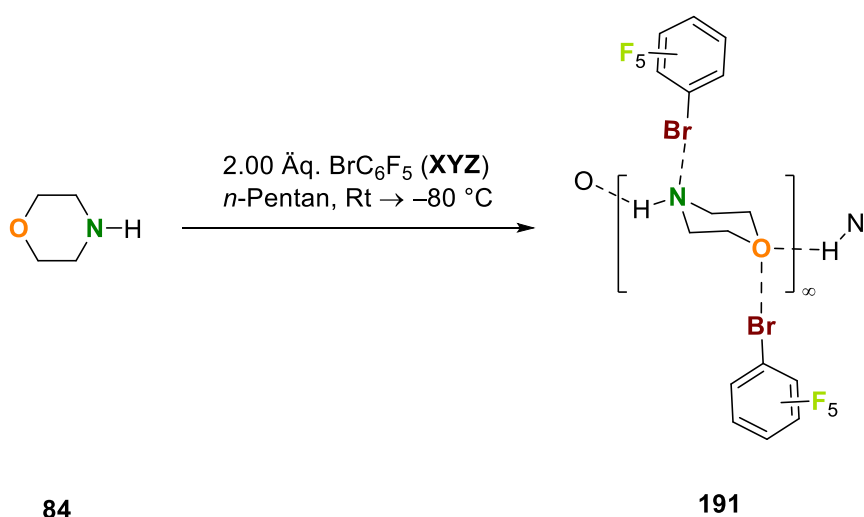


RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
1.792	1.183	1.396	2.342	2.620	17326

Abbildung 4.106: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **190**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der Cl1–C8–N1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

4.2.4.2 sp^2 -hybridisierte Brom-Donoren

Anschließend wurden ähnlich zu Pentafluoriodbenzol, das Bromderivat Pentafluorbrombenzol und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol untersucht. Da es gute Erfolge mit Morpholin gab (s. Kapitel 4.2.1.1), wurde analog mit diesem Halogenbrückenakzeptor angefangen.



Schema 4.65: Synthese des Morpholin·Brompentafluorbenzol Addukts **191**.

Die Verbindung **191** kristallisierte als farblose Würfel im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle. In der Struktur zeigt sich eine Überstruktur, die dem Brom-Schweratom zuzuschreiben ist. Aufgrund der begrenzten Datenqualität waren weder eine anharmonische Verfeinerung noch eine *NoSpherA2*-Behandlung möglich. Wie bereits im Addukt **152** fungiert das Sauerstoffatom des Morpholins als Akzeptor für Wasserstoffbrücken der nächstgelegenen N–H-Funktion, wodurch sich ein eindimensionales Koordinationspolymer ausbildet.

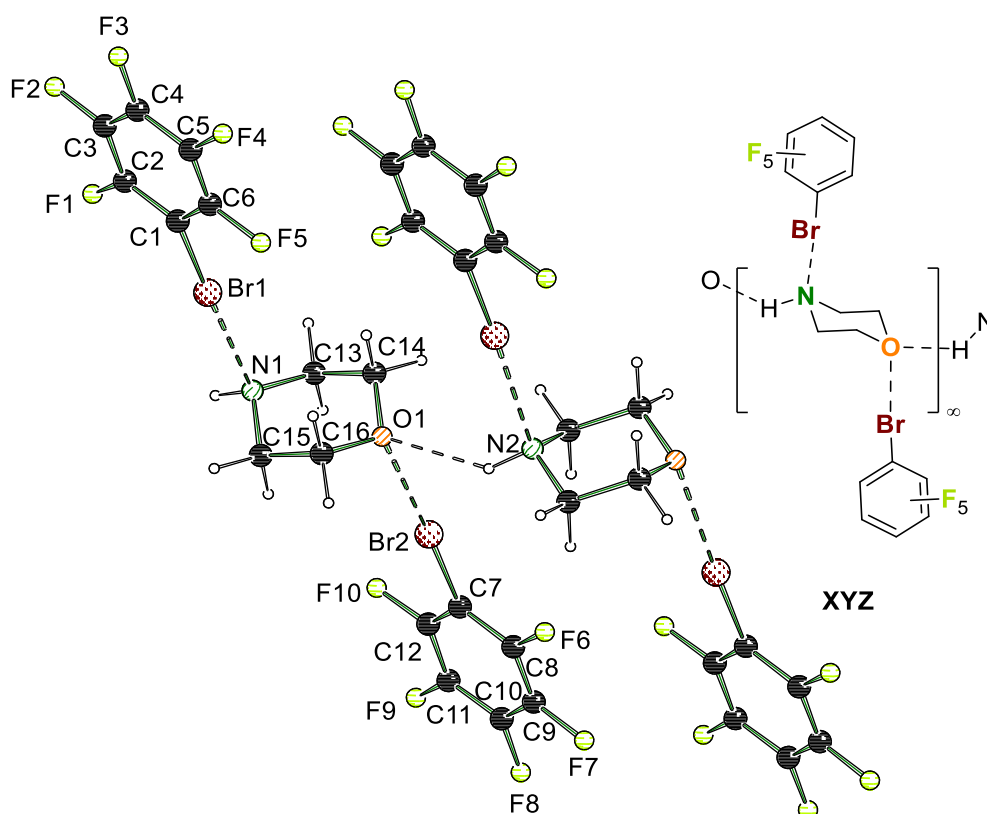


Abbildung 4.107: Polymerstruktur von **191** im Festkörper. Symmetrieeoperationen zur Erzeugung des Moleküls. Der Übersichtlichkeit halber wurde das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit nicht nummeriert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Br1–N1 2.819(3), Br3–N2 2.796(3), Br1–C1 1.877(4), Br2–C7 1.877(4), Br3–C17 1.877(4), Br4–C23 1.878(4), Br2–O1 2.870(3), Br4–O2 2.825(3); C1–Br1–N1 173.88(14), C17–Br3–N2 177.24(13), C7–Br2–O1 171.61(14), C23–Br4–O2 178.16(13), C13–N1–C15 109.0(3), C1–N1–C15 109.1(3), C1–N1–C13 108.2(4), C29–N2–C31 108.9(3), C29–N2–C31' 109.2(3), C31–N2–C31' 108.8(3).

Im Unterschied zum Morphin–PFIB-Addukt (**152**) werden hier zwei N–Br- sowie zwei O–Br-Halogenbrücken beobachtet. Bei den N–Br-Kontakten ist Br3–N2 mit 2.796(3) Å und einem Winkel C17–Br3–N2 von 177.24(11)° stärker als Br1···N1 mit 2.819(3) Å und C1–Br1–N1 = 173.97(9)°. Ein analoges Verhalten zeigt sich für die O–Br-Wechselwirkungen, bei denen Br4–O2 [2.825(3) Å; C23–Br4–O2 = 178.22(11)°] gegenüber Br2–O1 [2.870(3) Å; C7–Br2–O1 = 171.46(12)°] die kürzeren Abstände und lineareren Geometrien aufweist. Insgesamt liegen damit pro Akzeptortyp, Stickstoff bzw. Sauerstoff, jeweils ein stärkerer und ein schwächerer Halogenbrückenkontakt vor, wobei die stärkeren Kontakte (Br3–N2 und Br4–O2) sowohl die kürzesten Abstände als auch die linearsten Geometrien aufweisen. Die Brom–Kohlenstoff-Abstände betragen jedoch in jedem Fall ca. 1.88 Å, was gegen einen antibindenden Charakter der Halogenbrücken

spricht. Ein Vergleich der Wasserstoffbrückenparameter beider Addukte ist in Tabelle 4.49 zusammengefasst.

Tabelle 4.49: Vergleich der Wasserstoffbrücken im Addukt **191** mit Addukt **152** aus Kapitel 4.2.1.1.

Struktur	Abstand [Å]	Winkel [°]
191	N1–H1–O2': 3.139(3)	143.2
	N2–H2–O1: 3.1303(3)	140.0
152	N1–H1–O1': 3.0787(4)	161.8(10)

Die Ausbildung mehrerer Halogenbrücken prägt in diesem System die Gesamtgeometrie der Struktur. Durch die zusätzliche Halogenbrücke wird die räumliche Anordnung der beteiligten Funktionalitäten verschoben, sodass die Wasserstoffbrücke nicht mehr in einer optimalen Geometrie ausgebildet werden kann. Dies äußert sich in einem aufgeweiteten Bindungswinkel. Um weitere Packungseffekte zu identifizieren, die die Struktur beeinflussen wurde eine Hirshfeld-Oberfläche erstellt (s. Abbildung 4.108).

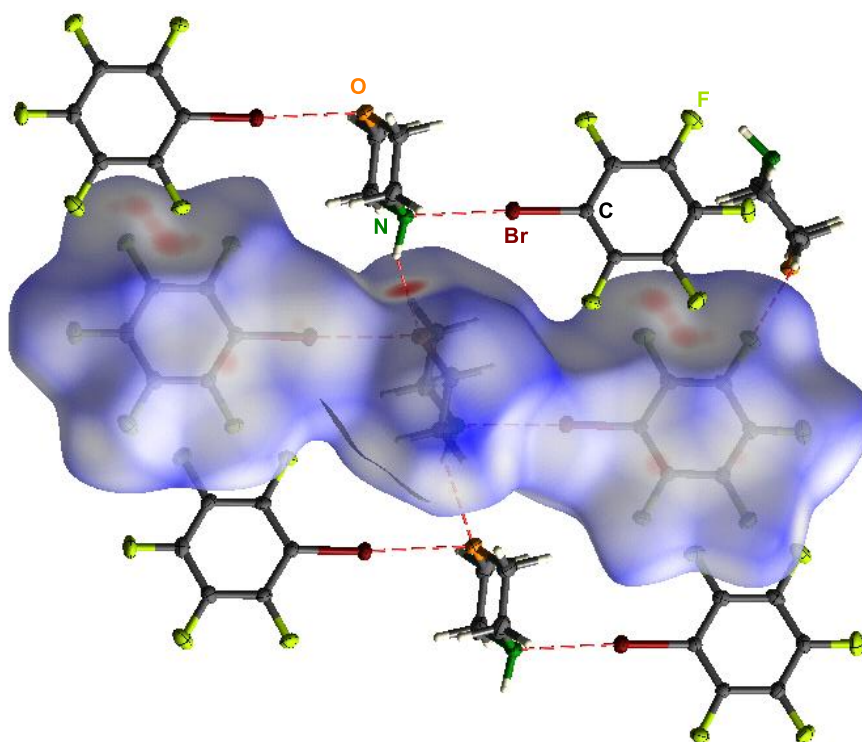


Abbildung 4.108: Hirshfeld-Oberfläche des Morpholin-Brompentafluorbenzol Addukts **191**.
Surface Property: –0.2527–1.2408.

Hier zeigen sich neben den Wasserstoffbrücken zwischen den Morpholin-Einheiten weitere kurze Kontakte zwischen den Aromaten und ebenso ein F–H₂C–O Kontakt, der die unterschiedlichen polymeren Einheiten untereinander verknüpft. Diese Quervernetzung sorgt aufgrund von abstoßenden Wechselwirkungen zwischen dem Br3-Aromaten und einem symmetriegenerierten Br2-Aromaten dafür, dass die Halogenbrücke abgelenkt und dadurch schwächer wird.

Anschließend wurde überprüft, inwiefern die Datenqualität für eine automatische Multipolverfeinerung ausreicht (Abbildung 4.109).

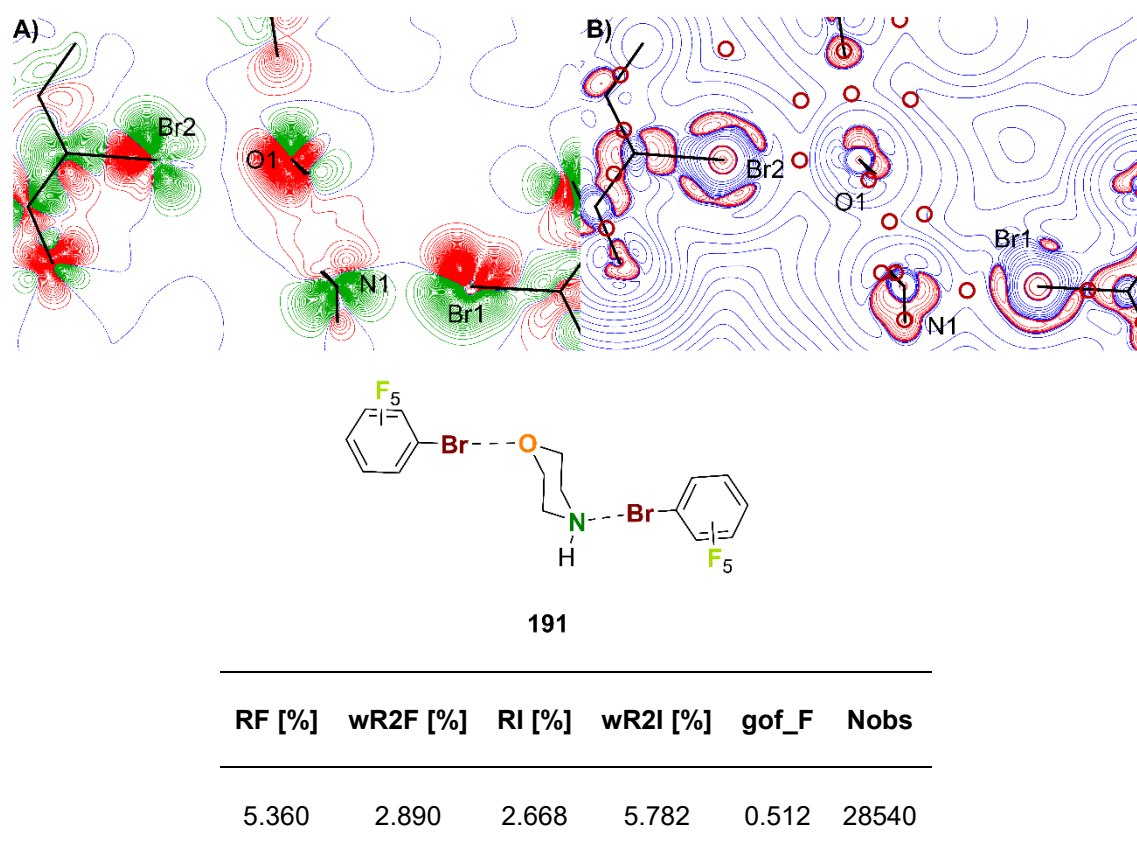


Abbildung 4.109: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **191**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der Br1–N1–Br2 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp) und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

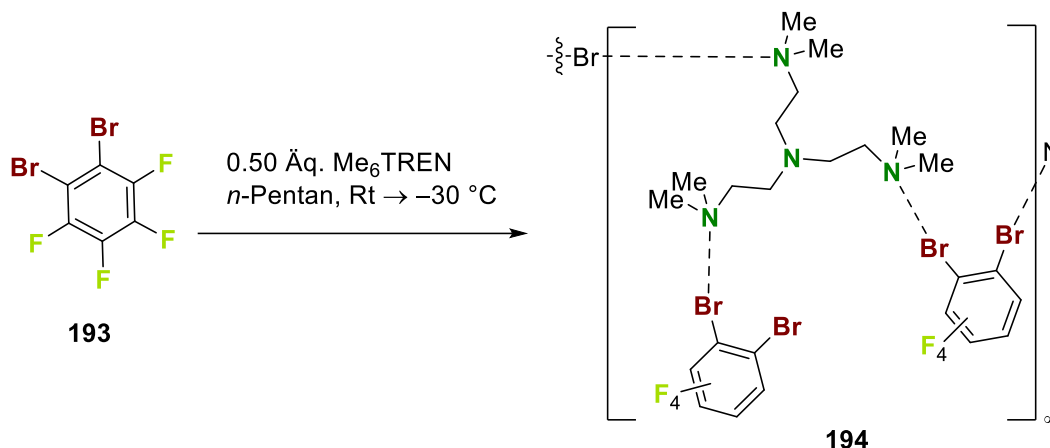
Die aus der Multipolverfeinerung resultierenden Deformationsdichten zeigen an einzelnen Atomen (z. B. Br1 und O1) unphysikalische Merkmale, die sich auch im LAPLACIAN der Elektronendichte in Form von Artefakten widerspiegeln. Dies legt nahe, dass die zugrunde liegenden Beugungsdaten für eine quantitative Interpretation der Elektronendichte nicht ausreichend sind oder dass die durch das Brom-Schweratom

verursachte Überstruktur die Multipolverfeinerung erschwert. Entsprechend wird auf eine weitergehende Analyse der Elektronendichte verzichtet.

Tabelle 4.50: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **191**.

Verbindung (Messnummer)	191 (S0130)
Empirische Formel	C ₁₆ H ₉ Br ₂ F ₁₀ NO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	581.06
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.1856(3)
<i>b</i> [Å]	19.9855(6)
<i>c</i> [Å]	10.6521(3)
α [°]	90
β [°]	108.3520(10)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1856.04(10)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.079
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.398
<i>F</i> (000)	1120
Kristallgröße [mm ³]	0.257 × 0.224 × 0.192
Strahlungsquelle	AgK α (λ = 0.56086)
Messbereich 2 θ [°]	3.178 to 65
Index-Breite	$-17 \leq h \leq 17$, $-38 \leq k \leq 38$, $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	746225
Unabhängige Reflexe	27337 [R_{int} = 0.0664, R_{sigma} = 0.0215]
Daten / Restraints / Parameter	27337/1/559
Goodness-of-fit on F^2	1.055
Endgültige <i>R</i> -Werte	R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.0829
[$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0621, wR_2 = 0.0947
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	
Flack-Parameter	0.492(8)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.74 / -2.10

Weiterhin wurde durch Umsetzung von Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (**192**, Me₆TREN) mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**193**) das Addukt **194** erhalten (Schema 4.66). **194** kristallisierte als farblose Plättchen im monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe *C2/c*. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Me₆TREN-Molekül und zwei **193**.



Schema 4.66: Synthese des Koordinationspolymers **194** ausgehend von Me₆TREN und 1,2-Dibromtetrafluorbenzol.

Die Festkörperstruktur zeigt die Ausbildung eines eindimensionalen Koordinationspolymers, das durch Brom–Stickstoff–Halogenbrücken verknüpft ist (Abbildung 4.110). Insgesamt werden drei unterschiedliche Br–N-Kontakte beobachtet, während ein weiteres Bromatom (Br4) keine Halogenbrücke ausbildet, obwohl formal ein weiteres Stickstoffzentrum vorhanden ist. Dies ist plausibel auf den sterischen Anspruch der Dimethylaminoethan-Seitenketten des Me₆TREN-Liganden zurückzuführen, die den Zugang zu diesem Stickstoffzentrum einschränken. Die Halogenbrücken weisen Br–N-Abstände von 2.8568(4) Å (Br1–N1'), 2.7797(3) Å (Br2–N2) und 2.9070(5) Å (Br3–N3) bei nahezu linearer C–Br–N-Geometrie (171.77–172.23°) auf und sind damit eindeutig als Halogenbrücken zu klassifizieren. Im Vergleich dazu wurden von DR. FELIX OTTE für ein 1:1-Addukt von Me₆TREN mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol zwei nahezu gleich starke Halogenbrücken beobachtet, mit Br–N-Abständen von 2.8312(6) Å (Br1–N1) und 2.8449(6) Å (Br2–N2).^[110] Im hier untersuchten Koordinationspolymer treten hingegen drei unterschiedlich lange Br–N-Kontakte auf, was auf unterschiedlich starke Halogenbrücken innerhalb des polymeren Netzwerks hinweist. Diese Differenz lässt sich plausibel auf die unterschiedliche strukturelle Situation zurückführen: Während im 1:1-Addukt molekulare Halogenbrücken vorliegen, führt die fortlaufende Verknüpfung im

Koordinationspolymer zu einer differenzierten Ausprägung der einzelnen Br–N-Wechselwirkungen entlang der Kette.

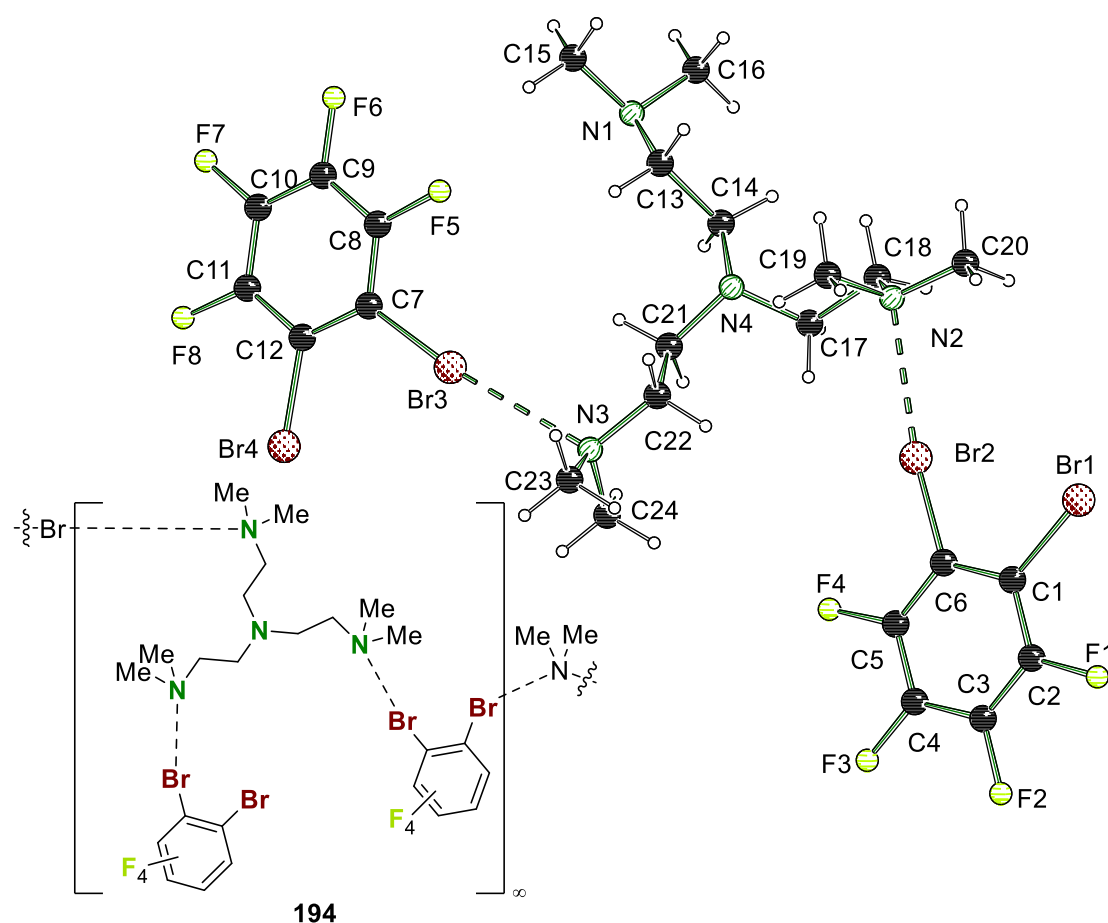


Abbildung 4.110: Struktur des Koordinationspolymers von **194** (S0138) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Br1–C1 1.8850(6), Br2–C6 1.8882(6), Br3–C7 1.8846(6), Br4–C8 1.8717(6), Br1–N1' 2.8568(4), Br2–N2 2.7770(6), Br3–N3 2.9031(6), C16–N1–C13 111.84(5), C15–N1–C16 109.42(5), C15–N1–C13 110.33(5), C16–N1–Br1 122.73(5), C13–N1–Br1 98.38(3), C15–N1–Br1 103.27(4), C18–N2–C20 110.65(6), C18–N2–C19 113.11(5), C20–N2–C19 110.10(6), C18–N2–Br2 113.04(4), C20–N2–Br2 102.97(4), C19–N2–Br2 106.43(4); C22–N3–C24 111.73(6), C22–N3–C23 109.82(6), C24–N3–C23 110.04(7), C22–N3–Br3 110.87(4), C24–N3–Br3 109.68(5), C23–N3–Br3 104.47(5), C6–Br2–N2 172.26(2), C7–Br3–N3 171.90(2).

Durch das Vorliegen eines nicht koordinierenden Bromatoms (Br4) eignet sich diese Struktur besonders zur Untersuchung des Einflusses der Halogenbrückenbildung auf die C–Br-Bindungslängen. Während für das freie Referenzbromatom Br4–C8 ein Abstand von 1.8717(6) Å beobachtet wird, sind die C–Br-Bindungen der an Halogenbrücken beteiligten Bromatome signifikant verlängert [Br1–C1 1.8850(6) Å, Br2–C6 1.8882(6) Å,

Br3–C7 1.8846(6) Å]. Der Effekt fällt erwartungsgemäß geringer aus als bei vergleichbaren C–I-Bindungen, was auf die geringere Polarisierbarkeit, den kleineren Atomradius sowie das kleinere σ -Loch des Bromatoms zurückgeführt werden kann.

Zur Identifikation weiterer für die Kristallpackung relevanter Wechselwirkungen wurde eine Hirshfeld-Oberflächenanalyse durchgeführt (s. Abbildung 4.111).

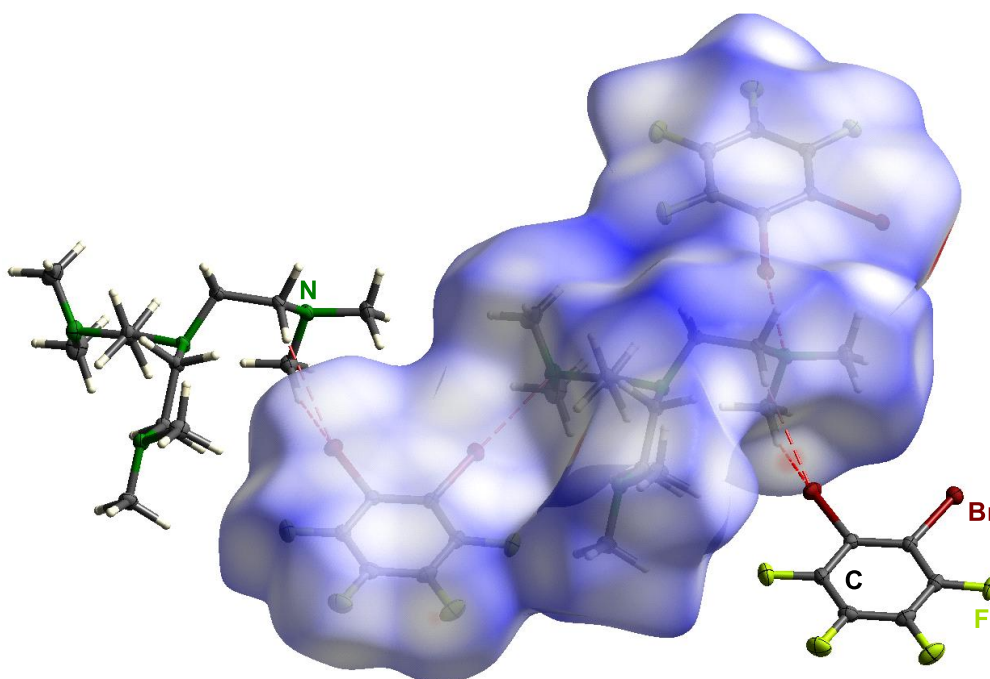
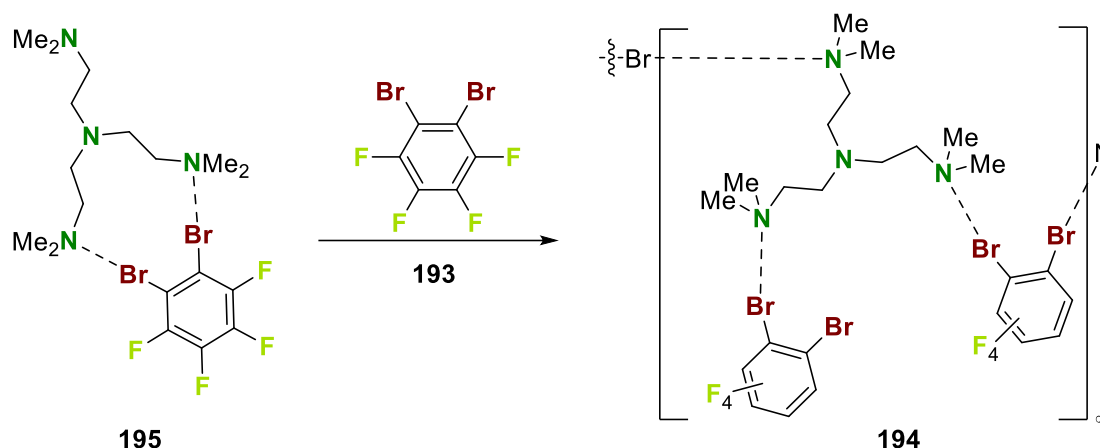


Abbildung 4.111: Berechnete Hirshfeld-Oberfläche des Koordinationspolymers **194**. *Surface Property:* -0.3241 – 1.5765 .

Diese bestätigt, dass die Halogenbrücken die dominierenden intermolekularen Wechselwirkungen darstellen. Zusätzlich zeigt sich, dass das nicht koordinierende Bromatom Br4 als Akzeptor einer schwachen C–H $\cdots$ Br-Wasserstoffbrücke fungiert [H20a $\cdots$ Br4' 2.7876(9) Å, C20–H20a $\cdots$ Br4' 153.59(12)°]. Darüber hinaus wird eine weitere schwache Wasserstoffbrücke zwischen C15–H15c und F5 beobachtet [H $\cdots$ F 2.3230(9) Å, 162.34(15)°].

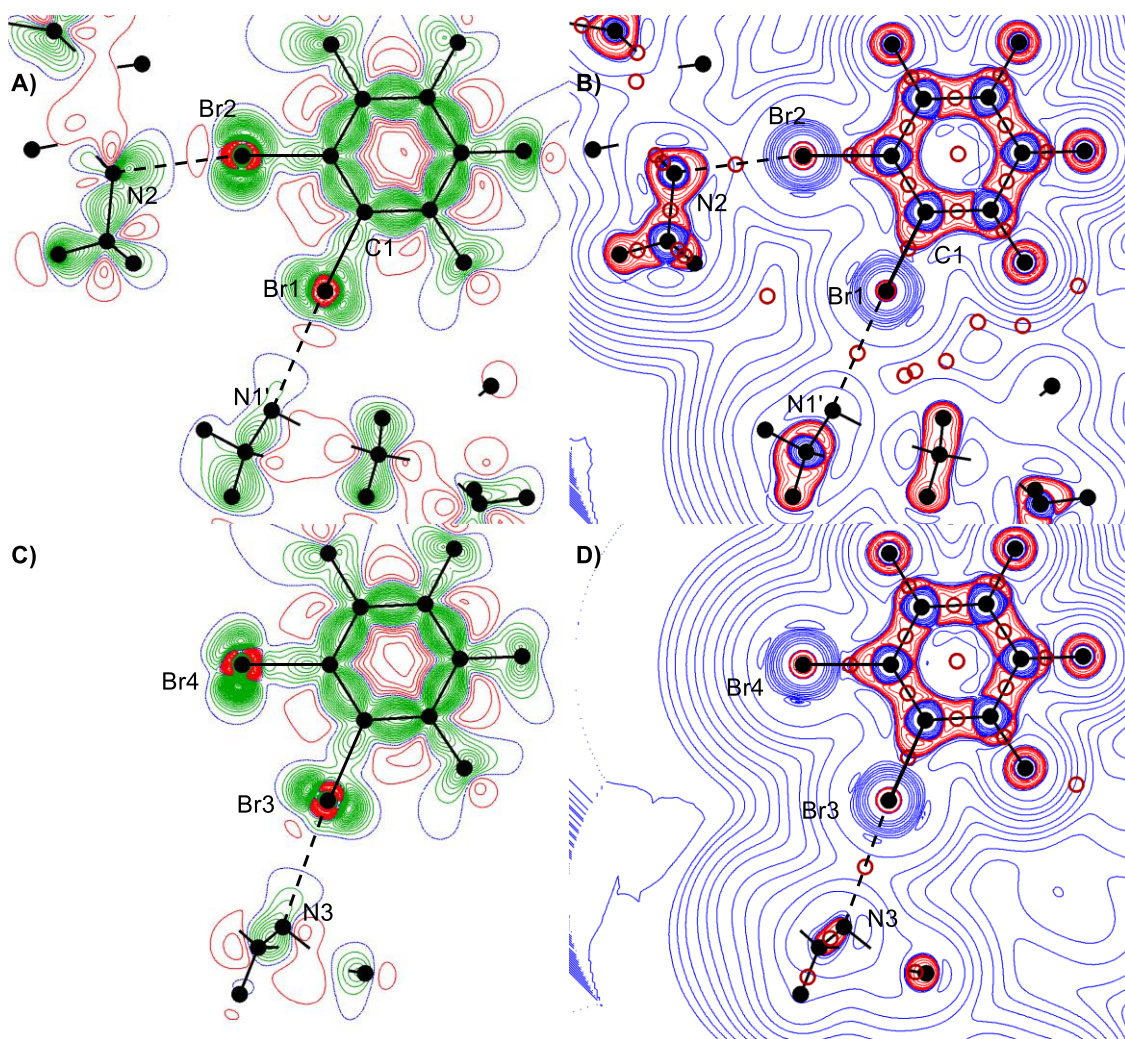
Über die Beschreibung der lokalen Wechselwirkungen hinaus lässt sich die vorliegende Struktur im Hinblick auf die Ausbildung supramolekularer Architekturen einordnen. Während im hier untersuchten System durch das Vorliegen mehrerer zugänglicher Halogenbrücken-Donorstellen eine fortlaufende Verknüpfung über Br–N-Kontakte ermöglicht wird, liegt im 1:1-System eine isolierte Halogenbrücke vor, bei der alle potenziellen Brom-Donorstellen bereits in Wechselwirkungen eingebunden sind. Eine

weitere Verknüpfung zu einem polymeren Netzwerk ist dort strukturell nicht möglich, was die hohe Sensitivität der Motivausbildung gegenüber Stöchiometrie und Kristallpackung unterstreicht.



Schema 4.67: Vergleich der Motive im 1:1-Addukt von Me₆TREN mit 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (links) und im polymeren Halogenbrücken-Netzwerk des hier untersuchten Systems (rechts).^[110]

Dies verdeutlicht den gezielten Einsatz von Halogenbrücken als Steuerungsinstrument im *Crystal Engineering*, bei dem bereits kleine Änderungen in der Zusammensetzung oder Kristallpackung zu grundlegend unterschiedlichen Festkörperarchitekturen führen können. Um über die rein geometrische Beschreibung hinaus auch die elektronische Natur der Halogenbrücken näher zu untersuchen, wurde im nächsten Schritt geprüft, ob die vorliegenden Beugungsdaten für eine Multipolverfeinerung geeignet sind. Die Beugungsdaten dieser Messung reichen bis zu einer Auflösung von $d_{\min} = 0.47 \text{ \AA}$, wobei die Daten nur bis etwa $0.50 \text{ \AA}$ vollständig vorliegen. Dennoch wurde geprüft, ob dieser Datensatz für eine Multipolverfeinerung geeignet ist. Die automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* führte zu den in Abbildung 4.112 dargestellten Ergebnissen. Sowohl die Deformationsdichte als auch der LAPLACIAN der Elektronendichte zeigen insgesamt eine chemisch sinnvolle Verteilung ohne Artefakte. Insbesondere lassen sich eine Polarisierung entlang der Br–N-Kontakte sowie Elektronenkonzentrationen an den Stickstoffzentren nachvollziehbar erkennen. Darüber hinaus zeigt das Bromatom eine Anisotropie der Elektronendichte, wobei Elektronenkonzentrationen bevorzugt seitlich zur C–Br-Bindungsachse lokalisiert sind. Dies spricht für eine grundsätzlich stabile Beschreibung der Elektronendichte innerhalb der Grenzen der verfügbaren Datenqualität.



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
3.509	1.791	2.038	2.909	2.287	28743

Abbildung 4.112: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **194**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der Br1–Br2–N2 Ebene C) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der Br4–Br3–N3 (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) und D) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Tabelle 4.51: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **194**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) und (iii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von *NoSpherA2*.

Verbindung (Messnummer)	194 (S0138) (i)	194 (S0138) (ii)	194 (S0138) (iii)
Empirische Formel		C ₂₄ H ₃₀ Br ₄ F ₈ N ₄	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]		846.16	
Temperatur [K]		100	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		C2/c	
<i>a</i> [Å]		20.2843(8)	
<i>b</i> [Å]		12.4283(4)	
<i>c</i> [Å]		24.5013(10)	
α [°]		90	
β [°]		93.2428(13)	
γ [°]		90	
Zellvolumen [Å ³]		6166.9(4)	
Formeleinheit pro Zelle		8	
Berechnete Dichte [g/cm ³]		1.823	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		2.835	
<i>F</i> (000)		3312	
Kristallgröße [mm ³]		0.28 × 0.193 × 0.174	
Strahlungsquelle		AgK α (λ = 0.56086)	
Messbereich 2 θ [°]		2.628 to 73.208	
		−41 ≤ <i>h</i> ≤ 43,	
		−25 ≤ <i>k</i> ≤ 25,	
		−50 ≤ <i>l</i> ≤ 47	
Index-Breite			
Gemessene Reflexe		761813	
Unabhängige Reflexe		29564 [<i>R</i> _{int} = 0.0563, <i>R</i> _{sigma} = 0.0188]	
Daten / Restraints / Parameter	29564/0/367	29564/0/407	29564/0/731
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.039	1.012	1.024
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0238, <i>wR</i> ₂ = 0.0536	<i>R</i> ₁ = 0.0233, <i>wR</i> ₂ = 0.0526	<i>R</i> ₁ = 0.0198, <i>wR</i> ₂ = 0.0348
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0417, <i>wR</i> ₂ = 0.0571	<i>R</i> ₁ = 0.0412, <i>wR</i> ₂ = 0.0563	<i>R</i> ₁ = 0.0380, <i>wR</i> ₂ = 0.0373
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.90 / −0.80	1.13/−1.08	0.76/−1.03

4.2.4.3 Vergleich der topologischen Parameter

Die qualitative Analyse der Elektronendichte liefert erste Hinweise auf die elektronische Ausprägung der Halogenbrücken in diesem System. Um diese Beobachtungen weiter einzuordnen, werden im Folgenden ausgewählte topologische Parameter der Elektronendichte herangezogen. Dabei erfolgt ein direkter Vergleich mit der zuvor diskutierten Struktur des Chinuclidin–Bromtrichlormethan-Addukts, um den Einfluss unterschiedlicher Halogenbrücken-Donoren und -Akzeptorumgebungen auf die topologischen Kenngrößen systematisch zu untersuchen.

Tabelle 4.52: Vergleich ausgewählter topologischer Parameter der Br–N-Halogenbrücken in der **194** und im Chinuclidin–Bromtrichlormethan-Addukt (**190**).

System	Kontakt	Bindungspfad $r_{ij}[\text{\AA}]$	$\rho(\text{BCP})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(\text{BCP})$ [e·Å ⁻⁵]	$G(\text{BCP})$ [kJ/mol]	$V(\text{BCP})$ [kJ/mol]
190	Br1–N1	2.6187	0.21949	2.411	68.76	–71.86
	Br1–N1'	2.8550	0.14367	1.680	42.84	–39.91
194	Br2–N2	2.7779	0.16853	1.9170	50.89	–49.57
	Br3–N3	2.9049	0.13454	1.602	40.13	–36.64

Das Verhältnis $|V|/G$ liegt für alle untersuchten Br–N-Kontakte nahe bei 1 und ist damit charakteristisch für überwiegend geschlossene, nicht-kovalente Wechselwirkungen. Sowohl die Elektronendichte $\rho(\text{BCP})$ als auch der LAPLACIAN $\nabla^2\rho(\text{BCP})$ korrelieren mit der geometrischen Stärke der Halogenbrücken und nehmen mit zunehmendem Br–N-Abstand kontinuierlich ab. Der Vergleich der beiden Systeme zeigt, dass der Bromdonor im Chinuclidin–Bromtrichlormethan-Addukt eine deutlich stärkere Halogenbrücke ausbildet als die aromatisch gebundenen Bromatome im Me₆TREN-System, was sich in höheren Werten für $\rho(\text{BCP})$, $\nabla^2\rho(\text{BCP})$ sowie $|V|$ und G widerspiegelt. Dies ist einerseits auf die höhere Polarisierbarkeit und das durch die Chlorsubstituenten größere σ -Loch des aliphatischen Bromdonors zurückzuführen, andererseits dürfte auch die Natur des Akzeptors eine wesentliche Rolle spielen: Das sterisch rigide Chinuclidin verfügt über ein stark lokalisiertes und gerichtetes freies Elektronenpaar, das als besonders effektiver Halogenbrücken-Akzeptor fungiert und die Wechselwirkung zusätzlich verstärkt. Innerhalb des Me₆TREN-Systems zeigt sich eine klare Abstufung der topologischen

Parameter, die direkt mit den Br–N-Bindungspfaden korreliert und damit die unterschiedliche Ausprägung der einzelnen Halogenbrücken widerspiegelt.

Fazit:

Im Rahmen dieses Abschnitts wurden mehrere Addukte strukturell untersucht, wobei die Entstehung eines Zersetzungsprodukts näher aufgeklärt werden konnte. Zudem wurden hochaufgelöste Strukturdaten ausgewertet, die eine detaillierte Analyse der Elektronendichte in ausgewählten Fällen erlaubten. Die Ergebnisse zeigen, dass die Eignung eines Systems für eine Elektronendichteanalyse nicht allein durch die erreichbare Datenauflösung bestimmt wird, sondern wesentlich vom eingesetzten Donor sowie von der resultierenden Kristallpackung abhängt. Insbesondere konkurrierende Reaktivität bei sp^3 -hybridisierten Bromdonoren kann zur Zersetzung führen und eine weitergehende Analyse erschweren. Durch den Einsatz stark elektronenziehender Substituenten wie der CCl_3 -Gruppe lässt sich diese Problematik reduzieren, was auf eine erhöhte kinetische Stabilität der C–Br-Bindung zurückzuführen ist. Weiterhin zeigt ein untersuchtes Beispiel, dass eine Datenauflösung im Bereich von $d_{\text{min}} \approx 0.47\text{--}0.50 \text{ \AA}$ bereits ausreichend sein kann, um eine belastbare Multipolverfeinerung durchzuführen, sofern Kristallqualität und Packungssituation günstig sind. Demgegenüber können sich Überstrukturen als limitierender Faktor für eine weitergehende Elektronendichteanalyse erweisen.

4.3 Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen

In ihren jeweiligen Masterarbeiten untersuchten ARNOLD RESSEL und MICHAEL NUSS Chalkogenbrücken als gerichtete nicht-kovalente Wechselwirkungen schwerer Chalkogene. Analog zu Halogenbrücken beruhen diese Interaktionen auf der hohen Polarisierbarkeit der Elektronenhülle schwerer Elemente. Im Falle von Tellur kommt hinzu, dass aufgrund seiner Valenzelektronenanordnung die Ausbildung von zwei σ -Löchern entlang der Verlängerungen der kovalenten Te–C-Bindungen möglich ist. Schematisch lässt sich dieses Konzept wie in Abbildung 4.113 dargestellt veranschaulichen.

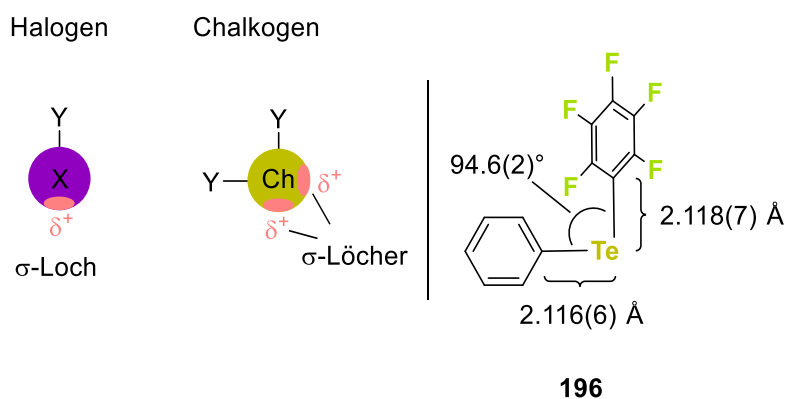


Abbildung 4.113: Ladungsverteilung in einer Organotellurverbindung im Vergleich zu einer Organohalogenverbindung (links) und Bindungslängen und Winkel in einer Organotellurverbindung zum Vergleich.^{[147],[148]}

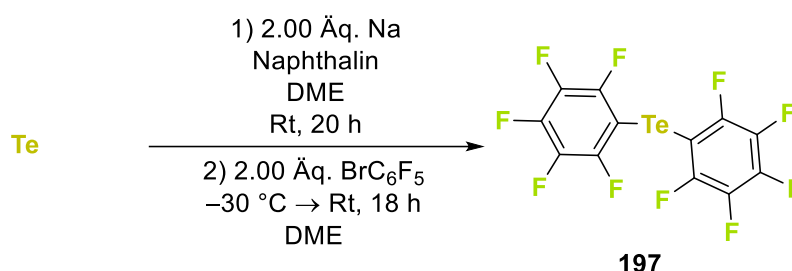
Die Vergleichsstruktur aus Abbildung 4.113 hat A. RESSEL in seiner Masterarbeit charakterisiert. Es zeigt sich, dass unabhängig davon, ob ein fluorierter Aromat vorliegt oder nicht, vergleichbare Bindungslängen beobachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen die von A. RESSEL und M. NUSS beschriebenen intermolekularen und intramolekularen Chalkogenbrücken erstmals systematisch mit den in den vorhergehenden Kapiteln etablierten, kristallographischen und elektronendichtebasierten Methoden untersucht werden. Ziel ist es, die Faktoren zu identifizieren, welche die Stärke dieser Wechselwirkungen beeinflussen. Dabei sollen sowohl strukturelle Aspekte wie Kristallpackung und geometrische Zwänge, als auch elektronische Effekte berücksichtigt werden. Aufbauend auf hochaufgelösten Einkristallröntgenstrukturanalysedaten werden die erhaltenen Elektronendichten mittels Multipolverfeinerung analysiert. Die daraus abgeleiteten topologischen Parameter der Elektronendichte (ρ , $\nabla^2\rho$ an kritischen Punkten) werden jeweils nach der

Strukturdiskussion miteinander verglichen, um erstmals einen Einblick in die Elektronendichtekarakteristik organotellurhaltiger Chalkogenbrücken zu gewinnen. Entsprechende experimentelle Elektronendichteanalysen für Tellurverbindungen sind bislang kaum beschrieben, sodass diese Arbeit einen ersten Beitrag zur systematischen Einordnung solcher Wechselwirkungen leisten soll.

4.3.1 Synthese der Telluride

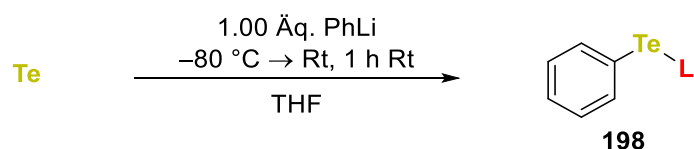
Zur Synthese wurde zunächst zwischen symmetrischen und asymmetrischen Telluriden unterschieden. Das symmetrische Diaryltellurid wurde Schema 4.68 synthetisiert.



Schema 4.68: Synthese des Bis(pentafluorophenyl)tellurids (**197**) über Natriumtellurid in Dimethoxyethan (DME).

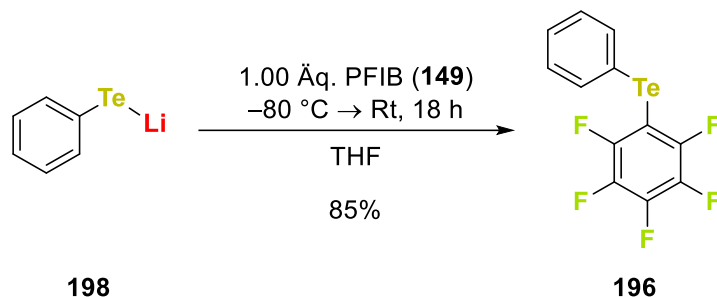
Zur Synthese des Bis(pentafluorophenyl)tellurids wurde zunächst Natriumtellurid durch Umsetzung von elementarem Natrium mit Tellur in Dimethoxyethan (DME) nach der Literaturvorschrift von THIELE *et al.* erzeugt.^[149] Hierbei wurde Naphthalin als Katalysator eingesetzt. Anschließend wurde Brompentafluorbenzol portionsweise in zwei Schritten zu jeweils 1.00 Äquivalent zur Reaktionslösung gegeben. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt destillativ aufgereinigt, wodurch Bis(pentafluorophenyl)tellurid (**197**) in einer Ausbeute von 69 % erhalten werden konnte.

Für die Synthese asymmetrischer Telluride wird Tellur zunächst mit einem Lithiumalkyl umgesetzt, wobei das Tellur in die Li–C-Bindung inseriert (s. Schema 4.69).



Schema 4.69: Synthese des Lithiumphenyltellurids durch Insertion des Tellurs in die Lithium–Kohlenstoffbindung.

Anschließend wird das Lithiumaryltellurid **198** mit einem Elektrophil umgesetzt. Zur Einführung der stark elektronenziehenden Pentafluorphenylgruppe wurde Pentafluoriodbenzol als Elektrophil eingesetzt (Schema 4.70).

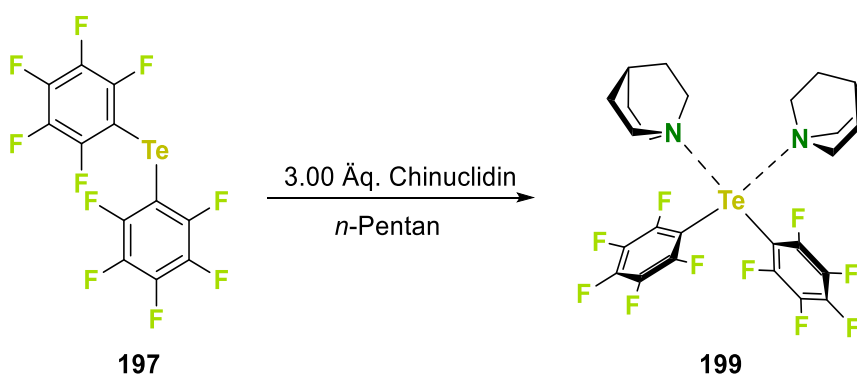


Schema 4.70: Synthese des asymmetrischen Tellurids mit Pentafluoriodbenzol (**149**) als Abfangreagenz.

Eine destillative Aufreinigung lieferte **196** als hellgelben Feststoff in 85% Ausbeute. Die kristallographische Strukturaufklärung wurde von ARNOLD RESSEL im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt. Die für Vergleiche relevanten Bindungslängen und -winkel sind bereits in Abbildung 4.113 dargestellt.

4.3.2 Intermolekulare Chalkogenbrücken

Zur Darstellung des entsprechenden Chalkogenbrückenaddukts wurde Bis(pentafluorphenyl)tellurid (**197**) mit Chinuclidin in *n*-Pentan umgesetzt. Durch langsame Abkühlung der Lösung von Raumtemperatur über $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von etwa einer Woche konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, die anschließend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden.



Schema 4.71: Synthese der Chinuclidin–Bis(pentafluorphenyl)tellurid Chalkogenbrücke **199**.

Die resultierende Verbindung stellt einen symmetrischen Chalkogenbrückendonator dar, bei dem ein Tellurzentrum, substituiert mit zwei Pentafluorphenylresten, über zwei Te–N-Chalkogenbrücken mit zwei Chinuclidin-Molekülen wechselwirkt. **199** kristallisierte im triklinen Kristallgitter in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als farblose Würfel. Diese Verbindung hatte ARNOLD RESSEL mit einer normalen Messung charakterisiert, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit ergänzend hochaufgelöst werden.

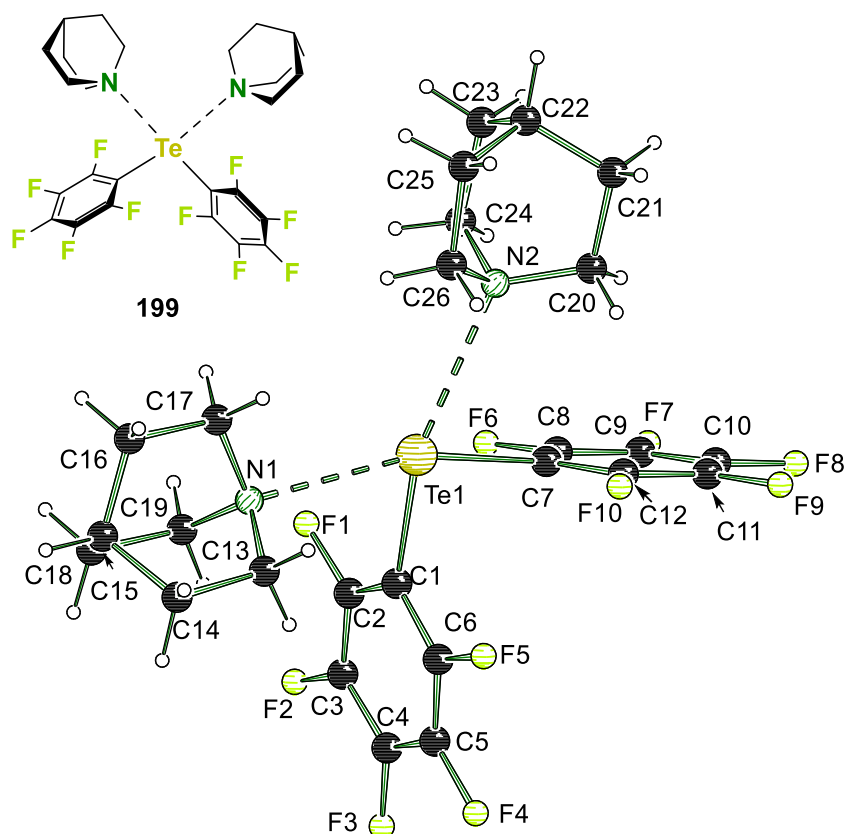


Abbildung 4.114: Molekülstruktur von **199** (B3408) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–C1 2.1596(4), Te1–C7 2.1504(4), Te1–N2 2.7984(3), Te1–N1 2.8893(3), C2–C1–Te1 122.06(3), C7–Te–C1 84.469(14), C1–Te1–N2 162.979(12), C7–Te1–N1 159.878(12), N2–Te1–N1 120.756(9).

Die Chalkogenbrücken werden durch die Länge der Tellur–Stickstoff-Kontakte sowie, die Annäherung an einen 180°-Winkel und die Verlängerung der Tellur–Kohlenstoff-Bindung, analog zu den Halogenbrücken beschrieben. Die Abstände betragen 2.7984(3) Å und 2.8893(3) Å was eine Unterschreitung von 23% bzw. 20% der VAN-DER-WAALS-Radien entspricht. Weiterhin ist eine Abschwächung der Tellur–Kohlenstoffbindungen zu beobachten. Sie weisen eine Verlängerung von 0.032 (Te1–C7) und 0.042 Å (Te1–C1) auf, was für eine antibindende Orbitalwechselwirkung infolge der Chalkogenbrückenbindung spricht. Die zugehörigen Winkel betragen 162.979(12)°

(C1–Te1–N2) und $159.878(12)^\circ$ (C7–Te1–N1) und zeigen damit eine Annäherung an eine lineare Geometrie.

Tabelle 4.53: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **199**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von NoSpherA2.

Verbindung (Messnummer)	199 (B3408) (i)	199 (B3408) (ii)
Empirische Formel	$C_{26}H_{26}F_{10}N_2Te$	
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	684.09	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
a [Å]	10.5732(4)	
b [Å]	11.5915(5)	
c [Å]	12.6516(5)	
α [°]	112.5969(8)	
β [°]	110.8882(8)	
γ [°]	94.3070(8)	
Zellvolumen [Å ³]	1296.38(9)	
Formeleinheit pro Zelle	2	
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.752	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.239	
$F(000)$	676	
Kristallgröße [mm ³]	$0.235 \times 0.226 \times 0.205$	
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Messbereich 2θ [°]	3.84 to 125.576	
Index-Breite	$-26 \leq h \leq 26,$	
	$-28 \leq k \leq 28,$	
	$-31 \leq l \leq 31$	
Gemessene Reflexe	1286371	
Unabhängige Reflexe	42490 [$R_{int} = 0.0617, R_{sigma} = 0.0143$]	
Daten / Restraints / Parameter	42490/0/352	42490/0/611
Goodness-of-fit on F^2	1.051	1.046
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0195, wR_2 = 0.0470$	$R_1 = 0.0167, wR_2 = 0.0280$
R -Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0243, wR_2 = 0.0492$	$R_1 = 0.0215, wR_2 = 0.0295$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.75 / -1.28	0.90 / -0.80

Die Abweichung von 180° ist vermutlich durch das tellurorganische Grundgerüst bedingt, welches gleichzeitig einen kleinen $C7-Te1-C1$ -Winkel von $84.469(14)^\circ$ aufweist. Dieser ist gegenüber dem Edukt um etwa 10° verringert, ebenso könnte der sterische Anspruch der Chinuclidin-Einheiten zusätzlich eine Rolle spielen. Die beobachteten Effekte lassen sich primär durch die Ausbildung der Chalkogenbrücken erklären. Zusätzlich kann die BENT'sche Regel herangezogen werden, da die elektronenziehenden Fluorphenyl-Substituenten den p -Orbitalanteil der $Te-C$ -Bindungen erhöhen und dadurch sowohl die Bindungsverlängerung als auch die beobachteten Winkeländerungen innerhalb des organotellurischen Grundgerüsts begünstigen.^[150] Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Bindungswinkel mit denen des unsymmetrischen Tellur-Edukts verglichen werden.

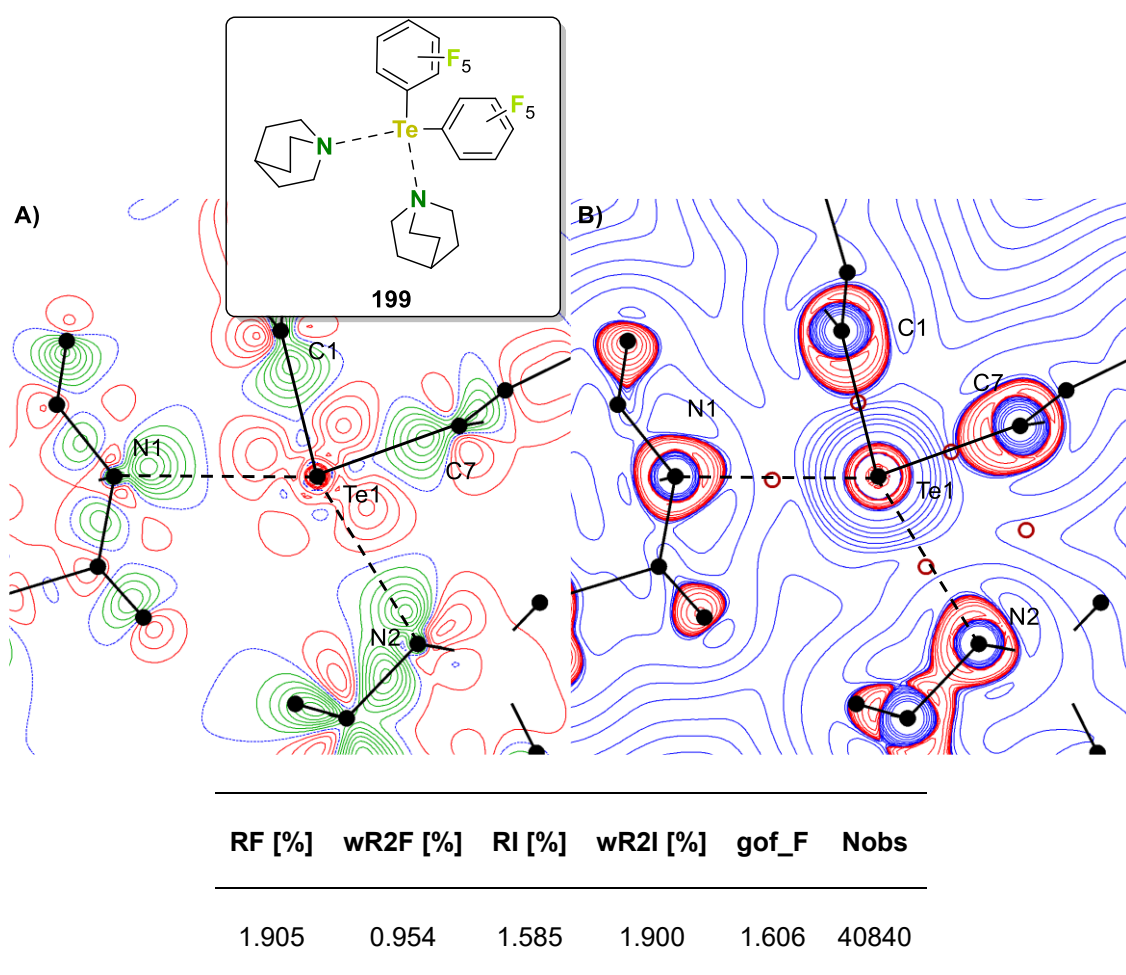
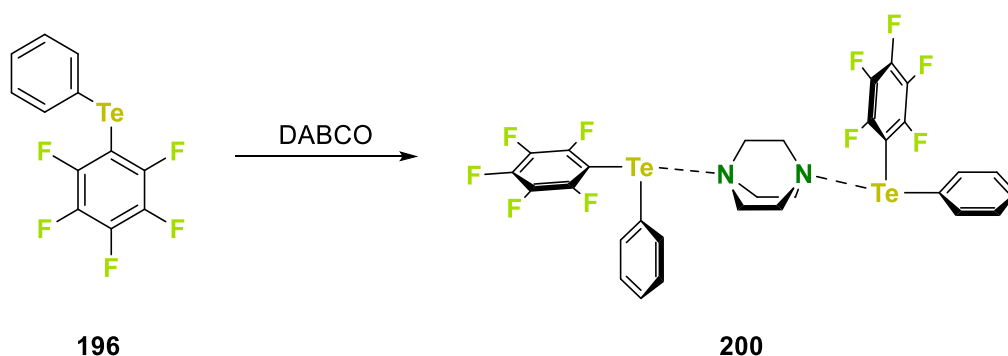


Abbildung 4.115: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **199**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der $N1-Te1-N2$ Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp) und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Zur weitergehenden Interpretation dieser strukturellen Effekte wurden ergänzend Elektronendichtestudien durchgeführt. Hierzu wurde mithilfe von *MoPro* eine automatische Multipolverfeinerung vorgenommen. Die resultierenden Elektronendichteverteilungen sind in Abbildung 4.115 dargestellt. Nach der Strukturdiskussion der nachfolgenden Verbindung werden zudem die topologischen Parameter der Elektronendichte miteinander verglichen. Die Deformationsdichte zeigt eine klare Elektronenakkumulation an den freien Elektronenpaaren der Chinuclidin-Stickstoffzentren N1 und N2. Am Tellurzentrum sind kernnahe Deformationen sowie eine Elektronendepletion zu beobachten. Letztere lässt sich durch die starke Polarisierung der Te–C-Bindungen erklären, die durch die stark elektronenziehenden Fluorphenylsubstituenten hervorgerufen wird. Es wird deutlich, dass hier zwei σ -Löcher vorliegen, wie es in Abbildung 4.113 angenommen wurde.

Die folgende Struktur stellt eine Besonderheit dar, da sie innerhalb eines Kristalls sowohl eine starke als auch eine schwache Tellurbrücke aufweist. Durch Kristallisation von (Phenyl)(pentafluorphenyl)tellurid (**196**) in Gegenwart von DABCO und wenigen Tropfen *iso*-Propanol konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, die anschließend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden



Schema 4.72: Bildung des DABCO-verbrückten Chalkogenbrückenaddukts **200** von (Phenyl)(pentafluorphenyl)tellurid (**196**).

In der asymmetrischen Einheit sind zwei Moleküle einer unsymmetrischen tellurorganischen Verbindung enthalten, die jeweils einen Phenyl- und einen Fluorphenylsubstituenten tragen und über ein DABCO-Molekül (**172**) miteinander verknüpft sind. Diese Anordnung erlaubt es, den Einfluss der durch DABCO vermittelten Chalkogenbrücke unmittelbar zu untersuchen. Zum einen liegt das entsprechende Edukt **196** als Referenzstruktur vor, zum anderen sind innerhalb derselben Kristallstruktur sowohl ein stark als auch ein schwächer wechselwirkendes Tellurzentrum vorhanden.

Zusätzlich stehen jeweils die nicht koordinierten aromatischen Substituenten als interne Vergleichsreferenzen zur Verfügung. **200** kristallisierte im triklinen Kristallgitter in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als farbloses Plättchen.

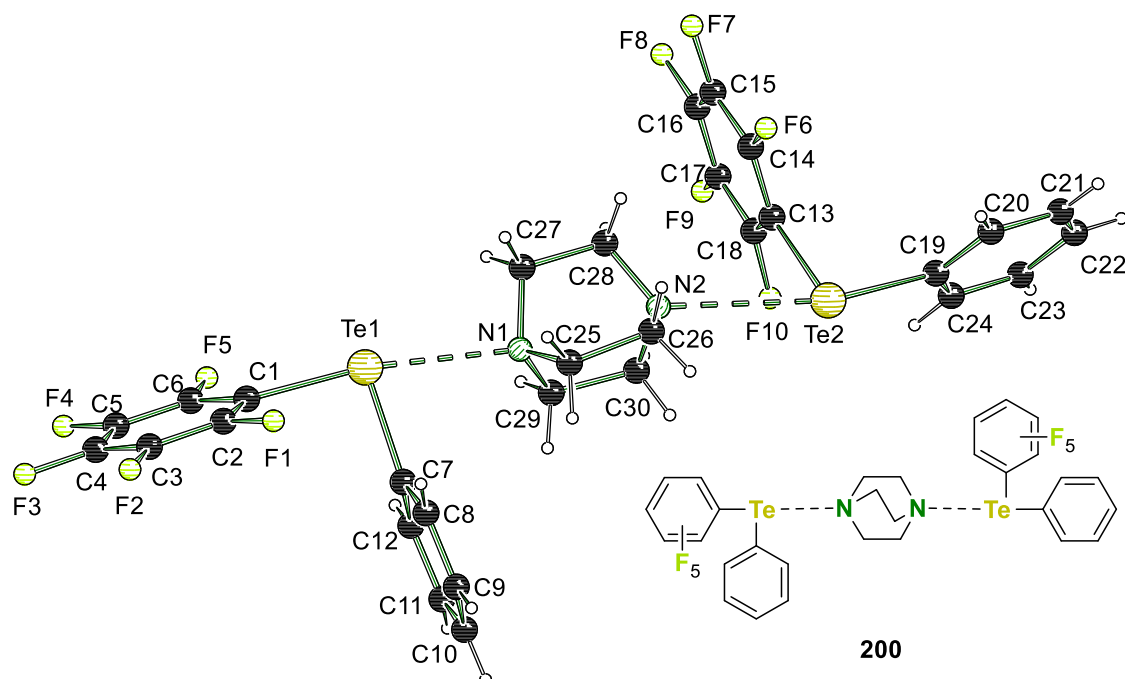


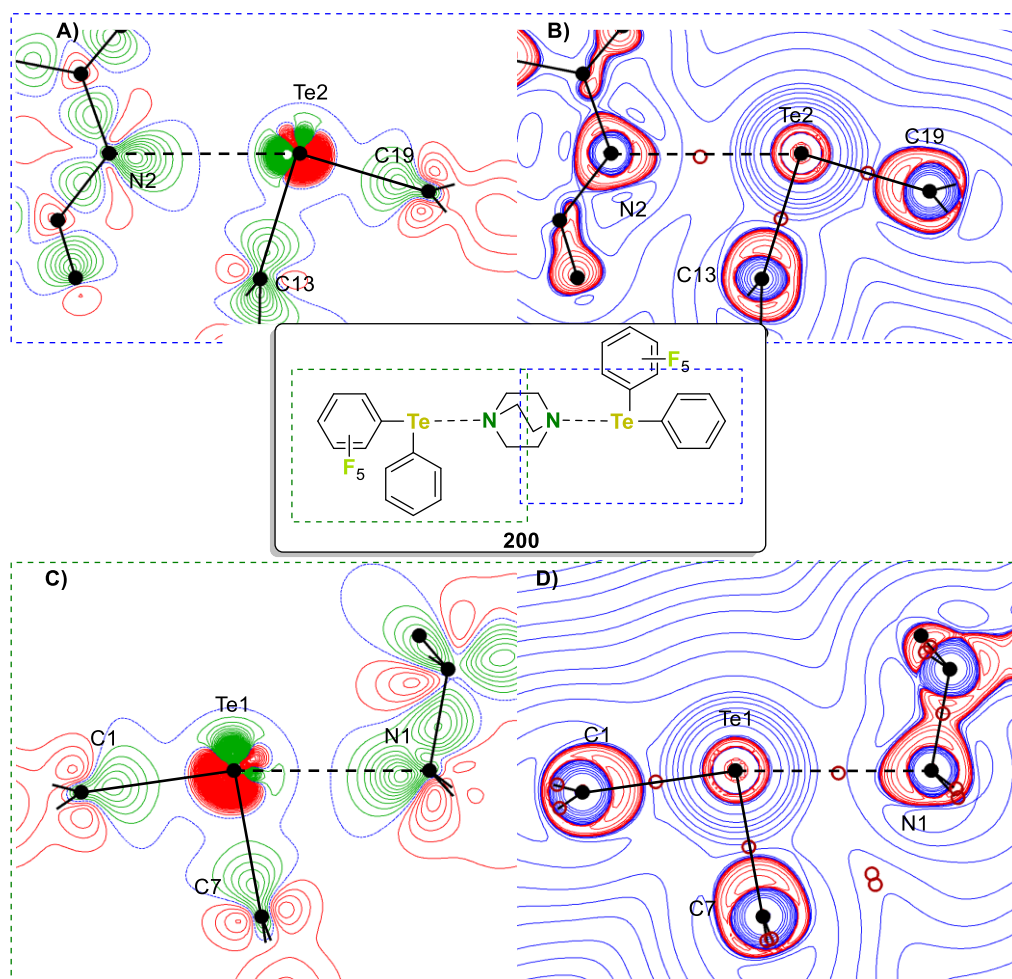
Abbildung 4.116: Molekülstruktur von **200** (B3220) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–C1 2.1724(4), Te1–C7 2.1193(4), Te2–C13 2.1237(4), Te2–C19 2.1345(4), Te1–N1 2.7539(4), Te2–N2 3.0308(4), C1–Te1–N1 171.806(14). C7–Te1–N1 79.432(15), C13–Te2–N2 72.768(13), C19–Te2–N2 163.409(13), C7–Te1–C1 92.375(17), C13–Te2–C19 90.710(15).

In Struktur **200** liegen zwei kristallographisch unabhängige Tellurzentren (Te1 und Te2) vor, die sich deutlich hinsichtlich der Ausbildung ihrer Chalkogenbrücken unterscheiden. Am Tellurzentrum Te1 wird eine Tellur–Stickstoff-Wechselwirkung beobachtet. Der Abstand Te1–N1 beträgt 2.7539(4) Å und unterschreitet damit die Summe der VAN-DER-WAALS Radien um ungefähr 24%. Gleichzeitig zeigt der Winkel C1–Te1–N1 mit 171.806(14)° eine nahezu lineare Anordnung, wie es für die Ausbildung einer Chalkogenbrücke, durch das Vorliegen eines σ -Lochs angenommen wird. Die Te–C-Bindung zu C1 ist mit 2.1724(4) Å im Vergleich zum Edukt (2.12 Å) deutlich verlängert, während die zweite Te–C-Bindung [Te1–C7 = 2.1193(3) Å] weitgehend unverändert bleibt. Der C7–Te1–C1-Winkel beträgt 92.375(17)° und ist damit gegenüber dem Edukt (94.6(2)°) verkleinert. Im Gegensatz dazu zeigt das zweite Tellurzentrum Te2 lediglich eine schwächere Chalkogenbrücke.

Tabelle 4.54: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **200**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von NoSpherA2.

Verbindung (Messnummer)	200 (B3220) (i)	200 (B3220) (ii)
Empirische Formel	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NF}_5\text{Te}$	
Formelmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	427.85	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
a [Å]	9.4897(4)	
b [Å]	12.9200(5)	
c [Å]	13.1504(6)	
α [°]	71.5207(7)	
β [°]	83.8181(7)	
γ [°]	74.0562(7)	
Zellvolumen [Å ³]	1469.99(11)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.933	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.073	
$F(000)$	820	
Kristallgröße [mm^3]	$0.3 \times 0.28 \times 0.14$	
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Messbereich 2θ [°]	3.438 to 126.22	
Index-Breite	$-23 \leq h \leq 22$,	
	$-32 \leq k \leq 32$,	
	$-32 \leq l \leq 32$	
Gemessene Reflexe	2084574	
Unabhängige Reflexe	48483 [$R_{\text{int}} = 0.0688$, $R_{\text{sigma}} = 0.0115$]	
Daten / Restraints / Parameter	48483/0/397	48483/0/639
Goodness-of-fit on F^2	1.026	1.06
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0191$, $wR_2 = 0.0436$	$R_1 = 0.0155$, $wR_2 = 0.0224$
R -Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0263$, $wR_2 = 0.0469$	$R_1 = 0.0227$, $wR_2 = 0.0243$
Restelektronendichte [$\text{e} \text{ Å}^{-3}$]	1.76 / -1.47	0.53 / -0.87

Mit einem Te–N-Abstand von 3.0308(4) Å unterschreitet dieser Kontakt die Summe der VAN-DER-WAALS Radien nur um etwa 16%. Der Winkel C19–Te2–N2 beträgt 163.409(13)° und weicht deutlich stärker von der Linearität ab. Die Te–C-Bindungen sind mit 2.1237(4) Å (Te2–C13) bzw. 2.1345(4) Å (Te2–C19) nur moderat verändert. Auffällig ist, dass der C13–Te2–C19-Winkel mit 90.710(15)° gegenüber dem Edukt noch stärker verkleinert ist als im Fall der stärkeren Chalkogenbrücke an Te1, was sich nur durch einen Einfluss der Kristallpackung erklären lässt.



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs

1.943	0.955	1.326	1.903	1.854	45564

Abbildung 4.117: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **200**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N2–Te2–C13 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ ; C) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C7–Te1–N1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); D) LAPLACE-Operator ∇^2 der

Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Zur weitergehenden Unterscheidung der starken und schwächeren Chalkogenbrücken wurde für diese Struktur eine automatische Multipolverfeinerung mit *MoPro* durchgeführt. Die resultierenden Elektronendichteverteilungen für die starke Chalkogenbrücke (oben, Abbildungen A und B) sowie für die schwächere Wechselwirkung (unten, Abbildungen C und D) sind in Abbildung 4.117 dargestellt.

Für das Tellurzentrum Te1 zeigt sich eine Elektronenakkumulation in der Region des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom N1, begleitet von einer gerichteten Polarisierung der Elektronendichte am Tellurzentrum entlang der Te–N-Achse. Dies äußert sich in der Ausbildung eines σ -Lochs. Im Gegensatz dazu ist für das zweite Tellurzentrum Te2 zwar ebenfalls eine Elektronenakkumulation am Stickstoffatom N2 erkennbar, jedoch ohne die Ausbildung eines σ -Lochs zwischen Te2 und N2. Der LAPLACIAN der Elektronendichte zeigt in beiden Fällen ein physikalisch konsistentes Bild ohne Hinweise auf Artefakte, was die qualitative Interpretation der Elektronendichteverteilungen erlaubt.

Infolgedessen sollen sich jetzt die topologischen Parameter der Bindungskritischen Punkte der intermolekularen Chalkogenbrücken angeschaut werden (s. Tabelle 4.55).

Tabelle 4.55: Vergleich ausgewählter topologischer Parameter der Te–N-Chalkogenbrücken in der **199** und **200**.

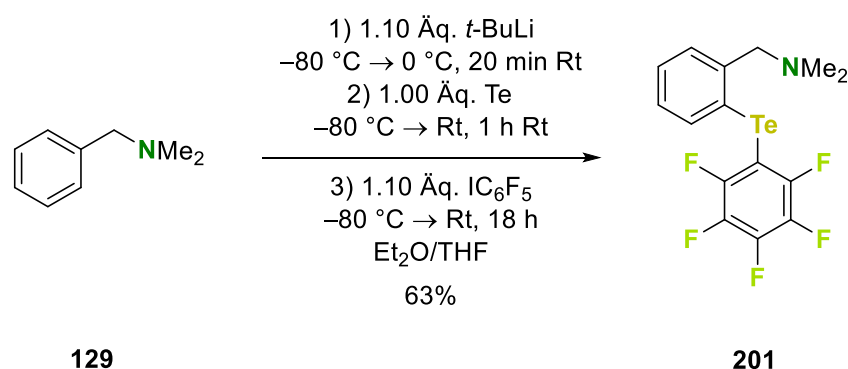
System	Kontakt	Bindungspfad r_{ij} [Å]	$\rho(\text{BCP})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(\text{BCP})$ [e·Å ⁻⁵]	$G(\text{BCP})$ [kJ/mol]	$V(\text{BCP})$ [kJ/mol]
(C ₆ F ₅) ₂ Te 199	Te1–N1	2.8895	0.17423	1.246	39.62	–45.31
	Te1–N2	2.7983	0.20858	1.366	47.75	–58.30
(PhTePhF) ₂ DABCO 200	Te1–N1	2.7544	0.24189	1.700	60.24	–74.18
	Te2–N2	3.0303	0.14296	1.168	33.43	–35.05

Das Verhältnis $|V|/G$ liegt für alle untersuchten Te–N-Kontakte im Bereich nahe bei 1 und ist damit charakteristisch für nicht-kovalente Wechselwirkungen. Sowohl die

Elektronendichte $\rho(\text{BCP})$ als auch der LAPLACIAN $\nabla^2\rho(\text{BCP})$ korrelieren deutlich mit der geometrischen Stärke der Chalkogenbrücken und nehmen mit zunehmendem Te–N-Bindungspfad kontinuierlich ab. Der Vergleich der untersuchten Systeme zeigt, dass die Tellurzentren mit stärkerer Chalkogenbrückenbindung deutlich höhere Werte für $\rho(\text{BCP})$, $\nabla^2\rho(\text{BCP})$ sowie für die Energiedichten $|V|$ und G aufweisen als die schwächeren Wechselwirkungen (s. Kapitel 4.2.1.4).

4.3.3 Intramolekulare Chalkogenbrücken

Für die Darstellung der intramolekularen Tellurverbindungen wurde ausgenutzt, dass elementares Tellur in Lithium–Kohlenstoff-Bindungen insertiert (s. Schema 4.69). Hierzu wurde zunächst Benzylamin lithiiert. Die so gebildeten Aryllithium-Spezies wurden anschließend mit Tellur und Pentafluoriodbenzol (PFIB) umgesetzt, wodurch unsymmetrische Telluride erhalten wurden (Schema 4.73).



Schema 4.73: Lithiierung des Benzylamins mit anschließender Tellurinsektion und elektrophiler Substitution mit Pentafluoriodbenzol zur Bildung von **201**.

Nach wässriger Aufarbeitung und Aufreinigung wurde **201** als hellgelblicher Feststoff in 63 % Ausbeute isoliert. Durch Kristallisation aus THF konnten geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung **201** kristallisiert in zwei konformationell unterschiedlichen polymorphen Modifikationen, die im Folgenden als α -**201** und β -**201** bezeichnet werden. Das erste untersuchte intramolekulare Telluramin-Polymorph α -**201** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ als farblose Blöcke.

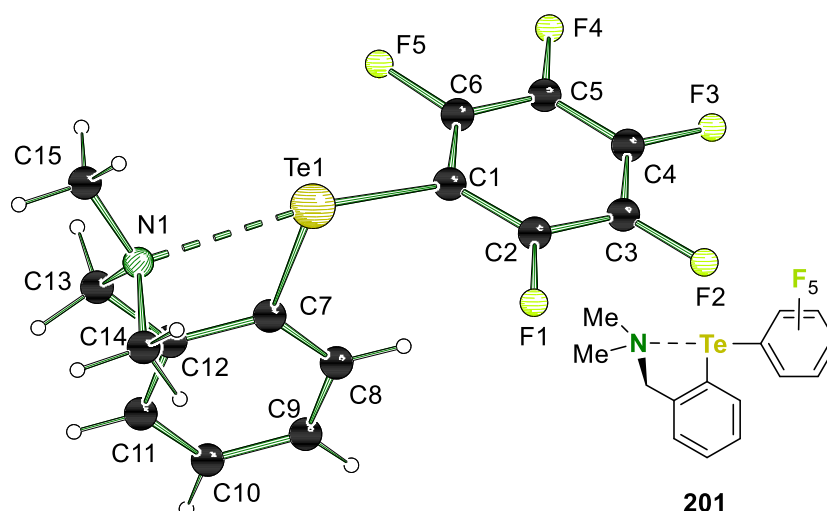


Abbildung 4.118: Molekülstruktur von α -**201** (B3637) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–N1 2.6164(4), Te1–C1 2.1798(5), Te1–C7 2.1213(5), N1–C13 1.4642(7), N1–C14 1.4680(8), N1–C15 1.4595(8), C1–Te1–N1 164.437(17), C7–Te1–C1 91.424(19), C1–Te1–C7–C12 $-161.71(4)$.

In dieser Struktur wird eine intramolekulare Tellur–Stickstoff-Wechselwirkung zwischen Te1 und N1 beobachtet. Der Abstand Te1–N1 beträgt 2.6164(4) Å und liegt damit deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien, sodass die Wechselwirkung eindeutig als intramolekulare Chalkogenbrücke zu klassifizieren ist. Die Ausbildung der Chalkogenbrücke geht mit einer deutlichen Verlängerung der beteiligten Te–C-Bindung einher. Während die Te1–C7-Bindung mit 2.1213(5) Å im Bereich des Edukts liegt, ist die Te1–C1-Bindung auf 2.1798(5) Å verlängert, was auf eine antibindende Wechselwirkung hindeutet. Die C–N-Bindungslängen am Stickstoffatom (N1–C13 = 1.4642(7) Å, N1–C14 = 1.4680(8) Å, N1–C15 = 1.4595(8) Å) zeigen keine signifikanten Unterschiede und deuten auf eine reguläre Bindungssituation am Aminstickstoff hin. Der Winkel C1–Te1–N1 beträgt 164.437(17)° und liegt damit nahe an einer linearen Anordnung. Eine weitere Annäherung an 180° ist aufgrund der intramolekularen Fixierung von Donor und Akzeptor geometrisch eingeschränkt, da dies eine deutliche Verzerrung des Tellurgrundgerüsts erfordern würde. Der C7–Te1–C1-Winkel ist mit 91.424(19)° im erwarteten Bereich für Organotellurverbindungen, jedoch im Vergleich zur Referenzverbindung **196** um 3° verringert.

Tabelle 4.56: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **201**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von NoSpherA2.

Verbindung (Messnummer)	201 (B3637) (i)	201 (B3637) (ii)
Empirische Formel	C ₁₅ H ₁₂ F ₅ NTe	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	428.86	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
<i>a</i> [Å]	11.9850(4)	
<i>b</i> [Å]	10.2543(3)	
<i>c</i> [Å]	12.4146(4)	
α [°]	90	
β [°]	97.7294(6)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1511.86(8)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.884	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.015	
<i>F</i> (000)	824	
Kristallgröße [mm ³]	0.327 × 0.208 × 0.181	
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 θ [°]	4.436 to 119.998	
Index-Breite	–29 ≤ <i>h</i> ≤ 29,	
	–24 ≤ <i>k</i> ≤ 24,	
	–30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	
Gemessene Reflexe	1060454	
Unabhängige Reflexe	22918 [<i>R</i> _{int} = 0.0750, <i>R</i> _{sigma} = 0.0122]	
Daten / Restraints / Parameter	22918/0/201	22918/0/332
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.027	1.022
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (I)]	<i>R</i> ₁ = 0.0216, <i>wR</i> ₂ = 0.0546	<i>R</i> ₁ = 0.0170, <i>wR</i> ₂ = 0.0286
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0290, <i>wR</i> ₂ = 0.0579	<i>R</i> ₁ = 0.0244, <i>wR</i> ₂ = 0.0304
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.16 / –1.59	0.81 / –0.72

Der zweite Polymorph der Verbindung β -**201** kristallisierte ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$, jedoch in Form farbloser Plättchen und unterscheidet sich in der Konformation des Benzylamin-Substituenten zur vorherigen Struktur.

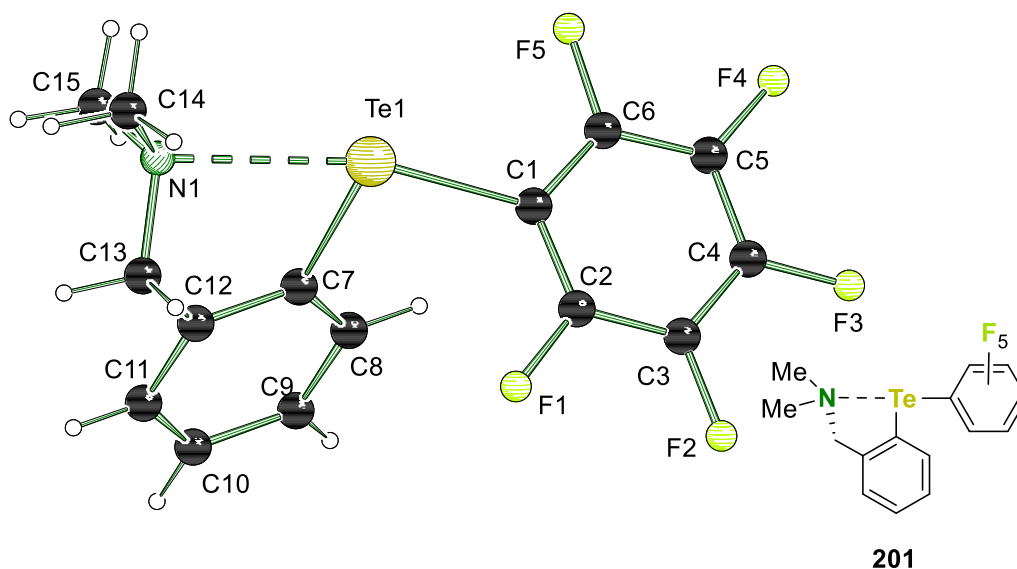
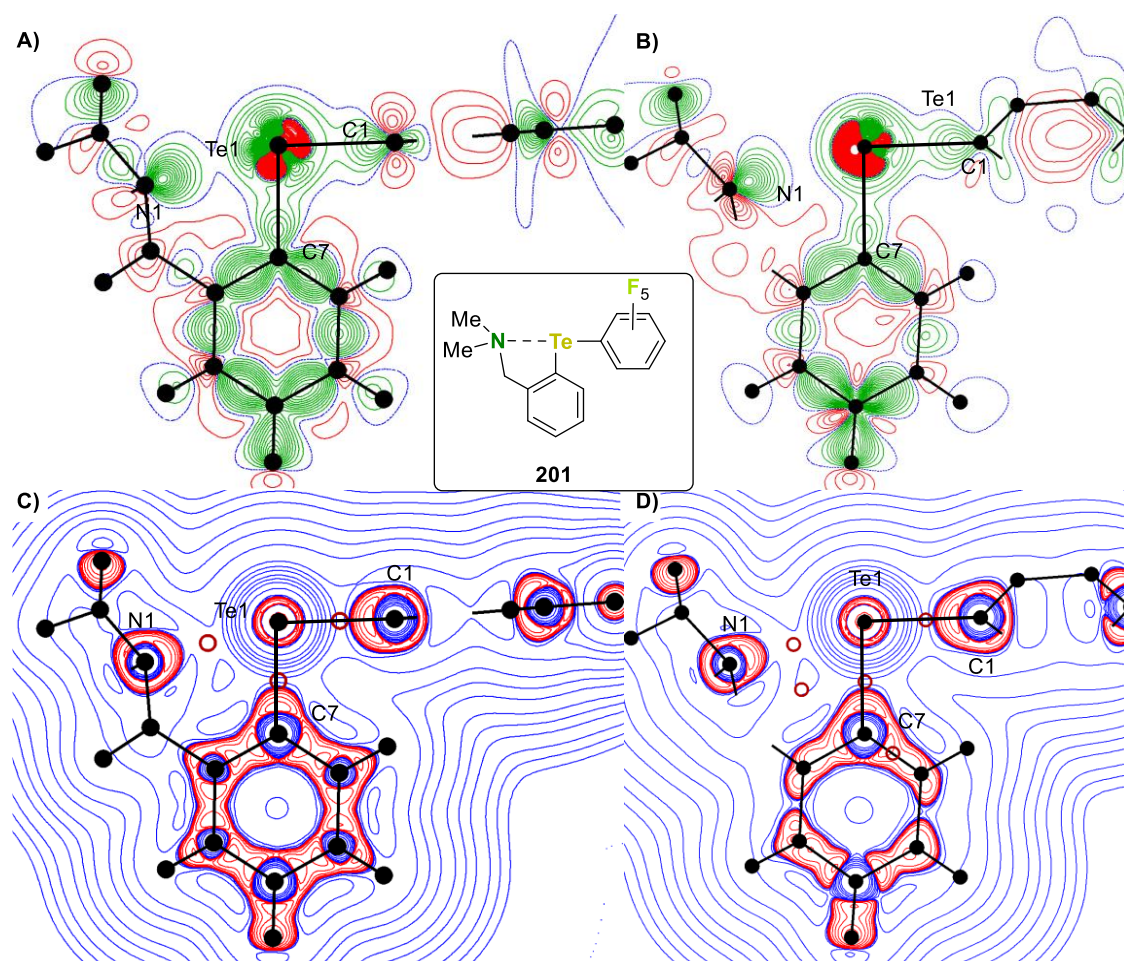


Abbildung 4.119: Molekülstruktur von β -**201** (B3618) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–N1 2.6524(3), Te1–C1 2.1690(4), Te1–C7 2.1224(4), N1–C13 1.4627(6), N1–C14 1.4605(7), N1–C15 1.4617(6), C1–Te1–N1 164.322(14), C7–Te1–C1 92.215(14), C1–Te1–C7–C12 156.88(3).

Auch hier wird eine intramolekulare Te–N-Wechselwirkung beobachtet, der Abstand Te1–N1 beträgt jedoch mit 2.6524(3) Å einen etwas größeren Wert als in α -**201**. Die Te–C-Bindungslängen zeigen ein ähnliches Bild. Die Te1–C1-Bindung ist mit 2.1690(4) Å moderat verlängert, während die zweite Te–C-Bindung [Te1–C7 = 2.1224(4) Å] weiterhin im Bereich des Edukts liegt. Der Winkel C1–Te1–N1 beträgt 164.322(14)° und ist damit vergleichbar zu α -**201**, während der C7–Te1–C1-Winkel mit 92.215(14)° geringfügig größer ist. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch in der Konformation des Benzylamin-Arms. Der Torsionswinkel C1–Te1–C7–C12 beträgt in β -**201** 156.88(3)° und beschreibt damit eine annähernd antiperiplanare Anordnung. Im Vergleich dazu weist der entsprechende Torsionswinkel im Polymorph α -**201** einen Wert von –161.71(4)° auf, was eine antiperiplanare Orientierung mit entgegengesetzter Drehrichtung relativ zur durch C1–Te1–C7 definierten Ebene widerspiegelt. Diese unterschiedliche Orientierung führt zu einer geringfügig weniger günstigen räumlichen Vororganisation von Donor und Akzeptor und korreliert mit dem längeren Te–N-Abstand sowie der insgesamt schwächeren intramolekularen Chalkogenbrücke. Im Folgenden sollen nun die

Deformationsdichten und die LAPLACIAN der jeweiligen Polymorphe untersucht werden (s. Abbildung 4.120).



Struktur	RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
α-201	2.696	1.388	1.454	2.569	1.886	24186
β-201	2.368	1.379	1.347	2.500	2.017	28438

Abbildung 4.120: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur **201**. A) und C) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der N1–Te1–C7 Ebene für α-**201** (A) und β-**201** (C); (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen). B) und D) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ für α-**201** (B) und β-**201** (D); (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp/ rcp) und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerungen.

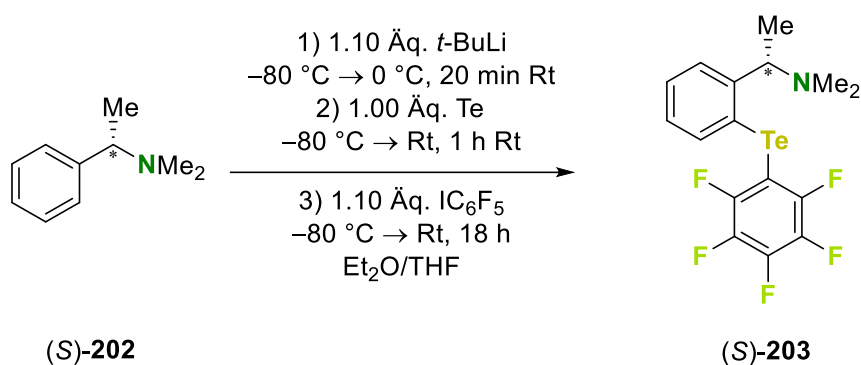
Die Deformationsdichten der beiden polymorphen Modifikationen unterscheiden sich deutlich. Während im Polymorph α-**201** trotz des kürzeren Te–N-Abstands kein klar

lokalisiertes σ -Loch am Tellurzentrum erkennbar ist, zeigt β -**201** eine Elektronendepletion entlang der Te–N-Achse. Das fehlende σ -Loch in α -**201** lässt sich möglicherweise durch den sehr kurzen Te–N-Abstand erklären, bei dem die Wechselwirkung einen stark polarisierten, partiell kovalenten Charakter annimmt und die Elektronendichte des Stickstoff-Elektronenpaars bereits deutlich in den Kontaktbereich hineinragt. Darüber hinaus kann die planare Orientierung des aromatischen Ringsystems an Te–C1 die Polarisierung am Tellurzentrum beeinflussen und damit die Ausbildung eines klar lokalisierten σ -Lochs abschwächen. Die in der Deformationsdichte deutlich sichtbare π -Elektronendichte des aromatischen Ringsystems legt nahe, dass diese delokalisierte Elektronendichte zur elektronischen Umgebung des Tellurzentrums beiträgt und dessen Polarisierung mitbestimmt. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass das schwache σ -Loch auf Limitierungen der Multipolverfeinerung zurückzuführen ist, sodass die Elektronendepletion entlang der Te–N-Achse in diesem Fall nicht eindeutig dargestellt werden kann. Der LAPLACIAN der Elektronendichte zeigt in beiden Fällen dennoch ein physikalisch konsistentes Bild mit klarer Elektronenakkumulation an den Stickstoffzentren und ohne Hinweise auf Verfeinerungsartefakte. Damit sind die beobachteten Unterschiede in der Deformationsdichte möglicherweise strukturell bedingt.

Tabelle 4.57: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **201**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von NoSpherA2.

Verbindung (Messnummer)	201 (B3618) (i)	201 (B3618) (ii)
Empirische Formel	$C_{15}H_{12}F_5NTe$	
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	428.86	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
a [Å]	12.1104(4)	
b [Å]	9.4768(3)	
c [Å]	13.4030(4)	
α [°]	90	
β [°]	97.7550(6)	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1524.17(8)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.869	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.999	
$F(000)$	824	
Kristallgröße [mm ³]	$0.212 \times 0.21 \times 0.148$	
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Messbereich 2θ [°]	4.256 to 140.01	
Index-Breite	$-31 \leq h \leq 31,$	
	$-24 \leq k \leq 24,$	
	$-35 \leq l \leq 35$	
Gemessene Reflexe	1357592	
Unabhängige Reflexe	29296 [$R_{int} = 0.0825, R_{sigma} = 0.0114$]	
Daten / Restraints / Parameter	29296/0/202	29296/0/226
Goodness-of-fit on F^2	1.032	0.986
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0215,$ $wR_2 = 0.0541$	$R_1 = 0.0189,$ $wR_2 = 0.0480$
R -Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0289,$ $wR_2 = 0.0575$	$R_1 = 0.0262,$ $wR_2 = 0.0512$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	1.65 / -1.90	0.86 / -1.12

Aufbauend auf den beiden konformationell unterschiedlichen polymorphen Modifikationen von **201**, bei denen sich der Einfluss der intramolekularen Präorganisation auf die Stärke der Chalkogenbrücke deutlich zeigte, wurde im Folgenden ein chirales Telluramin-System untersucht (s. Schema 4.74).



Schema 4.74: Lithiierung des chiralen Benzylamins (S)-**202** mit anschließender Tellurinsertion und elektrophiler Substitution mit Pentafluoriodbenzol zur Bildung von (S)-**203**.

Hierzu wurde (S)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (**202**) analog zu den zuvor beschriebenen Systemen zunächst lithiiert und anschließend mit Tellur sowie Pentafluoriodbenzol umgesetzt, wodurch das entsprechende unsymmetrische Tellurid (S)-**203** erhalten wurde.

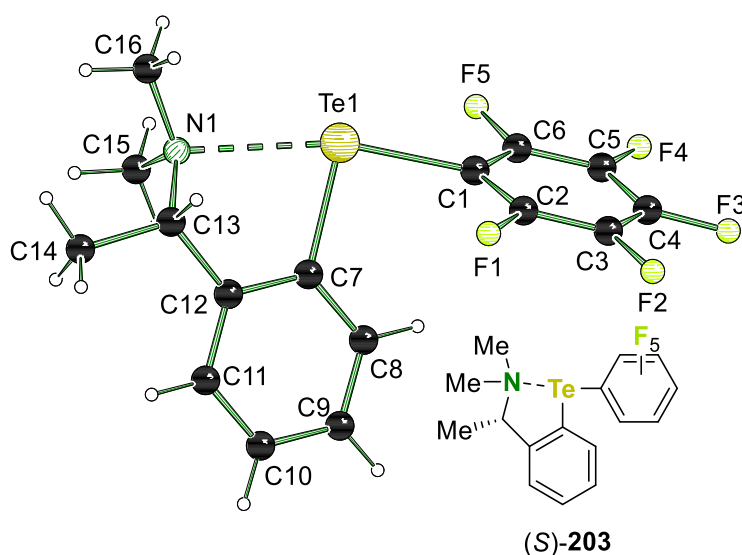
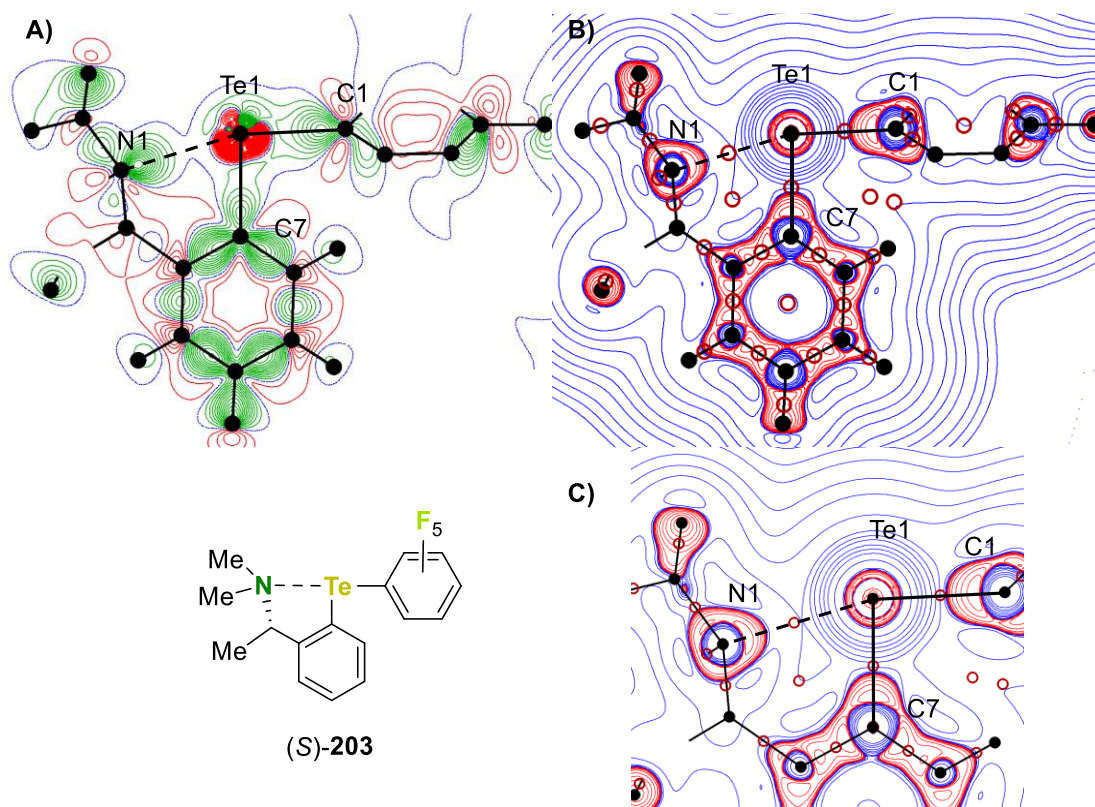


Abbildung 4.121: Molekülstruktur von (S)-**203** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–N1 2.5907(3), Te1–C1 2.1865(4), Te1–C7 2.1222(4), N1–C13 1.4783(5), N1–C15 1.4605(5), N1–C16 1.4660(6), C1–Te1–N1 165.829(13), C7–Te1–C1 92.769(15), C1–Te1–C7–C12 163.74(3).

Durch Kristallisation aus THF konnten geeignete Einkristalle erhalten werden. Die chirale Verbindung (S)-**203** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ als farblose Plättchen. Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen achiralen Systemen weist (S)-**203** eine zusätzliche Methylsubstitution am Aminseitenarm auf, die zu einer erhöhten sterischen Beanspruchung des intramolekularen Tellur–Stickstoff-Motivs führt. In der Festkörperstruktur von (S)-**203** wird eine intramolekulare Te–N-Wechselwirkung beobachtet. Der Abstand Te1–N1 beträgt 2.5907(3) Å und ist damit nochmals kürzer als in den beiden achiralen Polymorphen. Gleichzeitig zeigt sich eine deutliche Verlängerung der beteiligten Te–C-Bindung (Te1–C1 = 2.1865(4) Å), während die zweite Te–C-Bindung (Te1–C7 = 2.1222(4) Å) weiterhin im Bereich des Edukts liegt. Diese Kombination deutet auf eine weiter verstärkte elektronische Aktivierung des Tellurzentrums hin. Der Winkel C1–Te1–N1 beträgt 165.829(13)° und liegt damit näher an einer linearen Anordnung als in den achiralen Polymorphen, was auf eine günstigere Ausrichtung entlang der Te–C1-Achse schließen lässt. Gleichzeitig bleibt der C7–Te1–C1-Winkel mit 92.769(15)° im für Organotellurverbindungen typischen Bereich.^[147] Der Torsionswinkel C1–Te1–C7–C12 von 163.74(3)° beschreibt eine nahezu antiperiplanare Anordnung und weist auf eine effektive intramolekulare Vororganisation hin. Insgesamt vereint das chirale System (S)-**203** strukturelle Merkmale beider zuvor diskutierter achiraler Modifikationen. Einerseits wird durch die zusätzliche Methylsubstitution eine erhöhte sterische Einschränkung des Grundgerüsts erzeugt, andererseits führt diese Fixierung zu einer besonders günstigen Vororganisation von Donor und Akzeptor. In der Konsequenz resultiert eine nochmals verkürzte Te–N-Distanz und damit eine weiter verstärkte intramolekulare Chalkogenbrücke. Zur weiteren Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurde eine Multipolverfeinerung durchgeführt (Abbildung 4.122).

Der LAPLACE-Operator der Elektronendichte zeigt für (S)-**203** ein physikalisch konsistentes Bild mit klarer Elektronenkonzentration an den Stickstoffzentren. Hinweise auf Verfeinerungsartefakte oder nicht-physikalische Dichteverteilungen sind nicht erkennbar, sodass die qualitative Interpretation der Deformationsdichte abgesichert ist. Im Vergleich zu α -**201** ist in der Deformationsdichte von (S)-**203** eine klarere Elektronendepletion entlang der Te–N-Achse erkennbar, die auf die Ausbildung eines σ -Lochs hinweist. Dies legt nahe, dass die Orientierung des aromatischen Substituenten die Polarisationsverteilung am Tellurzentrum beeinflusst.



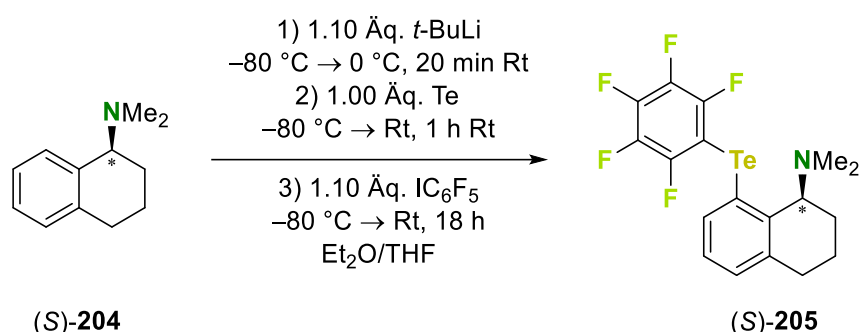
RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
1.509	1.099	1.231	2.094	1.605	29227

Abbildung 4.122: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur (S)-203. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C7–Te1–N1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Tabelle 4.58: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S)-**203**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von NoSpherA2.

Verbindung (Messnummer)	203 (B3640) (i)	203 (B3640) (ii)
Empirische Formel	$C_{16}H_{14}F_5NTe$	
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	442.88	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
a [Å]	5.9339(3)	
b [Å]	10.5943(5)	
c [Å]	24.6669(13)	
α [°]	90	
β [°]	90	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1550.70(13)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.897	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.968	
$F(000)$	856	
Kristallgröße [mm ³]	$0.299 \times 0.246 \times 0.111$	
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Messbereich 2θ [°]	4.184 to 138.654	
Index-Breite	$-15 \leq h \leq 14,$	
	$-26 \leq k \leq 27,$	
	$-64 \leq l \leq 64$	
Gemessene Reflexe	1184887	
Unabhängige Reflexe	29582 [$R_{int} = 0.0641, R_{sigma} = 0.0116$]	
Daten / Restraints / Parameter	29582/0/211	29582/0/344
Goodness-of-fit on F^2	1.083	1.042
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0147, wR_2 = 0.0332$	$R_1 = 0.0133, wR_2 = 0.0215$
R -Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0166,$ $wR_2 = 0.0339$	$R_1 = 0.0152,$ $wR_2 = 0.0221$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	1.06 / -0.66	0.67 / -0.34
Flack-Parameter	$-0.0162(19)$	$0.0079(17)$

Die zuvor diskutierten Benzylamin-basierten Tellurverbindungen haben gezeigt, dass die Ausbildung und Stärke intramolekularer Te–N-Chalkogenbrücken maßgeblich durch die geometrische Vororganisation des Donor- und Akzeptorzentrums sowie durch die elektronische Umgebung des Telluratoms bestimmt wird. Insbesondere Konformation, Substituenteneffekte und die Orientierung aromatischer π -Systeme erwiesen sich als zentrale Einflussgrößen auf die Polarisationsverteilung und die Ausprägung des σ -Lochs. Zur weiteren Untersuchung sollten 1,2,3,4-Tetrahydronaphthylamin-Derivate untersucht werden (s. Schema 4.75). Durch das noch starrere Kohlenstoffgerüst, wird davon ausgegangen, dass durch die Präorganisation noch kürzere Chalkogenbrücken ausgebildet werden.



Schema 4.75: Lithiierung von (S)-204, anschließende Insertion von Tellur in die Li–C-Bindung und elektrophile Substitution mit Pentafluoriodbenzol zur Bildung von (S)-205.

Verbindung (S)-205 kristallisierte im orthorhombischen Kristallgitter in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ als farblose Blöcke.

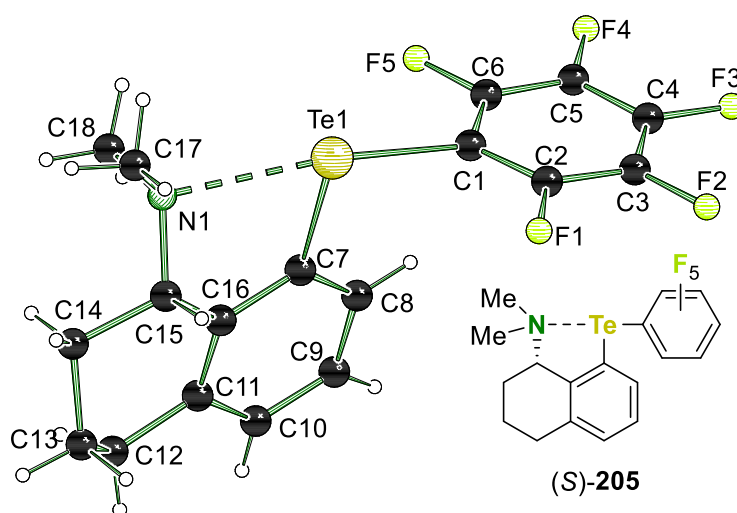


Abbildung 4.123: Molekülstruktur von (S)-205 im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–C1 2.1208(6), Te1–C1 2.1906(7), Te1–N1 2.5760(7), C1–Te1–C7 92.54(3),

N1–Te1–C1 165.25(3), C12–C13–C14 109.42(8), C13–C14–C15 110.98(7), C14–C15–N1 114.89(7), C1–Te1–C7–C16 167.48(5).

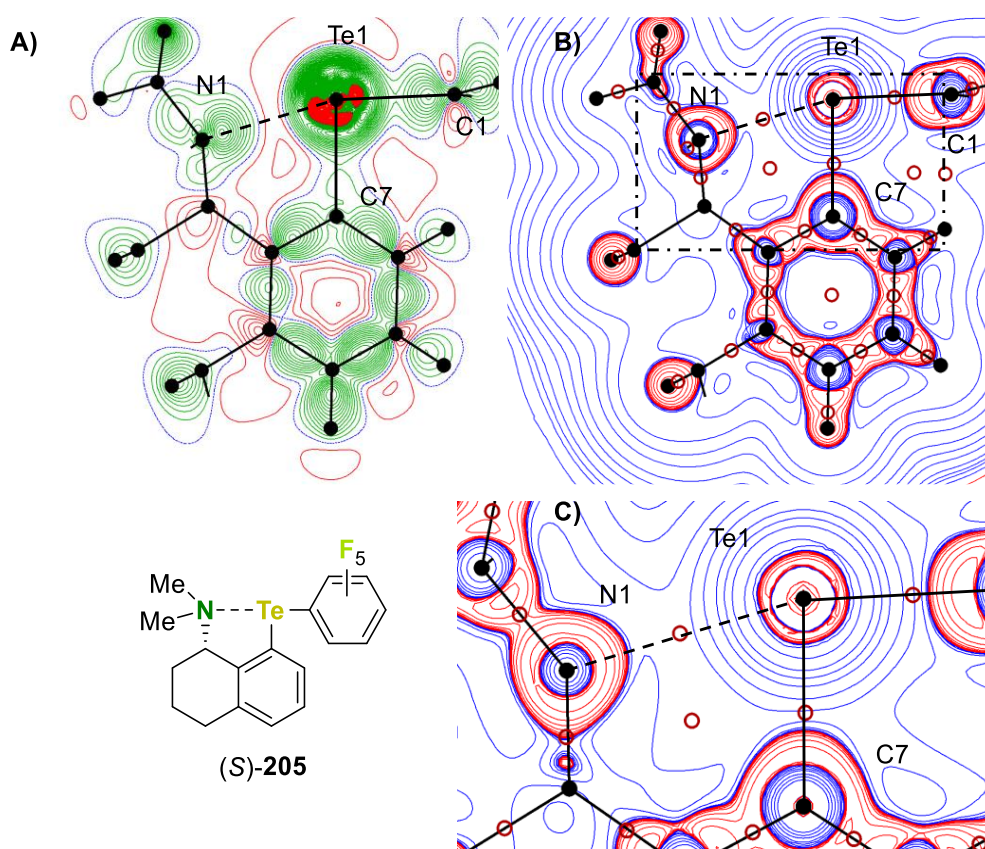
Der Abstand Te1–N1 beträgt 2.5760(7) Å und liegt damit deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, der zugehörige Winkel N1–Te1–C1 beträgt 165.25(3)° und zeigt eine deutliche Annäherung an eine lineare Geometrie, weicht aber wahrscheinlich aufgrund der Rigidität des Kohlenstoffgerüsts davon ab. Während der Winkel am Kohlenstoffatom C13 mit 109.42(8)° noch im Bereich des für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffzentren typischen Tetraederwinkels liegt, zeigen die nachfolgenden Winkel eine sukzessive Aufweitung (C13–C14–C15 = 110.98(7)°, C14–C15–N1 = 114.89(7)°). Dies weist auf eine zunehmende lokale Verzerrung des Aminseitenarms hin, die im Zusammenhang mit der intramolekularen Annäherung des Stickstoffatoms an das Tellurzentrum steht und darauf hindeutet, dass das System stark verzerrt ist. Damit einher geht eine Abweichung der Tellur–Kohlenstoff-Kontakte. Während eine Te–C-Bindung mit 2.1208(6) Å im Bereich des Edukts liegt, ist die zweite Te–C-Bindung mit 2.1906(7) Å deutlich verlängert, dies deutet auf einen antibindenden Einfluss der Chalkogenbrücke hin.

Tabelle 4.59: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S)-**205**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von NoSpherA2.

Verbindung (Messnummer)	(S)- 205 (B3638) (i)	(S)- 205 (B3640) (ii)
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₆ F ₅ NTe	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	468.92	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
<i>a</i> [Å]	6.4135(2)	
<i>b</i> [Å]	14.9507(6)	
<i>c</i> [Å]	17.9957(8)	
α [°]	90	
β [°]	90	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1725.54(12)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.805	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.774	
<i>F</i> (000)	912	
Kristallgröße [mm ³]	0.255 × 0.243 × 0.111	
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	
Messbereich 2 θ [°]	3.542 to 115.744	
Index-Breite	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 13,	
	–35 ≤ <i>k</i> ≤ 35,	
	–42 ≤ <i>l</i> ≤ 42	
Gemessene Reflexe	783599	
Unabhängige Reflexe	24450 [<i>R</i> _{int} = 0.0614, <i>R</i> _{sigma} = 0.0153]	
Daten / Restraints / Parameter	24450/0/290	24450/0/370
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.11	1.038
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0323, <i>wR</i> ₂ = 0.0760	<i>R</i> ₁ = 0.0268, <i>wR</i> ₂ = 0.0570
<i>R</i> -Werte [sämtliche Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0359, <i>wR</i> ₂ = 0.0780	<i>R</i> ₁ = 0.0303, <i>wR</i> ₂ = 0.0584
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	4.16 / –1.54	2.14 / –0.99
Flack-Parameter	–0.014(2)	0.004(2)

Ebenso konnte sich die Elektronendichte dieses Systems mithilfe von *MoPro* betrachtet werden (Abbildung 4.124).

Der LAPLACE-Operator der Elektronendichte zeigt ein chemisch sinnvolles artefaktfreies Bild, die fehlende Elektronenakkumulation des Cyclohexylrings ist der C7–Te1–C1-Schnittebene geschuldet. In der Deformationsdichte zeigt sich das für Tellurverbindungen typische Polarisationsmuster mit einer moderaten Ausbildung eines σ -Lochs am Tellurzentrum. Gleichzeitig ist eine deutliche Elektronenakkumulation des freien Elektronenpaares am Stickstoffzentrum zu beobachten, die gerichtet auf das Telluratom ausgerichtet ist und die intramolekulare Chalkogenbrücke widerspiegelt.



RF [%]	wR2F [%]	RI [%]	wR2I [%]	gof_F	Nobs
2.802	1.480	2.073	2.792	1.717	24247

Abbildung 4.124: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur (S)-205. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C7–Te1–C1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C)

Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

Neben dem Zielprodukt (S)-**205** wurde im Rahmen der Synthese ein Nebenprodukt isoliert, das anstelle des Pentafluorphenylsubstituenten eine Te–I-Bindung aufweist. Die Verbindung (S)-**206** kristallisierte als gelbes Plättchen im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Strukturell stellt dieses System eine Besonderheit dar, da neben einer intramolekularen Te–N-Chalkogenbrücke zusätzlich eine kurze Tellur–Iod-Wechselwirkung beobachtet wird, obwohl solche nicht supramolekular stabilisierten Te–I-Kontakte nach Literaturangaben in der Regel als wenig stabil beschrieben sind.^[151]

Eine Erklärung für die Entstehung des iodierten Nebenprodukts ist ein partieller Lufteintrag während der Umsetzung, der zur Oxidation tellurorganischer Zwischenstufen und damit zur Bildung eines Ditellurids führen kann. In Anwesenheit von *in situ* gebildetem Iod könnte anschließend eine Umwandlung zum beobachteten Te–I-Produkt erfolgen.

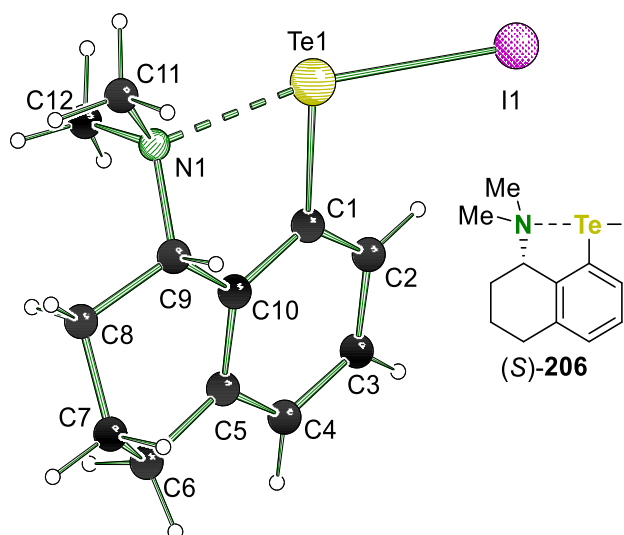


Abbildung 4.125: Molekülstruktur von (S)-**206** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–I1 2.89716(14), Te1–N1 2.3557(7), Te1–C1 2.1199(8), N1–Te1–I1 168.833(17), C1–Te1–I1 93.12(2), C1–Te1–N1 76.16(3), C6–C1–Te1 114.36(6), C2–C2–Te1 124.87(6), C8–C7–C6 109.84(7), C9–C8–C7 108.73(7), C8–C9–N1 114.72(6), C2–C1–Te1 124.89(8), C6–C1–Te1 114.36(8).

Tabelle 4.60: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (S)-**206**: Vergleich von (i) IAM, (ii) IAM mit anharmonischen Verfeinerung 3. Grades (GRAM-CHARLIER) unter Verwendung von NoSpherA2.

Verbindung (Messnummer)	(S)- 206 (S0087) (i)	(S)- 206 (S0087) (ii)
Empirische Formel	$C_{12}H_{16}INTe$	
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	428.76	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
a [Å]	9.2099(3)	
b [Å]	10.1303(4)	
c [Å]	14.4289(5)	
α [°]	90	
β [°]	90	
γ [°]	90	
Zellvolumen [Å ³]	1346.20(8)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte [g/cm^3]	2.115	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.375	
$F(000)$	800	
Kristallgröße [mm ³]	$0.203 \times 0.099 \times 0.043$	
Strahlungsquelle	AgK α ($\lambda = 0.56086$)	
Messbereich 2θ [°]	3.876 to 84.106	
Index-Breite	$-21 \leq h \leq 21,$	
	$-24 \leq k \leq 24,$	
	$-34 \leq l \leq 34$	
Gemessene Reflexe	1009145	
Unabhängige Reflexe	19167 [$R_{int} = 0.1002,$ $R_{sigma} = 0.0234$]	
Daten / Restraints / Parameter	19167/0/138	19167/0/300
Goodness-of-fit on F^2	1.054	1.012
Endgültige R -Werte [$I \geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0206,$ $wR_2 = 0.0310$	$R_1 = 0.0192,$ $wR_2 = 0.0210$
R -Werte [sämtliche Daten]	$R_1 = 0.0326,$ $wR_2 = 0.0335$	$R_1 = 0.0312,$ $wR_2 = 0.0230$
Flack-Parameter	1.09 / -1.14	1.14 / -1.07
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	$-0.017(5)$	$-0.021(6)$

Der Abstand Te1–N1 beträgt 2.3557(7) Å und ist damit außergewöhnlich kurz. Er liegt im Bereich starker intramolekularer Chalkogenbrücken und ist vergleichbar mit den kürzesten bekannten Iod–Stickstoff-Kontakten in Chinuclidin- oder DABCO-basierten Iod-Komplexen. Der zugehörige Winkel N1–Te1–I1 beträgt 168.833(17)° und zeigt eine nahezu lineare Anordnung. Zusätzlich wird eine kurze Te–I-Wechselwirkung mit einem Abstand von 2.89716(14) Å beobachtet. Dieser Wert liegt in einem Bereich, der mit bekannten I–I-Kontakten in molekularen Iod-Addukten vergleichbar ist und deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen Tellur und Iod hin (s. Kapitel 4.2.2). Die Ausbildung dieses Kontakts geht mit einer deutlichen geometrischen Verzerrung des Tellurgrundgerüsts einher. Auch das organische Gerüst zeigt Verzerrungen, die im Zusammenhang mit der Ausbildung der kurzen Te–N- und Te–I-Kontakte stehen. So ist der Winkel C6–C1–Te1 mit 114.36(6)° gegenüber dem idealen trigonal-planaren Wert von 120° deutlich verkleinert, während der Winkel C2–C1–Te1 mit 124.89(8)° entsprechend aufgeweitet ist. Diese Asymmetrie weist auf eine erhebliche geometrische Anpassung des Kohlenstoffgerüsts hin, die erforderlich ist, um die ungewöhnlich kurze intramolekulare Annäherung von Stickstoff und Iod an das Tellurzentrum zu ermöglichen. Die Winkel innerhalb des cyclohexylischen Rings (C8–C7–C6 = 109.84(7)°, C9–C8–C7 = 108.73(7)°, C8–C9–N1 = 114.72(6)°) zeigen eine vergleichbare Verzerrung wie in dem zuvor diskutierten naphthylaminbasierten System, sind hier jedoch zusätzlich durch die Te–I-Wechselwirkung beeinflusst. Die Beobachtung einer stabilen Te–I-Wechselwirkung in diesem System lässt sich plausibel durch die gleichzeitige Ausbildung einer starken intramolekularen Chalkogenbrücke erklären. Die Te–N-Interaktion polarisiert das Tellurzentrum stark und stabilisiert damit offenbar auch den Te–I-Kontakt, der isoliert selten beobachtet wurde.^[152]

Zur genaueren Betrachtung wurde ebenfalls eine automatische Multipolverfeinerung durchgeführt (Abbildung 4.126).

Der LAPLACE-Operator der Elektronendichte zeigt für das Te–I-haltige System ein chemisch sinnvolles und artefaktfreies Bild. Sowohl an den schweren Atomen Tellur und Iod als auch im Bereich des Stickstoffzentrums sind klar definierte Elektronenakkumulations- und -depletionszonen erkennbar, ohne Hinweise auf Artefakte.

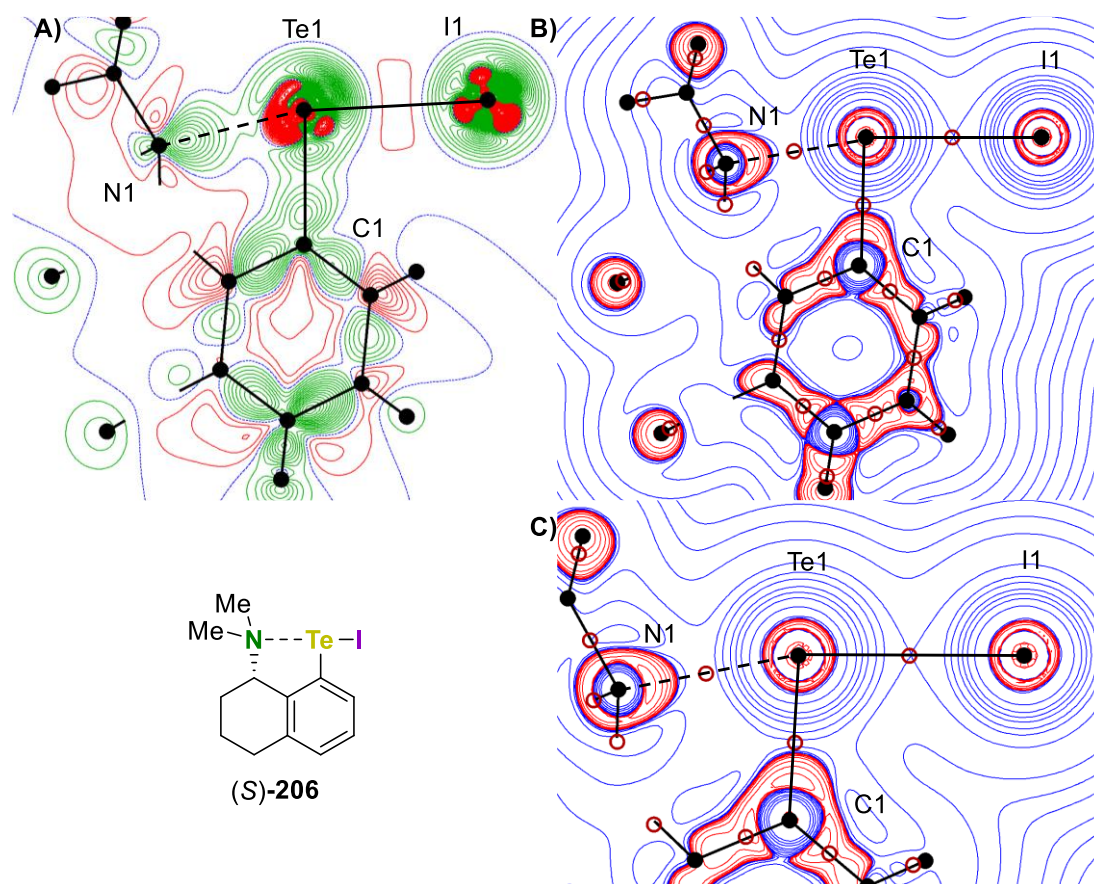


Abbildung 4.126: Automatische Multipolverfeinerung mit dem Programmpaket *MoPro* für die Festkörperstruktur (S)-**206**. A) Deformationsdichte $\rho_{MM} - \rho_{IAM}$ der C1–Te1–I1 Ebene (grüne Linie = positiv, rote Linie = negativ, blaue Linien = Nullkonturen); B) LAPLACE-Operator ∇^2 der Elektronendichte ρ (blaue Linien = positiv, rote Linien = negativ, dunkelrote Kreise = bcp); C) Ausschnitt des LAPLACE-Operators ∇^2 der Elektronendichte ρ und eine Übersicht der Gütekriterien der Verfeinerung.

In der Deformationsdichte zeigt sich eine deutliche Polarisierung des Tellurzentrums entlang der N1–Te1–I1-Achse. Die Elektronendepletion am Tellur kann als σ -Loch interpretiert werden, das gleichzeitig mit der Elektronenakkumulation des freien Elektronenpaars am Stickstoffzentrum wechselwirkt. Diese gerichtete Anordnung spiegelt die kooperative Ausbildung der intramolekularen Te–N-Chalkogenbrücke und der kurzen Te–I-Wechselwirkung wider. Die beobachtete Elektronendichteverteilung weist dabei eine auffällige Ähnlichkeit zu bekannten Chinuclidin- bzw. DABCO-basierten Iod–Iod-Komplexen auf. Im vorliegenden Fall wird diese Wechselwirkung jedoch nicht

zwischen zwei Iodatomen, sondern zwischen Tellur und Iod vermittelt, wobei die intramolekulare Te–N-Chalkogenbrücke offenbar eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung des ungewöhnlich kurzen Te–I-Kontakts spielt.

Um die Stärke dieser Wechselwirkung, sowie der anderen Chalkogenbrücken einzuordnen werden sie im Folgenden quantitativ anhand ihrer topologischen Parameter miteinander verglichen.

4.3.4 Vergleich der topologischen Parameter der intramolekularen Chalkogenbrücken und Fazit

Nachdem die einzelnen intramolekularen Chalkogenbrücken in den Benzylamin- und Tetrahydronaphthylamin-basierten Tellurverbindungen strukturell und elektronendichte-basiert charakterisiert wurden, sollen im Folgenden die resultierenden topologischen Parameter vergleichend diskutiert werden.

Tabelle 4.61: Vergleich ausgewählter topologischer Parameter intramolekularer Te–N-Chalkogenbrücken in Benzylamin- und Tetrahydronaphthylamin-Derivaten.

System	CP	Bindungspfad r_{ij} [Å]	$\rho(\text{BCP})$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(\text{BCP})$ [e·Å ⁻⁵]	$G(\text{BCP})$ [kJ/mol]	$V(\text{BCP})$ [kJ/mol]
α-201	Te1–N1	2.6164	0.30335	2.427	86.92	–107.72
β-201	Te1–N1	2.6517	0.26456	2.292	75.71	–89.01
(S)-203	Te1–N1	2.5912	0.32862	2.231	89.46	–118.16
(S)-205	Te1–N1	2.5774	0.25211	3.018	86.28	–90.35
(S)-206	Te1–N1	2.3565	0.52930	2.764	158.52	–241.77
	Te1–I1	2.8990	0.27096	2.001	71.82	–89.15

Für die benzylaminbasierten Systeme **α -201** und **β -201** liegen die Elektronendichten am Bindungskritischen Punkt $\rho(\text{BCP})$ mit 0.303 e·Å⁻³ bzw. 0.265 e·Å⁻³ in einem ähnlichen Bereich und nehmen mit zunehmendem Te–N-Bindungspfad erwartungsgemäß ab. Gleichzeitig sinken sowohl die kinetische Energiedichte $G(\text{BCP})$ als auch der Betrag der

potentiellen Energiedichte $|V(\text{BCP})|$, was auf eine sukzessive Abschwächung der Wechselwirkung von α -**201** zu β -**201** hinweist. Das Verhältnis $|V|/G$ liegt in beiden Fällen nahe bei 1.2–1.3 und ist damit charakteristisch für stark polarisierte, überwiegend geschlossene Wechselwirkungen mit signifikanter kovalenter Beteiligung.^[135]

Das chirale System (S)-**203** zeigt trotz eines nur geringfügig kürzeren Te–N-Abstands eine erhöhte Elektronendichte am BCP [$\rho(\text{BCP}) = 0.329 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$] sowie die höchsten $|V|$ - und G -Werte innerhalb der Benzylamin-Serie. Dies deutet auf eine besonders effektive intramolekulare Vororganisation hin, bei der die zusätzliche Methylsubstitution und die damit einhergehenden geometrischen Zwänge zu einer verstärkten Polarisierung des Tellurzentrums führt, ohne die Geometrie wesentlich weiter zu verkürzen.

Das Tetrahydronaphthylamin-Derivat (S)-**205** weist mit 2.577 Å den kürzesten Te–N-Bindungspfad innerhalb der organischen Telluramine auf. Gleichzeitig zeigt dieses System jedoch eine geringere Elektronendichte am BCP [$\rho(\text{BCP}) = 0.252 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$] bei einem erhöhten LAPLACIAN-Wert. Dies unterstreicht, dass eine rein geometrische Verkürzung nicht zwangsläufig mit einer stärkeren Elektronendichteakkumulation einhergeht, sondern dass die starre Gerüststruktur und die damit verbundene geometrische Limitierung der Wechselwirkung die Polarisationsverteilung beeinflusst.

Eine Sonderstellung nimmt das Te–I-haltige System (S)-**206** ein. Der extrem kurze Te–N-Abstand von 2.356 Å geht mit einer außergewöhnlich hohen Elektronendichte am BCP [$\rho(\text{BCP}) = 0.529 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$] sowie stark erhöhten Energiedichten einher. Das Verhältnis $|V|/G$ von etwa 1.5 weist hier auf einen deutlich erhöhten kovalenten Anteil der Wechselwirkung hin. Gleichzeitig zeigt auch der Te–I-Kontakt selbst eine signifikante Elektronendichte [$\rho(\text{BCP}) = 0.271 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$], was die kooperative Stabilisierung der ungewöhnlich kurzen Te–I-Wechselwirkung durch die intramolekulare Chalkogenbrücke quantitativ untermauert.

Fazit: Zusammenfassend zeigen die topologischen Parameter, dass intramolekulare Te–N-Chalkogenbrücken ein breites Spektrum an Wechselwirkungsstärken abdecken, das von stark polarisierten, überwiegend geschlossenen Wechselwirkungen bis hin zu Grenzfällen mit erheblichem kovalentem Charakter reicht. Entscheidend für die Ausprägung der Wechselwirkung sind dabei nicht allein die Te–N-Abstände, sondern insbesondere die geometrische Vororganisation, die Substituenten am Aminzentrum sowie kooperative Effekte durch zusätzliche sekundäre Wechselwirkungen.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass Tellur-basierte intramolekulare Chalkogenbrücken deutlich stärker sein können als ihre intermolekularen Gegenstücke und dass durch gezielte strukturelle Vororganisation sogar ungewöhnliche Bindungssituationen wie stabile Te–I-Wechselwirkungen zugänglich werden. Damit liefern die vorliegenden Elektronendichteanalysen einen ersten systematischen Einblick in die Grenzregion zwischen nicht-kovalenter Chalkogenbrücke und partiell kovalenter Tellur–Stickstoff-Bindung.

Zusammenfassung

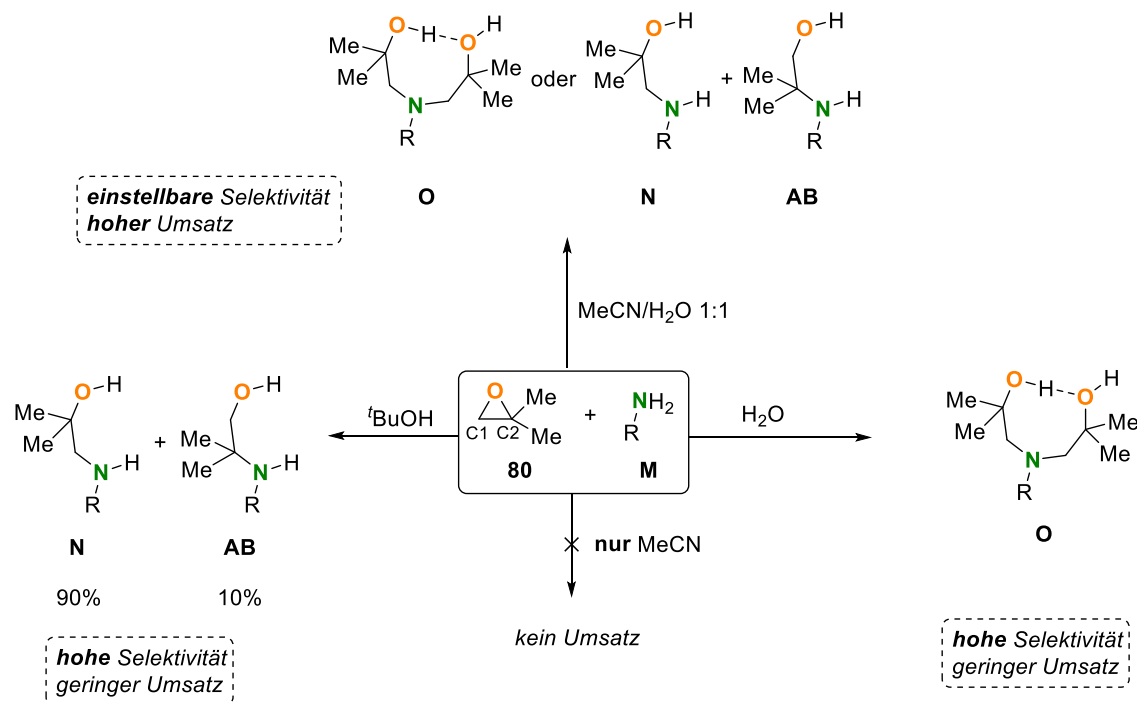
Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen sich in zwei Themenbereiche gliedern.

Im ersten Teil wurden **Aminoalkohole als Liganden für s-Block-Metallzentren** untersucht. Hierbei lag der Fokus auf der Synthese einer neuen Ligandenklasse auf Basis **N-funktionalisierter Aminoalkohole** sowie auf der Analyse ihres Koordinationsverhaltens gegenüber Alkalimetallen und Erdalkalimetallen.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit **nicht-kovalenten Wechselwirkungen schwerer Elemente**, insbesondere Halogen- und Chalkogenbrücken. Dabei wurden systematisch vereinfachte **Iod-Stickstoff-Systeme** untersucht, um die Natur der Wechselwirkung und konkurrierende Effekte wie Wasserstoffbrücken besser zu verstehen. Aufbauend darauf wurden analoge **Brom-Systeme** sowie **Chalkogenbrücken** in Tellurverbindungen strukturell und **elektronendichtebasiert** charakterisiert.

Aminoalkohole als Liganden für s-Block-Metalle

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden insgesamt **zwölf neue Aminoalkohole** synthetisiert, von denen **neun vollständig charakterisiert** werden konnten.



Schema 5.1: Einfluss des Lösungsmittels auf Reaktivität und Selektivität bei der Umsetzung des 2,2-Dimethyloxirans (**80**) mit **M**. R = organischer Rest.

Im Fokus standen dabei sowohl ihre Eignung als Liganden für **s-Block-Metalle** als auch ihre Zugänglichkeit über die **nucleophile Ringöffnung von Epoxiden**. Insgesamt

konnten **sechs Kristallstrukturen** der Aminoalkohole erhalten werden, die durch **intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückennetzwerke** stabilisiert sind.

Die Reaktionsbedingungen wurden dabei sowohl experimentell durch gezielte Variation der **Lösungsmittel** und **Eduktverhältnisse** optimiert als auch durch **quantenchemische Berechnungen** unterstützt, um die beobachteten Trends in **Reaktivität** und **Selektivität** mechanistisch einzuordnen. Dabei zeigte sich, dass die Wahl des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf **Regioselektivität**, **Umsatz** und **Produktverteilung** hat (s. Schema 5.1). In Alkoholen wird ebenfalls eine **hohe Regioselektivität** beobachtet. Gleichzeitig beschränkt sich die Reaktion jedoch auf die Bildung **monoalkylierter Produkte**, wobei für Oxirane bevorzugt **C1/C2-Additionsprodukte im Verhältnis von etwa 92:8** entstehen.

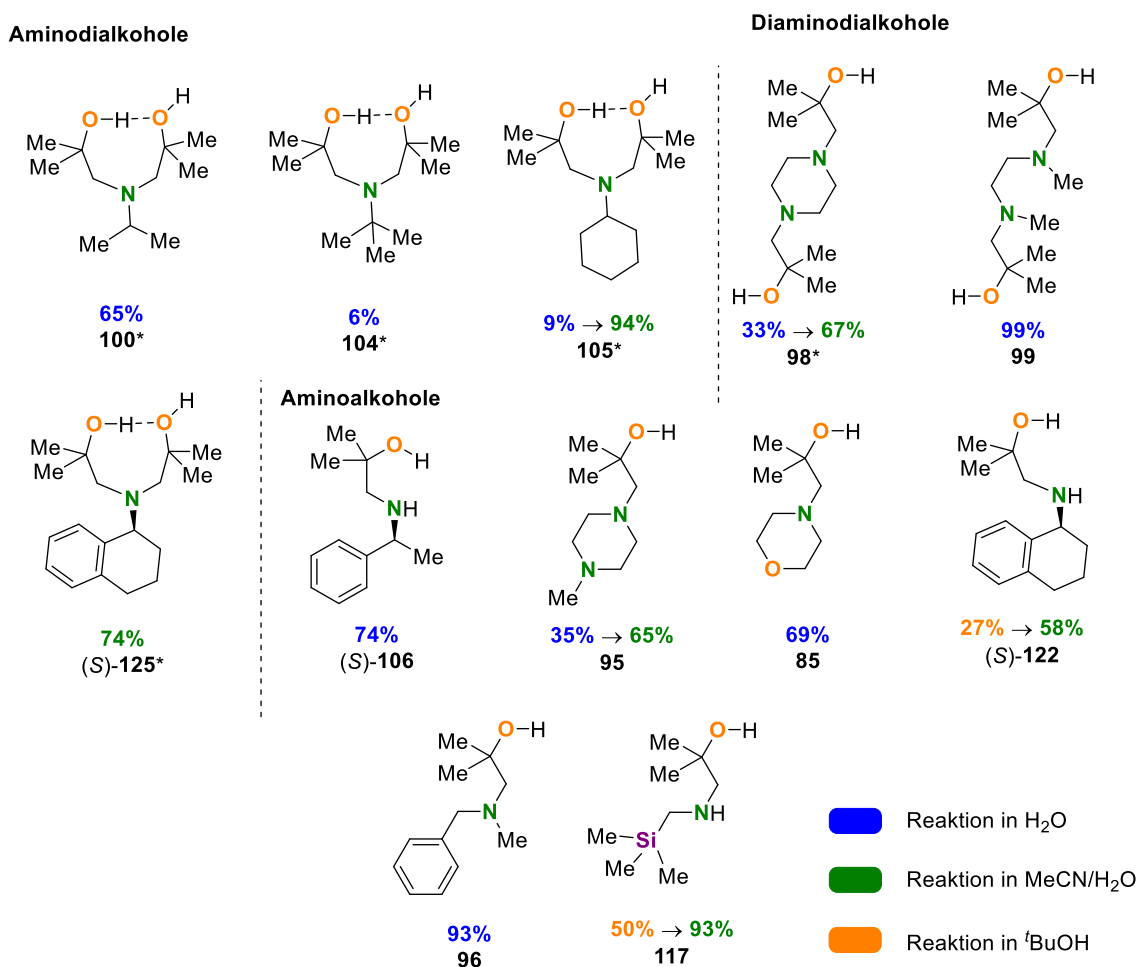


Abbildung 5.1: Substratspektrum der Aminoalkoholprodukte. Die erhaltenen Ausbeuten sind in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittelgemisches angegeben. Mit Stern (*) markierte Aminoalkohole sind strukturell mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht worden.

Somit führen alkoholische Lösungsmittel zu gut definierten, jedoch strukturell limitierten Produkten. Im Gegensatz dazu zeigen sowohl **Acetonitril** als auch **lösungsmittelfreie Bedingungen keine Reaktivität**, selbst bei verlängerten Reaktionszeiten. Hierdurch wird deutlich, dass sowohl die **Aktivierung des Epoxids** als auch die **Stabilisierung der Zwischenstufen** stark vom Reaktionsmedium abhängen.

Eine Kombination aus **Acetonitril und Wasser** führt schließlich zu einem deutlich veränderten Reaktionsverhalten. Die **Regioselektivität nimmt ab**, gleichzeitig wird die Reaktion jedoch **steuerbar**. Dabei ergibt sich ein Gleichgewicht zwischen **Mono- und Zweifachalkylierung**: Mit zunehmender Epoxidkonzentration wird bevorzugt die Bildung **zweifachalkylierter Produkte** beobachtet, während bei geringeren Epoxidmengen **monoalkylierte Spezies** dominieren. Die erzielten Umsätze liegen hierbei im Bereich von **58–94%**, während in **Wasser Umsätze von 6–99 %** und in **tert-Butanol von 27–50%** erreicht werden. Hierdurch können sowohl **Umsatz** als auch **Produktverteilung gezielt eingestellt** werden.

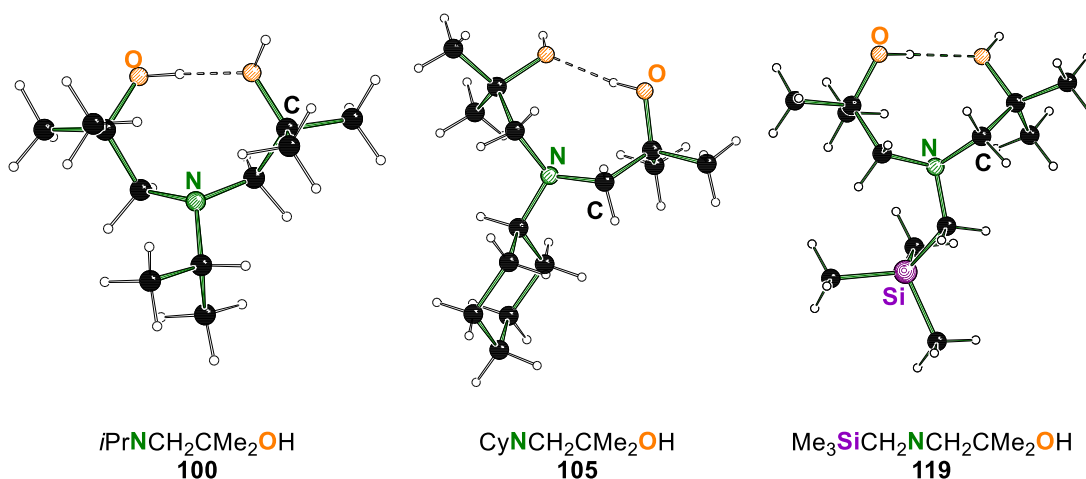


Abbildung 5.2: Ausgewählte Molekülstrukturen mehrerer zweifachalkylierter Aminoalkohole im Kristall.

Darüber hinaus konnte am Beispiel des **(S)-Tetrahydronaphthylamin-Derivats 125** gezeigt werden, dass das **Stereozentrum in α -Position** zum Stickstoffzentrum unter den gewählten Reaktionsbedingungen **erhalten bleibt**. Diese Zusammenhänge spiegeln sich auch im untersuchten **Substratspektrum** wider (Abbildung 5.1). Die dialkylierten Produkte kristallisieren zudem bevorzugt unter Ausbildung **definierter intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückennetzwerke** (s. Abbildung 5.2).

Die erhaltenen Aminoalkohole wurden anschließend hinsichtlich ihrer **Koordinationseigenschaften** gegenüber **s-Block-Metallen** untersucht.

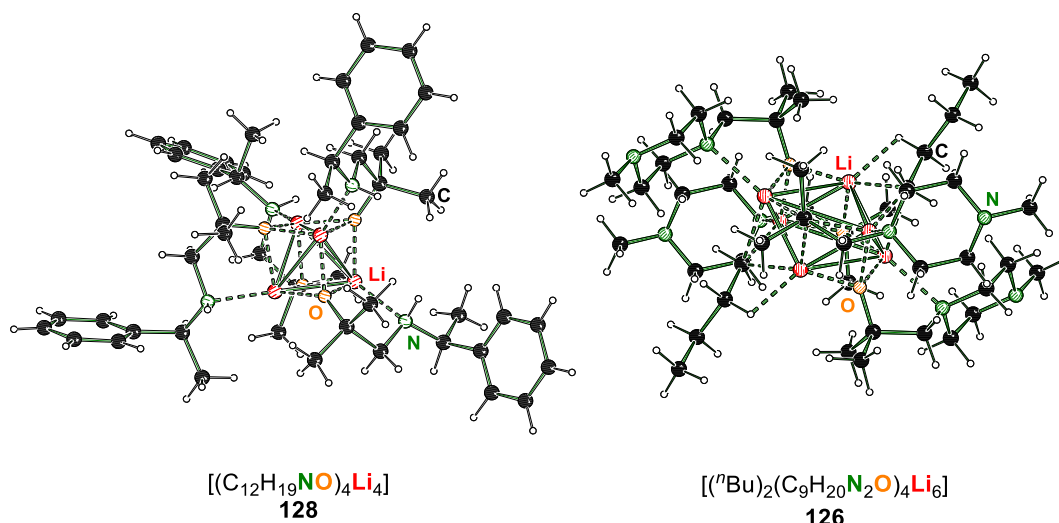
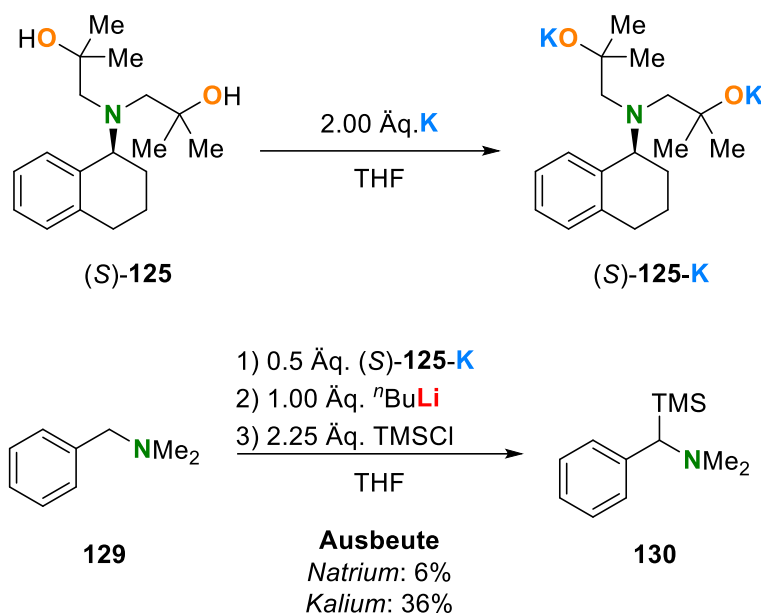


Abbildung 5.3: Molekülstrukturen des Lithiumalkoxid-Tetramers **128** und des gemischten Aggregats **126** im Kristall.

Zunächst wurden die Alkalimetallsysteme betrachtet, wobei zwei charakteristische Aggregate identifiziert werden konnten: ein **tetrameres Aggregat 128** sowie ein **gemischtes hexameres Aggregat 126**, in das neben den Aminoalkoholaten zusätzlich **zwei *n*-Butyllithium-Einheiten** eingebaut sind (Abbildung 5.3). Reaktivitätsuntersuchungen zeigen, dass diese Aggregate keine monometallischen Superbasen darstellen, was durch den fehlenden Umsatz im Testsystem bestätigt wird. Das **tetramere Aggregat 126** stellt insofern eine Besonderheit dar, als hier eine **O–Li-Bindung in Gegenwart einer N–H-Funktion** vorliegt und das Stickstoffzentrum zudem **stereogen** ist. Daraus ergibt sich prinzipiell die Möglichkeit, solche Systeme als **Additive in asymmetrischen Reaktionen** einzusetzen.

Da für die Aminoalkoxide mit **Natrium und Kalium** keine kristallinen Festkörperstrukturen erhalten werden konnten, wurde ergänzend die **Reaktivität dieser Systeme** untersucht, um Rückschlüsse auf die Bildung entsprechender Aggregate zu ziehen. In diesem Zusammenhang wurden sowohl **monodentate als auch bidentate Aminoalkohol-Systeme** mit **Natrium und Kalium** umgesetzt, wobei jedoch in mehreren Fällen **keine definierten Produkte nachgewiesen oder isoliert** werden konnten.

Für das disubstituierte System (**S**)-**125** zeigte sich ein eindeutiges Reaktionsverhalten: Hier wurde das Testsubstrat wie gewünscht in **Benzylposition deprotoniert** und anschließend mit **TMSCl abgefangen**. Die erzielten Umsätze lagen dabei bei **36% für Kalium** (s. Schema 5.2).



Schema 5.2: Umsetzung des disubstituierten Aminoalkohols (S)-125 mit Kalium, ⁿBuLi, DBA (129) und TMSCl unter Bildung des Benzyl-substituierten 130.

Dies deutet darauf hin, dass die entsprechenden **Alkalimetallalkoxide gebildet werden**, deren Umsetzung jedoch nur **teilweise erfolgt**.

Zur weiteren Einordnung der Koordinationseigenschaften wurden die Aminoalkohole anschließend gegenüber **Zinkhalogeniden** als **pseudo-s-Block-Analoga** untersucht. Insgesamt wurden **sieben Kristallstrukturen von Zinkkomplexen** erhalten, die sich in **vier unterschiedliche Koordinationstypen** einordnen lassen (Abbildung 5.4).

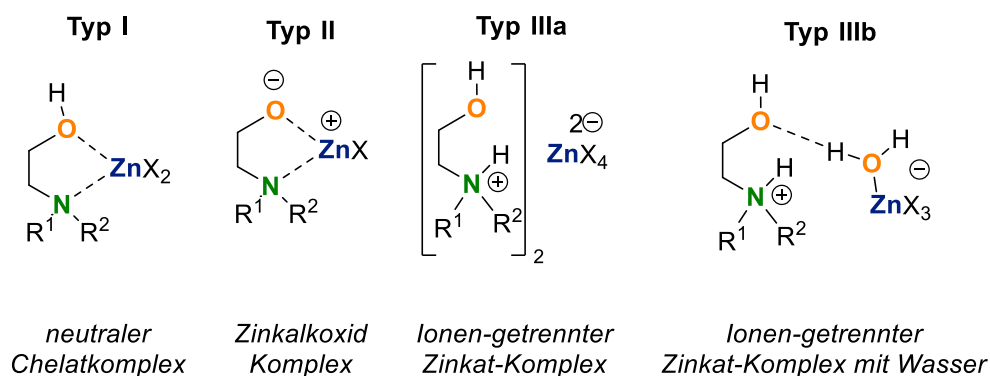


Abbildung 5.4: Erwartete Koordinationsmotive der Zink(II)-Aminoalkohol-Verbindungen.

Der erste Koordinationstyp entspricht einem **neutralen Chelatkomplex (I)**, bei dem das Aminoalkohol über **Sauerstoff- und Stickstoffzentrum** an das Zink koordiniert. Für diesen Strukturtyp konnten **zwei definierte Kristallstrukturen** erhalten werden, welche eine **verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie** am Zinkzentrum aufweisen. Neben diesen neutralen Komplexen wurden überwiegend **ionische Spezies** beobachtet, bestehend aus **protonierten Aminoalkoholen** und **Zinkat-Gegenionen**.

(III). Ein weiterer Koordinationstyp (IIIb) entspricht einer Erweiterung dieses ionischen Motivs, bei dem zusätzlich **Wassermoleküle am Zinkzentrum koordinieren**, was insbesondere unter **wässrigen Reaktionsbedingungen** begünstigt wird. Der formal erwartete **Zinkalkoxid-Komplex (II)** konnte im Rahmen dieser Arbeit **nicht mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell aufgeklärt werden**.

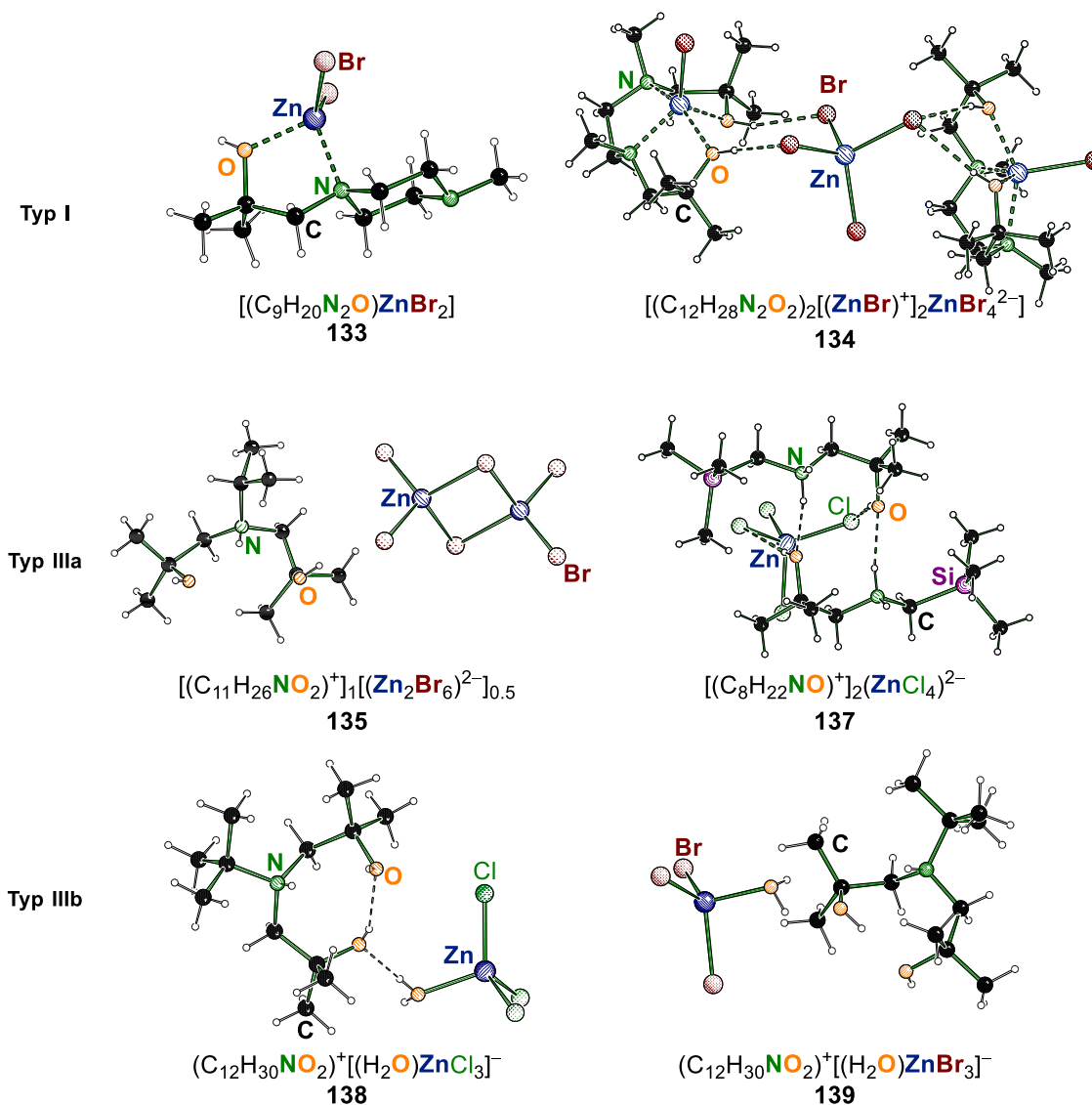


Abbildung 5.5: Eine Auswahl der erhaltenen Zn(II)-Aminoalkohol-Komplexe. Im Falle des Komplexes **135** ist das zweite Kation der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Diese Beobachtungen verdeutlichen, dass die **Koordination der Aminoalkohole an Zink** nicht nur durch **klassische Chelatbildung** bestimmt wird, **sondern stark vom Reaktionsmedium beeinflusst wird**. Insgesamt zeigt sich eine deutlich höhere strukturelle Diversität der Zinksysteme im Vergleich zu den untersuchten s-Block-Metallen, **was auf die größere Flexibilität des Zinkzentrums hinsichtlich Koordinationszahl und Geometrie zurückgeführt werden kann**.

Zur Synthese potenziell zwitterionischer Liganden wurden **Methylierungsexperimente** durchgeführt, um die Koordinationsstelle des Stickstoffs gezielt zu blockieren. Während das Modellsystem **DMAE (15)** erfolgreich zu einem **quartären Ammoniumsalz** umgesetzt werden konnte, zeigte sich bei komplexeren Aminoalkoholen ein differenziertes Reaktionsverhalten. Für den auf **N-Methylpiperazin** basierenden Liganden konnte eine **selektive Methylierung** am nicht hydroxyalkylsubstituierten Stickstoffzentrum beobachtet werden, während das funktionalisierte Zentrum unverändert blieb (s. Abbildung 5.6). Im Gegensatz dazu führte die Umsetzung disubstituierter Aminoalkohole unter verschiedenen Bedingungen **nicht zur Bildung quartärer Ammoniumsalze**, sondern zur **vollständigen Reisolierung der Edukte**. Dies deutet darauf hin, dass die Stickstoffzentren dieser Systeme eine **geringe Nukleophilie** bzw. **eingeschränkte Zugänglichkeit** aufweisen.

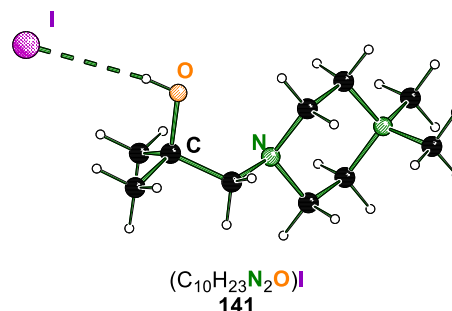
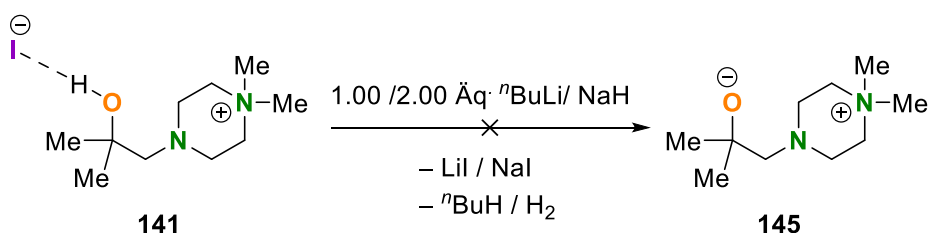


Abbildung 5.6: Molekülstruktur im Kristall des methylierten Aminoalkohols.

Aufbauend auf dem erfolgreich methylierten System wurde die Bildung **zwitterionischer Liganden** durch Deprotonierung untersucht. Unter Verwendung von ***n*-Butyllithium** oder **Natriumhydrid** konnten jedoch **unter keiner der getesteten Bedingungen Hinweise auf eine Umsetzung beobachtet werden**, sodass diese Strategie **nicht erfolgreich realisiert werden konnte** (s. Schema 5.3).

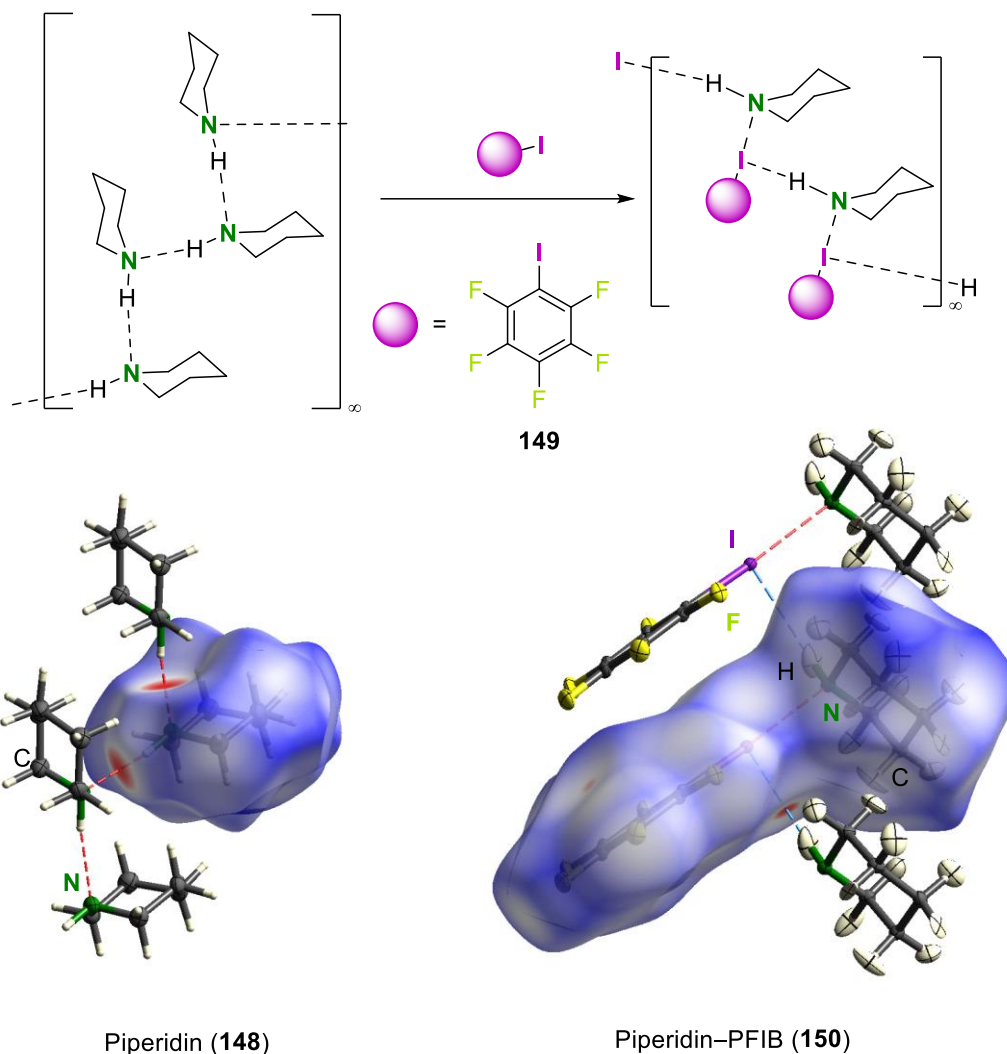


Schema 5.3: Versuchte Herstellung eines zwitterionischen Aminoalkohol-Liganden **145**.

Halogenbrücken in Iod–Stickstoffsystemen

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden **Halogenbrücken einfacher Amine anhand einer systematischen Vereinfachungsstrategie** untersucht, ausgehend vom **Chinuclidin–PFIB-System (67)**. Durch die schrittweise Reduktion sowohl des Halogenbrückendonors als auch des Akzeptors konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung von Halogenbrücken in aminbasierten Systemen auch in Anwesenheit von

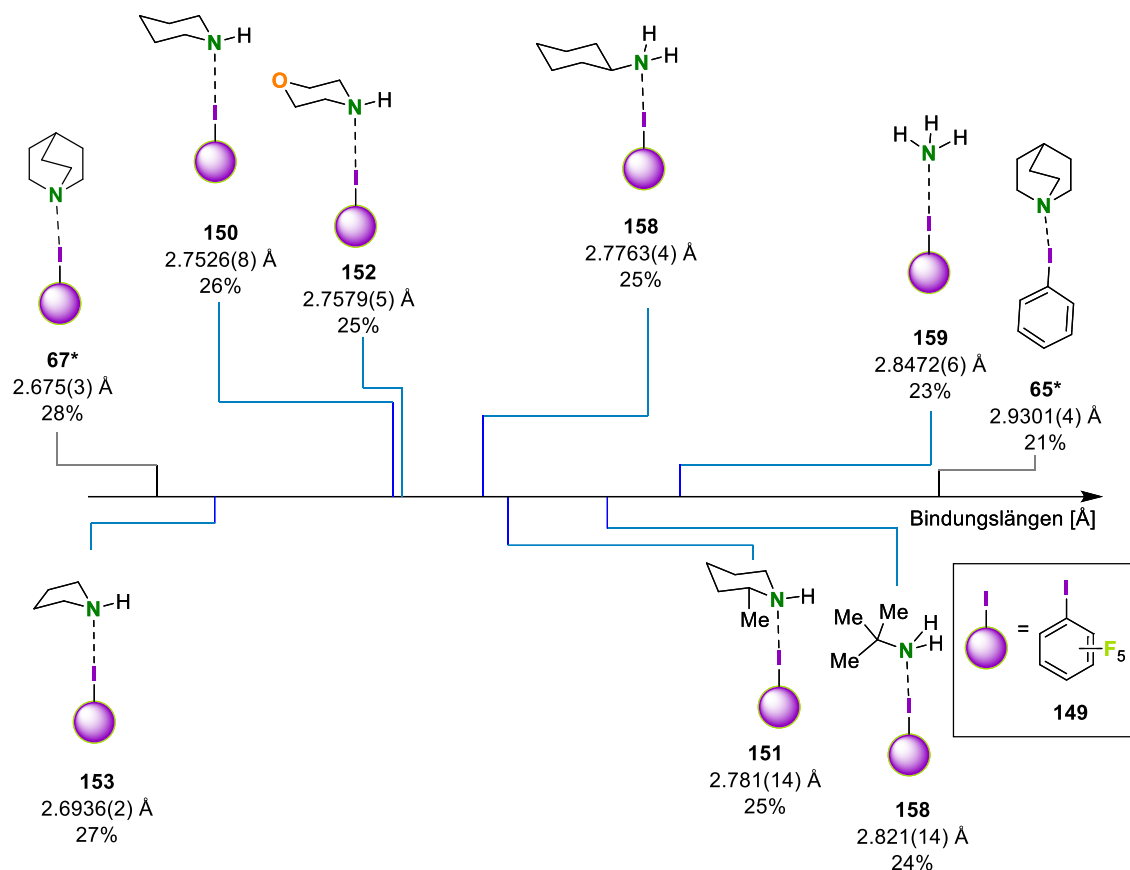
Wasserstoffbrückennetzwerken zuverlässig möglich ist. Für primäre und sekundäre Amine zeigte sich, dass Halogenbrücken nicht isoliert auftreten, sondern in ein bestehendes Netzwerk weiterer intermolekularer Wechselwirkungen eingebettet sind. Dabei wirken **Halogen- und Wasserstoffbrücken überwiegend kooperativ**, sodass der Halogenbrückendonator **Pentafluoriodbenzol (PFIB, 149)** bestehende Netzwerke ergänzt und neue supramolekulare Motive ausbildet.



Schema 5.4: Wasserstoff- vs. kooperative Halogen-/Wasserstoffbrücken am Beispiel vom Piperidin–PFIB-System (**150**). Links: Edukt (Piperidin, **148**). Rechts: Erweiterung des Netzwerks durch PFIB-induzierte Halogenbrücken.

Insgesamt wurden **sieben PFIB-basierte Halogenbrückensysteme** strukturell charakterisiert, darunter **drei hochaufgelöste Datensätze**, während zwei weitere Datensätze eine hohe Datenqualität aufwiesen, jedoch nicht für eine vollständige Elektronendichteanalyse geeignet waren und zwei Systeme konventionell bestimmt wurden. Für **drei Systeme** konnte eine **Multipolverfeinerung (MoPro)** durchgeführt

werden. Die beobachteten **N–I-Abstände** liegen im Bereich von **2.69 Å bis 2.85 Å**, wobei sich zeigt, dass die Halogenbrücke in allen Fällen die **stärkste gerichtete nicht-kovalente Wechselwirkung** innerhalb der jeweiligen Struktur darstellt (s. Schema 5.5).



Schema 5.5: Vergleich der in dieser Arbeit charakterisierten Halogenbrücken anhand von Bindungslängen und ihrer Abweichung von der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien. Die grauen Linien markieren die von DR. FELIX OTTE beschriebenen Grenzfälle (stärkste und schwächste Halogenbrücke) und dienen der Einordnung der hier untersuchten Systeme.^[110]

Ein wesentlicher Einflussfaktor ist die **sterische Zugänglichkeit des Stickstoffzentrums**. Weniger abgeschirmte Systeme können dabei im Mittel kürzere und damit stärkere **N–I-Kontakte** ausbilden. Gleichzeitig zeigt der Vergleich der untersuchten Amine, dass die Halogenbrückenstärke nicht allein aus der sterischen Situation oder dem formalen Substitutionstyp abgeleitet werden kann. Entscheidend ist vielmehr das **Zusammenspiel aus Zugänglichkeit des freien Elektronenpaares, Kristallpackung und weiteren intermolekularen Wechselwirkungen**. Besonders deutlich wird dies im Grenzfalle von **Ammoniak (1)**, das trotz geringerer Basizität ein **Halogenbrückenaddukt** bildet (s. Abbildung 5.7). Damit wird gezeigt, dass die **Zugänglichkeit des Donorzentrums** und dessen **supramolekulare Einbettung** wichtiger sein können als die reine Basizität.

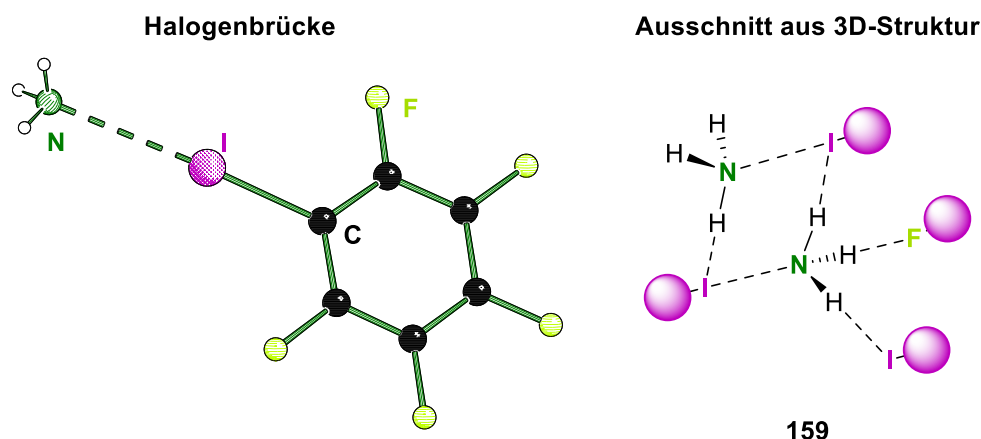


Abbildung 5.7: Kristallstruktur der Ammoniak–Iodpentafluorbenzol-Halogenbrücke **159** und schematischer Ausschnitt aus der dreidimensionalen Festkörperstruktur.

Im nächsten Schritt wurde der Halogenbrückendonor systematisch vereinfacht, indem **elementares Iod (I_2)** eingesetzt wurde. Insgesamt wurden **sechs hochaufgelöste Datensätze mit Multipolverfeinerung**, ein weiterer hochaufgelöster Datensatz ohne erfolgreiche Elektronendichteanalyse sowie eine konventionelle Struktur bestimmt. Im Vergleich zu den PFIB-Systemen zeigt sich ein deutlich zu kürzeren Abständen verschobener Bereich von **N–I-Kontakten ($2.28\text{--}2.38\text{ \AA}$)**, was auf **stärkere und partiell-kovalente Wechselwirkungen** hinweist.

Am Beispiel von **DABCO (172)** konnte gezeigt werden, dass die zugrunde liegende **N–I–I-Wechselwirkung strukturell bemerkenswert robust** ist. Zwei polymorphe Strukturen weisen nahezu identische geometrische Parameter auf, sodass **Packungseffekte nur einen untergeordneten Einfluss** besitzen. Der Vergleich mit einem DABCO–Chloroform–Iod-System zeigt zudem, dass die Halogenbrücke eine

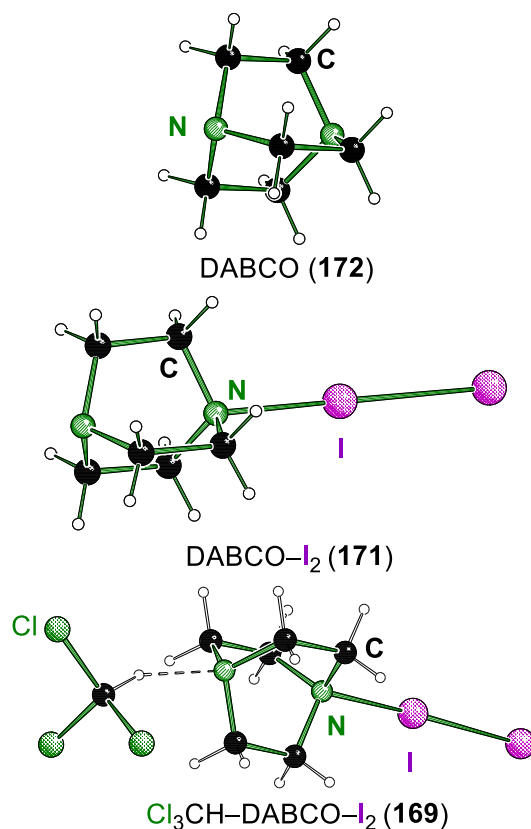


Abbildung 5.8: Auf DABCO basierende Molekülstrukturen im Kristall.

stärker gerichtete Wechselwirkung als konkurrierende Wasserstoffbrücken darstellt (s. Abbildung 5.8).

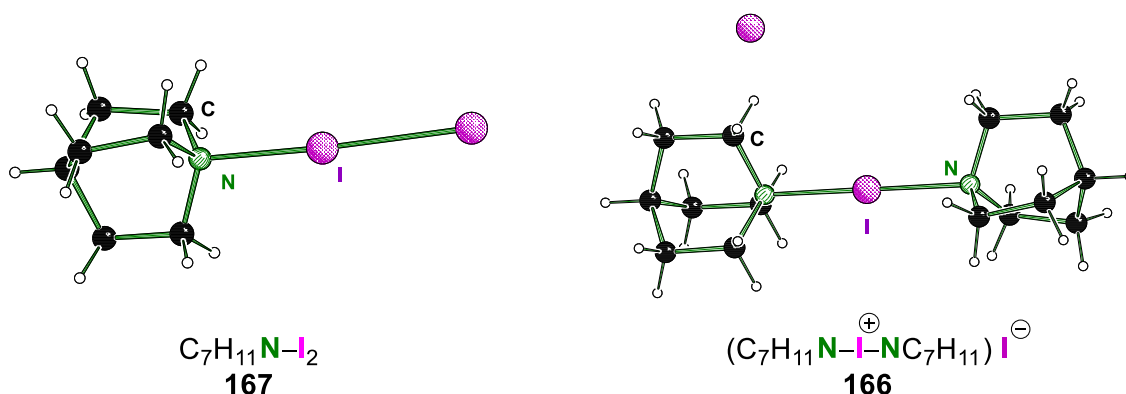
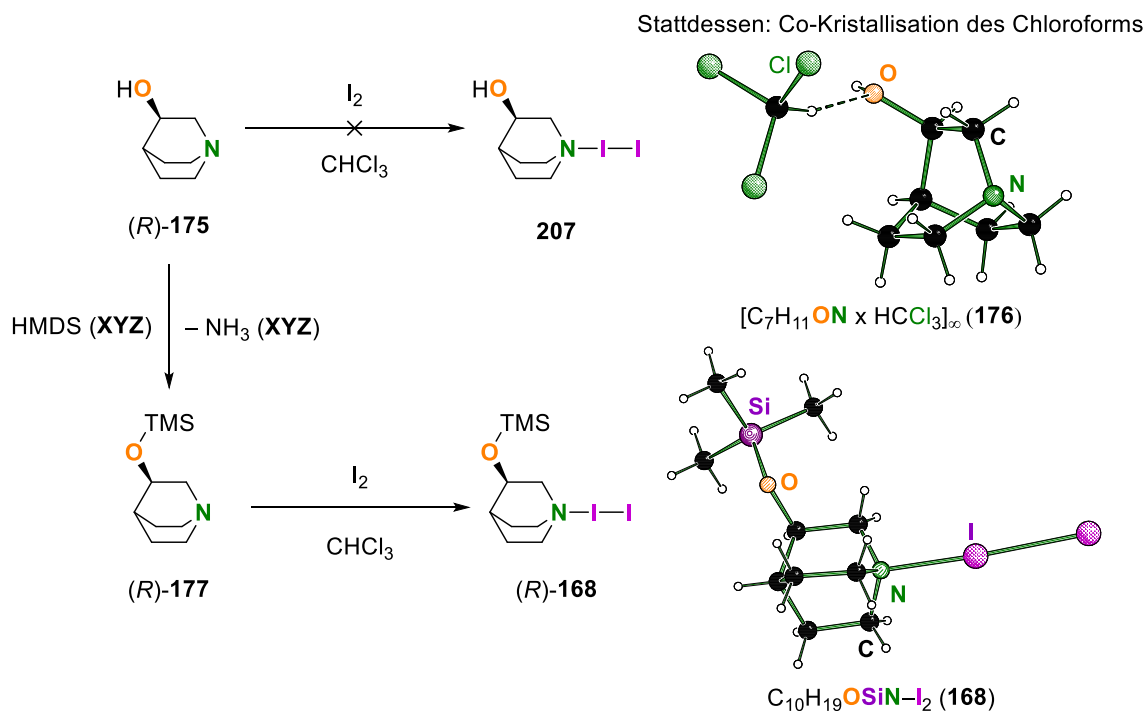


Abbildung 5.9: Kristallstrukturen der Chinuclidin-Iod-Komplexe **167** und **166**. Für **166** wird zusätzlich ein polymeres Iodnetzwerk (**174**) beobachtet. Die Grenzstrukturen zeigen mögliche elektronische Beschreibungen der N-I-N-Wechselwirkung zwischen kovalentem und nicht-kovalentem Grenzfall.

Für **Chinuclidin (173)** als basischeren und vororganisierten Donor wurden nochmals verkürzte Kontakte beobachtet. Neben neutralen Addukten konnten durch Variation der Reaktionsbedingungen **hochsymmetrische N-I-N-Systeme** isoliert werden. Die beobachtete **lineare Geometrie** dieser Einheiten spricht dabei für das Vorliegen eines **Iod-Kations** (s. Abbildung 5.9).



Schema 5.6: Vergleich zweier Syntheserouten zur Darstellung des Iod-Addukts von **(R)-175**. *Oben:* Direkte Umsetzung von **(R)-175** mit I_2 in CHCl_3 führt nicht zur Zielverbindung; stattdessen

erfolgt Co-Kristallisation mit Chloroform. *Unten*: Erfolgreiche Route über TMS-Schutzgruppe (HMDS) mit anschließender Umsetzung mit I_2 in $CHCl_3$ zur Zielverbindung (*R*)-**168**.

Parallel dazu wurde deutlich, dass konkurrierende **Wasserstoffbrücken** die Ausbildung entsprechender Iod-Addukte gezielt unterdrücken können. Am Beispiel von (*R*)-3-Chinuclidinol (**175**) verhindert ein $O-H\cdots N$ -Wasserstoffbrücken-Netzwerk zunächst die Adduktbildung. Selbst unter Bedingungen, unter denen eine Auflösung des Systems erfolgt, wird dieses Netzwerk nicht nachhaltig aufgebrochen. Stattdessen kommt es bei Abkühlung zur **Co-Kristallisation von Chloroform**, das in das bestehende Wasserstoffbrückennetzwerk eingebaut wird. Erst durch gezielte **Derivatisierung der Hydroxygruppe** konnte diese Wechselwirkung unterbunden werden. Der Austausch gegen eine Trimethylsilylgruppe schwächt die intermolekularen Wasserstoffbrücken signifikant, sodass anschließend die Umsetzung mit Iod möglich ist. Auf diese Weise konnte schließlich das chirale **Iod-Addukt (R)-168** gezielt erhalten werden (s. Schema 5.6).

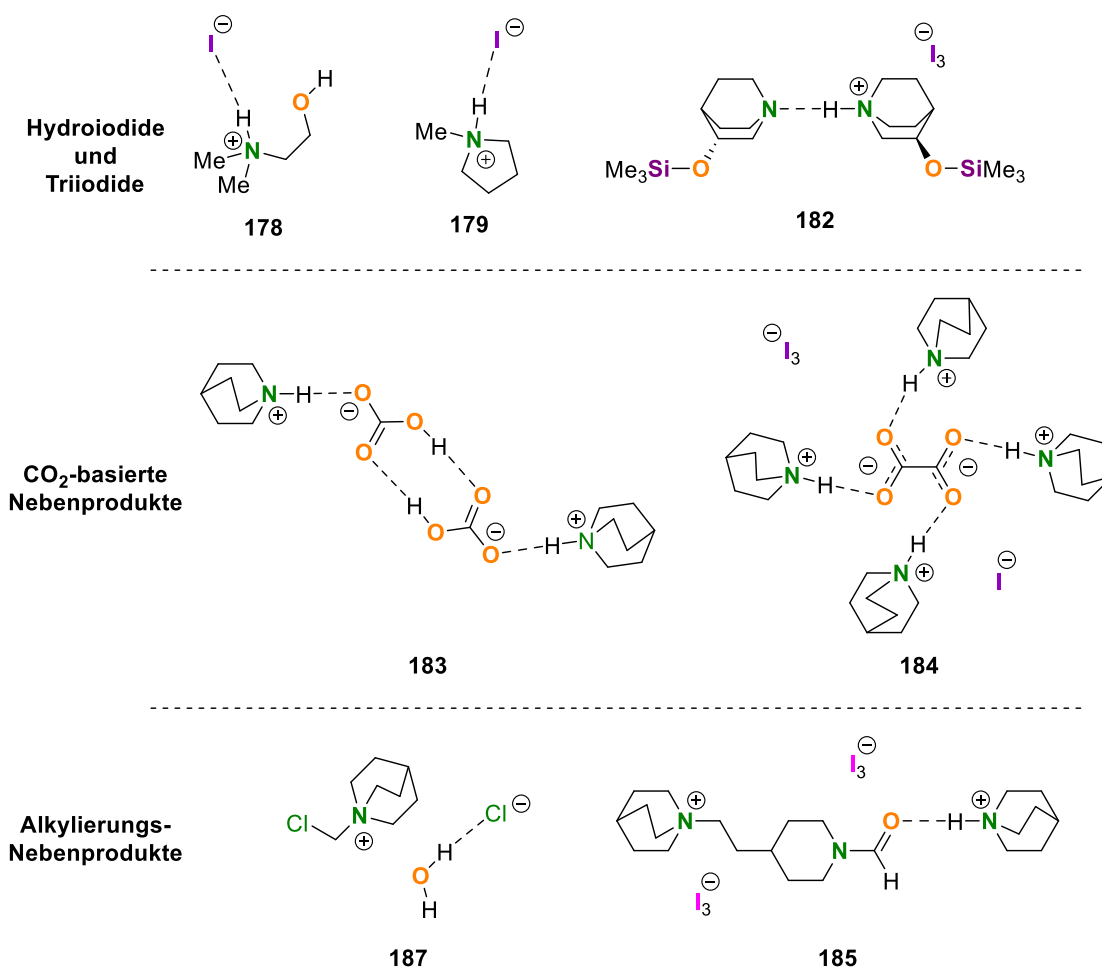


Abbildung 5.10: Auswahl der im Kristall erhaltenen Nebenprodukte in Systemen mit Iod und/oder Chinuclidin.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zu elementarem Iod wurden darüber hinaus **neun Nebenprodukte kristallographisch aufgeklärt**, die zusätzliche Einblicke in die Reaktivität dieser Systeme liefern (s. Abbildung 5.10). Hierzu zählen insbesondere **Hydroiodide, Polyiodid-Strukturen**, sowie **CO₂-induzierte Produkte** wie Hydrogencarbonate und Oxalate. Diese Ergebnisse zeigen, dass bereits geringe Mengen an **Wasser, Kohlenstoffdioxid oder Lösungsmittel** ausreichen, um die Reaktion in alternative Pfade umzulenken. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass **Chinuclidin (173)** selbst reaktiv ist und sowohl **protonierte Dimere** als auch Produkte aus **nucleophilen Substitutionsreaktionen** bildet.

Zur weiteren Einordnung der Halogenbrücken wurden **quantenchemische Berechnungen** durchgeführt, bei denen das **NH₃-PFIB-System** als Modellsystem diente. Dabei zeigte sich, dass **Gasphasenrechnungen die N-I-Abstände systematisch überschätzen (0.04–0.13 Å)** und die Winkel zu stark linearisieren. Erst durch Einbeziehung des Kristallumfelds mittels **Crystal-Mol-Modell** konnte eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht werden (**Abweichungen –0.08 bis 0.02 Å, Winkel < 1°**). Gleichzeitig zeigte sich, dass die Wahl des **DFT-Funktional**s einen größeren Einfluss auf die Ergebnisse hat als die verwendete relativistische Methode (*ECP, ZORA, X2C*). Während Funktionale wie **PBE0** und **M06-2X** gute geometrische Übereinstimmungen liefern, konnten einige Methoden aufgrund von **Konvergenzproblemen** (z. B. DKH, RI-MP2) nicht zuverlässig ausgewertet werden.

Ein entscheidendes Ergebnis dieser Arbeit ist jedoch, dass sich **schwache, überwiegend elektrostatisch geprägte Halogenbrücken** unter Einbeziehung des Kristallumfelds gut beschreiben lassen, während **starke, kovalent geprägte N-I-Wechselwirkungen** selbst unter Verwendung relativistischer Methoden **systematisch zu lang berechnet werden** (Abweichungen bis ca. **0.60 Å**). Dies deutet darauf hin, dass die verwendeten relativistischen Näherungen die zugrunde liegenden **Elektronendichteverteilungen schwerer Elemente** nur unzureichend erfassen.

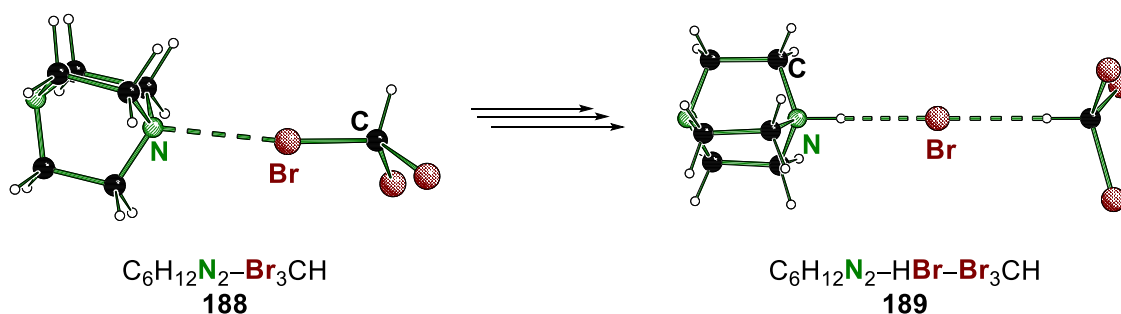
Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass eine realistische Beschreibung von Halogenbrücken **nicht allein durch intrinsische Moleküleigenschaften**, sondern maßgeblich durch das **Kristallumfeld und kooperative Wechselwirkungen** bestimmt wird. Während quantenchemische Methoden für schwache Wechselwirkungen geeignet sind, bleibt die Beschreibung starker Halogenbrücken mit kovalentem Anteil weiterhin eine Herausforderung. Damit liefern die in dieser Arbeit untersuchten Systeme eine

experimentell fundierte Referenzbasis für die zukünftige Weiterentwicklung computerimplementierter Methoden.

Halogenbrücken in Brom–Stickstoffsystemen

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden **bromhaltige Halogenbrückendonoren** untersucht, um die aus den Iodsystemen gewonnenen Prinzipien auf ein weniger stark polarisierbares Halogen zu übertragen. Dabei zeigte sich, dass **Brom trotz seines geringeren Polarisationsvermögens ebenfalls σ -Loch-Wechselwirkungen ausbilden kann**. Für die strukturelle Untersuchung bromhaltiger Systeme war die Verwendung von **AgK α -Strahlung entscheidend**, da nur so Datensätze mit hinreichender Qualität zugänglich wurden. Insgesamt wurden **vier bromhaltige Halogenbrückensysteme mit hoher Auflösung und Datengüte vermessen sowie strukturell charakterisiert**, zusätzlich konnte **ein Nebenprodukt kristallographisch aufgeklärt** werden. Alle Datensätze konnten zuverlässig verfeinert werden.

Für **sp³-hybridisierte Bromdonoren** zeigte sich, dass deren hohe Reaktivität zugleich ihre größte Einschränkung darstellt. Am Beispiel des **DABCO–Bromoform-Addukts (188)** konnte zwar eine definierte **Br–N-Halogenbrücke** beobachtet werden, gleichzeitig trat jedoch eine Tendenz zu **Zersetzung im Röntgenstrahl und Nebenreaktionen** auf, die auf die vergleichsweise labile **C–Br-Bindung** zurückgeführt werden kann (s. Schema 5.6). Solche Systeme sind daher strukturell zugänglich, jedoch nur eingeschränkt stabil.



Schema 5.7: Molekülstrukturen von der Bromhalogenbrücke **188** und das Zersetzungsprodukt **189**.

Demgegenüber führten **stärker elektronenziehende Bromdonoren** zu deutlich stabileren Halogenbrücken. Besonders das bereits von **DR. FELIX OTTE** beschriebene **Chinuclidin–Bromtrichlormethan-Addukt (190)** konnte im Rahmen dieser Arbeit **hochaufgelöst vermessen und weitergehend analysiert werden**.^[110] Dieses System zeigt eine kurze und nahezu lineare **Br–N-Wechselwirkung** und verdeutlicht damit, dass durch geeignete **elektronische Aktivierung des Halogenbrückendonors** stabile und strukturell gut definierte Brombrücken zugänglich sind.

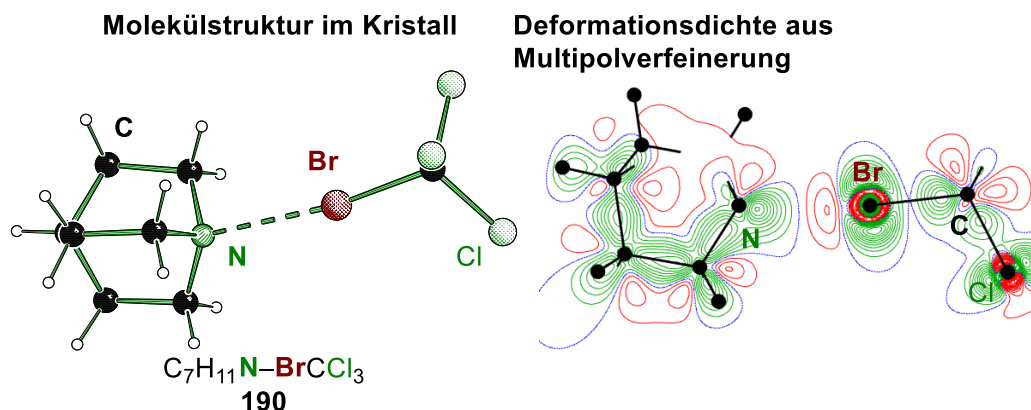


Abbildung 5.11: Hochaufgelöste Kristallstruktur des Addukts **190** und mit der automatischen Multipolverfeinerung erhaltene Deformationsdichte.

Auch bei **sp²-hybridisierten Bromdonoren** konnten definierte Halogenbrückenmotive beobachtet werden. Im Morpholin-System zeigte sich, dass Brom gleichzeitig mit

Stickstoff- und Sauerstoffzentren wechselwirken kann, wodurch mehrere Halogenbrücken innerhalb derselben Struktur zugänglich werden. Im Fall des **Me₆TREN-Addukts (194)** wurde zudem ein **eindimensionales Halogenbrückenpolymer** erhalten, das die Nutzung solcher Wechselwirkungen im **Crystal Engineering** verdeutlicht. Gleichzeitig zeigte sich, dass nicht alle potenziellen Donorstellen tatsächlich in Halogenbrücken eingebunden werden, sondern dass **Sterik und Kristallpackung** die Ausbildung der Wechselwirkungen maßgeblich bestimmen.

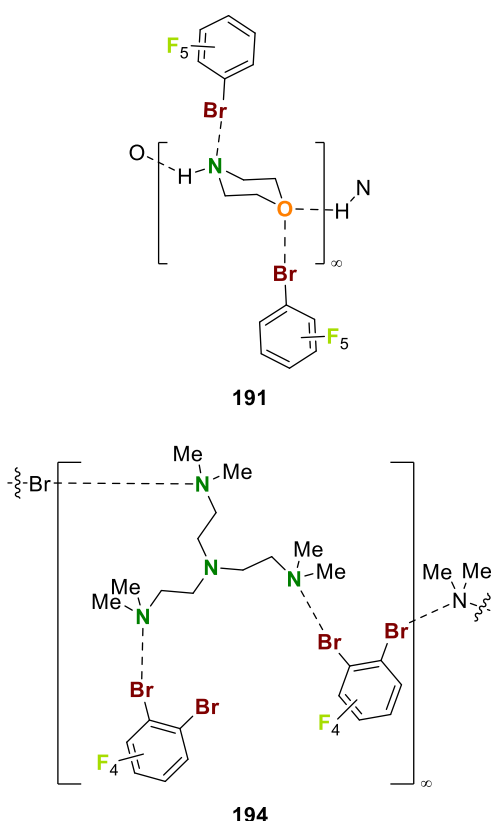


Abbildung 5.12: LEWIS-Formeln der **sp²-hybridisierten Brom-Halogenbrücken**.

gestützt. Die relevanten Parameter der bindungskritischen Punkte korrelieren mit den **Br–N-Abständen** und zeigen, dass sowohl die **Natur des Donors** als auch die

Die strukturellen Beobachtungen werden durch die **topologische Analyse der Elektronendichte**

Akzeptor Umgebung entscheidend für die Stärke der Halogenbrücke sind. Insgesamt wird deutlich, dass Brom im Vergleich zu Iod zwar **schwächere und experimentell anspruchsvollere Halogenbrückensysteme** liefert, unter geeigneten strukturellen Voraussetzungen jedoch ebenfalls als **gerichtetes Strukturelement** eingesetzt werden kann.

Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden **Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen** systematisch mittels **kristallographischer Hochauflösungsdaten** und **elektronendichtebasierter Methoden** untersucht. Insgesamt konnten **sieben hochaufgelöste Datensätze** (zwei intermolekulare und fünf intramolekulare Systeme) gewonnen werden, die sich für eine **Multipolverfeinerung (MoPro^[114])** eigneten und zusätzlich mittels **NoSpherA2^[107]** sowie bei geeigneter Datenqualität **anharmonisch (GRAM-CHARLIER)** verfeinert wurden. Die Untersuchung der Chalkogenbrücken sowie die Synthese und grundlegende Charakterisierung der Tellurverbindungen erfolgten im Rahmen der Masterarbeiten von ARNOLD RESSEL und MICHAEL NUSS. Die Generierung der **hochaufgelösten Datensätze** sowie deren **elektronendichtebasierte Auswertung** erfolgten im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Aufgrund der hohen **Polarisierbarkeit von Tellur** und der Möglichkeit zur Ausbildung von **zwei σ -Löchern entlang der Te–C-Bindungen** erwies sich Tellur als besonders geeignet, um gerichtete nicht-kovalente Wechselwirkungen sowohl **inter- als auch intramolekular** zu analysieren.

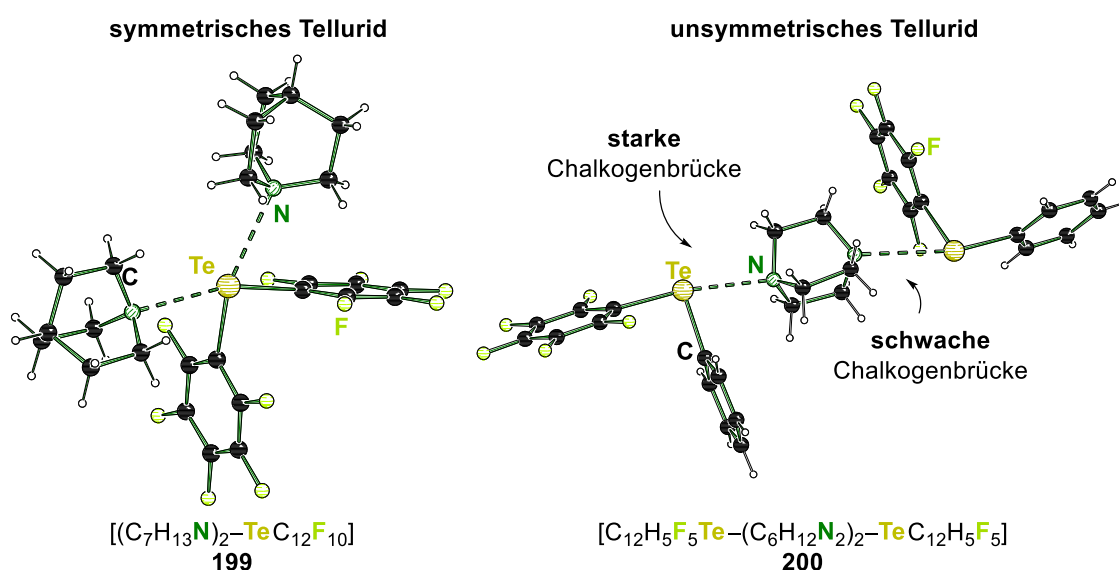


Abbildung 5.13: Intermolekulare Chalkogenbrücken der Telluride **199** und **200**.

Für **intermolekulare Chalkogenbrücken** konnte gezeigt werden, dass sowohl **symmetrische als auch unsymmetrische Organotellurverbindungen** definierte **Te–N-Wechselwirkungen** mit typischer **Verlängerung der Te–C-Bindungen** ausbilden. Besonders aufschlussreich war dabei das **unsymmetrische System 200**, in dem innerhalb derselben Kristallstruktur sowohl eine **starke als auch eine schwächere Chalkogenbrücke** beobachtet werden konnten.

Dies verdeutlicht, dass die Stärke der Te–N-Wechselwirkung nicht allein durch den Donor-Akzeptor-Abstand bestimmt wird, sondern maßgeblich durch die **lokale elektronische Umgebung** und die **Kristallpackung** beeinflusst wird (s. Abbildung 5.15). Die **Elektronendichteanalysen** bestätigten zudem in den meisten Fällen die Ausbildung der erwarteten **σ -Löcher am Tellurzentrum**.

Noch ausgeprägter zeigten sich diese Effekte in den **fünf untersuchten intramolekularen Chalkogenbrückensystemen**. Hier erwies sich die **geometrische Vororganisation** von Donor und Akzeptor als zentraler Faktor für die Stärke der Te–N-Wechselwirkung. Bereits geringe konformationelle Unterschiede zwischen polymorphen Modifikationen (**α - und β -201**) führten zu messbaren Unterschieden in **Kontaktlänge, Bindungspolarisation und Elektronendichteverteilung** (s. Abbildung 5.16). Durch zusätzliche **sterische Fixierung** und rigidere Gerüstsysteme in (**S**)-**205** konnten die intramolekularen Te–N-Kontakte weiter verkürzt und damit deutlich verstärkt werden.

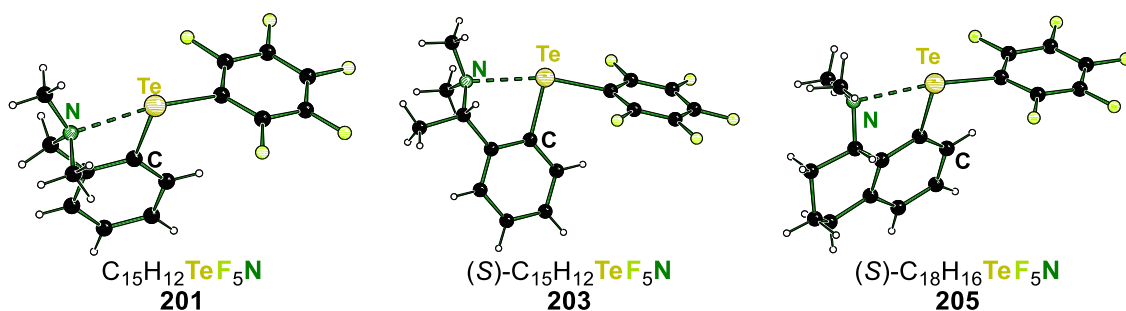


Abbildung 5.14: Molekülstrukturen im Kristall der intramolekularen Chalkogenbrücken **201**, **203** und **205**.

Dabei zeigte sich jedoch, dass eine kürzere Kontaktlänge **nicht zwangsläufig mit einer proportional stärkeren Elektronendichteakkumulation** einhergeht. Vielmehr wird die Ausprägung der Chalkogenbrücke durch ein komplexes Zusammenspiel aus **Vororganisation, sterischen Effekten, Substituenteneinflüssen** und der **Orientierung benachbarter π -Systeme** bestimmt. Die **topologischen Parameter der Elektronendichte** belegen, dass intramolekulare Tellur–Stickstoff-Wechselwirkungen ein breites Spektrum abdecken, das von **stark polarisierten, überwiegend**

geschlossenen Wechselwirkungen bis hin zu Grenzfällen mit erheblichem kovalentem Anteil reicht.

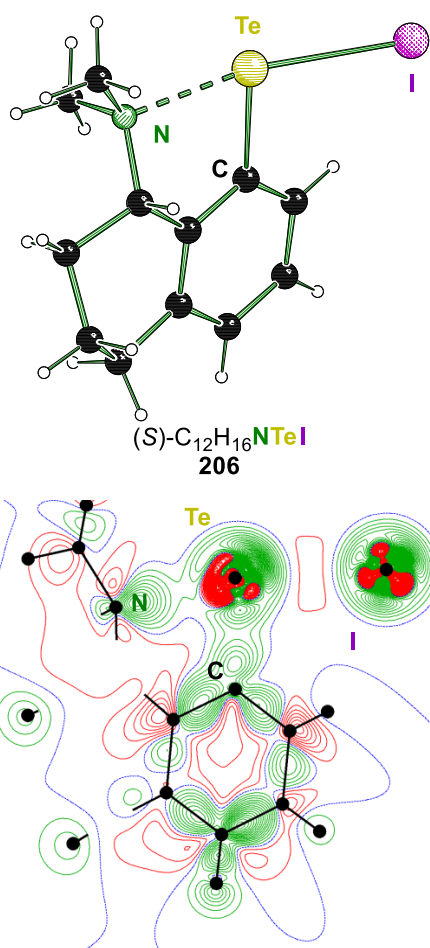


Abbildung 5.15: Stärkste festgestellte N–Te-Interaktion in dieser Arbeit und die Deformationsdichte aus der automatischen Multipolverfeinerung.

Eine besondere Stellung nimmt dabei das **iodierte Nebenprodukt 206** ein, in dem neben einer sehr starken intramolekularen **Te–N-Wechselwirkung** zusätzlich eine ungewöhnlich kurze **Te–I-Wechselwirkung** beobachtet wurde. Die **Elektronendichteverteilung** deutet darauf hin, dass beide Kontakte **kooperativ stabilisiert** werden und somit ein erweitertes Wechselwirkungsmotiv vorliegt (s. Abbildung 5.15).

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass **intramolekulare Tellur-Chalkogenbrücken** deutlich stärker sein können als entsprechende **intermolekulare Systeme** und sich durch gezielte **molekulare Vororganisation** systematisch verstärken lassen. Die vorliegenden hochaufgelösten Strukturdaten und Elektronendichteanalysen liefern damit einen der **ersten systematischen experimentellen Einblicke** in die **elektronische Natur organotellurhaltiger Chalkogenbrücken** sowie in den Übergangsbereich zwischen **schwacher nicht-kovalenter Wechsel-**

wirkung und beginnender **kovalenter Bindungsbeteiligung**.

Abschließend zeigt diese Arbeit, dass sich durch die Kombination aus **gezieltem Ligandendesign**, **systematischer Variation der Reaktionsbedingungen** und **hochaufgelöster Kristallstrukturanalyse** ein konsistentes Verständnis für die Reaktivität und Bindungssituationen stickstoffhaltiger Systeme entwickeln lässt.

Während die untersuchten **Aminoalkohole** synthetisch gut zugänglich sind, zeigen sie gegenüber **s-Block-Metallen** nur eine begrenzte strukturelle Steuerbarkeit, wohingegen sie mit **Zink** eine deutlich größere Vielfalt definierter Koordinationsmotive ausbilden.

Die Arbeiten zu **Halogenbrücken** belegen, dass **Iod–Stickstoff-Wechselwirkungen** ein breites Spektrum von schwachen bis hin zu stark polarisierten, teilweise kovalenten Bindungssituationen abdecken, deren Ausprägung maßgeblich durch **Donorstärke**, **geometrische Vororganisation** und **konkurrierende Wechselwirkungen** bestimmt wird.

Die Untersuchung von **Chalkogenbrücken in Tellurverbindungen** zeigt darüber hinaus, dass sich besonders starke und gerichtete **Te–N-Wechselwirkungen** durch gezielte molekulare Vororganisation realisieren lassen und erstmals **experimentell über hochaufgelöste Elektronendichtedaten** zugänglich gemacht werden konnten.

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit **17 hochaufgelöste Datensätze (3 PFIB-Systeme, 6 Iod-Addukte, 1 Bromsystem sowie 7 Tellurverbindungen)** generiert und hinsichtlich ihrer **Eignung für Elektronendichteanalysen** untersucht werden. Diese bilden die Grundlage für weiterführende **Kooperationen mit Prof. DR. ULLI ENGLERT und DR. REGINE HERBST-IRMER**, in denen eine detaillierte **Elektronendichteanalyse mithilfe des Programms XD** erfolgt.

Die **quantenchemischen Untersuchungen** zeigen, dass **schwache Halogenbrücken** aufgrund ihres überwiegend **elektrostatischen Charakters** prinzipiell gut beschrieben werden können, insbesondere wenn das **Kristallumfeld** berücksichtigt wird. Dabei wird jedoch deutlich, dass die berechneten Ergebnisse empfindlich auf Faktoren wie die **Größe der Superzelle** und die **Art der berücksichtigten Wechselwirkungen** reagieren. Für **stärker kovalent geprägte Iod–Stickstoff-Wechselwirkungen** gelingt hingegen keine adäquate Reproduktion der experimentellen Strukturparameter, was die Grenzen aktueller quantenchemischer Näherungen, insbesondere bei der Beschreibung relativistischer Effekte schwerer Elemente (I, Te), verdeutlicht.

Damit wird deutlich, dass **hochaufgelöste und hochredundante Kristallstrukturdaten** eine unverzichtbare Grundlage für das Verständnis dieser Systeme darstellen, da nur auf dieser Basis eine **experimentelle Beschreibung und anschließender Charakterisierung der Elektronendichte** und damit eine fundierte chemische Einordnung der Wechselwirkungen möglich ist.

6 Experimentaltteil

6.1 Arbeits- und Messtechniken

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Transformationen mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien (Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsiumorganyle sowie Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsiumalkoholate und Chlorsilane) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Argon 5.0 der Firma Messer Griesheim GmbH) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ($1.7 \cdot 10^{-1}$ mbar) ausgeheizt. Die Handhabung sämtlicher oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte ebenfalls unter einer Argonatmosphäre.

6.1.1.2 Lösungsmittel

Für die Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen wurden die Lösungsmittel *n*-Pentan, Tetrahydrofuran, Diethylether sowie Toluol über Natriumdraht getrocknet, vor Verwendung destilliert und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Tetrahydrofuran wurde vorher bereits über Kaliumhydroxid gelagert. Der hohe Wassergehalt des Tetrahydrofurans erforderte außerdem eine Vordestillation über Natriumdraht.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der lithiumorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Die als Feststoff oder in Lösung eingesetzten Alkalimetallalkoholate waren Erzeugnisse der Firmen *Sigma Aldrich GmbH*, *Alfa Aesar*, *Acros Organics* und *ABCR*. Rubidium- sowie Cäsium-*tert*-butanolat wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert und unter Argonatmosphäre gelagert. Sofern Natrium- und Kalium-*tert*-butanolat nicht als Lösung eingesetzt wurden erfolgte vor Verwendung eine Sublimation der Feststoffe. Alle flüssigen Reagenzien (Chlorsilane, Amine) wurden vor Verwendung destillativ aufgereinigt. Die Lösungsmittel für NMR-spektroskopische Untersuchungen waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH*, *Deutero*, sowie

Eurisotop. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natrium- und Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor und das verwendete Wasser war entionisiert. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Sigma Aldrich GmbH*, *FLUKA* und *ABCR*. Die Metallampullen der Alkalimetalle Rubidium und Cäsium wurden von Prof. DR. FLORIAN KRAUS von der Philipps-Universität Marburg zur Verfügung gestellt.

6.1.1.4 Kugelrohrdestillation

Für einige destillative Aufreinigungen wurde eine *Glass Oven B-585* Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* verwendet. Die Ofentemperaturen und Drücke sind in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

6.1.1.5 Mikrowelle

Für die Mikrowellenreaktionen wurde das Gerät *Discover SP* der Firma *CEM GmbH* verwendet. Es wurden 35 mL Reaktionsgefäße aus Borosilikatglas mit Silikondeckeln genutzt. Die Regulierung der Energie erfolgte über eine Temperaturregelung. Die Parameter Temperatur, Energie, Zeit sowie die äußere Kühlung mittels Druckluft (*PowerMAX*) wurden variiert. Die Druckbegrenzung lag bei 17.2 bar und die Rührleistung war auf Stufe „mittel“ eingestellt.

6.1.2 Allgemeine Messtechniken

6.1.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz, 500.2 MHz, 600.3 MHz), Bruker Avance NEO (500.2 MHz) und Agilent DD2 (499.88 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d* (CHCl_3 , $\delta = 7.26$ ppm), THF-*d*₈ ($\text{C}_4\text{D}_7\text{HO}$, $\delta = 1.72, 3.58$ ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

¹H-NMR-DOSY Messungen

Spektrometer Bruker Avance NEO (500.2 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): THF-*d*₈ ($\text{C}_4\text{D}_7\text{HO}$, $\delta = 1.72, 3.58$ ppm); Messtemperatur 0 °C. Für die Gradienten wurde eine lineare Verteilung der relativen Gradientenstärke von 3% bis 98% in 32 Schritten

gewählt. Die maximale Stärke des Gradienten wurde zuvor mittels 1D-DOSY-Experimenten bestimmt.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR-Spektren}$

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz, 500.2 MHz, 600.3 MHz) und Agilent DD2 (499.88 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Chloroform-*d* (CDCl_3 , $\delta = 77.16$ ppm), THF-*d*₈ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, $\delta = 25.31, 67.21$ ppm); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ wurden durch 2D-Experimente (HSQC, HMBC) unterstützt; deren Ergebnisse sind in den jeweiligen Zuordnungen enthalten und werden nicht extra aufgeführt. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR-Spektren}$

Spektrometer Bruker Avance III HD (400.1 MHz, 600.3 MHz). Locksubstanzen (externer Standard): Chloroform-*d* (CHCl_3 , $\delta = 7.26$ ppm; Messtemperatur ca. 25 °C. Alle $^{29}\text{Si-NMR-Spektren}$ wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulettsignalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung ($\{^1\text{H}\}$).

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben [$^nJ_{(x,y)}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n-Bindungen entfernten Kern Y]. Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, br. s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett, td = Triplett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, m = Multiplett.

Die Kohlenstoffzentren der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{ipso} = Kohlenstoffzentrum in *ipso*-Position, C_{ortho} = Kohlenstoffzentrum in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffzentrum in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffzentrum in *para*-Position.

6.1.2.2 Massenspektrometrie

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Folgende Temperaturprogramme

lagen den Messungen zugrunde: Methode A: [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min mit 40 °C·min⁻¹]; Methode B: [50 °C (0.5 min) – 290 °C (2 min) mit 20 °C·min⁻¹]; Methode C: [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min) mit 10 °C·min⁻¹]; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentationen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si, ³²S, ¹²⁰Sn).

6.1.2.3 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Modell *M-560* der Firma *Büchi* gemessen. Zur Festlegung des Messbereichs wurde zunächst eine schnelle Vormessung durchgeführt. Anschließend wurde das Schmelzintervall in einem engeren Temperaturbereich mit reduzierter Heizrate erneut bestimmt.

6.1.2.4 Drehwerte

Die spezifischen Drehwerte wurden an dem Gerät *P8000-T* der Firma *Kruss* gemessen. Vor jeder Messung wurde eine Nullmessung mit reinem Chloroform durchgeführt. Dazu wurde eine 100 mm Küvette und $\lambda = 589$ nm bei 20 °C und einer Konzentration von 0.1 mg·mL⁻¹ in Chloroform verwendet.

6.1.2.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an zwei *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometern der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendete CPAD-Detektoren: *Photon II* und *Photon III* von *Bruker AXS GmbH*. Röntgenquellen: Mikrofokusquelle *I μ S* (Mo- bzw. Cu-Strahlung) sowie Mikrofokusquelle *I μ S 3.0* (Ag- bzw. Cu-Strahlung) von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik *HELIOS* und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*. Die Probenkühlung erfolgte durch einen offenen Stickstoffstrom mit *Cryostream 1000+* der Firma *Oxford Cryosystems Ltd.*

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX4 Suite*^[153] (v2021.10.0) und integrierte Programme *SAINT* (V8.40A; Integration) und *SADABS* (2018/7; Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Zur weiteren Bearbeitung wurden die *SHELX*-Programme verwendet.^[154] Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe mit dem Programm *SHELXT*^[155], die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*^[156]. Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit Programm *OLEX2* v1.5.^[157] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der

Atomkoordinaten sind im Anhang zu finden: U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL*-Programms verwendet mit $U_{iso}(H) = -1.2 U_{eq}(C)$ für CH_2 und CH und mit $U_{iso}(H) = -1.5 U_{eq}(C)$ für CH_3 . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12}]$.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Die Einkristalle der metallierten Spezies und der Halogenbrücken wurden direkt der gekühlten Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren erfolgte bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2*^[158] unter einem *SMZI270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH*. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) wurden die Kristalle auf einem *MicroMount*, *MicroLoop* oder *MicroGripper* der Firma *MiTeGen* montiert und anschließend schnellstmöglich in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers bewegt und gemessen.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (Flack-Parameter).

6.1.3 Programme zur Auswertung von Einkristallröntgenstrukturdaten

Zur weiterführenden Auswertung ausgewählter Einkristallröntgenstrukturen kamen ergänzend verschiedene Softwarepakete zur Anwendung, die über die konventionelle unabhängige Atommethode hinausgehende Analysen erlauben.

6.1.3.1 Asphärische Elektronendichteverfeinerung (*NoSpherA2*)

Für ausgewählte Strukturen wurde eine asphärische Elektronendichteverfeinerung nach dem *NoSpherA2*-Ansatz^[107] durchgeführt. Die Verfeinerungen erfolgten innerhalb der grafischen Benutzeroberfläche von *Olex2* unter Verwendung des finalen Reitermodells der konventionellen IAM-Verfeinerung als Ausgangspunkt.

Die zugrunde liegenden quantenchemischen Rechnungen wurden automatisiert aus *Olex2* heraus generiert. Für Strukturen mit ausschließlich leichten Atomen wurde das Meta-GGA-Funktional *r²SCAN*^[159] in Kombination mit dem Basissatz *cc-pVTZ*^[160]

verwendet. Für Strukturen mit schweren Atomen wurde r^2 SCAN unter Berücksichtigung relativistischer Effekte mittels der ZORA-Approximation^[144] eingesetzt; als Basissatz kam $x2c$ -TZVP^[161] zur Anwendung.

6.1.3.2 Multipolmodellierung und Elektronendichteanalyse (*MoPro*)

Für ausgewählte hochaufgelöste Datensätze wurde eine experimentelle Elektronendichteanalyse unter Anwendung des Multipolansatzes durchgeführt. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket *MoPro*, wobei die automatische Multipolverfeinerungsroutine genutzt wurde.

Die vollständigen Verfeinerungsparameter sowie die resultierenden Elektronendichtefunktionen sind im elektronischen Anhang dokumentiert. Zur Visualisierung der Elektronendichteverteilungen, Deformationsdichten und topologischen Eigenschaften wurde *MoProViewer* (Programmpaket 2024) verwendet. Die Visualisierung erfolgte mit dem Unterprogramm *VMoPro*.^[114]

6.1.3.3 Analyse intermolekularer Wechselwirkungen (*CrystalExplorer*)

Die Analyse intermolekularer Wechselwirkungen erfolgte mittels Hirshfeld-Oberflächen, die mit dem Programmpaket *CrystalExplorer* (Version CE17) berechnet wurden.

6.1.4 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mithilfe folgender Programme durchgeführt: Die Moleküle, sofern diese nicht aus Molekülstrukturen im Festkörper transferiert werden konnten, wurden mit dem Interface *GaussView* 6.0^[162] modelliert und ein *Gaussian Job File* (gjf, Eingabedateien) erstellt. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm *Gaussian 16* Revision B.01.^[163] Alle Grundzustandsstrukturen wurden zunächst ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte, wenn nicht anders angegeben, keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen. Die quantenchemischen Berechnungen mit *Gaussian* wurden unter Verwendung der Basissätze 6-31+G(d,p)^[164], sowie des DFT-Funktional *M06-2X*^[165] durchgeführt.

Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE), freien Enthalpien (ΔH) und Standard-*Gibbs*-Energien (ΔG) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Dabei wurden als Bedingungen für die

Temperatur 298.15 K (Raumtemperatur) und für den Druck 1 bar (Normaldruck) gewählt.

Die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen mit dem Programmpaket *ORCA Version 6.0.0*^[166] erfolgten auf Basis von aus Kristallstrukturen abgeleiteten Startgeometrien. Die Modellierung imaginärer Frequenzen wurde mit dem Programm *Avogadro*² (*Version 1.101.0*)^[167] durchgeführt.

Für die Gasphasenberechnungen wurden die entsprechenden Moleküle direkt ohne weitere Einschränkungen optimiert. Zur Approximation von Festkörpereffekten wurden Cluster-Modelle ausgehend von kristallographischen Daten generiert. Hierzu wurde die elementare Einheitszelle in alle Raumrichtungen repliziert, sodass eine Superzelle mit insgesamt 8192 Atomen entstand ($8 \times 8 \times 4$). Im Falle des untersuchten $\text{NH}_3 \times \text{PFIB}$ -Komplexes entspricht die Einheitszelle dabei 32 Atomen, was zwei Moleküleinheiten entspricht. Aus dieser Superzelle wurde zentral eine aktive Region ausgesucht, um Randeffekte zu minimieren. Diese umfasste die Atome 4096–4111 und entspricht somit exakt einer $\text{NH}_3 \times \text{PFIB}$ -Einheit. Die Auswahl der aktiven Region erfolgte manuell, wobei darauf geachtet wurde, dass die relevante Halogenbrückenwechselwirkung vollständig innerhalb des Clusters enthalten ist.

Die quantenchemischen Berechnungen mit *ORCA* wurden unter Verwendung verschiedener Dichtefunktionale durchgeführt, darunter die Hybridfunktionale *B3LYP*^[168] und *PBE0*^[169] sowie die *Meta-GGA*- und *range-separated* Funktionale *r²SCAN*^[159], *M06-2X*^[165], *B97M-V*^[170] und *ω B97X-V*^[171]. Für die Funktionale *B3LYP* und *PBE0* wurde zusätzlich die atompaarweise Dispersionskorrektur *D4*^[172] berücksichtigt, während bei den übrigen Funktionalen die Dispersionswechselwirkungen bereits intrinsisch im Funktional enthalten sind.

Zur Beschreibung relativistischer Effekte wurden die Berechnungen systematisch mit unterschiedlichen Näherungen durchgeführt. Hierzu zählten effektive Kernpotentiale (*ECP*) in Kombination mit den *def2-TZVPP*-Basissätzen^[173], die skalare relativistische *ZORA*-Näherung^[144] unter Verwendung von *ZORA-def2-TZVPP*-Basissätzen sowie die *X2C*-Methode^[144] unter Verwendung der zugehörigen *all-electron X2C-TZVPPall*-Basissätze. Die entsprechenden *Auxiliary*-Basissätze (*def2/J*, *SARC/J* beziehungsweise *X2C/J*) wurden jeweils konsistent verwendet.

Zusätzlich wurden ausgewählte Systeme unter Verwendung der *RI-MP2*-Methode^[174] berechnet, um den Einfluss von Elektronenkorrelation über DFT hinaus zu evaluieren. Alle Rechnungen wurden unter Verwendung der *RIJCOSX*-Approximation^[175] durchgeführt. Rechnungen unter Verwendung des *DKH2*-Hamiltonoperators^{[142],[143]}

wurden ebenfalls getestet, führten im vorliegenden System jedoch nicht zu konvergenten beziehungsweise physikalisch sinnvollen Ergebnissen und wurden daher nicht weiter berücksichtigt.

Alle berechneten Energien wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Berücksichtigung von Nullpunktsenergien (ZPE) sowie thermischen Korrekturen zu Enthalpien (ΔH) und freien Enthalpien (ΔG) bei einer Temperatur von 298.15 K und einem Druck von 1 bar ausgewertet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.

6.1.5 Farblegende

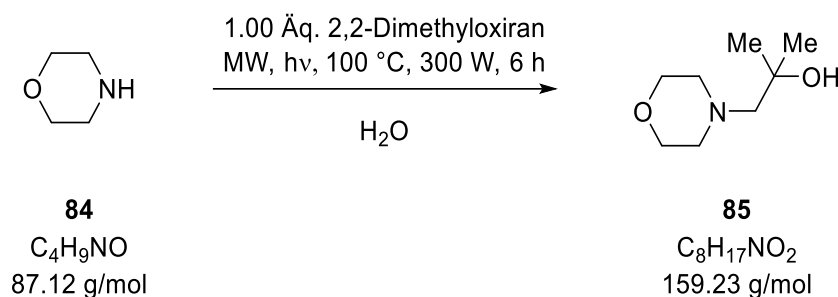
Dies sind die verwendeten RGB-Farbcodes für die Farbgebung der entsprechenden Atome in LEWIS-Strukturen, *Molekel*-Bildern oder *Schakal*-Bildern aufgeführt.

Tabelle 6.1: RGB-Farbcode der Atome in dieser Arbeit.

Element	R		G		B	
	Dezimal	%	Dezimal	%	Dezimal	%
H	255	0.7	255	0.7	255	0.7
Li	255	1.0	0	0	0	0
C	0	0.25	0	0.25	0	0.25
N	0	0	127	0.5	0	0
O	255	1.0	127	0.5	0	0
F	166	0.65	221	0.87	0	0
Na	255	1.0	191	0.75	0	0
Si	127	0.5	0	0	127	0.5
K	0	0	128	0.5	255	1.0
Br	127	0.5	0	0	0	0
Te	191	0.75	191	0.75	0	0
I	143	0.56	0	0	191	0.75

6.2 Synthesevorschriften – Aminoalkohole

6.2.1 Reaktionsoptimierung

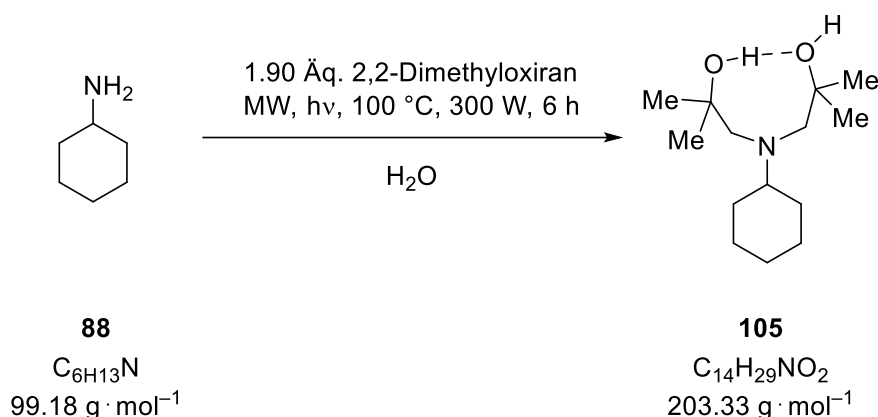


Morpholin (**84**, 0.9 mL, 1.00 Äq., 10.1 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.1 mL, 1.2 Äq., 12.2 mmol) wurden in Wasser (10 mL) gelöst. Die Reaktion wurde in der Mikrowelle für 6 Stunden bei 100 °C unter kontinuierlichem Rühren, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar durchgeführt. Das entstehende Reaktionsgemisch wurde zunächst ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS analysiert. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit gesättigter Kochsalzlösung (20 mL) versetzt und dreimal mit Diethylether (3 × 30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Hierdurch wurde **85** (1.1 g, 6.9 mmol, 69 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.^[46]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.93 [s, 6H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.07 [s, 2H; NCH_2], 2.38 [m, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$], 2.99 [s, 1H; OH], 3.45 [m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$] ppm.

GC/EI-MS (70 eV, t_R = 5.89 min): m/z (%) = 159 (5) (M^+), 144 (13) [$(\text{M}-\text{Me})^+$], 100 (100) [$(\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})^+$], 56 (13) [$(\text{C}_4\text{H}_8)^+$].

6.2.2 Synthese des Cyclohexylaminderivats 105 – Vor Optimierung



Cyclohexylamin (**88**, 0.12 mL, 1.00 Äq., 1.1 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 0.18 mL, 1.90 Äq., 2.0 mmol) werden in Wasser (2 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 6 h bei 100 °C und einem maximalen Druck von 16 bar unter kontinuierlichem Rühren umgesetzt. Nach der Reaktion werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Es werden **105** (22 mg, 0.10 mmol, 9 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.96 [m, 4H; $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$], 1.18 [s, 12H; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$], 1.19 [m, 2H; $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$], 1.62 [d, ^3J = 13.2, 1H; NCH], 1.77 – 1.83 (m, 3H; NCHCH_2), 2.57 {s, 4H; $\text{N}[\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{O}]_2$ }, 3.54 (s, 2H; OH) ppm.

¹H/¹³C-NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 26.4 [1C; $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$], 26.6 [2C; $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$], 28.2 [4C; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$], 29.5 {2C; $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$ }, 64.0 [1C; NCH], 65.2 (2C; NCH_2), 71.1 [2C; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

GC/EI-MS (70 eV, t_R = 9.41 min): m/z (%) = 243 (1) (M^+), 228 (10) ($[\text{M}-\text{Me}]^+$), 210 (2) ($[(\text{M}-\text{Me}-\text{H}_2\text{O})]^+$), 182 (100) ($[(\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})]^+$), 128 (16) ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}^+$), 84 (78) ($\text{C}_6\text{H}_{12}^+$), 55.1 (67.5) ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$).

X-Ray Kapitel 4.1.1

Schmelzpunkt 129.8 °C

Elementaranalyse	Theoretisch	C: 69.1%	H: 12.0%	N: 5.8%
	Experimentell	C: 68.9%	H: 12.0%	N: 5.7.%

6.2.2.1 Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit

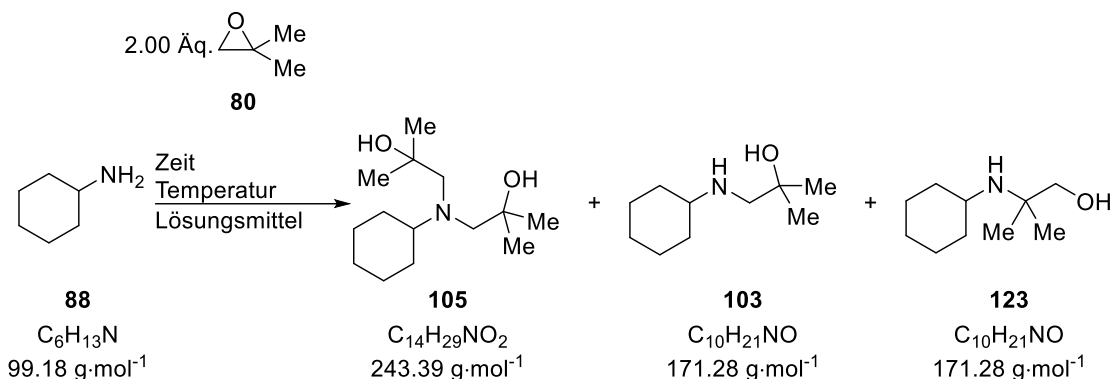


Tabelle 6.2: Übersicht der Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur und Lösungsmittel).

Nr.	Zeit/ h	Temperatur/ °C	Lösungsmittel
1	2	100	H ₂ O
2	2	100	MeCN/ H ₂ O (1:1)
3	16	100	Benzonitril/ H ₂ O (1:1)
4	16	150	Benzonitril
5	2	100	MeCN/ <i>t</i> -BuOH (1:1)
6	2	150	MeCN/ <i>t</i> -BuOH (1:1)
7	2	150	MeCN

Es werden 5 mL des jeweiligen Lösungsmittels (siehe Tabelle 6.2) in ein Druckgefäß vorgelegt. Anschließend werden bei Raumtemperatur Cyclohexylamin (**88**, 0.11 mL, 1.00 Äq., 1.00 mmol, 99 mg) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 0.18 mL, 2.00 Äq., 2.00 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für die in Tab. 6.1 angegebene Zeit bei der dort angegebenen Temperatur in einer Synthesemikrowelle unter Rühren umgesetzt. Die Reaktionslösungen der Experimente 3 und 4 werden anschließend mit einer 1 M HCl-Lösung auf pH 1 eingestellt. Die wässrige Phase wird daraufhin mit einer 1 M NaOH-Lösung auf pH 14 eingestellt und mit Diethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Bis(hydroxyalkyl)amin wird als weißer nadelförmiger Feststoff erhalten, während die Monohydroxyalkylamine als gelbliches Öl isoliert werden. Die jeweiligen Umsätze und Ausbeuten sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Reaktionen von Cyclohexylamin mit 2.00 Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran.

Produktverhältnis				
Nr.	Umsatz/ %	Bidentat	Markovnikov	Antimarkovnikov
1	85	31	21	48
2	83	35	23	42
3	31	–	9	91
4	21	–	21	79
5	15	–	35	65
6	75	–	35	65
7	23	–	18	82

6.2.2.2 Zeit- und Additivabhängigkeit

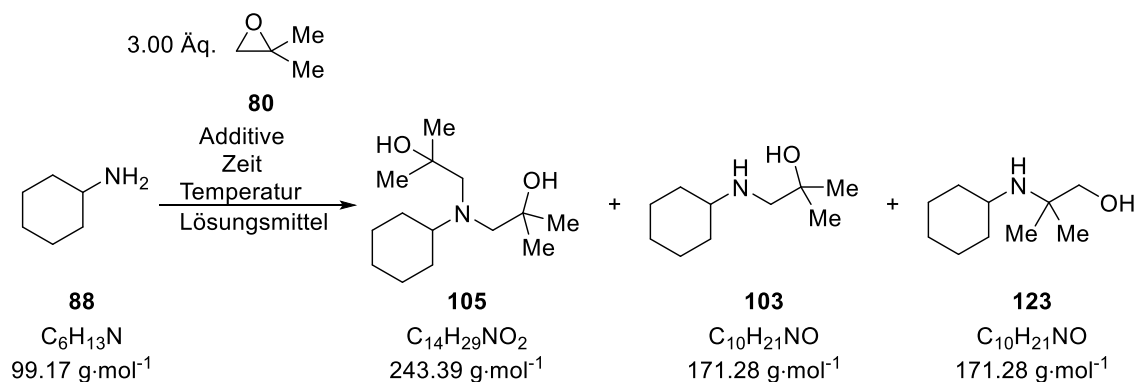


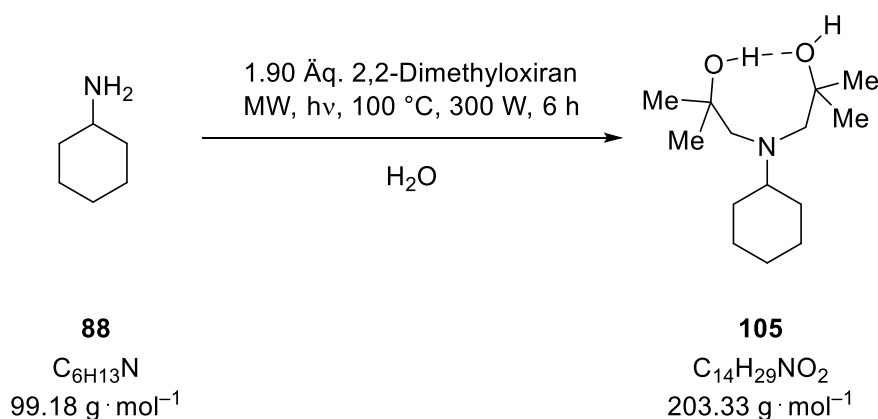
Tabelle 6.4: Übersicht der Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Lösungsmittel, Additive und Äquivalente der Additive).

Nr.	Additive	Äq.	Zeit/ h	Temperatur/ °C	Lösungsmittel
1	–	–	2	100	MeCN/ H ₂ O (1:1)
2	–	–	15	100	MeCN/ H ₂ O (1:1)
3	–	–	15	150	MeCN/ H ₂ O (1:1)
4	–	–	2	100	MeCN/ 1M NaOH (1:1)
5	–	–	2	100	MeCN/ 1M HCl (1:1)
6	LiClO ₄	2.35	2	100	MeCN/ H ₂ O (1:1)
7	Al ₂ O ₃	2.5	15	100	MeCN/ H ₂ O (1:1)

Es werden 5 mL des jeweiligen Lösungsmittels (Tabelle 6.4) Anschließend werden bei Raumtemperatur Cyclohexylamin (**88**, 0.11 mL, 1.00 Äq., 1.00 mmol, 99 mg) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 0.27 mL, 3.00 Äq., 3.00 mmol, 216 mg) zugegeben. In den entsprechenden Versuchen werden zusätzlich Additive in den jeweiligen Äquivalenten (Tabelle 6.4) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für die in Tab. 6.1 angegebene Zeit bei der dort angegebenen Temperatur in einer Synthesemikrowelle unter Rühren umgesetzt. Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Bis(hydroxyalkyl)amin wird als weißer nadelförmiger Feststoff erhalten, während die Monohydroxyalkylamine als gelbliches Öl isoliert werden. Die jeweiligen Umsätze und Ausbeuten sind in Tabelle 6.5 dargestellt.

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Reaktionen von Cyclohexylamin mit 3.00 Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran.

Produktverhältnis			
Nr.	Umsatz/ %	Bidentat	Antimarkovnikov/ Markovnikov
1	18	100	–
2	65	100	–
3	42	100	–
4	53	–	79/21
5	9	–	92/8
6	32	100	–
7	68	100	–

6.2.2.3 Synthese des Cyclohexylaminderivats 105 – Nach Optimierung

Cyclohexylamin (**88**, 1.14 mL, 1.00 Äq., 10.0 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 2.66 mL, 3.00 Äq., 30.0 mmol) werden in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser (1:1, 17.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 16 h bei 100 °C unter kontinuierlichem Rühren umgesetzt. Nach der Reaktion wird der ausgefallene weiße kristalline Feststoff

durch Filtration abgetrennt und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach der Trocknung im Feinvakuum wird der bidentate Aminoalkohol **105** (2.29 g, 9.41 mmol, 94%) als weißer nadelförmiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.96 [m, 4H; $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$], 1.18 [s, 12H; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$], 1.19 [m, 2H; $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$], 1.62 [d, ^3J = 13.2, 1H; NCH], 1.77 – 1.83 (m, 3H; NCHCH_2), 2.57 {s, 4H; $\text{N}[\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{O}]_2$ }, 3.54 (s, 2H; OH) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 26.4 [1C; $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$], 26.6 [2C; $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$], 28.2 [4C; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$], 29.5 {2C; $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$ }, 64.0 [1C; NCH], 65.2 (2C; NCH_2), 71.1 [2C; $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$] ppm.

GC/EI-MS (70 eV, t_R = 9.41 min): m/z (%) = 243 (1) (M^+), 228 (10) ($[\text{M}-\text{Me}]^+$), 210 (2) ($[(\text{M}-\text{Me}-\text{H}_2\text{O})]^+$), 182 (100) ($[(\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})]^+$), 128 (16) ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}^+$), 84 (78) ($\text{C}_6\text{H}_{12}^+$), 55.1 (67.5) ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$).

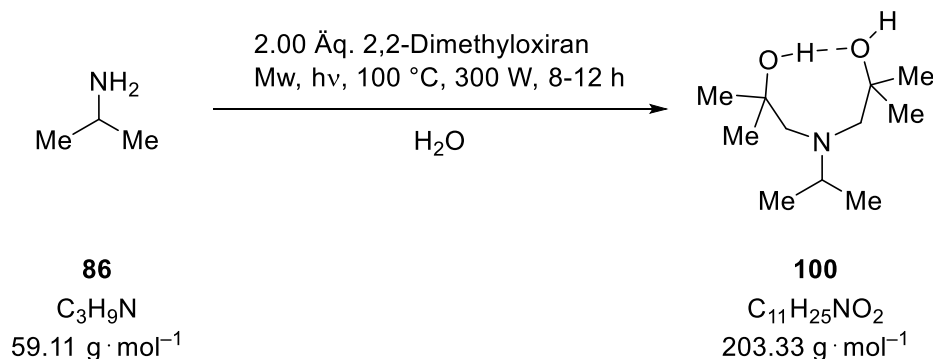
X-Ray Kapitel 4.1.1

Schmelzpunkt 129.8 °C

Elementaranalyse	Theoretisch	C: 69.1%	H: 12.0%	N: 5.8%
	Experimentell	C: 68.9%	H: 12.0%	N: 5.7.%

6.2.3 Synthese der Bis(hydroxyalkyl)amine

6.2.3.1 Synthese des *iso*-Propylaminderivats **100**



iso-Propylamin (**86**, 0.90 mL, 1.00 Äq., 10.5 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.90 mL, 2.00 Äq., 21.4 mmol) wurden in Wasser (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 12 h bei 100 °C und

einem maximalen Druck von 16 bar unter kontinuierlichem Rühren umgesetzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden farblose nadelförmige Kristalle beobachtet.

Die Kristalle wurden mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wurde anschließend mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die während der Reaktion gebildeten Kristalle wurden mit dem Extrakt vereinigt. Es wurde **100** (1.03 g, 5.06 mmol, 48%) als farblose nadelförmige Kristalle erhalten.

Die Reaktion wurde ein zweites Mal mit gleicher Stöchiometrie durchgeführt. *iso*-Propylamin (**86**, 1.30 mL, 1.00 Äq., 15.1 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 2.80 mL, 2.10 Äq., 31.5 mmol) wurden in Wasser (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 8 h bei 100 °C und einem maximalen Druck von 16 bar unter kontinuierlichem Rühren umgesetzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden farblose nadelförmige Kristalle erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur ersten Durchführung. Es wurde **100** (1.99 g, 9.80 mmol, 65%) als farblose nadelförmige Kristalle erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 [d, ³J_{HH} = 6.68 Hz, 6H; (H₃C)₂CHN], 1.18 {s, 12H; N[CH₂C(CH₃)₂OH]₂}, 2.51 [s, 4H; N(CH₂)₂], 2.83 [sept, ³J_{HH} = 6.63 Hz, 1H; (H₃C)₂CHN] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 18.3 [2C; (H₃C)₂CHN], 28.0 {4C; N[CH₂C(CH₃)₂OH]₂}, 55.5 [1C; NCH(CH₃)₂], 63.3 [2C; CN(CH₂)₂], 71.0 {2C; N[CH₂C(CH₃)₂OH]₂} ppm.

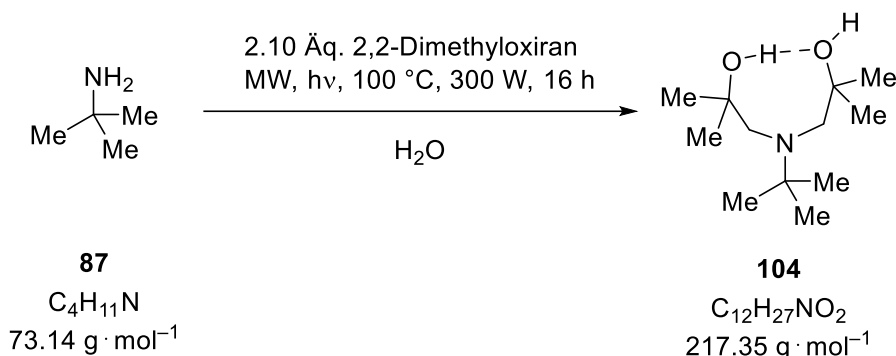
GC/EI-MS (70 eV, *t_R* = 7.09 min): *m/z* (%) = 203 (1) (M⁺), 188 (7) [(M–Me)⁺], 170 (6) [(M–Me–H₂O)⁺], 144 (100) [(M–C₃H₇O)⁺], 128 (17) (C₇H₁₄NO⁺), 114 (5) (C₆H₁₂NO⁺), 84 (71) (C₅H₁₀N⁺), 56 (36) (C₄H₉⁺).

X-Ray Kapitel 4.1.1

Schmelzpunkt 87.2 °C

Elementaranalyse	Theoretisch:	C: 65.0%	H: 12.4%	N: 6.9%
	Experimental:	C: 65.1%	H: 12.5%	N: 7.0%

6.2.3.2 Synthese des *tert*-Butylaminderivats **104**



tert-Butylamin (**87**, 1.10 mL, 1.00 Äq., 10.4 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.90 mL, 2.10 Äq., 21.4 mmol) wurden in Wasser (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 16 h bei 100 °C und einem maximalen Druck von 16 bar unter kontinuierlichem Rühren umgesetzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden farblose nadelförmige Kristalle beobachtet. Die Kristalle wurden durch Filtration abgetrennt und mit Wasser (10 mL) gewaschen. Die Mutterlauge wurde anschließend mit Diethylether (3 × 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Kristalle wurden mit dem Extrakt vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt zusätzlich durch Sublimation bei 105 °C im Vakuum gereinigt. Es wurde **104** (130 mg, 0.60 mmol, 6 %) als farblose nadelförmige Kristalle erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 [s, 9H; (H₃C)₃CN], 1.21 {s, 12H; N[CH₂C(CH₃)₂OH]₂}, 2.72 [s, 4H; CN(CH₂)₂], 4.36 {brs, 2H; N[CH₂C(CH₃)₂OH]₂} ppm.

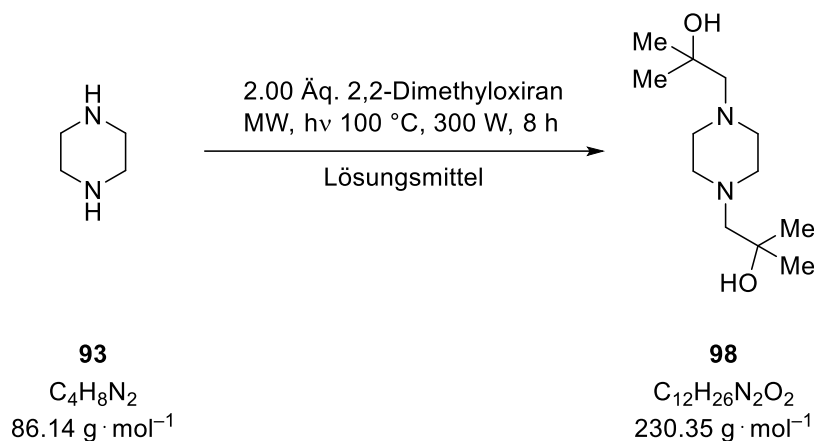
{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 28.2 [3C; (H₃C)₃CN], 29.2 {4C; N[CH₂C(CH₃)₂OH]₂}, 65.9 [2C; CN(CH₂)₂], 69.7 {2C; N[CH₂C(CH₃)₂OH]₂} ppm.

GC/EI-MS (70 eV, *t_R* = 7.85 min): *m/z* (%) = 217 (1) (M⁺), 202 (7) [(M-Me)⁺], 158 (39) [(M-C₃H₇O)⁺], 146.1 (10) [(C₈H₂₀NO)⁺], 128.1 (31) [C₇H₁₄NO]⁺, 102.1 (71) [(C₅H₁₂NO)⁺], 84 (100) [(C₅H₁₀N)⁺], 57 (62) [(C₄H₉)⁺].

X-Ray Kapitel 4.1.1

Schmelzpunkt 137.1 °C

6.2.3.3 Synthese des Piperazinderivats **98**



Piperazin (**93**, 1.30 g, 1.00 Äq., 15.1 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 2.70 mL, 2.00 Äq., 30.4 mmol) wurden in Wasser (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 6 h bei 100 °C und einem maximalen Druck von 16 bar unter kontinuierlichem Rühren umgesetzt. Die erhaltenen Kristalle wurden mit Wasser (10 mL) gewaschen. Nach Entfernung der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde **98** (1.15 g, 5.00 mmol, 33%) als farbloser Feststoff erhalten.

Die Reaktion wurde zusätzlich in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser (1:1, 10 mL) durchgeführt. Piperazin (**93**, 0.782 mL, 1.00 Äq., 9.98 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 2.20 mL, 2.49 Äq., 24.8 mmol) wurden bei Raumtemperatur in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser (1:1, 10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 6 h bei 100 °C und einem maximalen Druck von 16 bar unter kontinuierlichem Rühren umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur oben beschriebenen Durchführung. Es wurden **98** (1.57 g, 6.82 mmol, 68%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.15 {s, 12H; $[\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$ }, 2.32 {s, 4H; $[\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$ }, 2.66 [s, 8H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$] ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 28.0 {4C; $[\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$ }, 56.0 [4C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$], 68.1 {2C; $[\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$ }, 69.6 {2C; $[\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$ } ppm.

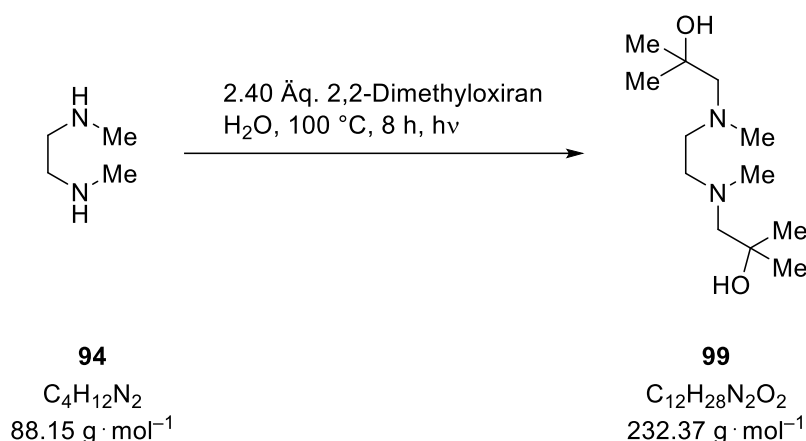
GC/EI-MS (70 eV, $t_R = 8.80$ min): m/z (%) = 230 (1) (M^+), 215 (18) $[(M-Me)^+]$, 171 (100) $[(M-C_3H_7O)^+]$, 140 (5) $[(C_8H_{16}N_2)^+]$, 97 (42) $[(C_5H_9N_2)^+]$.

X-Ray Kapitel 4.1.3

Schmelzpunkt 93.4 °C

Elementaranalyse Theoretisch: C: 62.6% H: 11.4% N: 12.2%
Experimentell: C: 62.4% H: 11.3% N: 12.1%

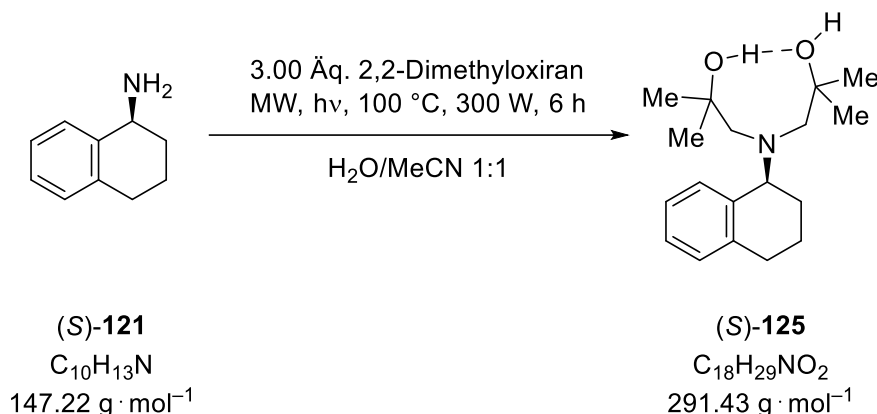
6.2.3.4 Synthese des *N,N'*-Dimethylethylendiamin Derivats **99**



N,N'-Dimethylethylendiamin (**94**, 1.05 mL, 10.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 2.13 mL, 24.00 mmol, 2.40 Äq.) in einem Mikrowellenreaktionsgefäß vorgelegt. Die Reaktion wurde anschließend in der Synthesemikrowelle bei 120 °C, 300 W und aktivierter PowerMax-Kühlung für 8 Stunden durchgeführt. Danach wurde das Reaktionsgemisch weitere 8 Stunden bei 40 °C gerührt. Eine Analyse des Rohprodukts mittels GC zeigte die Bildung des gewünschten Produkts. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingeeengt und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurden 2.305 g eines farblosen Öls (**99**, 9.90 mmol, 99%) erhalten.

GC/EI-MS (Methode B, 70 eV, $t_R = 8.02$ min): m/z (%) = 217 (2) $[(M-Me)^+]$, 173 (5) $[(M-C_3H_7O)^+]$, 130 (17) $[(M-C_5H_{12}N)^+]$, 116 (100) $[(M-C_6H_{14}NO)^+]$, 98 (6) $[(M-C_7H_{16}NO)^+]$, 86 (22) $[(M-C_7H_{18}N_2O)^+]$.

6.2.3.5 Synthese des (S)-1,2,3,4-Tetrahydronaphthylderivats (S)-125



(S)-(+)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin ((S)-**121**, 1.6 mL, 1.00 Äq., 10.6 mmol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril (5 mL) und Wasser (5 mL) vorgelegt und mit 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 2.8 mL, 3.00 Äq., 31.5 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 18 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird nach eintägiger Lagerung erneut intensiv durchmischt und mit Et₂O (1 mL) versetzt. Dabei ist ein sofortiger Ausfall eines weißen kristallinen Feststoffs zu beobachten. Der Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und mit wenig Et₂O sowie Wasser (3 × 50 mL) gewaschen. Ein nachträglich ausfallender orangefarbener Feststoff wird ebenfalls durch Filtration abgetrennt und mit Et₂O (2 × 5 mL) sowie Wasser (3 × 50 mL) gewaschen. Bei Zugabe von Et₂O ist eine Entfärbung des zuvor orangefarbenen Feststoffs zu beobachten. Trocknung unter vermindertem Druck (0.1 mbar, 45 °C) ergibt das Produkt (S)-**125** (2.28 g, 7.82 mmol, 74%) als farblosen kristallinen Feststoff.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (s, 6H; HO(*H*₃C)₂CCH₂N), 1.85 (m, 2H; ArCHCH₂CH₂), 1.93 (m, 2H; ArCHCH₂CH₂), 2.70 (m, 2H; NCH₂CCH₃), 2.77 (m, 2H; ArCH₂), 3.56 (s, 1H; OH), 3.92 (m, 1H; ArCH), 7.08 (m, 1H; C_{peri}-HCCH₂), 7.14 (m, 2H; C_{meta}H), 7.73 (m, 1H; C_{peri}-HCCHN) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 22.91 (1C; C_{ipso}-CH₂CH₂), 25.40 (1C; OCCH₃), 28.42 (2C; NCH₂CH₂), 30.35 (1C; C_{ipso}-CH₂), 64.67 (2C; NCH₂), 65.68 (1C; NCH), 71.71 (1C; OCCH₂), 125.55 (1C; C_{meta}-CHCCHN), 126.59 (1C; C_{meta}-CHCCH₂), 128.39 (1C; C_{peri}-HCCHN), 129.18 (1C; C_{peri}-HCCH₂), 138.51 (1C; C_{ipso}-CHN), 138.95 (1C; C_{ipso}-CH₂) ppm.

GC/EI-MS (70 eV, t_R = 11.691 min): m/z (%) = 232 (14) [(M-C₃H₇O)⁺], 146 (2) [(M-C₈H₁₈O₂)⁺], 131 (99) [(M-C₈H₁₈NO₂)⁺], 129 (16) [(C₇H₁₃NO)⁺], 102 (24) [(C₅H₁₁NO)⁺], 91 (20) [(Bn)⁺], 89 (1) [(C₄H₈NO)⁺], 77 (3) [(Ph)⁺], 59 (100) [(C₃H₇O)⁺].

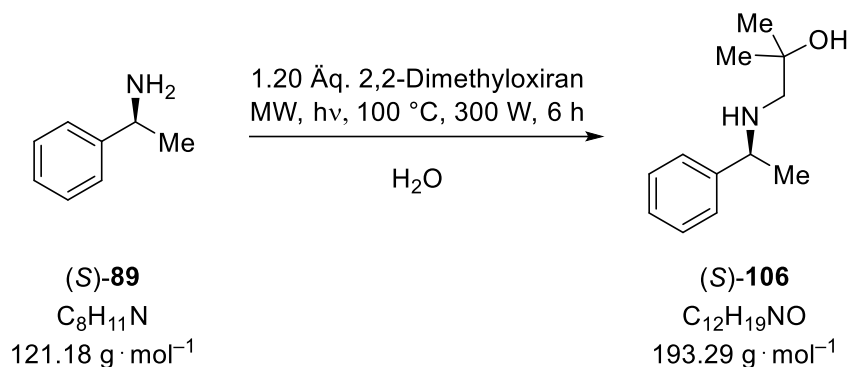
X-Ray Kapitel 4.1.7.1

Schmelzpunkt 151.2 °C

Spez. Drehwert 93.944° (0.1 g/mL in Chloroform)

6.2.4 Synthese der Monohydroxyalkylamine

6.2.4.1 Synthese des (S)-1-phenylethan-1-amin Derivats 106



(S)-(-)- α -Methylbenzylamin (**89**, 2.00 mL, 1.00 Äq., 15.5 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.16 mL, 1.20 Äq., 18.0 mmol) wurden in Wasser (10.0 mL) gelöst. Die Reaktion wurde anschließend in der Synthesemikrowelle für 6 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS analysiert. Nach der Mikrowellenreaktion wurde das zweiphasige Reaktionsgemisch mit Diethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt wurde anschließend durch Destillation bei 125 °C unter vermindertem Druck weiter gereinigt. Dabei wurde **106** (2.22 g, 11.5 mmol, 74.2%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 [s, 3H; $H_{\alpha,3}\text{CC}(\text{CH}_{\beta,3})\text{OH}$], 1.17 [s, 3H; $H_{\alpha,3}\text{CC}(\text{CH}_{\beta,3})\text{OH}$], 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 3H; HNCHCH_3), 2.41 {dd, $^4J_{\text{HH}}$ = 12.1 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 15.7 Hz, 2H; $\text{NHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ },

3.77 [q, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H; HNCHCH₃], 7.23-7.36 (m, 5H; C_{Ar}-H) ppm.

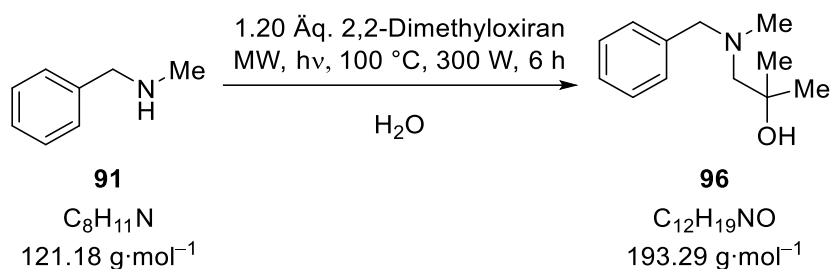
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.4$ [1C; HNCHCH₃], 27.2 [1C; H₃C _{α} C(C _{β} H₃)OH], 27.5 [1C; H₃C _{α} C(C _{β} H₃)OH], 58.0 [1C; NHCH₂C(CH₃)₂OH], 58.6 (1C; HNCHCH₃), 126.4 (2C; C_{ortho/meta}), 126.9 (1C; C_{para}), 128.5 (2C; C_{ortho/meta}), 145.6 (1C, C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS (70 eV, $t_R = 7.94$ min): m/z (%) = 193 (1) (M⁺), 178 (5) [(M-Me)⁺], 134 (34) [(M-C₃H₇O)⁺], 105 (100) [(C₈H₉)⁺], 77 (20) [(C₆H₅)⁺].

Spez. Drehwert -49.355° (0.1 g/mL in Chloroform)

Elementaranalyse	Theoretisch	C: 74.6%	H: 9.9%	N: 7.2%
	Experimentell	C: 73.7	H: 10.3%	N: 8.7%

6.2.4.2 Synthese des Benzylmethyaminderivats **96**



N-Benzylmethyamin (**91**, 1.90 mL, 1.00 Äq., 14.7 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.50 mL, 1.20 Äq., 16.9 mmol) wurden in Wasser (10.0 mL) gelöst. Die Reaktion wurde anschließend in der Synthesemikrowelle für 6 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt. Nach der Mikrowellenreaktion wurde das zweiphasige Reaktionsgemisch mit Diethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt wurde anschließend durch Destillation bei 120 °C unter vermindertem Druck weiter gereinigt. Dabei wurde **96** (2.66 g, 13.8 mmol, 93 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20$ [s, 6H; HO(H₃C)₂CCH₂N], 2.32 [s, 3H; (CH₂)₂NCH₃], 2.48 [s, 2H; HO(H₃C)₂CCH₂N], 3.67 (s, 2H;

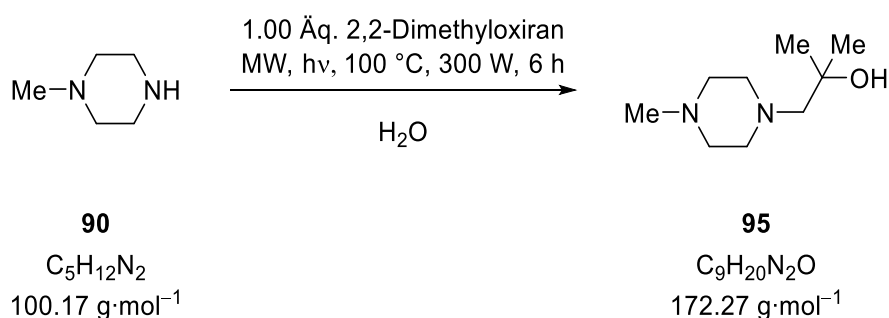
$\text{NCH}_2\text{C}_{\text{ipso}}$), 7.27 (m, 1H; $\text{C}_{\text{para}}\text{-H}$), 7.33 (m, 2H; $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-H}$), 7.34 (m, 2H; $\text{C}_{\text{meta}}\text{-H}$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 28.1 [2C; $\text{HO}(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCH}_2\text{N}$], 44.9 [1C; $(\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$], 64.7 (1C; $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{ipso}}$), 68.2 [1C; $\text{HO}(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCH}_2\text{N}$], 70.0 [1C; $\text{HO}(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCH}_2\text{N}$], 127.1 (1C; C_{para}), 128.3 (2C, C_{meta}), 128.8 (2C; C_{ortho}). 139.3 (1C; C_{ipso}) ppm.

GC/EI-MS (70 eV, t_R = 7.81 min): m/z (%) = 193 (2) (M^+), 178 (5) [$(\text{M}-\text{Me})^+$], 134 (99) [$(\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})^+$], 91 (100) [$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$].

Elementaranalyse	Theoretisch	C: 74.6%	H: 7.3%	N: 9.9%
	Experimentell	C: 74.3%	H: 10.2	N: 7.1%

6.2.4.3 Synthese des Methylpiperazinderivats 95



N-Methylpiperazin (**90**, 1.40 mL, 1.00 Äq., 15.3 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.16 mL, 1.00 Äq., 15.8 mmol) wurden in Wasser (10.0 mL) gelöst. Die Reaktion wurde anschließend in der Synthesemikrowelle für 6 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS analysiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumchloridlösung (20.0 mL) versetzt und mit Diethylether (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt wurde anschließend durch Vakuumdestillation bei 130 °C weiter gereinigt. Dabei wurde **95** (0.91 g, 5.3 mmol, 34.6 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

In einem zweiten Ansatz wurde *N*-Methylpiperazin (**90**, 1.11 mL, 1.00 Äq., 10.0 mmol) in einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (1:1, 10.0 mL) gelöst. Anschließend wurde

2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.04 mL, 1.20 Äq., 12.0 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter den zuvor beschriebenen Mikrowellenbedingungen umgesetzt. Nach der Reaktion wurde das zweiphasige Gemisch mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt. Dabei wurde **95** (1.12 g, 6.50 mmol, 65%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

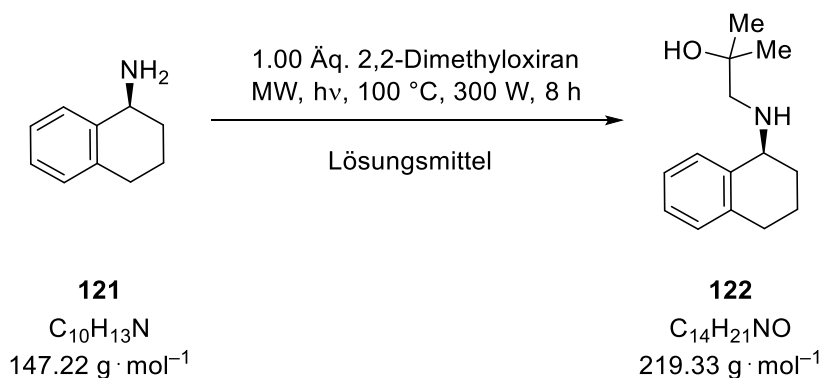
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 [s, 6H; HO(H₃C)₂CCH₂N], 2.28 (s, 3H; H₃CN), 2.44 [brs, 4H; N(CH₂CH₂)₂N], 2.67 [brs, 4H; N(CH₂CH₂)₂N] ppm.

{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 28.0 [2C; HO(H₃C)₂CCH₂N], 46.0 [1C; H₃CN], 55.5 [2C; N(CH₂CH₂)₂N], 55.6 [2C; N(CH₂CH₂)₂N], 68.1 [1C; HO(H₃C)₂CCH₂N], 69.6 [1C; HO(H₃C)₂CCH₂N] ppm.

GC/EI-MS (70 eV, t_R = 6.37 min): m/z (%) = 171 (1) [(M-H)⁺], 157 (14) [(M-Me)⁺], 113 (48) [(M-C₃H₇O)⁺], 70 (100) [(C₄H₈N)⁺], 56 (13) [(C₄H₈)⁺].

Elementaranalyse	Theoretisch	C: 62.8%	H: 11.7%	N: 16.3%
	Experimentell	C: 61.4%	H: 12.0%	N: 16.0%

6.2.4.4 Synthese des (S)-1,2,3,4-Tetrahydronaphthylamin Derivats **122**



Es werden (S)-(+)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (**121**, 1.6 mL, 1.00 Äq., 11 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.0 mL, 1.10 Äq., 11.3 mmol) in *t*BuOH (10 mL) gel\u00f6st und in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung f\u00fcr 7 h 40 min bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsl\u00f6sung wird mit einer w\u00e4ssrigen HCl-L\u00f6sung (2 × 30 mL, 1 M) gewaschen. Die w\u00e4ssrige Phase wird abgetrennt und mit w\u00e4ssriger KOH-L\u00f6sung (70

mL, 1 M) versetzt sowie mit Et₂O (2 × 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (500 mbar, 40 °C) entfernt. Kugelrohrdestillation (0.1 mbar, 100 °C) ergibt das Produkt (**122**, 560 mg, 2.55 mmol, 24 %) als viskose farblose Flüssigkeit.,

Es wird das Lösungsmittelgemisch H₂O/MeCN (1:1, 10 mL) vorgelegt und mit (S)-(+)-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin (**121**, 1.6 mL, 1.00 Äq., 11 mmol) sowie 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.4 mL, 1.50 Äq., 15.8 mmol) versetzt und in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 15 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wird mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 × 30 mL, 1 M) gewaschen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit wässriger KOH-Lösung (70 mL, 1 M) versetzt sowie mit Et₂O (2 × 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (500 mbar, 40 °C) entfernt. Kugelrohrdestillation (0.1 mbar, 120 °C) ergibt das Produkt (**121**, 1.34 g, 6.11 mmol, 58 %) als viskose farblose Flüssigkeit.

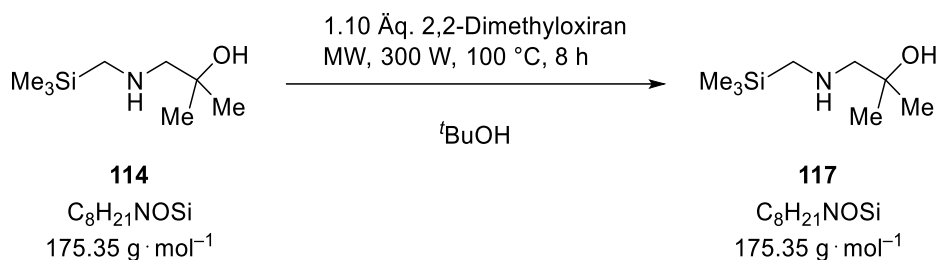
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (d, ⁴J_{H,H} = 12.0 Hz, 6H; HO(H₃C)₂CCH₂N), 1.83 (m, 2H; ArCHCH₂CH₂), 1.87 (m, 2H; ArCHCH₂CH₂), 2.65 (dd, ⁴J_{H,H} = 70 Hz, ⁴J_{H,H} = 11.9 Hz, 2H; NCH₂CCH₃), 2.71 (m, 2H; ArCH₂), 3.46 (s, 1H; OH), 3.77 (t, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 1H; ArCH), 7.10 (m, 1H; C_{peri}-HCCH₂), 7.17 (m, 2H; C_{meta}H), 7.43 (m, 1H; C_{peri}-HCCHN) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 19.1 (1C; C_{ipso}-CH₂CH₂), 27.5 (2C; OCCH₃), 28.9 (1C; NCH₂CH₂), 29.5 (1C; C_{ipso}-CH₂), 56.2 (1C; NCH), 58.0 (1C; NCH₂), 69.2 (1C; OCCH₂), 126.0 (1C; C_{meta}-CHCCHN), 127.0 (1C; C_{meta}-CHCCH₂), 129.1 (1C; C_{peri}-HCCHN), 129.2 (1C; C_{peri}-HCCH₂), 137.5 (1C; C_{ipso}-CHN), 139.2 (1C; C_{ipso}-CH₂) ppm.

GC/EI-MS (70 eV, t_R = 9.820 min): m/z (%) = 219 (2) [(M)⁺], 160 (47) [(M-C₃H₇O)⁺], 131 (100) [(M-C₇H₇)⁺], 115 (20) [(M-C₈H₈)⁺], 104 (6) [(C₈H₈)⁺], 91 (34) [(Bn)⁺], 77 (8) [(Ph)⁺].

Sdp. 0.1 mbar: 115 °C

6.2.4.5 Synthese des Aminomethylsilan Derivats 117



Trimethylsilylmethanamin (**114**, 1.5 mL, 1.00 Äq., 10.6 mmol) wurde mit 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.0 mL, 1.10 Äq., 11.3 mmol) und *tert*-Butanol (10 mL) versetzt und in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 8 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mit einer wässrigen Salzsäurelösung (2 × 50 mL, 1 M) gewaschen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit einer wässrigen KOH-Lösung (2 × 50 mL, 1 M) sowie Et₂O (2 × 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (600 mbar, 40 °C) entfernt. Kugelrohrdestillation (121 mbar, 125 °C) ergab das Produkt (**117**, 937 mg, 5.34 mmol, 50 %) mit einem Produktverhältnis von 93:7 im Vergleich zum Anti-Markovnikov-Produkt.

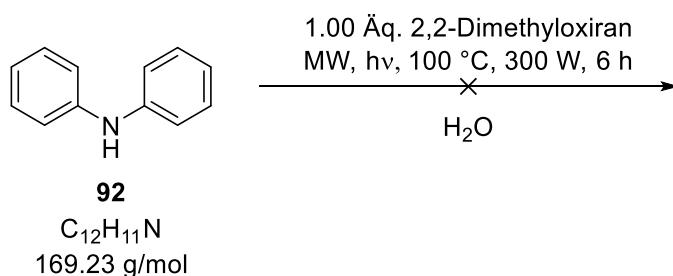
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 (s, 9H; SiCH₃), 1.15 (s, 6H; NCH₂CCH₃), 2.13 (s, 2H; SiCH₂), 2.54 [s, 2H; NCH₂C(CH₃)₂O], 4.15 (s, 1H; N–H) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = –2.5 (3C; SiCH₃), 27.56 (2C; NCH₂CCH₃), 41.6 (1C; SiCH₂), 64.9 [1C; NCH₂C(CH₃)₂O], 69.2 [1C; NCH₂C(CH₃)₂O] ppm.

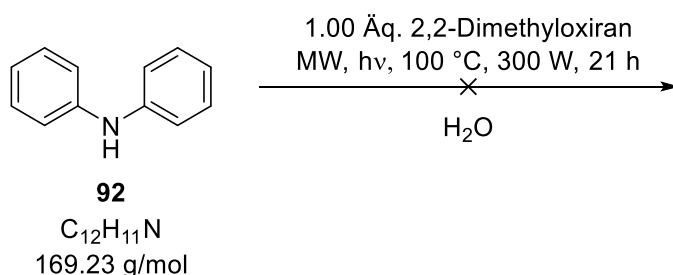
²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = –0.42 (1Si; Si) ppm.

GC/EI-MS Methode B: (70 eV, *t*_R = 5.173 min): *m/z* (%) = 160 (10) [(M–Me)⁺], 142 (7) [(M–Me–OH)⁺], 116 (100) [(M–C(Me)₂OH–H₂)⁺], 100 (64) [(M–C–(Me)₃–OH–CH₂)⁺], 73 (66) [(SiMe₃)⁺], 59 (42) [(C(Me)₂OH)⁺].

Sdp. 121 mbar: 125 °C

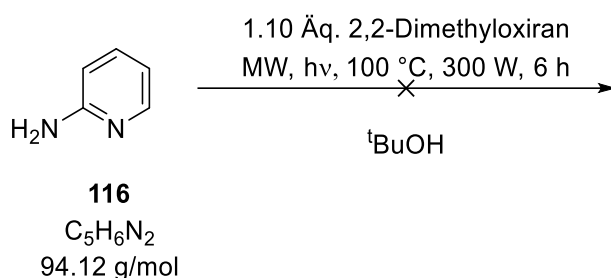
6.2.4.6 Versuchte Synthese des Aminoalkohols auf Basis von Diphenylamin

Diphenylamin (**92**, 175 mg, 1.00 Äq., 1.03 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 0.09 mL, 0.98 Äq., 1.01 mmol) wurden in Wasser (2.00 mL) suspendiert. Die Reaktion wurde anschließend in der Synthesemikrowelle für 6 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS analysiert, wobei keine Spuren des erwarteten Produkts nachgewiesen werden konnten.



Diphenylamin (**92**, 1.97 g, 1.00 Äq., 11.6 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.00 mL, 1.00 Äq., 11.3 mmol) wurden in Wasser (10.0 mL) suspendiert. Die Reaktion wurde anschließend in der Synthesemikrowelle für 21 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ohne weitere Aufarbeitung mittels GC/EI-MS analysiert, wobei keine Spuren des erwarteten Produkts nachgewiesen werden konnten.

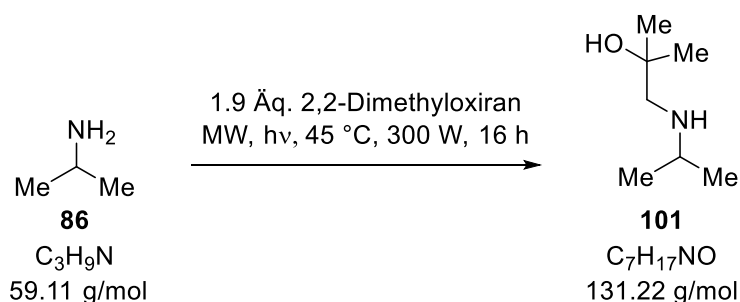
6.2.4.7 Versuchte Synthese des Aminoalkohols auf Basis von 2-Aminopyridin



Es werden 2-Aminopyridin (**116**, 1.00 mL, 13.2 mmol, 1.0 Äq.) und 2,2-Dimethyloxiran (1.29 mL, 14.5 mmol, 1.1 Äq.) in *t*BuOH (10.6 mL) gelöst und in einer Synthesemikrowelle mit 300 W Leistung für 8 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 × 50 mL, 1 M) gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit einer wässrigen KOH-Lösung (2 × 50 mL, 1 M) sowie Et₂O (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Eine Entfernung des Lösungsmittels findet unter vermindertem Druck (600 mbar, 40 °C) statt. Das Produkt konnte nicht synthetisiert werden.

6.2.5 Lösungsmittelfreie Syntheserversuche

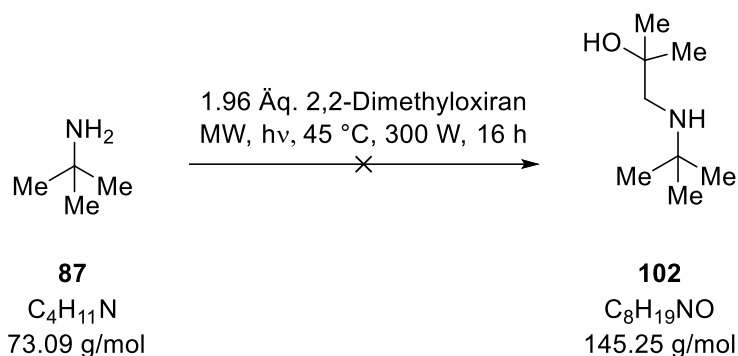
6.2.5.1 Synthese des *iso*-Propylaminderivats 101



iso-Propylamin (**86**, 0.90 mL, 1.00 Äq., 10.50 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 1.90 mL, 2.00 Äq., 21.40 mmol) wurden unter kontinuierlichem Rühren in der Mikrowelle für 16 Stunden bei einer maximalen Temperatur von 45 °C, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar umgesetzt. Die maximale Reaktionstemperatur betrug 45 °C. Die farblose Flüssigkeit wurde anschließend mittels GC/EI-MS analysiert. Die Reaktionslösung wurde danach mittels Kugelrohrdestillation aufgearbeitet; das Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden.

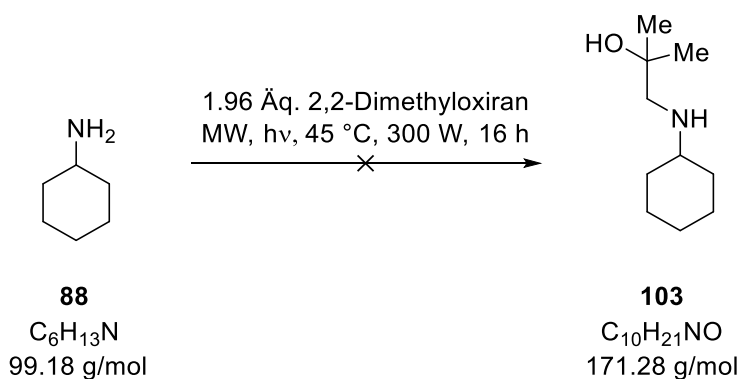
GC/EI-MS (70 eV, $t_R = 3.98$ min): m/z (%) = 131 (2) (M^+), 116 (16) [$(M-Me)^+$], 98 (16) [$(M-MeOH-H_2O)^+$], 72 (100) [$(M-i-PrOH)^+$], 56 (34) ($C_4H_8^+$).

6.2.5.2 Versuchte Synthese des *tert*-Butylaminderivats 102



tert-Butylamin (**87**, 0.11 mL, 1.00 Äq., 1.00 mmol) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 0.17 mL, 1.96 Äq., 1.96 mmol) wurden unter kontinuierlichem Rühren in der Mikrowelle für 16 Stunden bei einer maximalen Temperatur von 45 °C, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar umgesetzt. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wurde anschließend mittels GC/EI-MS analysiert, wobei das erwartete Produkt nicht nachgewiesen werden konnte.

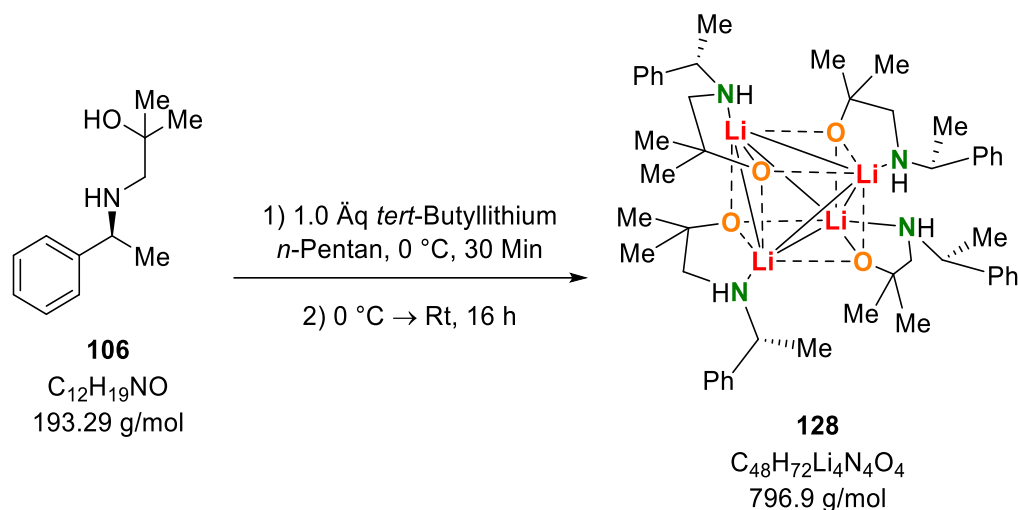
6.2.5.3 Versuchte Synthese des Cyclohexylaminderivats 103



Cyclohexylamin (**88**, 0.11 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und 2,2-Dimethyloxiran (**80**, 0.17 mL, 1.96 mmol, 1.96 Äq.) wurden unter kontinuierlichem Rühren in der Mikrowelle für 16 Stunden bei einer maximalen Temperatur von 45 °C, einer maximalen Leistung von 300 W und einem Druck von bis zu 16 bar umgesetzt. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wurde anschließend mittels GC/EI-MS analysiert, wobei das erwartete Produkt nicht nachgewiesen werden konnte.

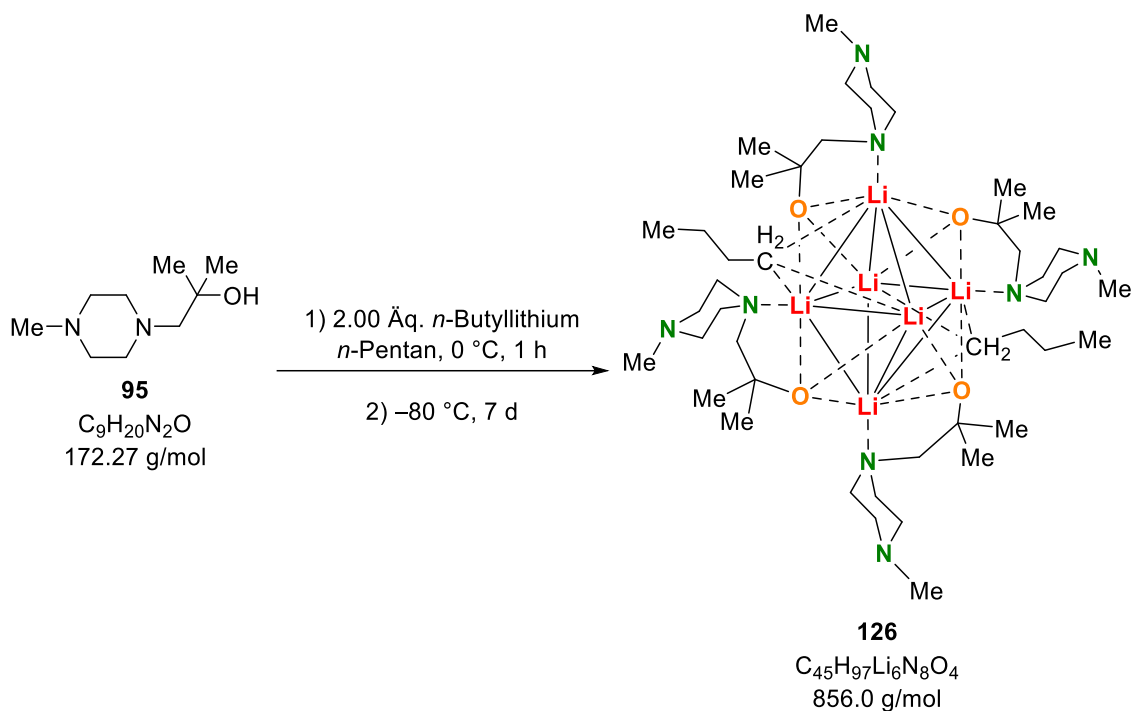
6.2.6 Metallreaktionen von Hydroxyalkylaminen

6.2.6.1 Tetrameres Lithiumaggregat mit Ligand 106



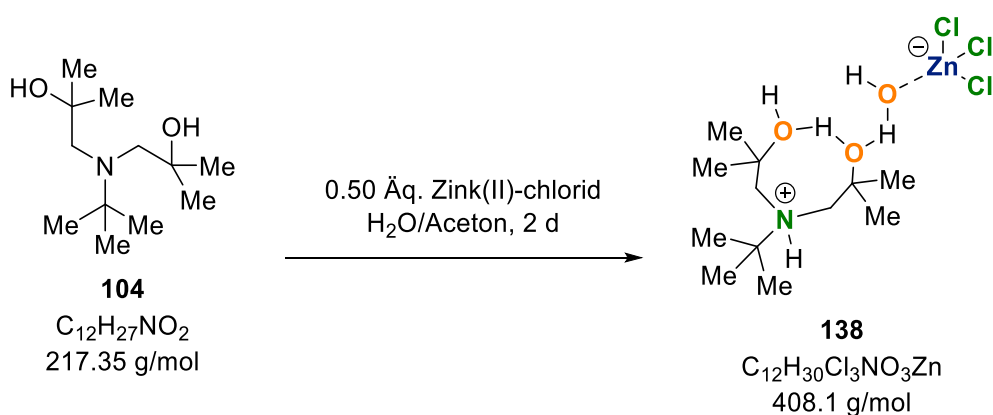
tert-Butyllithium (**30**, 0.26 mL, 1.9 M in Pentan, 1.00 Äq., 0.50 mmol) wurde unter Rühren bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von **106** (96 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) in Pentan (1 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 30 min gerührt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16 h bei Raumtemperatur konnten farblose, luftstabile Einkristalle in Form von Blöcken und Nadeln erhalten werden. Diese Kristalle wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; weitere Details werden in Kapitel 4.1.8.1 diskutiert.

6.2.6.2 Hexameres Lithiumaggregat mit Ligand 95



n-Butyllithium (**27**, 0.4 mL, 2.5 M in Hexan, 2.00 Äq., 1.00 mmol) wurde unter Rühren bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von **95** (89 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) in Pentan (1 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 1 h gerührt und anschließend bei – 80 °C gelagert. **126** wurde als farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; weitere Details werden in Kapitel 4.1.8.1 diskutiert.

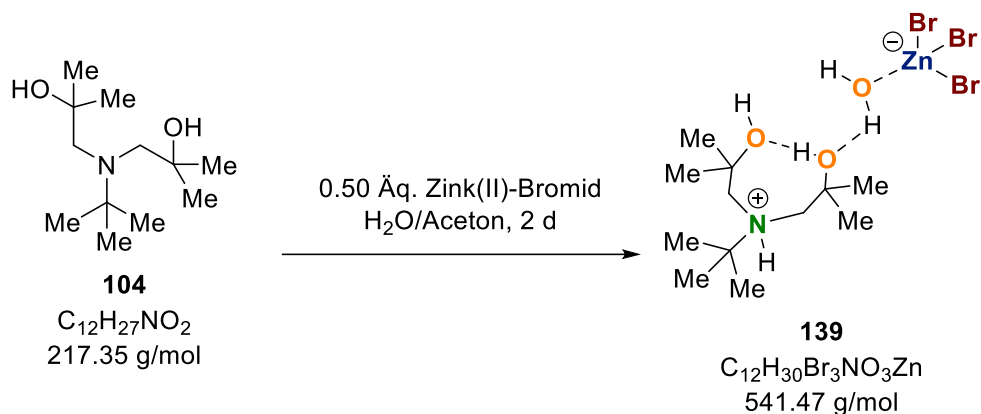
6.2.6.3 Molekülstruktur von 104 mit Zink(II)-chlorid



104 (70 mg, 1.0 Äq., 0.3 mmol) und Zinkchlorid (44 mg, 1.0 Äq., 0.3 mmol) wurden bei Raumtemperatur in Wasser und Aceton (1:1) gelöst. Durch langsames Verdampfen

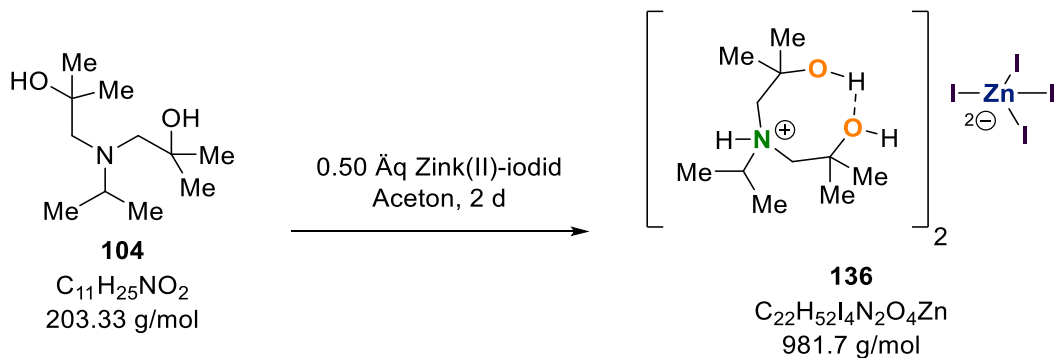
konnten farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten wurden. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; die Struktur wird in Kapitel 4.1.8.3 weiter diskutiert.

6.2.6.4 Molekülstruktur von **104** mit Zink(II)-bromid



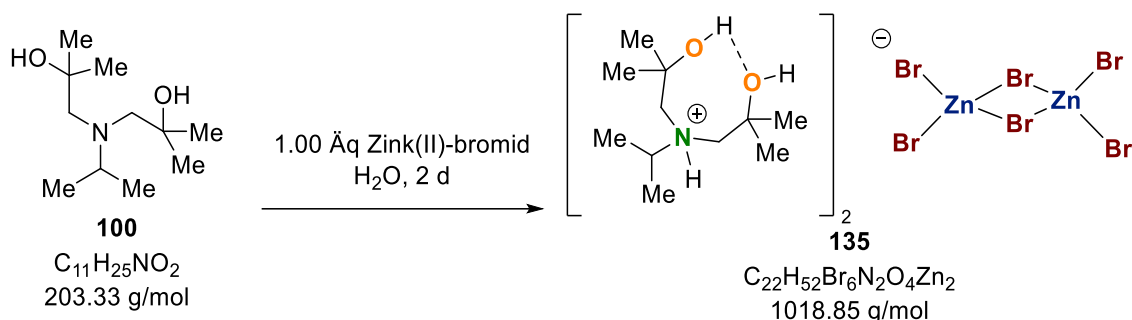
Der Aminoalkohol **104** (70 mg, 1.00 Äq., 0.30 mmol) und Zinkbromid (73 mg, 1.00 Äq., 0.30 mmol) wurden bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Wasser und Aceton gelöst. Durch langsame Verdampfung des Lösungsmittelgemischs konnten nadelförmige Einkristalle erhalten werden.

6.2.6.5 Molekülstruktur von **100** mit Zink(II)-iodid



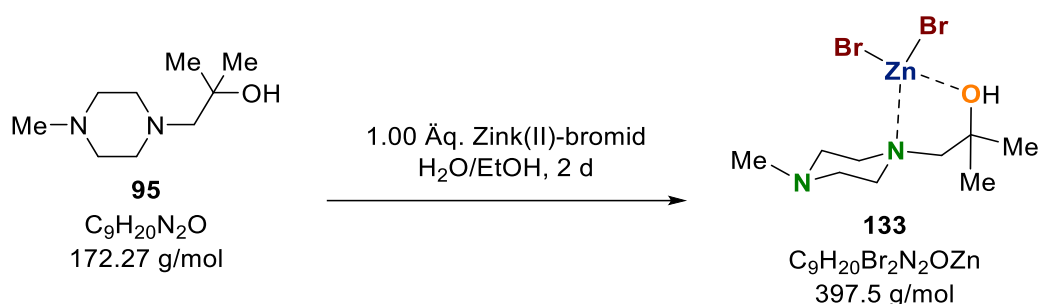
100 (46 mg, 1.00 Äq., 0.20 mmol) und Zinkiodid (35 mg, 0.50 Äq., 0.10 mmol) wurden bei Raumtemperatur in Aceton gelöst. Durch langsame Verdampfung des Lösungsmittels über zwei Tage konnten farblose, blockförmige Einkristalle von **136** erhalten werden. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; weitere Details werden in Kapitel 4.1.8.3 diskutiert.

6.2.6.6 Molekülstruktur von 100 mit Zink(II)-bromid



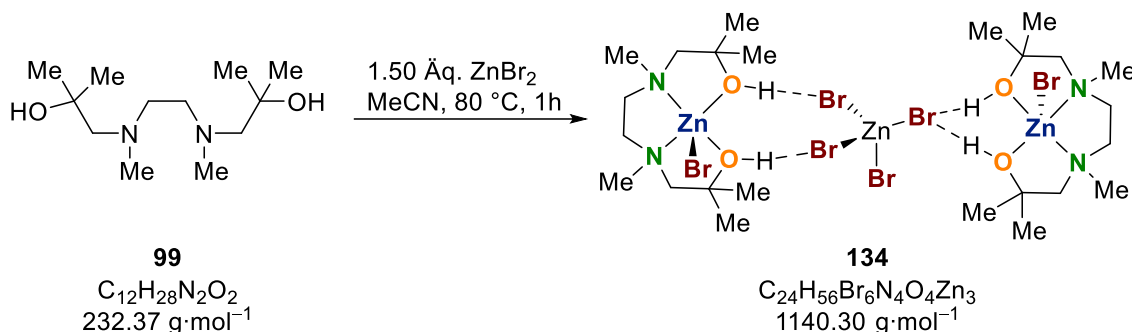
100 (102 mg, 1.0 Äq., 0.5 mmol) und Zinkbromid (114 mg, 1.0 Äq., 0.5 mmol) wurden bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol (1:1) gelöst. Durch langsame Verdampfung des Lösungsmittelgemischs über zwei Tage konnten farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten werden. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; weitere Details werden in Kapitel 4.1.8.3 diskutiert.

6.2.6.7 Molekülstruktur von 95 mit Zink(II)-bromid



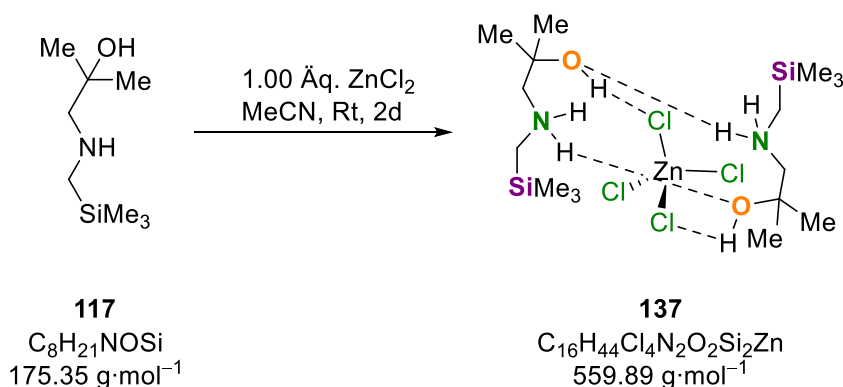
95 (86 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und Zinkbromid (114 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) wurden bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol (1:1) gelöst. Durch langsame Verdampfung des Lösungsmittelgemischs über zwei Tage konnten farblose, blockförmige Einkristalle erhalten werden. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Weitere Details werden in Kapitel 4.1.8.3 diskutiert.

6.2.6.8 Molekülstruktur von 99 mit Zink(II)-bromid



99 (116 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und Zinkbromid (169 mg, 1.50 Äq., 0.75 mmol) wurden in Acetonitril gelöst und für 1 h bei 80 °C unter Rühren zum Lösen gebracht. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch langsame Verdampfung des Lösungsmittels konnten farblose Einkristalle erhalten werden. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Weitere Details werden in Kapitel 4.1.8.3 diskutiert.

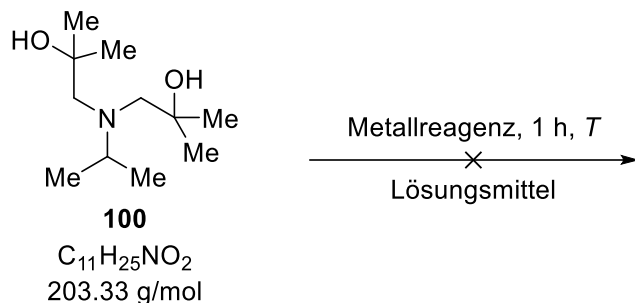
6.2.6.9 Molekülstruktur von 117 mit Zink(II)-chlorid



117 (87 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und Zink(II)-chlorid (68 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) wurden in Acetonitril bei Raumtemperatur gelöst. Durch langsame Verdampfung des Acetonitrils bei Raumtemperatur über zwei Tage konnten farblose Einkristalle erhalten werden. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; weitere Details werden in Kapitel 4.1.8.3 diskutiert.

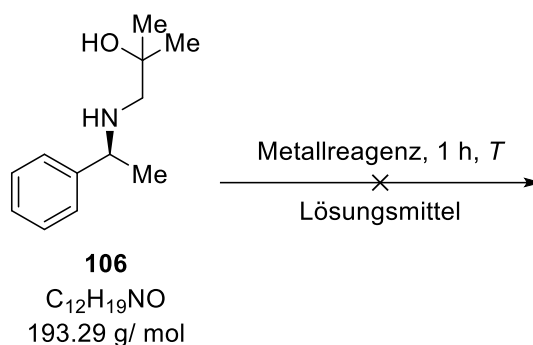
6.2.7 Erfolgreiche Kristallisationsansätze

6.2.7.1 Kristallisationsansätze mit **100**



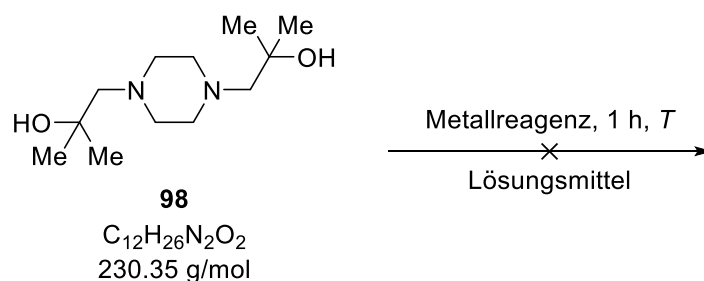
Der Aminoalkohol **100** (102 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol; mit Cäsium-*tert*-butanolat: 183 mg, 0.90 mmol) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.2 Äq., 0.44 mL, 1.1 mmol 1.0 Äq., 0.26 mL, 0.5 mmol	<i>n</i> -Pentan	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>t</i> -BuLi (1.9 M in Pentan)	2.0 Äq., 0.52 mL, 1.0 mmol 3.0 Äq., 0.80 mL, 1.5 mmol	<i>n</i> -Pentan	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$
NaO <i>t</i> -Bu (2 M)	2.0 Äq., 0.5 mL, 1 mmol	THF	Rt $\rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$
KO <i>t</i> -Bu	2.0 Äq., 112 mg, 1 mmol	THF	Rt $\rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$
CsO <i>t</i> -Bu	4.0 Äq., 768 mg, 3.7 mmol	THF	Rt $\rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$
RbO <i>t</i> -Bu	1.7 Äq., 133 mg, 0.8 mmol	THF	Rt $\rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$
NaH	2.0 Äq., 40 mg, 1.0 mmol	THF	$0\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$
CaH ₂	3.0 Äq., 70 mg, 1.6 mmol	THF	$0\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$
ZnCl ₂	1.0 Äq., 68 mg, 0.5 mmol	H ₂ O/EtOH	Rt

6.2.7.2 Kristallansätze mit **106**

Der Aminoalkohol **106** (97 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und Zinkiodid (80 mg, 0.40 mmol) sowie die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.0 Äq., 0.4 mL, 1.0 mmol	<i>n</i> -Pentan	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>t</i> -BuLi (1.9 M in Pentan)	2.0 Äq., 0.52 mL, 1.0 mmol 3.0 Äq., 0.80 mL, 1.5 mmol	<i>n</i> -Pentan	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$
KH	1.4 Äq., 113 mg, 0.7 mmol	THF	$0\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$
ZnCl ₂	1.0 Äq., 68 mg, 0.5 mmol	H ₂ O/EtOH	Rt
ZnBr ₂	1.0 Äq., 114 mg, 0.5 mmol	H ₂ O/EtOH	Rt
ZnI ₂	0.70 Äq., 90 mg, 0.3 mmol	H ₂ O/Aceton	Rt.

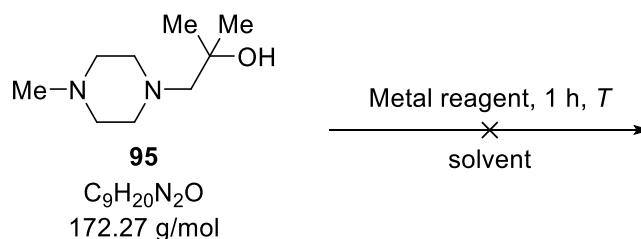
6.2.7.3 Kristallansätze mit **98**

98 (115 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei

Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

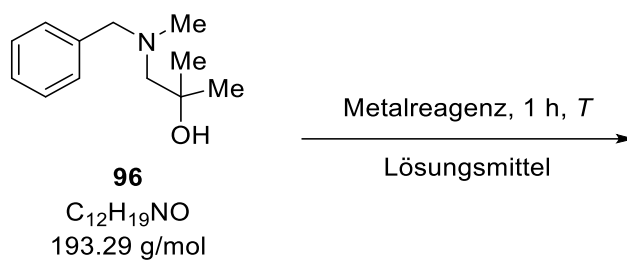
Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	3.0 Äq., 0.7 mL, 1.75 mmol 1.0 Äq., 0.26 mL, 0.5 mmol	<i>n</i> -Pentan	−80 °C
<i>t</i> -BuLi (1.9 M in Pentan)	2.0 Äq., 0.52 mL, 1.0 mmol 3.0 Äq., 0.80 mL, 1.5 mmol	<i>n</i> -Pentan	−80 °C
NaH	1.6 Äq., 31 mg, 0.8 mmol	THF	0 °C → −80 °C
KH	1.4 Äq., 113 mg, 0.7 mmol	THF	0 °C → −80 °C
CaH ₂	2.8 Äq., 64 mg, 1.4 mmol	THF	0 °C → −80 °C
ZnCl ₂	1.0 Äq., 68 mg, 0.5 mmol	H ₂ O/EtOH	Rt
ZnBr ₂	1.0 Äq., 114 mg, 0.5 mmol	H ₂ O/EtOH	Rt

6.2.7.4 Kristallansätze mit **95**



Der Aminoalkohol **95** (86 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei −80 °C oder bei Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.0 Äq., 0.4 mL, 1.0 mmol 1.0 Äq., 0.26 mL, 0.5 mmol	<i>n</i> -Pentan	−80 °C
<i>t</i> -BuLi (1.9 M in Pentan)	3.0 Äq., 0.80 mL, 1.5 mmol	<i>n</i> -Pentan	−80 °C
KH	1.6 Äq., 134 mg, 0.8 mmol	THF	0 °C → −80 °C
ZnCl ₂	1.0 Äq., 68 mg, 0.5 mmol	H ₂ O/EtOH	Rt

6.2.7.5 Kristallansätze mit **96**

Der Ligand **96** (97 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
$n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan)	2.0 Äq., 0.4 mL, 1.0 mmol 1.0 Äq., 0.26 mL, 0.5 mmol	$n\text{-Pentan}$	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$
$t\text{-BuLi}$ (1.9 M in Pentan)	2.0 Äq., 0.52 mL, 1.0 mmol 3.0 Äq., 0.80 mL, 1.5 mmol	$n\text{-Pentan}$	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$
KH	1.5 Äq., 123 mg, 0.8 mmol	THF	$0\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$
ZnCl_2	1.0 Äq., 68 mg, 0.5 mmol	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	Rt
ZnBr_2	1.0 Äq., 114 mg, 0.5 mmol	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	Rt

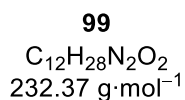
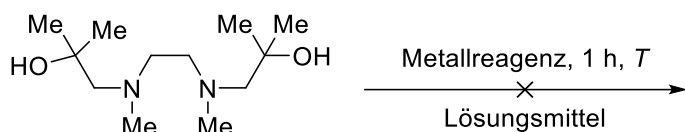
6.2.7.6 Kristallansätze mit 105


105

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}_2$
 $203.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

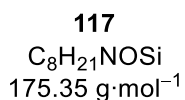
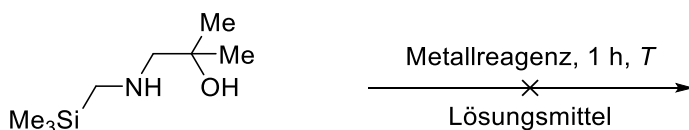
Der Aminoalkohol **105** (122 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei -80°C oder bei Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.0 Äq., 0.4 mL, 1.0 mmol	THF	-80°C
	3.0 Äq., 0.7 mL, 1.5 mmol	THF	-80°C
<i>t</i> -BuLi (1.9 M in Pentan)	3.0 Äq., 0.80 mL, 1.5 mmol	THF	-80°C
Na	2.0 Äq., 23 mg, 1.0 mmol	THF	Rt
K	2.0 Äq., 40 mg, 1.0 mmol	THF	Rt
Ca	1.0 Äq., 20 mg, 0.5 mmol	THF	Rt
Mg	1.0 Äq., 12 mg, 0.5 mmol	THF	Rt
Di- <i>n</i> -Butylmagnesium (1.0 M in Heptan)	1.0 Äq, 0.5 mL, 0.5 mmol	THF	Rt
	2.0 Äq, 1.0 mL, 1.0 mmol		
Diethylzink	1.0 Äq., 0.56 mL, 0.5 mmol	THF	Rt
	2.0 Äq., 1.11 mL, 1.0 mmol		

6.2.7.7 Kristallansätze mit **99**

Der Aminoalkohol **99** (232 mg, 1.00 Äq., 1.00 mmol) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

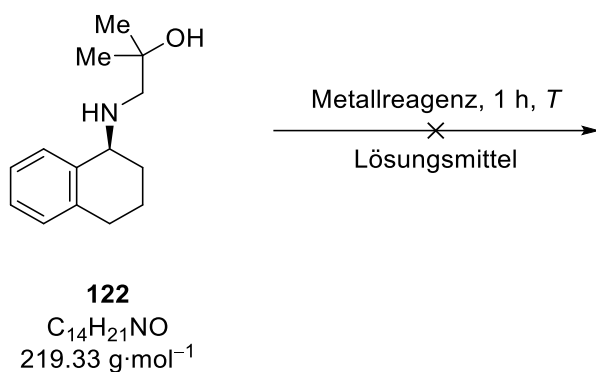
Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.1 Äq., 0.84 mL, 2.1 mmol	THF	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Na	2.4 Äq., 55 mg, 2.4 mmol	THF	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Di- <i>n</i> -Butylmagnesium (1.0 M in Heptan)	1.0 Äq, 0.5 mL, 0.5 mmol	Heptan	Rt

6.2.7.8 Kristallansätze mit **117**

Der Aminoalkohol **117** (88 mg, 1.00 Äq., 0.50 mmol) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

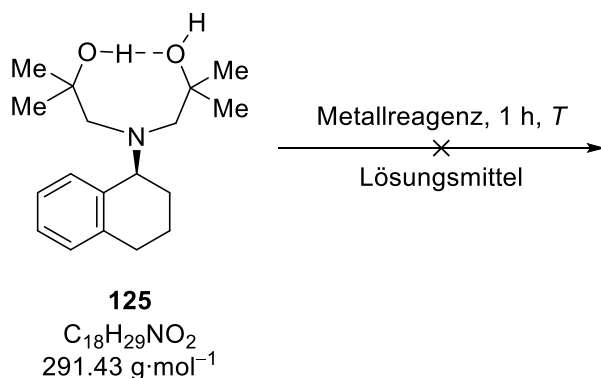
Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	1.0 Äq., 0.20 mL, 0.5 mmol	THF	−80 °C → 0 °C
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.0 Äq., 0.40 mL, 1.0 mmol	THF	−80 °C → 0 °C
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.0 Äq., 0.40 mL, 1.0 mmol	THF	−80 °C → −50 °C
KO ^t Bu	1.0 Äq., 56 mg, 0.50 mmol		
Di- <i>n</i> -Butylmagnesium (1.0 M in Heptan)	1.0 Äq, 0.5 mL, 0.5 mmol	THF	−80 °C
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	1.0 Äq., 0.20 mL, 0.5 mmol	THF	−80 °C
Di- <i>n</i> -Butylmagnesium (1.0 M in Heptan)	1.0 Äq, 0.5 mL, 0.5 mmol		
Benzylkalium	2.0 Äq., 131 mg, 1.0 mmol	THF	−80 °C → Rt
ZnI ₂	1.0 Äq., 169 mg, 0.5 mmol	MeCN	Rt

6.2.7.9 Kristallansätze mit 122



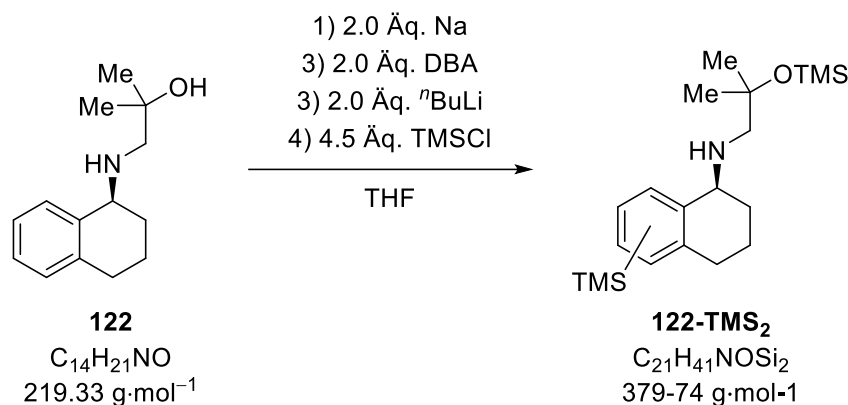
Der Aminoalkohol **122** (100 mg, 1.00 Äq., 0.46 mmol) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei −80 °C oder bei Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	1.0 Äq., 0.19 mL, 0.46 mmol	THF	−80 °C → 0 °C
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.0 Äq., 0.37 mL, 0.91 mmol	THF	−80 °C → 0 °C
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	3.0 Äq., 0.57 mL, 1.4 mmol	THF	−80 °C → 0 °C

6.2.7.10 Kristallansätze mit **125**

Der Aminoalkohol **125** (322 mg, 1.00 Äq., 1.10 mmol) bzw. für die Zinksalze (73 mg, 0.25 mmol, 1.00 Äq.) und die jeweiligen Metallreagenzien wurden in 1.5 mL Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt und anschließend entweder bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei Raumtemperatur gelagert. Die Details der einzelnen Experimente sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Metallreagenz	Stöchiometrie	LM	Temperatur
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	2.0 Äq., 0.40 mL, 1.0 mmol	THF	$-80\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in Hexan)	3.0 Äq., 0.60 mL, 1.5 mmol	THF	$-80\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$
Na	2.2 Äq., 50 mg, 2.2 mmol	THF	Rt
K	1.8 Äq., 80 mg, 2.0 mmol	THF	Rt
Di- <i>n</i> -Butylmagnesium (1.0 M in Heptan)	1.0 Äq, 0.5 mL, 0.5 mmol	Heptan	Rt
ZnI ₂	1.0 Äq., 68 mg, 0.5 mmol	MeCN	Rt
ZnCl ₂	1.0 Äq., 114 mg, 0.5 mmol	MeCN	Rt

6.2.7.11 Experimenteller Test auf Superbasizität mit **122**


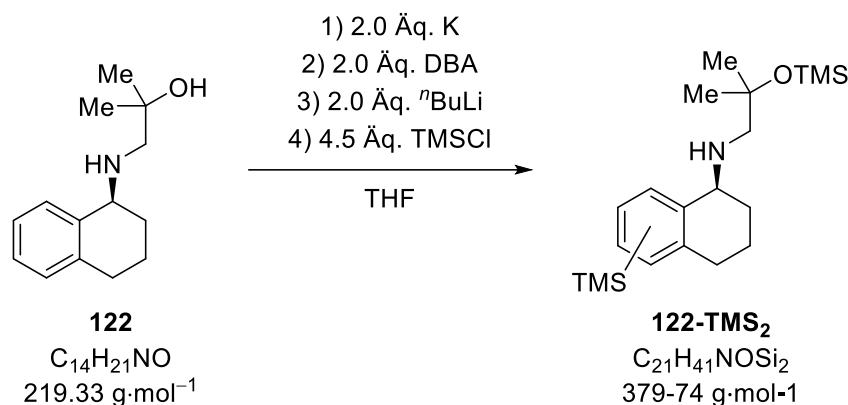
Elementares Natrium (46 mg, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) wurde zusammen mit Aminoalkohol **122** (219 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) in THF (5 mL) suspendiert und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Die Lösung wurde auf -80°C abgekühlt und *N*-Benzilyldimethylamin (0.30 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei -40°C gerührt und anschließend wieder auf -80°C abgekühlt. Danach wurde Trimethylchlorsilan (0.58 mL, 4.5 mmol, 4.5 Äq.) hinzugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels GC/MS-FID untersucht.

GC/MS-FID: [Methode B] (70 eV, $t_{R,1} = 4.83 \text{ min}$); m/z (%): 135 (100) [(M)⁺], 91 (89) [(Bn)⁺], 77 (7) [(Ph)⁺]; **129** Area: 96390626.

[Methode B] (70 eV, $t_{R,2} = 9.62 \text{ min}$); **122** Area: 66636403.

[Methode B] (70 eV, $t_{R,3} = 10.5 \text{ min}$); m/z (%): 291 [(M)⁺] (2), 276 [(M-CH₃)⁺], 200 (2) [(M-H₂O-C₃H₉Si)⁺], 131 (100) [(Naphthyl)⁺], 91 (16) [(Bn)⁺]; **122-TMS** Area: 69721685.

[Methode B] (70 eV, $t_{R,4} = 11.0 \text{ min}$); m/z (%): 363 [(M)⁺] (2), 276 [(M-CH₃)⁺], 218 (4) [(C₁₃H₂₀NSi)⁺], 202 (2) [(M-CH₃-(C₆H₁₈Si₂))⁺], 131 (100) [(Naphthyl)⁺], 91 (16) [(Bn)⁺]; **122-TMS₂** Area: 6818694.



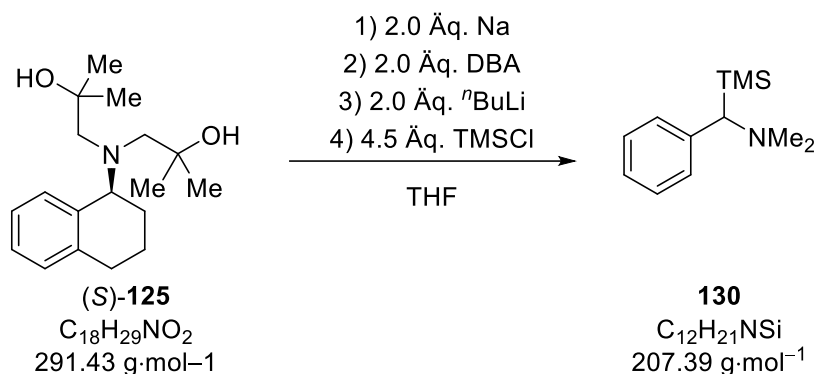
Elementares Kalium (80 mg, 2.01 mmol, 2.0 Äq.) wurde zusammen mit dem Aminoalkohol **122** (219 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) in THF (5 mL) suspendiert und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Die Lösung wurde auf -80°C abgekühlt und *N*-Benzoldimethylamin (0.30 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei -40°C gerührt und anschließend wieder auf -80°C abgekühlt. Danach wurde Trimethylchlorsilan (0.58 mL, 4.5 mmol, 4.5 Äq.) hinzugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Reaktionsgemisch wurde mittels GC/MS-FID untersucht.

GC/MS-FID: [Methode B] (70 eV, $t_{R,1} = 4.8 \text{ min}$); m/z (%): 135 (100) [(M)⁺], 91 (89) [(Bn)⁺], 77 (7) [(Ph)⁺]; **129** Area: 66969655.

[Methode B] (70 eV, $t_{R,2} = 10.5 \text{ min}$); m/z (%): 291 [(M)⁺] (2), 276 [(M-CH₃)⁺], 200 (2) [(M-H₂O-C₃H₆Si)⁺], 131 (100) [(Naphthyl)⁺], 91 (16) [(Bn)⁺]; **122** Area: 62316020.

[Methode B] (70 eV, $t_{R,3} = 11.0 \text{ min}$); m/z (%): 363 [(M)⁺] (2), 276 [(M-CH₃)⁺], 218 (4) [(C₁₃H₂₀NSi)⁺], 202 (2) [(M-CH₃-C₆H₁₈Si₂)⁺], 131 (100) [(Naphthyl)⁺], 91 (16) [(Bn)⁺]; **122-TMS₂** Area: 10941219.

6.2.7.12 Experimenteller Test auf Superbasizität mit 125



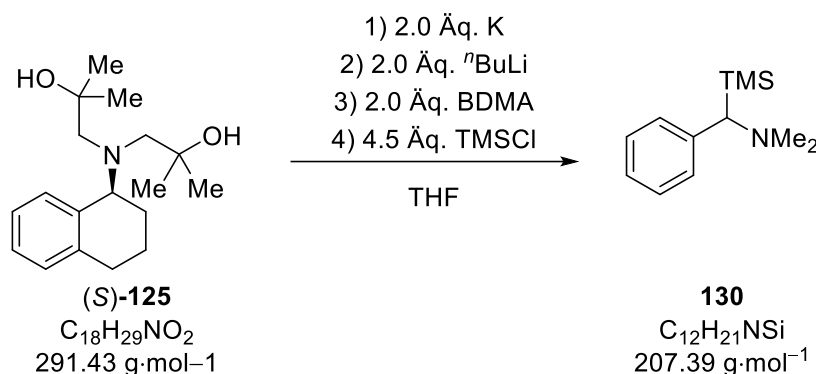
Elementares Natrium (46 mg, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) wurde zusammen mit Aminoalkohol (S)-**125** (291 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) in THF (5 mL) suspendiert und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Die Lösung wurde auf -80°C abgekühlt und *N*-Benzoldimethylamin (0.30 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei -40°C gerührt und anschließend wieder auf -80°C abgekühlt. Danach wurde Trimethylchlorsilan (0.58 mL, 4.5 mmol, 4.5 Äq.) hinzugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels GC/MS-FID untersucht.

GC/MS-FID: [Methode B], (70 eV, $t_{R,1} = 4.8 \text{ min}$): m/z (%): 135 (100) [(M)⁺], 91 (89) [(Bn)⁺], 77 (7) [(Ph)⁺]; **129** Area: 65024658

[Methode B], (70 eV, $t_{R,2} = 6.9 \text{ min}$): m/z (%): 207 (3) [(M)⁺], 192 (4) [(M-CH₃)⁺], 149 (3) [(M-CH₂NC₆H₁₈)⁺], 134 (100) [(M-C₃H₉Si)⁺], 91 (4) [(Bn)⁺]; **130** Area: 1535537

[Methode B], (70 eV, $t_{R,3} = 11.9 \text{ min}$): m/z (%): 348 (1) [(M-CH₃)⁺], 304 (27) [(M-C₂H₆COH)⁺], 232 (70) [(M-C₃H₆COC₃H₉Si)⁺], 131 (100) [(C₁₀H₁₁)⁺], 91 (17) [(Bn)⁺]; (S)-**125**-TMS: Area: 95264486

[Methode B], (70 eV, $t_{R,4} = 12.1 \text{ min}$): m/z (%): 420 (2) [(M-CH₃)⁺], 304 (27) [(M-C₆H₁₈COH)⁺], 232 (70) [(M-C₆H₁₈COC₃H₉Si-C₃H₉Si)⁺], 131 (100) [(C₁₀H₁₁)⁺], 91 (17) [(Bn)⁺]; (S)-**125**-TMS₂: Area: 2727195.



Elementares Kalium (80 mg, 2.01 mmol, 2.0 Äq.) wurde zusammen mit Aminoalkohol (S)-**125** (281 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) in THF (5 mL) suspendiert und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Die Lösung wurde auf -80°C abgekühlt und *N*-Benzyltrimethylsilylamin (0.30 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (0.40 mL, 2.5 M in Hexan, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei -40°C gerührt und anschließend wieder auf -80°C abgekühlt. Danach wurde Trimethylchlorsilan (0.58 mL, 4.5 mmol, 4.5 Äq.) hinzugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels GC/MS-FID untersucht.

GC/MS-FID: [Methode B], (70 eV, $t_{R,1} = 4.8 \text{ min}$); m/z (%): 135 (100) [(M)⁺], 91 (89) [(Bn)⁺], 77 (7) [(Ph)⁺]; **129** Area: 89684850

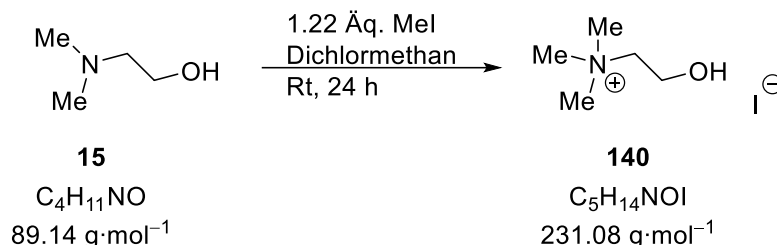
[Methode B], (70 eV, $t_{R,2} = 6.9 \text{ min}$); m/z (%): 207 (3) [(M)⁺], 192 (4) [(M-CH₃)⁺], 149 (3) [(M-CH₂NC₂H₆)⁺], 134 (100) [(M-C₃H₁₈Si)⁺], 91 (4) [(Bn)⁺]; **130** Area: 51607819

[Methode B], (70 eV, $t_{R,3} = 11.9 \text{ min}$); m/z (%): 348 (1) [(M-CH₃)⁺], 304 (27) [(M-C₂H₆COH)⁺], 232 (70) [(M-C₂H₆COC₃H₉Si)⁺], 131 (100) [(C₁₀H₁₁)⁺], 91 (17) [(Bn)⁺]; (S)-**125**-TMS Area: 162565011

[Methode B], (70 eV, $t_{R,4} = 12.1 \text{ min}$); m/z (%): 420 (2) [(M-CH₃)⁺], 304 (27) [(M-C₂H₆COH)⁺], 232 (70) [(M-C₂H₆COC₃H₉-C₃H₉Si)⁺], 131 (100) [(C₁₀H₁₁)⁺], 91 (17) [(Bn)⁺]; (S)-**125**-TMS₂ Area: 104038253.

6.2.8 Methylierung ausgewählter Hydroxyalkylamine

6.2.8.1 Testreaktion mit 1,2-Dimethylaminoethanol

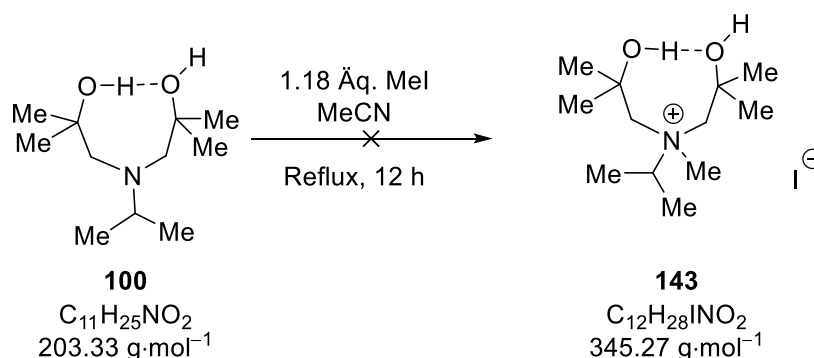


Zur Reaktion wurde **15** (0.2 mL, 1.98 mmol, 1.00 Äq.) in 2.50 mL DCM vorgelegt und bei 0 °C wurde Methyljodid (0.15 mL, 2.41 mmol, 1.22 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde der verbleibende Feststoff mit THF gewaschen. Trocknung im Hochvakuum ergab das Produkt (**140**, 400 mg, 1.73 mmol, 87%) als gelbliches Pulver. Umkristallisation aus heißem THF ergab farblose Blöcke, die laut Zellbestimmung zu Choliniodid gehören (s. Kapitel 4.1.8.4).

^1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 3.26$ (s, 9H; H_3CN), 3.58 (m, 2H; NCH_2), 4.12 (m, 2H; OCH_2) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, D_2O): $\delta = 54.0$ (3C; NCH_3), 55.7 (1C; OCH_2), 67.4 (1C; NCH_2) ppm.

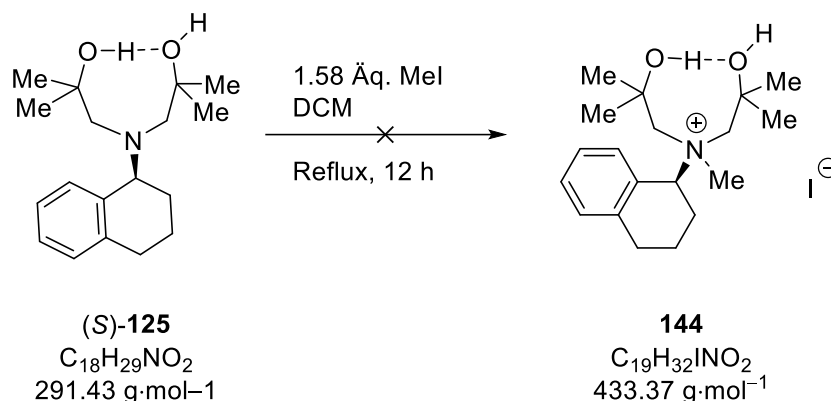
6.2.8.2 Versuchte Methylierung des *iso*-Propylamin-Aminoalkohols **100**



Zur Reaktion wurde Aminoalkohol **100** (1.00 g, 4.92 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (20 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Methyljodid (0.36 mL, 5.81 mmol, 1.18 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 8 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei konnte ausschließlich das

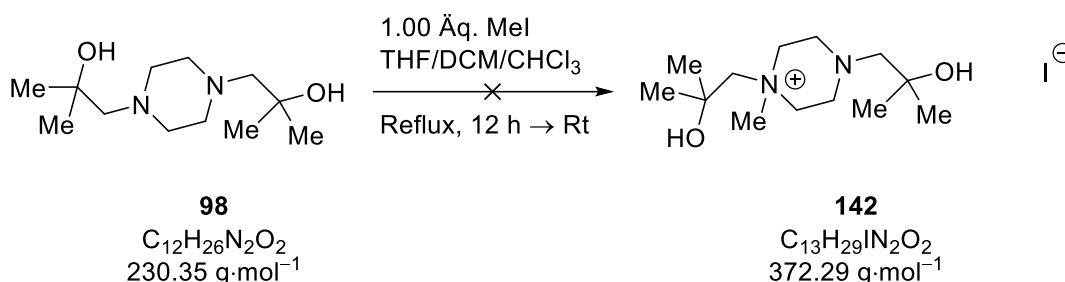
Ausgangsmaterial **100** reisoliert werden, sodass unter diesen Bedingungen keine Methylierung beobachtet wurde.

6.2.8.3 Versuchte Methylierung des Naphthylamin-Aminoalkohols (S)-125



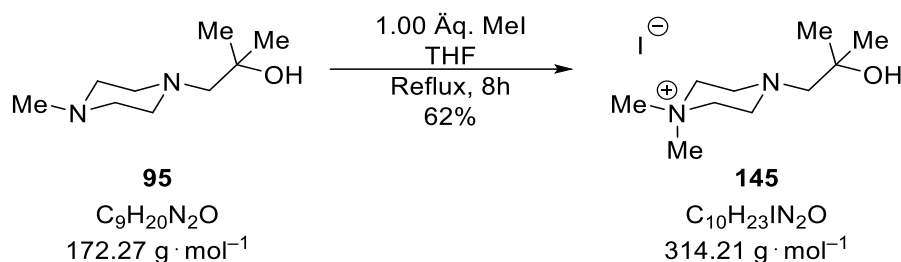
Zur Reaktion wurde Aminoalkohol (S)-**125** (356 mg, 1.22 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (20 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Methyljodid (0.12 mL, 1.93 mmol, 1.58 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zum Reflux erhitzt und für 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei konnte ausschließlich das Ausgangsmaterial (S)-**125** reisoliert werden, sodass unter diesen Bedingungen keine Umsetzung zur Methylierung beobachtet wurde.

6.2.8.4 Versuchte Methylierung des Piperazin-Aminoalkohols **98**



Zur Reaktion wurde der Piperazin-Aminoalkohol **98** (230 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in dem jeweiligen Lösungsmittel (THF, DCM oder CHCl_3 , 20 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Methyljodid (0.10 mL, 1.58 mmol, 1.58 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 8 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei konnte ausschließlich das Ausgangsmaterial **98** reisoliert werden, sodass in keinem der verwendeten Lösungsmittel eine Methylierung beobachtet wurde.

6.2.8.5 Methylierung des Methylpiperazin-Aminoalkohols **95**



Zur Reaktion wurde **95** (1.155 g, 6.70 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL THF vorgelegt und bei 0 °C wurde Methyljodid (0.42 mL, 6.75 mmol, 1.01 Äq.) hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zum Reflux erhitzt und für 8 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde der verbleibende Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen. Trocknung im Hochvakuum ergab das Produkt (**145**, 1.31 g, 4.18 mmol, 62%) als gelbliches Pulver. Umkristallisation aus heißem THF ergab gelbliche Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden (s. Kapitel 4.1.8.4).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.08 [s, 6H; OC(CH₃)₂], 2.31 [s, 2H; OCC₂H₂N], 2.82 (m, 2H; [(H₃C)₂NCH₂CH₂N], 3.07 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.35 [m, 2H; (H₂C)₂NCH₂CH₂N], 4.32 (s, 1H; OH) ppm.

{¹H}¹³C-NMR (150 MHz, DMSO): δ = 28.0 [2C; OC(CH₃)₂], 47.8 [2C; N(CH₃)₂], 61.2 [2C; NCH₂C(CH₃)₂O], 67.0 [2C; (H₃C)₂NCH₂CH₂], 70.6 [2C; (H₃C)₂NCH₂], 172.3 [1C; CH₂C(CH₃)₂O] ppm.

Schmelzpunkt 184.3 °C

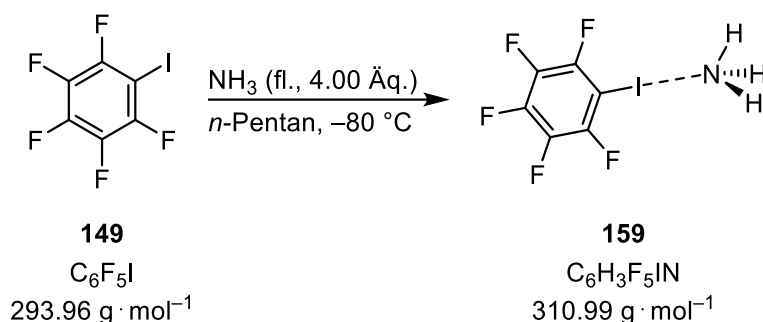
Elementaranalyse Theoretisch: C 38.23%, H 7.38%, N 8.92%

Gemessen: C 38.0%, H 7.5%, N 8.8%

6.3 Synthesevorschriften – Halogenbrücken

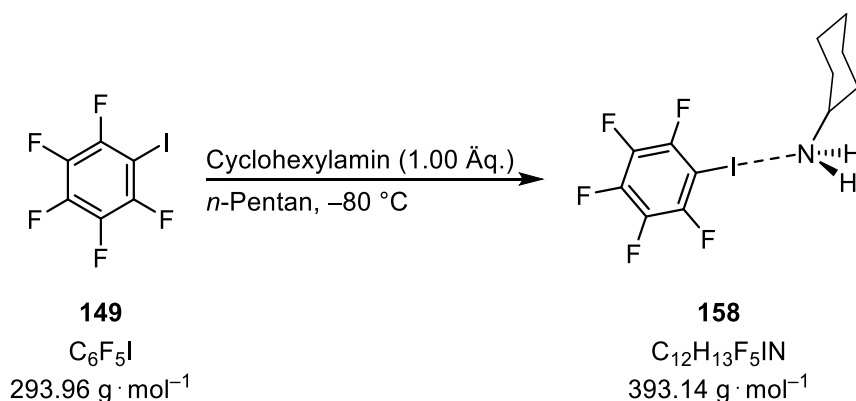
6.3.1 Halogenbrücken – Pentafluoriodbenzol

6.3.1.1 Synthese des Ammoniak-Iodpentafluorbenzol-Adduktes 159



Iodpentafluorbenzol (**149**, PFIB, 287 mg, 0.975 mmol, 0.13 mL, 1.00 Äq.) wurde in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. Anschließend wurde bei -80°C flüssiges Ammoniak (350 mg, 20.6 mmol, 0.50 mL, 21.12 Äq.) unter Rühren zugetropft. Dabei entstand unter Wärmeentwicklung ein farbloser Feststoff. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemischs auf -50°C wurde dieses erneut auf -80°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **159** kristallisierte in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.1.3

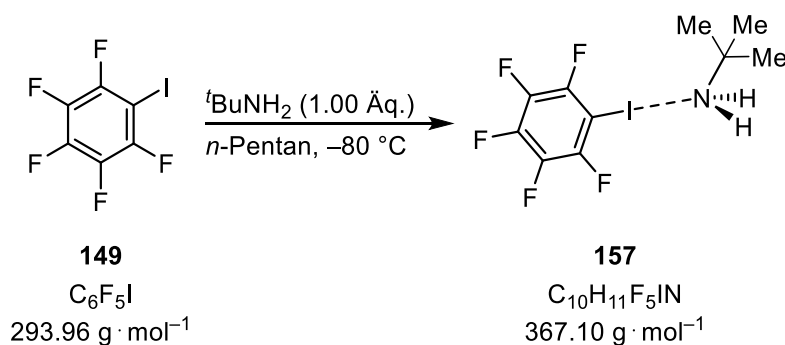
6.3.1.2 Synthese des Cyclohexylamin-PFIB-Adduktes 158



Iodpentafluorbenzol (**149**, PFIB, 296 mg, 1.00 mmol, 0.15 mL, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit Cyclohexylamin (99 mg, 1.00 mmol, 0.11 mL, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -80°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **158** kristallisierte

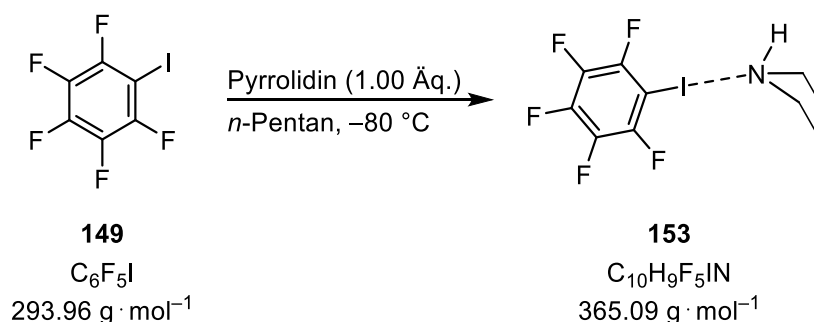
anschließend in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.1.2.

6.3.1.3 Synthese des *tert*-Butylamin-PFIB-Adduktes **157**



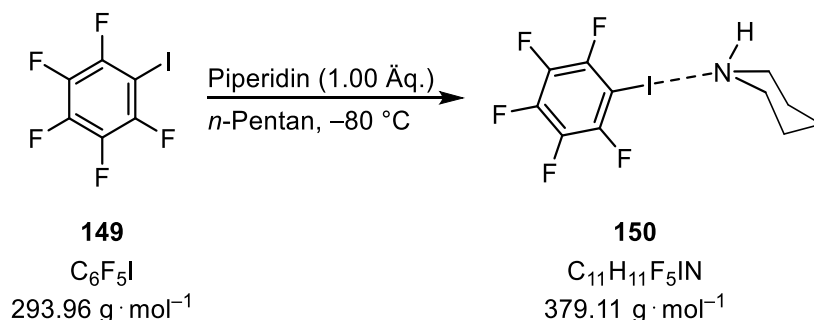
Iodopentafluorobenzol (**149**, PFIB, 296 mg, 1.00 mmol, 0.15 mL, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit *tert*-Butylamin (73 mg, 1.00 mmol, 0.10 mL, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -80°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **157** kristallisierte anschließend in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.1.2.

6.3.1.4 Synthese des Pyrrolidin-PFIB-Adduktes **153**



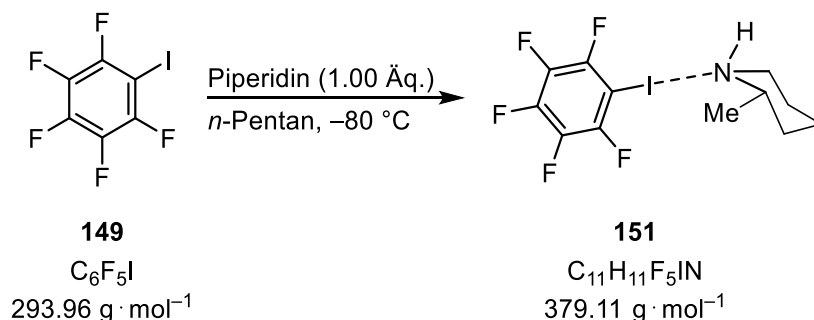
Iodopentafluorobenzol (**149**, PFIB, 296 mg, 1.00 mmol, 0.15 mL, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit Pyrrolidin (71 mg, 1.00 mmol, 0.08 mL, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -80°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **153** kristallisierte anschließend in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.1.1.

6.3.1.5 Synthese des Piperidin-PFIB-Adduktes 150



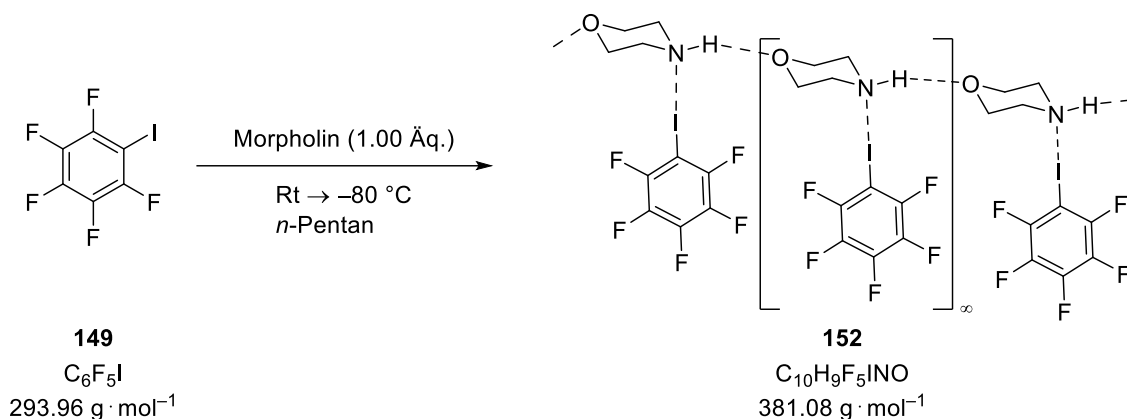
Iodopentafluorbenzol (**149**, PFIB, 296 mg, 1.00 mmol, 0.15 mL, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit Piperidin (85 mg, 1.00 mmol, 0.10 mL, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -80°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **150** kristallisierte anschließend in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.1.1.

6.3.1.6 Synthese des 2-Methylpiperidin-PFIB-Adduktes 151



Iodopentafluorbenzol (**149**, PFIB, 296 mg, 1.00 mmol, 0.15 mL, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit 2-Methylpiperidin (99 mg, 1.00 mmol, 0.12 mL, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -80°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **151** kristallisierte anschließend in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.1.1.

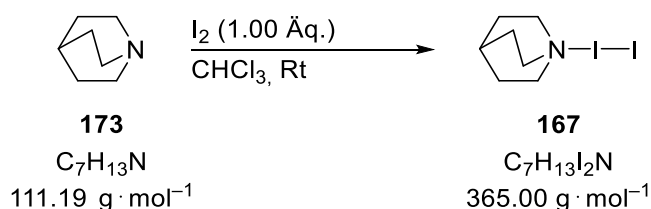
6.3.1.7 Synthese des Morpholin-PFIB-Adduktes **152**



Iodopentafluorobenzol (**149**, PFIB, 296 mg, 1.00 mmol, 0.15 mL, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit Morpholin (87 mg, 1.00 mmol, 0.09 mL, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -80°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **152** kristallisierte anschließend in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.1.1.

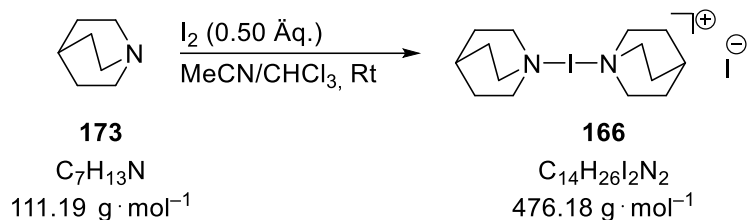
6.3.2 Halogenbrücken – Elementares Iod

6.3.2.1 Synthese des Chinuclidin-Iod Addukts **167**



Zur Reaktion wurden zwei 0.5 M Lösungen hergestellt: Chinuclidin (**173**, 111 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Chloroform (2 mL/mmol) gelöst, ebenso Iod (127 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in Chloroform (2 mL/mmol). Die Chinuclidin-Lösung wurde anschließend langsam zur Iod-Lösung getropft, wobei sich die lilafarbene Iod-Chloroform-Lösung allmählich entfärbte und eine gelbliche Lösung entstand. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels kristallisierten gelbliche Kristalle, die durch Umkristallisation aus Chloroform gereinigt wurden. Die erhaltenen gelben Blöcke von **167** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.2.3.

6.3.2.2 Synthese des Chinuclidin-Iod-Adduktes **166**

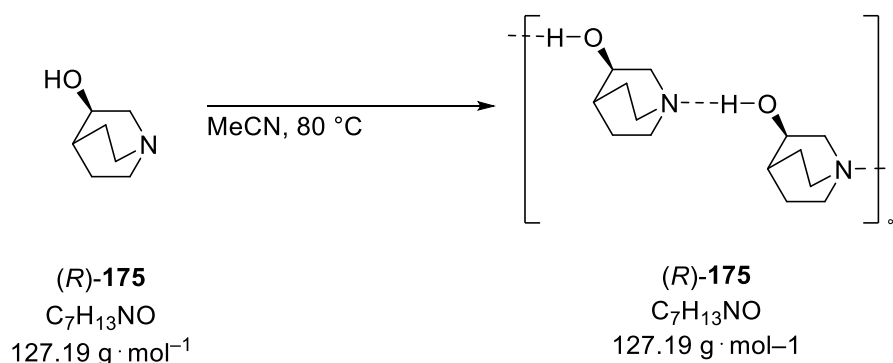


Zur Reaktion wurden zwei 0.5 M Lösungen hergestellt: Chinuclidin (**173**, 111 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Acetonitril (2 mL/mmol) gelöst, ebenso Iod (127 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in Chloroform (1.00 mL). Die Chinuclidin-Lösung wurde anschließend langsam zur Iod-Lösung getropft, wobei sich die lilafarbene Iod-Chloroform-Lösung allmählich entfärbte und eine farblose Lösung entstand. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels kristallisierten farblose Kristalle. Die erhaltenen farblosen Blöcke von **166** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.2.3.

6.3.2.3 Rekristallisation von Diazobicycloundecen (DABCO, **172**)

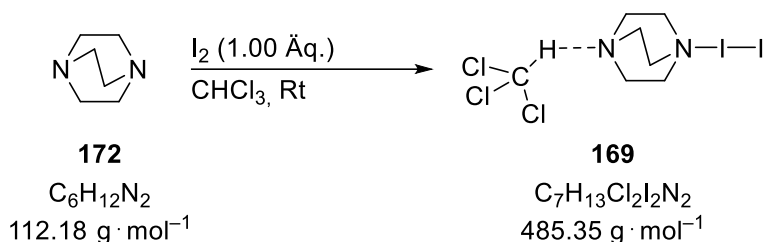
DABCO (**172**, 112 mg, 1.00 mmol) wurde in *n*-Pentan gelöst und die Lösung bei -80°C gelagert. Nach mehreren Tagen kristallisierte der farblose Feststoff in Form von Nadeln aus. Die Kristalle wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.2.1.

6.3.2.4 Rekristallisation von (*R*)-3-Chinuclidinol (**175**)



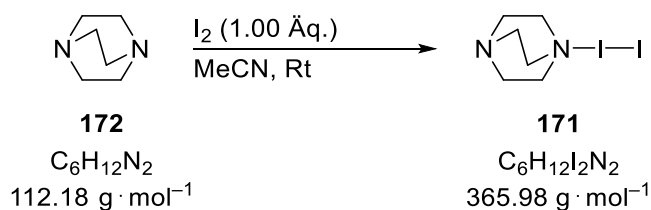
(*R*)-3-Chinuclidinol (**175**, 143 mg, 1.00 mmol) wurde in heißem Acetonitril gelöst und die Lösung anschließend langsam abgekühlt. Dabei kristallisierte der Feststoff in Form farbloser Kristalle aus. Die Kristalle wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.2.2.3.

6.3.2.5 Synthese des DABCO-Iod-Adduktes 169



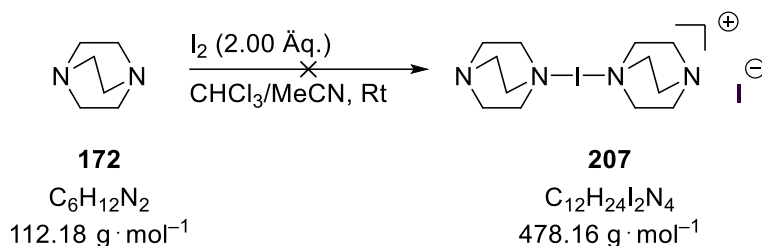
Zur Reaktion wurden zwei 0.5 M Lösungen hergestellt: DABCO (**172**, 111 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Chloroform (1.00 mL) gelöst, ebenso Iod (127 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in Chloroform (1.00 mL). Die DABCO-Lösung wurde anschließend langsam zur Iod-Lösung getropft, wobei sich die lilafarbene Iod-Chloroform-Lösung allmählich entfärbte und eine gelbliche Lösung entstand. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels kristallisierten farblose Kristalle. Die erhaltenen farblosen Blöcke von **169** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.2.2.

6.3.2.6 Synthese des DABCO-Iod-Adduktes 171



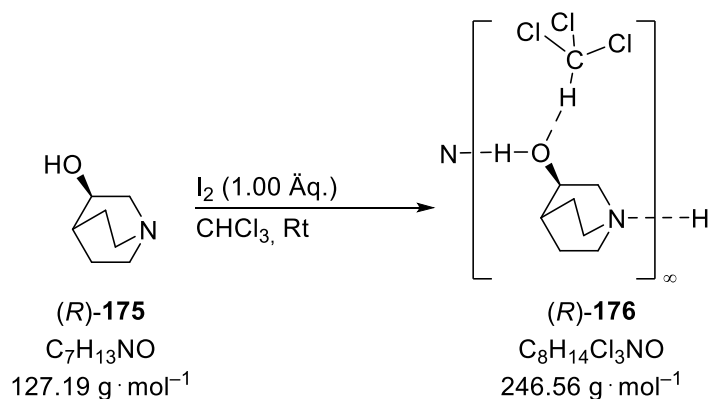
Zur Reaktion wurden zwei 0.5 M Lösungen hergestellt: DABCO (**172**, 111 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Acetonitril (1.00 mL) gelöst, ebenso Iod (127 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (1.00 mL). Die DABCO-Lösung wurde anschließend langsam zur Iod-Lösung getropft, wobei sich die braunfarbene Iod-Acetonitril-Lösung allmählich entfärbte und eine gelbliche Lösung entstand. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels kristallisierten gelbbraune Kristalle, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Für die Einkristallzucht wurde die Kristallisation in einem NMR-Röhrchen durchgeführt. Dazu wurden 0.5 mL der Iod-Lösung eingefüllt, mit reinem Acetonitril überschichtet und anschließend 0.5 mL der DABCO-Lösung vorsichtig aufgetragen. Unter diesen Bedingungen bildete sich eine zweite Kristallform, die in Form nadelförmiger, gelber Kristalle auskristallisierte. Die erhaltenen Kristalle von α - und β -**171** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.2.1.

6.3.2.7 Versuchte Synthese des DABCO-Iod-Adduktes **207**



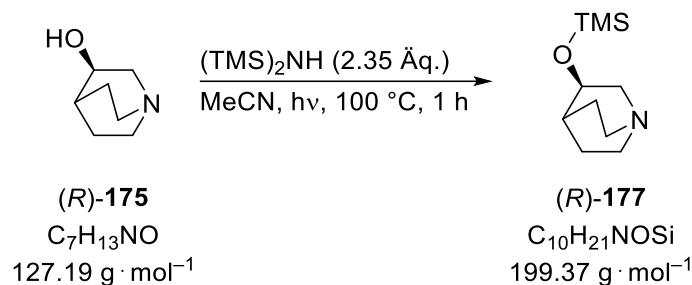
Zur Reaktion wurden zwei 0.5 M Lösungen hergestellt: DABCO (**172**, 111 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Acetonitril (2 mL/mmol) gelöst, ebenso Iod (127 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in Acetonitril (1.00 mL). Die Chinuclidin-Lösung wurde anschließend langsam zur Iod-Lösung getropft, wobei sich die lilafarbene Iod-Chloroform-Lösung allmählich entfärbte, und eine farblose Lösung entstand. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels kristallisierten farblose Kristalle von **171**. Demnach konnte **207** nicht erhalten werden.

6.3.2.8 Versuchte Synthese des Iod-Adduktes mit (*R*)-3-Chinuclidinol (**175**)



(*R*)-3-Chinuclidinol (**175**, 143 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Acetonitril (1.00 mL) gelöst und zu einer 0.5 M Lösung von Iod (127 mg, 0.50 mmol, 0.50 Äq.) in Chloroform (1.00 mL) gegeben. Das Lösungsmittel wurde langsam verdampft. Anstelle des erwarteten Iod-Adduktes kristallisierte ein supramolekularer 1:1-Komplex mit Chloroform über eine Wasserstoffbrücke aus. Die Kristalle von **176** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.2.3.

6.3.2.9 Synthese des Silylethers **177** aus (*R*)-3-Chinuclidinol



Hexamethyldisilazan HMDS (3.80 g, 23.5 mmol, 2.35 Äq.) und (*R*)-3-Chinuclidinol (**175**, 1.285 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wurden gemeinsam mit Acetonitril (10.0 mL) in ein Mikrowellenreaktionsgefäß überführt. Die Reaktion erfolgte in der Synthesemikrowelle bei 100 °C, 300 W und ohne *PowerMax*-Kühlung für 1 h. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand getrocknet. Es wurden 1.869 g eines farblosen Produkts (**177**, 9.375 mmol, 94%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.03 (s, 9H; SiCH₃), 1.14 – 1.31 (m, 1H; CH₂CH₂N), 1.38 (m, 1H; CH₂CH₂N), 1.53 – 1.62 (m, 1H; CH₂CH₂N), 1.65 (h, *J* = 3.4 Hz, 1H; CH), 1.80 – 1.98 (m, 1H; CH₂CH₂N), 2.48 – 2.56 (m, 1H; OCHCH₂N), 2.59 (ddt, *J* = 10.6, 5.4, 2.7, 1H; CH₂N), 2.63 – 2.69 (m, 1H; CH₂N), 2.69 – 2.76 (m, 1H), 2.86 (m, 1H; CH₂N), 3.02 (m, 1H; OCHCH₂N), 3.71 (m, 1H; OCH).

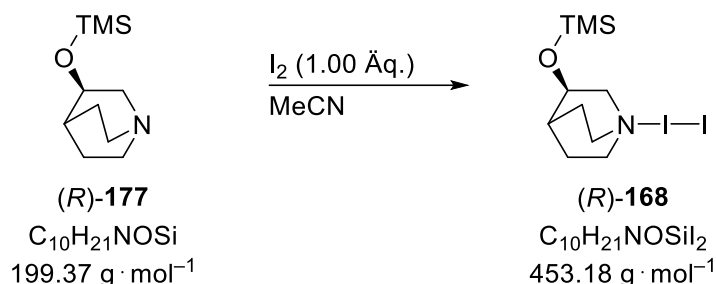
{¹H}¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 19.1 (2C; CH₂CH₂N), 25.1 (2C; CH₂CH₂N), 28.6 (1C; CH), 46.63 (2C; NCH₂), 47.63 (2C; NCH₂), 58.96 (2C; OCHCH₂N), 68.67 (1C; OCH).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ = 15.21 (1Si; SiMe₃).

Spez. Drehwert 21.371° (0.1 g/mL in Chloroform)

Elementaranalyse	Theoretisch:	C: 65.0%	H: 12.4%	N: 6.9%
	Experimental:	C: 65.1%	H: 12.5%	N: 7.0%

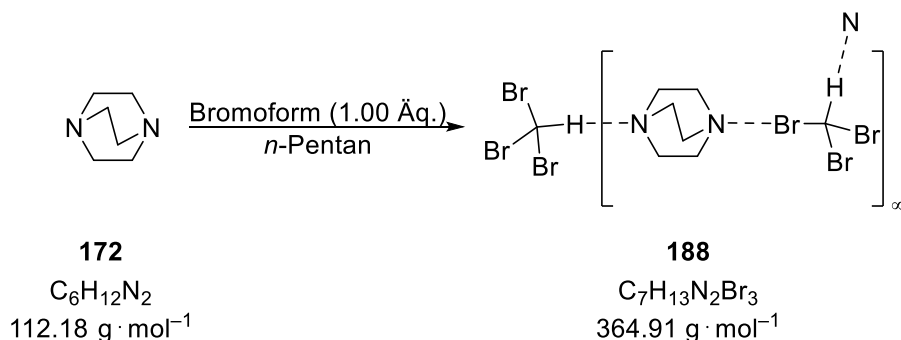
6.3.2.10 Synthese des Silylether-Iod-Adduktes 168



(*R*)-**177** (199 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Acetonitril (1 mL/mmol) gelöst und zu einer 0.5 M Lösung von Iod (127 mg, 0.50 mmol, 0.50 Äq.) in Acetonitril (2 mL/mmol) gegeben. Nach langsamer Verdampfung der Lösungsmittel kristallisierten gelbe Kristalle. Die erhaltenen gelbe Kristalle von (*R*)-**168** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.2.3.

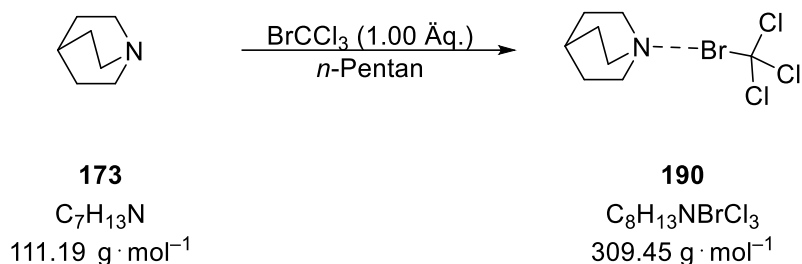
6.3.3 Halogenbrücken – Bromverbindungen

6.3.3.1 Synthese des DABCO Bromoform Addukts 188



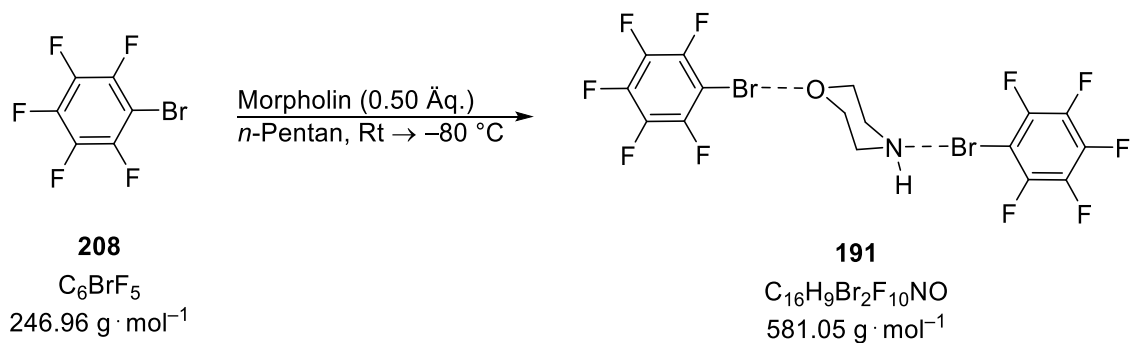
DABCO (**172**, 111 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur Bromoform (252 mg, 1.00 mmol, 0.10 mL, 1.00 Äq.) unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf -30°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **188** kristallisierte in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.4.1.

6.3.3.2 Synthese des Chinuclidin Bromtrichlormethan Addukts 190



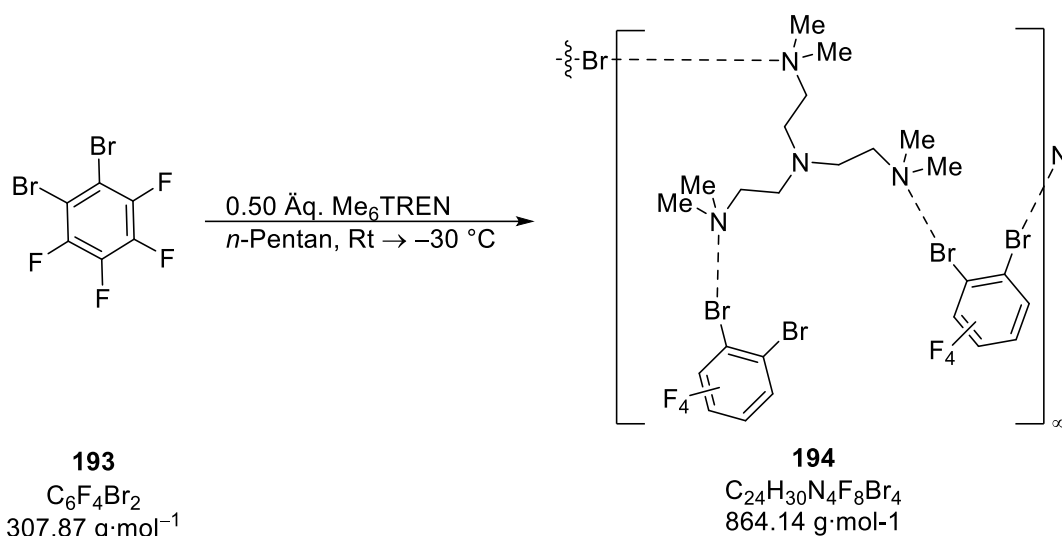
Von DR. FELIX OTTE adaptiert^[110]: Chinuclidin (**173**, 111 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur Bromtrichlormethan (198 mg, 1.00 mmol, 0.10 mL, 1.00 Äq.) unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf -30°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **190** kristallisierte in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.4.1.

6.3.3.3 Synthese des Brompentafluorbenzol Morpholin Addukts 191



Brompentafluorbenzol (**208**, 247 mg, 1.00 mmol, 0.13 mL, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit Morpholin (44 mg, 0.50 mmol, 0.04 mL, 0.50 Äq.) in *n*-Pentan (1.00 mL) bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf -30°C abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **191** kristallisierte in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.4.2.

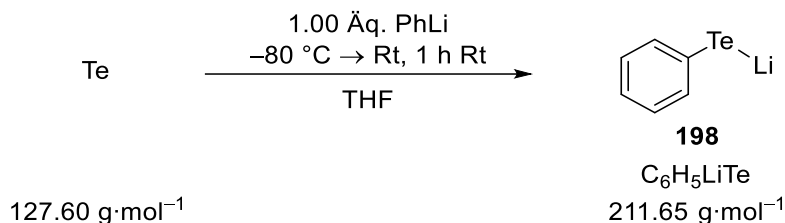
6.3.3.4 Synthese des Me₆TREN 1,2-Dibromtetrafluorbenzol Addukts **194**



Me₆TREN (**192**, 116 mg, 0.50 mmol, 0.13 mL, 0.50 Äq.) wurde in *n*-Pentan (1.00 mL) vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 1,2-Dibromtetrafluorbenzol (**193**, 308 mg, 1.00 mmol, 0.14 mL, 1.00 Äq.) unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und dort 48 Stunden gelagert. **194** kristallisierte in Form farbloser Blöcke, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Diskussion erfolgt in Kapitel 4.2.4.2.

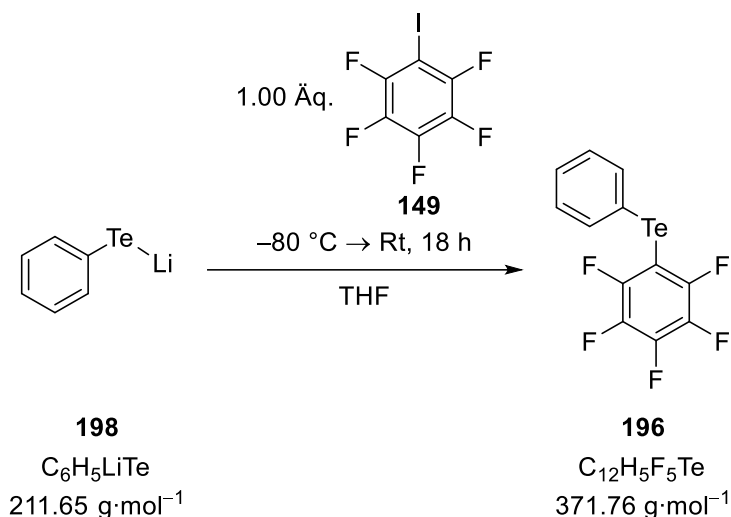
6.4 Synthesevorschriften – Chalkogenbrücken

6.4.1.1 Rohsynthese des (Phenyltellurid)lithiums (198)



Es wurde elementares Tellur (1.00 Äq., 16.0 mmol, 2.04 g) in 16 mL THF vorgelegt. Bei -80°C wurde Phenyllithium (1.00 Äq., 16.0 mmol, $c = 1.90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Dibutylether, 8.42 mL) langsam zugetropft wobei sich das Reaktionsgemisch leicht gelb gefärbt hat. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bis auf Raumtemperatur und nochmal eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten unter Ausschluss von Rühren im Reaktionsgefäß verwahrt, bis sich der Feststoff sedimentiert hat. Die gelbliche Lösung ist (Phenyltellurid)lithium (**198**) in Di-*n*-butylether/THF. Die Lösung wurde für den weiteren Gebrauch mit einer Spritze entnommen und innerhalb von einer Stunde verbraucht.

6.4.1.2 Synthese des (Phenyl)(pentafluorphenyl)tellurids (196)



Es wurde Iodpentafluorbenzol (**149**, 1.00 Äq., 5.00 mmol, 1.47 g, 0.67 mL) in 5 mL THF vorgelegt. Bei -80°C wurde (Phenyltellurid)lithium (**198**, 4.00 mL) zugetropft und über Nacht (ca. 18 h) bis auf Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 30 mL kalte Natriumchlorid-Lösung gegeben und für zehn Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase

wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation ($T_{\text{Kugelofen}} = 90\text{ °C}$, $p = 3.4 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) aufgereinigt und ergab (Phenyl)(pentafluorphenyl)tellurid (**196**, 4.25 mmol, 1.58 g, 85%) als hellgelben Feststoff.

GC/EI-MS: [50 °C (0.5 min) – 290 °C (2.0 min) mit 20 °C/min, (70 eV, $t_R = 9.328\text{ min}$); m/z (%): 374 (36) [(M)⁺], 297 (5) [(M–C₆H₅)⁺], 244 (100) [(M–Te)⁺], 207 (13) [(M–TeC₆F₅)⁺], 77 (99) [(M–TeC₆F₅)⁺].

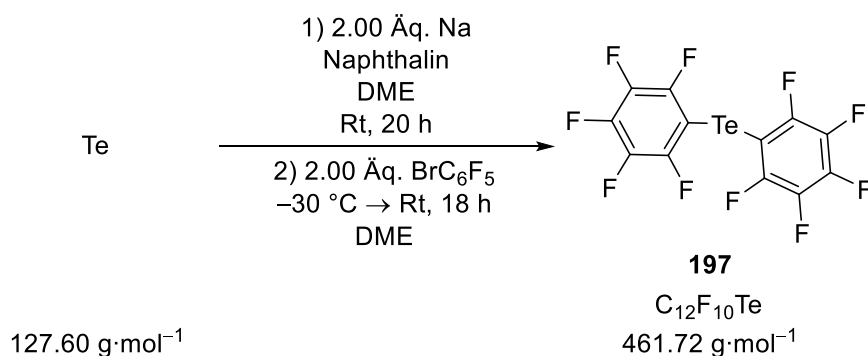
¹H-NMR: (499.88 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.84$ (m, 2H; CH_{meta}), 6.94 (m, 1H; CH_{para}), 7.69 (m, 2H; CH_{ortho}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR: (125.94 MHz, C₆D₆): $\delta = 112.7$ (s, 1C; TeC), 129.6 (s, 2C; CH_{para}), 130.1 (s, 2C; CH_{meta}), 140.3 (s, 2C; CH_{ortho}) ppm.

¹⁹F-NMR: (470.31 MHz, C₆D₆): $\delta = -115.4$ (m, 2F; CF), -151.6 (m, 1F; CF), -159.1 (m, 2F; CF) ppm.

{¹H}¹²⁵Te-NMR: (189.39 MHz, C₆D₆): $\delta = 505.5$ (s, 1Te; CTeC) ppm.

6.4.1.3 Direktsynthese des Bis(pentafluorphenyl)tellurids (**197**) mittels Natrium



Es wurde elementares Natrium (2.00 Äq., 10.9 mmol, 0.250 g) in 15 mL Dimethoxyethan vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurde elementares Tellur (1.00 eq., 5.00 mmol, 0.64 g) sowie Naphthalin (0.08 Äq., 0.39 mmol, 0.05 g) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der weißlichen Suspension wurde bei –30 °C Brompentafluorbenzol (**208**, 1.00 Äq., 5.00 mmol, 1.23 g, 0.62 mL) über 15 Minuten hinzuge tropft und für zehn Stunden bis auf Raumtemperatur gerührt. Danach wurde bei –30 °C weiteres Brompentafluorbenzol (**208**, 1.00 Äq., 5.00 mmol, 1.23 g,

0.62 mL) über 15 Minuten hinzugetropft und über drei Stunden auf Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 30 mL kalte Natriumchlorid-Lösung gegeben und für zehn Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation ($T_{\text{Kugelofen}} = 95\text{ °C}$, $p = 3.4 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) aufgereinigt und ergab Bis(pentafluorphenyl)-tellurids (**197**, 3.43 mmol, 1.583 g, 69%) als hellgelben Feststoff.

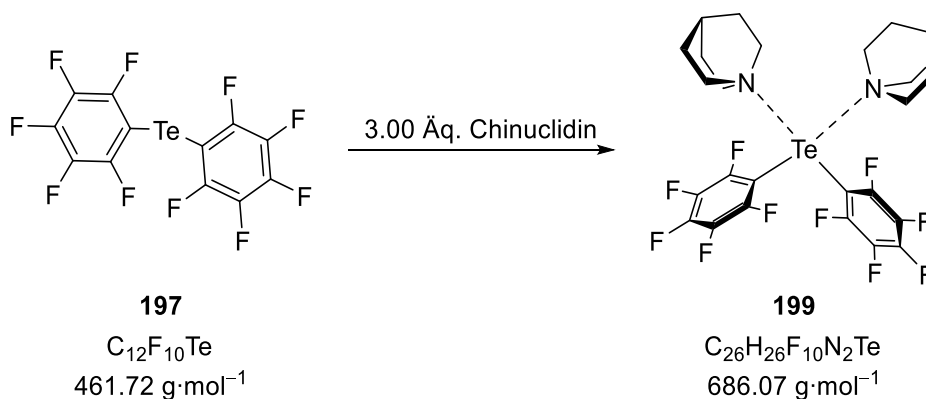
$^{13}\text{C-NMR}$: (150.94 MHz, C_6D_6): $\delta = 86.0$ (t, 2C; TeC), 137.3 (m, 4C; CF), 143.2 (m, 2C; CF), 148.3 (m, 4C; CF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$: (470.31 MHz, C_6D_6): $\delta = -115.4$ (m, 4F; CF), -149.4 (m, 2F; CF_{ortho}), -159.1 (m, 4F; CF) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$: (189.39 MHz, C_6D_6): $\delta = 272.8$ (s, 1Te; CTeC) ppm.

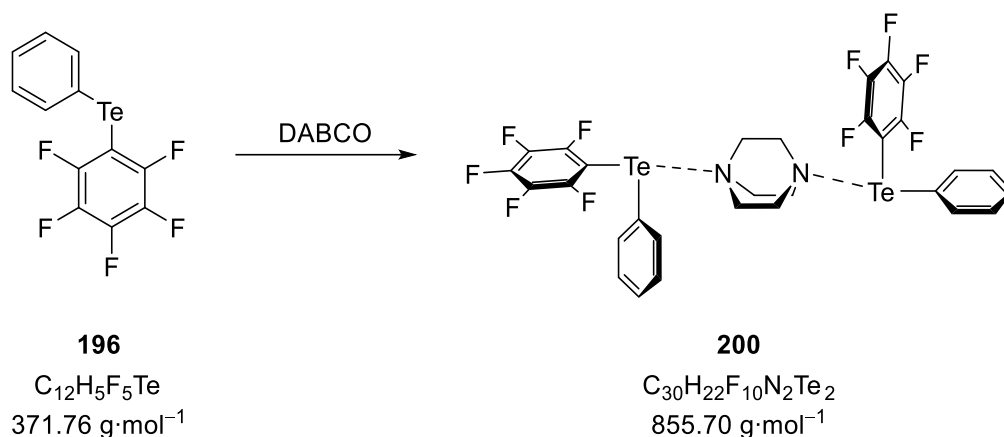
6.4.1 Synthese und Kristallisation der Chalkogenbrücken

6.4.1.1 Kristallisation von (Phenyl)(pentafluorphenyl)tellurids (**197**) mit 3.00 eq. Chinuclidin (**173**)



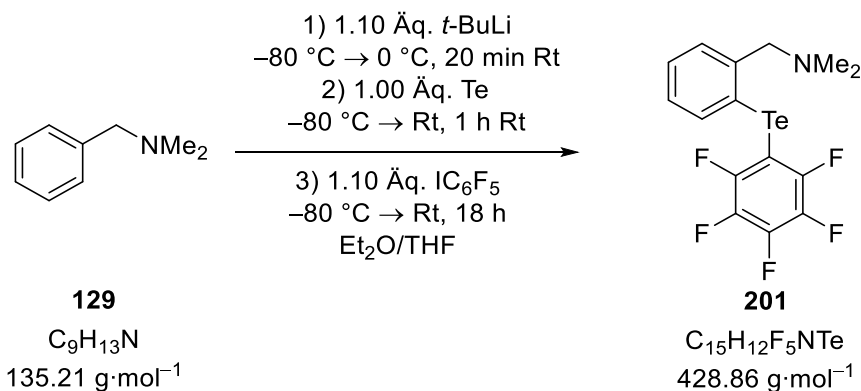
Es wurde (Phenyl)(pentafluorphenyl)tellurid (**197**, 1.00 Äq., 140.0 μmol , 186.0 mg) zusammen mit Chinuclidin (**173**, 3.00 Äq., 1.50 μmol , 167 mg) in 2.0 mL *n*-Pentan gelöst. Dieser Kristallisationsansatz wurde zuerst bei Raumtemperatur, dann bei -30 °C und anschließend bei -80 °C für einen Zeitraum von ca. einer Woche gelagert. Nach dieser Zeit wurden klare Kristalle beobachtet, die im weiteren Verlauf mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Struktur im Festkörper wurde in Kapitel 0 beschrieben.

6.4.1.2 Kristallisation des (Phenyl)(pentafluorphenyl)tellurids (**196**) mit DABCO (**172**)



Es wurde (Phenyl)(pentafluorphenyl)tellurid (**196**) zusammen mit DABCO und wenigen Tropfen *iso*-Propanol auf einem Objektträger vermengt. Es wurden klare Kristalle von **200** beobachtet, die im weiteren Verlauf mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Struktur im Festkörper wurde in Kapitel 0 beschrieben.

6.4.2 *N,N*-Dimethyl-1-[2-(pentafluorphenyltellanyl)-phenyl]methanamin



N,N-Dimethylbenzylamin (**129**, 1.00 Äq., 7.40 mmol, 1.00 g) wurde in 25 mL Diethylether gelöst und auf -80°C gekühlt. Unter Rühren wurde *tert*-Butyllithium (1.10 Äq., 8.14 mmol, 4.28 mL, $c = 1.90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend langsam bis auf 0°C erwärmt, vollständig auftauen gelassen und für weitere 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionslösung erneut auf -80°C gekühlt und mit 25 mL THF versetzt. Elementares Tellur (1.00 Äq., 7.40 mmol, 0.94 g) wurde unter Rühren

portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde nach dem vollständigen Auftauen eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bis kein elementares Tellur mehr sichtbar war. Die so erhaltene Lösung wurde erneut auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und Pentafluoriodbenzol (**149**, 1.10 Äq., 8.14 mmol, 2.39 g, 1.09 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argon etwa 18 Stunden lang bis auf Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wurde das Reaktionsgemisch in 30 mL eiskalte gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben und zehn Minuten intensiv gerührt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether ($3 \times 30\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Dabei wurde **201** als hellgelblicher Feststoff erhalten (4.66 mmol, 2.00 g, 63%). Der Feststoff wurde in trockenem, frisch destilliertem THF gelöst und in einem verschlossenen Gefäß zur Kristallisation über mehrere Tage stehen gelassen. Nach vier Tagen konnten farblose bis leicht gelbliche Kristalle durch Abfiltration und Waschen mit kaltem, trockenem *n*-Pentan isoliert werden. Die Struktur im Festkörper wurde in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

GC/EI-MS: [80 $^{\circ}\text{C}$ (1.0 min) – 300 $^{\circ}\text{C}$ (7.5 min) mit 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (70 eV, $t_{\text{R}} = 15.636\text{ min}$); m/z (%): 431 (24) [(M)⁺], 296 (12) [(C₆F₅Te)⁺], 132 (100) [(C₉H₁₀N)⁺], 91 (58) [(C₇H₇)⁺], 77 (5) [(C₆H₅)⁺], 58 (47) [(C₃H₈N)⁺].

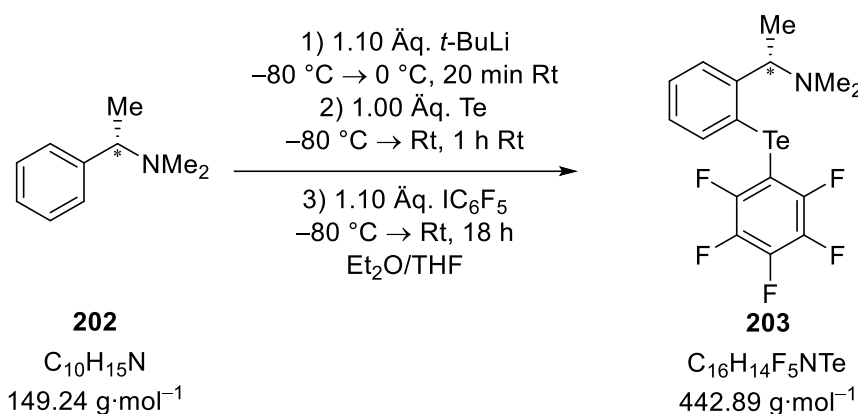
¹H-NMR: (600.29 MHz, *d*₈-Toluol): $\delta = 1.91$ [s, mit Satelliten durch $^1J_{\text{H-C}} = 134.94\text{ Hz}$, 6H; N(CH₃)₂], 3.09 (s, mit Satelliten durch $^1J_{\text{H-C}} = 134.94\text{ Hz}$, 2H; CH₂N), 6.74–6.76 (m, 2H; 4,6H_{Ar}), 6.86 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$, 1H; 5H_{Ar}), 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$, 1H; 3H_{Ar}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR: (150.94 MHz, *d*₈-Toluol): $\delta = 43.5$ [s, 2C; N(CH₃)₂], 65.3 (s, 1C; NCH₂C), 121.7 (s mit Satelliten durch $^1J_{\text{Te125-C}} = 296.97\text{ Hz}$ und $^1J_{\text{Te123-C}} = 58.32\text{ Hz}$, 1C; C_{Te}), 126.6 (s, 1C; 5C_{Ar}), 128.53 (s, 1C; 4C_{Ar}), 128.71 (s 1C; 6C_{Ar}), 133.9 (s mit Satelliten durch $^2J_{\text{Te125-C}} = 57.77\text{ Hz}$ und $^2J_{\text{Te123-C}} = 17.33\text{ Hz}$, 1C; 3C_{Ar}), 135.9–137.8 (m, 2C; C_{ortho}F), 140.3 (s mit Satelliten durch $^2J_{\text{Te125-C}} = 58.18\text{ Hz}$, 1C; C_{Benzyl}), 141.0–142.9 (m, 1C; C_{para}F), 147.6–149.4 (m, 2C; C_{meta}F) ppm.

^{19}F -NMR: (564.84 MHz, d_8 -Toluol): $\delta = -115.9$ (m, 2F; $\text{C}_{\text{ortho}}\text{F}$), -153.1 (m, 1F; $\text{C}_{\text{para}}\text{F}$), -160.3 (m, 2F; $\text{C}_{\text{meta}}\text{F}$) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{125}\text{Te}$ -NMR: (189.39 MHz, d_8 -Toluol): $\delta = 451.97$ (t, $^3J_{\text{TeF}} = 152.58$ Hz, 1Te; CTeC) ppm.

6.4.3 (S)-N,N-Dimethyl-1-[2-(pentafluorophenyltellanyl)-phenyl]ethanamin



(S)-N,N-Dimethyl-1-phenylethan-1-amin (xx, 1.00 Äq., 6.70 mmol, 1.00 g) wurde in 25 mL trockenem Diethylether gelöst und auf -80°C gekühlt. Unter Rühren wurde *tert*-Butyllithium (1.10 Äq., 7.37 mmol, 3.88 mL, $c = 1.90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bis auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 20 min gerührt. Anschließend wurde die Lösung erneut auf -80°C gekühlt, mit THF (25 mL) versetzt und elementares Tellur (1.00 Äq., 6.70 mmol, 0.85 g) zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt, bis kein elementares Tellur mehr sichtbar war. Nach erneutem Abkühlen auf -80°C wurde Pentafluoriodbenzol (**149**, 1.10 Äq., 7.37 mmol, 2.17 g, 0.98 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von eiskalter, gesättigter Natriumchlorid-Lösung (30 mL), Extraktion mit Diethylether (3 $\times$ 30 mL), Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernung der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck. Dabei wurde **203** als farbloser Feststoff erhalten (5.23 mmol, 2.31 g, 78 %). Der Feststoff wurde in frisch destilliertem, trockenem THF gelöst und mehrere Tage bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle wurden durch Filtration isoliert und mit kaltem, trockenem *n*-Pentan gewaschen. Die Struktur im Festkörper wurde in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

GC/EI-MS: [80 °C (1.0 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C/min, (70 eV, $t_R = 16.740$ min); m/z (%): 445 (25) [(M)⁺], 430 (42) [(M–CH₃)⁺], 297 (48) [(C₆F₅Te)⁺], 148 (100) [(C₁₀H₁₄N)⁺], 134 (95) [(C₉H₁₁N)⁺], 72 (94) [(C₄H₁₀N)⁺].

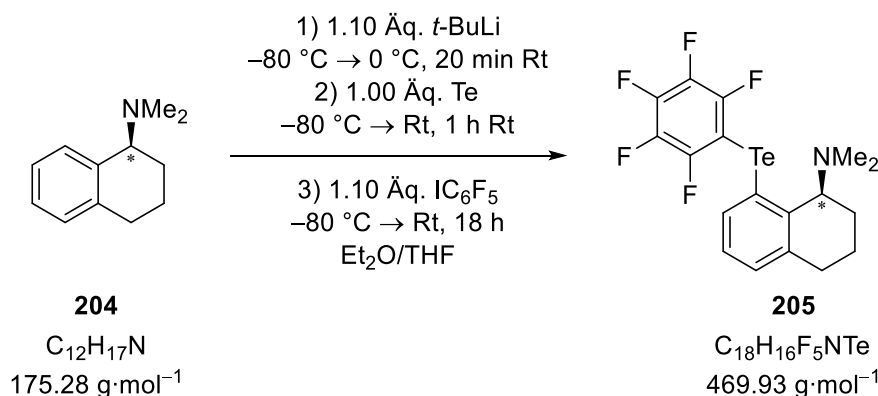
¹H-NMR: (600.29 MHz, *d*₈-Toluol): $\delta = 0.89$ (d, ³ $J_{HH} = 6.79$ Hz, mit Satelliten durch ¹ $J_{H-C} = 127.14$ Hz, 3H; CH₃CHN), 1.84 [br. s, 6H; N(CH₃)₂], 3.13 (q, ³ $J_{HH} = 6.74$ Hz, mit Satelliten durch ¹ $J_{H-C} = 137.59$ Hz, 1H; CH₃CHN), 6.77–6.79 (m, 2H; 4,6H_{Ar}), 6.93 (td, ³ $J_{HH} = 7.4$ Hz, ⁴ $J_{HH} = 1.1$ Hz, 1H; 5H_{Ar}), 7.12 (d, ³ $J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H; 3H_{Ar}) ppm.

{¹H}¹³C-NMR: (150.94 MHz, *d*₈-Toluol): $\delta = 11.1$ (s, 1C; CH₃CHN), 39.5 (s, 2C; N(CH₃)₂), 64.2 (s, 1C; CH₃CHN), 121.4 (s mit Satelliten durch ¹ $J_{Te125-C} = 281.84$ Hz und ¹ $J_{Te123-C} = 59.15$ Hz, 1C; C_{Te}), 126.6 (s, 1C; 5C_{Ar}), 127.0 (s, 1C; 4C_{Ar}), 128.5 (s, 1C; 6C_{Ar}), 133.9 (s mit Satelliten durch ² $J_{Te125-C} = 58.87$ Hz und ² $J_{Te123-C} = 14.99$ Hz, 1C; 3C_{Ar}), 135.8–137.8 (m, 2C; C_{ortho}F), 141.0–142.8 (m, 1C; C_{para}F) 144.4 (s mit Satelliten durch ² $J_{Te125-C} = 58.73$ Hz, 1C; C_{Benzyl}), 147.1–149.35 (m, 2C; C_{meta}F) ppm.

¹⁹F-NMR: (564.84 MHz, *d*₈-Toluol): $\delta = -116.2$ (m, 2F; C_{ortho}F), -153.2 (m, 1F; C_{para}F), -160.3 (m, 2F; C_{meta}F) ppm.

{¹H}¹²⁵Te-NMR: (189.39 MHz, *d*₈-Toluol): $\delta = 429.41$ (t, ³ $J_{TeF} = 159.52$ Hz, 1Te; C TeC) ppm.

6.4.4 S)-N,N-Dimethyl-8-(pentafluorophenyltellanyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-amin



(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-amin (**204**, 1.00 Äq., 5.71 mmol, 1.00 g) wurde in 25 mL trockenem Diethylether gelöst und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde *tert*-Butyllithium (1.10 Äq., 6.28 mmol, 3.30 mL, $c = 1.90\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in *n*-Pentan) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bis auf Raumtemperatur erwärmt und 20 min gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden THF (25 mL) sowie elementares Tellur (1.00 Äq., 5.71 mmol, 0.73 g) zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung erneut auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und Pentafluoriodbenzol (1.10 Äq., 6.28 mmol, 1.84 g, 0.84 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von gesättigter Natriumchlorid-Lösung, Extraktion mit Diethylether ($3 \times 30\text{ mL}$), Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. Das erhaltene rote Öl wurde aus trockenem THF umkristallisiert, wodurch rote Kristalle erhalten wurden. Die Struktur im Festkörper wurde in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

GC/EI-MS: [80 $^{\circ}\text{C}$ (1.0 min) – 300 $^{\circ}\text{C}$ (7.5 min) mit 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (70 eV, $t_{\text{R}} = 19.635\text{ min}$); m/z (%): 471 (12) [(M) $^{+}$], 426 (18) [(M–C₂H₆N) $^{+}$], 297 (36) [(C₆F₅Te) $^{+}$], 174 (38) [(C₁₂H₁₆N) $^{+}$], 130 (100) [(Te) $^{+}$].

^1H -NMR: (600.29 MHz, d_8 -Toluol): $\delta = 1.07\text{--}1.26$ (m, 2H; NCHCH₂CH₂), 1.37–1.51 (m, 2H; NCHCH₂), 1.72 [s, 3H; N(CH₃)₂], 2.12 [s, 3H; N(CH₃)₂], 2.31–2.41 (m, 2H; NCHCH₂CH₂CH₂), 3.35–3.37 (m, 1H; NCH), 6.66–6.71 (m, 2H; 3,4H_{Ar}), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, 1H; 5H_{Ar}) ppm.

{ ^1H } ^{13}C -NMR: (150.94 MHz, d_8 -Toluol): $\delta = 20.2$ (s, 1C; NCHCH₂CH₂), 21.5 (s, 1C; NCHCH₂), 30.0 (s, 1C; NCHCH₂CH₂CH₂), 36.0 [s, 1C; N(CH₃)₂], 41.2 [s, 1C; N(CH₃)₂], 64.5 (s, 1C; NCH), 122.6 (s mit Satelliten durch $^1J_{\text{Te125-C}} = 278.13\text{ Hz}$ und $^1J_{\text{Te123-C}} = 58.73\text{ Hz}$, 1C; C_{Te}), 127.7 (s, 1C; 4C_{Ar}), 127.9 (s, 1C; 3C_{Ar}), 131.6 (s mit Satelliten durch $^2J_{\text{Te125-C}} = 146.63\text{ Hz}$ und $^2J_{\text{Te123-C}} = 55.16\text{ Hz}$, 1C; TeCCH_{Ar}), 136.0–137.6 (m, 2C; C_{ortho}F), 138.5 (s mit Satelliten durch $^2J_{\text{Te125-C}} = 59.28\text{ Hz}$, 1C; TeCC_{quartär}), 139.2 (s, 1C; C_{quartär}), 140.9–142.6 (m, 1C; C_{para}F), 147.7–149.3 (m, 2C; C_{meta}F) ppm.

^{19}F -NMR: (564.84 MHz, d_8 -Toluol): $\delta = -116.3$ (m, 2F; C_{ortho}F), -153.7 (m, 1F; C_{para}F), -160.5 (m, 2F; C_{meta}F) ppm.

$\{^1\text{H}\}^{125}\text{Te}$ -NMR: (189.39 MHz, d_8 -Toluol): $\delta = 473.65$ (t, $^3J_{\text{TeF}} = 159.52$ Hz, 1Te; CTeC) ppm.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, **2012**.
- [2] W. A. Nugent, T. V. Rajanbabu, M. J. Burk, *Science* **1993**, 259, 479–483.
- [3] a) L. L. Iversen, *Br. J. Pharmacol.* **1971**, 41, 571–591; b) A. Badrinarayan, S. A. Wescott, C. M. Vander Weele, B. T. Saunders, B. E. Couturier, S. Maren, B. J. Aragona, *J. Neurosci.* **2012**, 32, 15779–15790.
- [4] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737–738.
- [5] C. Bissantz, B. Kuhn, M. Stahl, *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 5061–5084.
- [6] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, 46, 3–26.
- [7] H. Wang, M.-S. Peng, Y. Chen, J. Geng, H. Robinson, M. D. Houslay, J. Cai, H. Ke, *Biochem. J.* **2007**, 408, 193–201.
- [8] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [9] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485–496.
- [10] F. R. Batchelor, F. P. Doyle, J. H. Nayler, G. N. Rolinson, *Nature* **1959**, 183, 257–258.
- [11] V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14412–14413.
- [12] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953–956.
- [13] M. S. Masoud, S. A. Abou El-Enein, I. M. Abed, A. E. Ali, *J. Coord. Chem.* **2002**, 55, 153–178.
- [14] C. P. Pradeep, S. K. Das, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1699–1715.
- [15] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2478–2601.

- [16] L. Vogel, P. Wonner, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1880–1891.
- [17] a) K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2011**, S. 955; b) E. T. Urbansky, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1644.
- [18] H. Heaney, G. Papageorgiou, R. F. Wilkins, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2941–2958.
- [19] a) R. Laskar, S. Dutta, J. C. Spies, P. Mukherjee, Á. Rentería-Gómez, R. E. Thielemann, C. G. Daniliuc, O. Gutierrez, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 10899–10907; b) S. C. Bergmeier, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2561–2576.
- [20] a) N. J. Parmar, B. R. Pansuriya, B. M. Labana, R. Kant, V. K. Gupta, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17527; b) C. Da, M. Ni, Z. Han, F. Yang, R. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *245*, 1–7.
- [21] G. Veeresha, A. Datta, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5223–5224.
- [22] Method for producing dimethylaminoethanol, JP2508773B2, **1988**.
- [23] a) J. Gorzynski Smith, *Synthesis* **1984**, *1984*, 629–656; b) S. Bonollo, F. Fringuelli, F. Pizzo, L. Vaccaro, *Green. Chem.* **2006**, *8*, 960–964.
- [24] a) F. Fringuelli, F. Pizzo, S. Tortoioli, L. Vaccaro, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7745–7747; b) P. Latos, A. Wolny, J. Zdarta, F. Ciesielczyk, S. Jurczyk, T. Jesionowski, A. Chrobok, *Environ. Technol. Innovation* **2023**, *31*, 103164.
- [25] A. Heydari, M. Mehrdad, A. Maleki, N. Ahmadi, *Synthesis* **2004**, *2004*, 1563–1565.
- [26] a) D. Lanari, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro, *Green Solvents*, Springer, Dordrecht, **2012**; b) W. M. Xue, M. C. Kung, A. I. Kozlov, K. E. Popp, H. H. Kung, *Catalysis Today* **2003**, *85*, 219–224.
- [27] R. I. Kureshy, S. Singh, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, E. Suresh, R. V. Jasra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *264*, 162–169.
- [28] a) S. Bonollo, D. Lanari, L. Vaccaro, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 2587–2598; b) N. Azizi, M. R. Saidi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3649–3651; c) Inamuddin, *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*.

- Organic Synthesis in Water and Supercritical Water*, Elsevier, San Diego, **2020**;
d) Z. Wang, Y.-T. Cui, Z.-B. Xu, J. Qu, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2270–2274.
- [29] G. Palmisano, S. Tagliapietra, A. Barge, A. Binello, L. Boffa, G. Cravotto, *Synlett* **2007**, 2007, 2041–2044.
- [30] H. Kraus, A. Français, M. O'Brien, J. Frost, A. Diéguez-Vázquez, A. Polara, N. Baricordi, R. Horan, D.-S. Hsu, T. Tsunoda et al., *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1989–1994.
- [31] a) S. M. Bakalova, F. J. S. Duarte, M. K. Georgieva, E. J. Cabrita, A. G. Santos, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7665–7677; b) W. Oppolzer, R. Moretti, S. Thomi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5603–5606; c) A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, J. L. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9361–9362; d) A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, L. McKinstry, D. J. Kopecky, J. L. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6496–6511.
- [32] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1737–1739.
- [33] J. M. Ashurov, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2016**, 72, 526–529.
- [34] S. N. Adamovich, I. A. Ushakov, E. N. Oborina, A. V. Vashchenko, I. B. Rozentsveig, F. Verpoort, *J. Mol. Liq.* **2022**, 358, 119213.
- [35] A. Karadag, V. T. Yilmaz, C. Thoene, *Polyhedron* **2001**, 20, 635–641.
- [36] B. Glowacki, R. Pallach, M. Lutter, F. Roesler, H. Alnasr, C. Thomas, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 19266–19279.
- [37] B. Glowacki, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 4937–4949.
- [38] a) T. Berends, L. Iovkova, G. Bradtmöller, I. Oppel, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 369–374; b) L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöller, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 3191–3199; c) T. Zöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1872–1882; d) B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10218–10228.

- [39] T. Zöller, C. Dietz, F. Winter, R. Pöttgen, S. I. Gorelsky, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5551–5561.
- [40] L. Iovkova-Berends, M. Seiger, T. Westfeld, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5836–5842.
- [41] J. Jermaks, E. H. Tallmadge, I. Keresztes, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3077–3090.
- [42] P. Gros, Y. Fort, G. Queguiner, P. Caubère, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4791–4794.
- [43] P. Gros, Y. Fort, P. Caubère, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3597–3600.
- [44] P. C. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4199–4209.
- [45] P. Gros, S. Choppin, J. Mathieu, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 234–237.
- [46] K. Louven, *Dissertation*, TU Dortmund University, Dortmund, **2018**.
- [47] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262–274.
- [48] a) C. Unkelbach, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17044–17045; b) W. F. Bailey, A. D. Khanolkar, K. Gavaskar, T. V. Ovaska, K. Rossi, Y. Thiel, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5720–5727.
- [49] a) R. Aissaoui, A. Nourry, A. Coquel, T. T. H. Dao, A. Derdour, J.-J. Helesbeux, O. Duval, A.-S. Castanet, J. Mortier, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 718–724; b) J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8167–8171.
- [50] a) T. J. Paris, C. Schwartz, R. Willand-Charnley, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 2369–2384; b) P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 306–312; c) M. R. Ebdon, N. S. Simpkins, D. N. Fox, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8697–8700; d) I. Linder, R. Klemme, H.-U. Reissig, *Synthesis* **2021**, *53*, 765–774.
- [51] a) D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7092–7093; b) X. Deng, N. S. Mani, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 661–664.
- [52] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836–9840.

- [53] a) K. Ziegler, H. Colonius, O. Schäfer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 473, 36–56; b) K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, 567, 195–203.
- [54] a) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570–3582; b) C. Lambert, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, 12, 853–859; c) C. Lambert, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129–1140; d) F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, 15, 2923–2931.
- [55] a) A. Münch, L. Knauer, H. Ott, C. Sindlinger, R. Herbst-Irmer, C. Strohmann, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 15897–15906; b) H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 172–176; c) J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6159–6173; d) G. D. Graham, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4572–4578; e) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schilbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11901–11911.
- [56] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320–3334.
- [57] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580–582.
- [58] B. Teclé, A. Maqsoodur Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 267–275.
- [59] E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 265–268.
- [60] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 79–81.
- [61] F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 2081–2082.
- [62] a) M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1568–1572; b) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4566–4569.
- [63] J. Kleinheider, T. Schrimpf, R. Scheel, T. Mairath, A. Hermann, K. Knepper, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202304226.
- [64] a) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8281–8283; b) V. H. Gessner, C. Strohmann, *Organometallics* **2010**, 29, 1858–1861; c) D. J.

- Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2522–2524.
- [65] S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1994**, *13*, 5173–5176.
- [66] T. Kottke, R. J. Lagow, D. Hoffmann, R. D. Thomas, *Organometallics* **1997**, *16*, 789–792.
- [67] H. Nekola, F. Olbrich, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2067–2070.
- [68] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3777–3786.
- [69] J. F. Allan, R. Nassar, E. Specht, A. Beatty, N. Calin, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 484–485.
- [70] J. Klett, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 888–904.
- [71] a) L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 257–262; b) M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9–16.
- [72] P. Benrath, M. Kaiser, T. Limbach, M. Mondeshki, J. Klett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10886–10889.
- [73] C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 553–556.
- [74] L. Brieger, T. Schrimpf, R. Scheel, C. Unkelbach, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202660.
- [75] S. Harder, A. Streitwieser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1066–1068.
- [76] L. Camilli, C. Hogan, D. Romito, L. Persichetti, A. Caporale, M. Palummo, M. Di Giovannantonio, D. Bonifazi, *JACS Au* **2024**, *4*, 2115–2121.
- [77] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
- [78] N. Biot, D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *413*, 213243.

- [79] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- [80] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [81] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model* **2007**, *13*, 291–296.
- [82] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178–11189.
- [83] P. Auffinger, F. A. Hays, E. Westhof, P. S. Ho, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 16789–16794.
- [84] P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 386–395.
- [85] F. Otte, J. Kleinheider, W. Hiller, R. Wang, U. Englert, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4133–4137.
- [86] P. Deka, K. Patir, I. Rawal, S. Ahmed, S. R. Bora, D. J. Kalita, K. Althubeiti, S. K. Gogoi, P. Sarma, R. Thakuria, *CrystEngComm* **2022**, *24*, 4262–4273.
- [87] P. Politzer, J. S. Murray, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 278–294.
- [88] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1918–1931.
- [89] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52–59.
- [90] E. Adeniyi, F. E. Odubo, M. Zeller, Y. V. Torubaev, S. V. Rosokha, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 18239–18247.
- [91] F. Otte, J. Kleinheider, B. Grabe, W. Hiller, F. Busse, R. Wang, N. M. Kreienborg, C. Merten, U. Englert, C. Strohmann, *ACS omega* **2023**, *8*, 21531–21539.
- [92] F. A. Devillanova, W.-W. Du Mont, *Handbook of chalcogen chemistry. New perspectives in sulfur, selenium and tellurium*, 2. Aufl., RSC Publ, Cambridge, **2013**.
- [93] R. Hein, P. D. Beer, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 7098–7125.

- [94] T. Glodde, Y. V. Vishnevskiy, L. Zimmermann, H.-G. Stammer, B. Neumann, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1519–1523.
- [95] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696–4698.
- [96] a) A. Wasilewska, M. Gdaniec, T. Połowski, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 203–206; b) A. Forni, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 291–295; c) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, D. M. Proserpio, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5765–5772; d) P. Metrangolo, T. Pilati, G. Terraneo, S. Biella, G. Resnati, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1187.
- [97] A. Dhaka, I.-R. Jeon, M. Fourmigué, *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57*, 362–374.
- [98] X. Liu, P. H. Toy, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 3437–3441.
- [99] F. Kniep, S. H. Jungbauer, Q. Zhang, S. M. Walter, S. Schindler, I. Schnapperelle, E. Herdtweck, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7028–7032.
- [100] R. R. Knowles, S. Lin, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5030–5032.
- [101] S. H. Jungbauer, S. M. Walter, S. Schindler, L. Rout, F. Kniep, S. M. Huber, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6281–6284.
- [102] P. Wonner, A. Dreger, L. Vogel, E. Engelage, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16923–16927.
- [103] N. Tarannam, M. H. H. Voelkel, S. M. Huber, S. Kozuch, *J. Organomet. Chem.* **2022**, *87*, 1661–1668.
- [104] Y. Jiang, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2026**, *148*, 9540–9547.
- [105] R. Hein, A. Docker, J. J. Davis, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8827–8836.
- [106] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [107] F. Kleemiss, O. V. Dolomanov, M. Bodensteiner, N. Peyerimhoff, L. Midgley, L. J. Bourhis, A. Genoni, L. A. Malaspina, D. Jayatilaka, J. L. Spencer et al., *Chem. Sci.* **2020**, *12*, 1675–1692.

- [108] L. Midgley, L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, S. Grabowsky, F. Kleemiss, H. Puschmann, N. Peyerimhoff, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2021**, *77*, 519–533.
- [109] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Cryst.* **2021**, *54*, 1006–1011.
- [110] F. Otte, *Dissertation*, TU Dortmund University, Dortmund, **2020**.
- [111] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules. A quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, **2003**.
- [112] E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 745–748.
- [113] Y. A. Abramov, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1997**, *53*, 264–272.
- [114] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 38–54.
- [115] K. V. Zaitsev, M. V. Bermeshev, A. A. Samsonov, J. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. L. Howard, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1415–1431.
- [116] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [117] M. Lutter, V. Gock, K. Jurkschat, *IUCrData* **2017**, *2*.
- [118] S. Patai, *The chemistry of the amino group*, Interscience Publishers, London, New York, **1968**.
- [119] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 6. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2020**.
- [120] H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5441–5444.
- [121] A. Kirby, *Stereoelectronic Effects*, Oxford University Press, **1996**.
- [122] T. Hansen, P. Vermeeren, A. Haim, M. J. H. van Dorp, J. D. C. Codée, F. M. Bickelhaupt, T. A. Hamlin, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 3822–3828.

- [123] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [124] P. Y. Bruice, *Organische Chemie - Studieren kompakt*, 2. Aufl., Pearson Studium, München, **2011**.
- [125] W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 384–387.
- [126] T. M. Alam, D. R. Dreyer, C. W. Bielwaski, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4307–4316.
- [127] I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 677–679.
- [128] J. S. Ward, A. Frontera, K. Rissanen, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 8297–8301.
- [129] A. Peuronen, A. Valkonen, M. Kortelainen, K. Rissanen, M. Lahtinen, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4157–4169.
- [130] A. Parkin, I. D. H. Oswald, S. Parsons, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2004**, *60*, 219–227.
- [131] A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. Parsons, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 3867–3882.
- [132] O. E. Taurian, S. Lunell, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2249–2253.
- [133] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, A. Maulitz, M. Y. Antipin, P. R. Mallinson, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5794–5799.
- [134] GESTIS-Stoffdatenbank, "Ammoniak Eigenschaften",
<https://gestis.dguv.de/data?name=001100#00440>; Aufgerufen am: 24.11.2025.
- [135] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5529–5542.
- [136] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 90–91.
- [137] L. Knauer, J. Wattenberg, U. Kroesen, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11285–11291.

- [138] V. V. Zhdankin, S. A. Erickson, K. J. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4775–4776.
- [139] Y. Rousselin, A. Clavel, I. Bonnaventure, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2013**, *69*, o1672.
- [140] Y. V. Torubaev, D. Howe, G. Leitus, S. V. Rosokha, *CrystEngComm* **2023**, *25*, 3380–3390.
- [141] M. Dolg, X. Cao, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 403–480.
- [142] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742–3748.
- [143] T. Nakajima, K. Hirao, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 385–402.
- [144] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [145] a) T. Akutagawa, S. Takeda, T. Hasegawa, T. Nakamura, *CCDC 229849: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2004**; b) B. F. Abrahams, C. J. Commons, T. A. Hudson, R. Sanchez-Artl, *CCDC 235529: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2024**; c) R. W. Alder, A. G. Orpen, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 999–1000; d) M. Bhardwaj, Q. Ai, S. R. Parkin, R. B. Grossman, *CCDC 1970639: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2019**; e) T. Glowiak, I. Majerz, Z. Malarski, L. Sobczyk, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, E. Grech, *CCDC 136575: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2000**; f) V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, A. J. Bienko, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, *CCDC 257423: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2005**; g) W. P. Schaefer, R. E. Marsh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1555; h) H. A. Staab, C. Krieger, M. Höne, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5629–5632; i) R. T. Stibrany, J. A. Potenza, *CCDC 609179: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2006**; j) N. Yutronic, J. Merchan, G. Gonzalez, M. T. Garland, *CCDC 177892: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2004**; k) N. Yutronic, J. Merchan, P. Jara, V. Manriquez, O. Wittke, G. Gonzalez, *CCDC*

- 100256: *Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2005**.
- [146] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2008**.
- [147] A. L. Ressel, *Masterarbeit*, TU Dortmund University, Dortmund, **2024**.
- [148] A. Bauzá, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7340–7343.
- [149] K.-H. Thiele, A. Steinicke, U. Dümichen, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 231–234.
- [150] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [151] S. Burguera, R. M. Gomila, A. Bauzá, A. Frontera, *Inorganics* **2023**, *11*, 209.
- [152] T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, J. C. Gálvez-Ruiz, K. Polborn, I. Schwab, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5254–5265.
- [153] Bruker, *Apex3*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- [154] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [155] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [156] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [157] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [158] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615–619.
- [159] J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew, J. Sun, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8208–8215.
- [160] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [161] P. Pollak, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3696–3705.
- [162] Roy Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView, Version 6.0*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.

- [163] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16*, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [164] a) D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586; b) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021; c) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665; d) A. D. McLean, G. S. Chandler, *Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648; e) B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814–4820; f) K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052; g) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301; h) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [165] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [166] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [167] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 17.
- [168] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [169] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.

-
- [170] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 74111.
- [171] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9904–9924.
- [172] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- [173] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [174] a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622; b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [175] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.

8 Anhang

Die NMR-Spektren, GC/EI-MS-Daten, kristallographischen Informationsdateien (CIFs) sowie die Output-Dateien der quantenchemischen Berechnungen befinden sich im elektronischen Anhang unter folgendem DOI:

<https://doi.org/10.17877/TUDODATA-2026-MRNGNBOI>.

Im vorliegenden Anhang sind die berechneten Energien der quantenchemisch untersuchten Systeme zur Nachvollziehbarkeit und Dokumentation zusammengestellt.

Tabelle 8.1: Energien der berechneten Übergangszustände der Sterikreihe, referenziert auf die jeweiligen Edukte. Quantenchemisches Niveau: M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Sterik	Lösungsmittelmodell	TS1	ZP	TS2	Produkt
		[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
Methylamin (111)	–	147	–111	143	–245
	Toluol	192	–37	120	–167
	Ethanol	83	–110	82	–236
	Wasser	81	–111	76	–233
<i>iso</i> -Propylamin (86)	–	147	–110	149	–237
	Toluol	122	–108	131	–76
	Ethanol	85	–110	92	–72
	Wasser	82	–110	83	–72
<i>tert</i> -Butylamin (87)	–	148	–107	171	–233
	Toluol	124	–104	150	–162
	Ethanol	86	–105	105	–197
	Wasser	81	–106	94	–199

Tabelle 8.2: Energien der *iso*-Propylamin-Reihe. Quantenchemisches Niveau M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
<i>iso</i> -Propylamin (86)	–	–174.409627067	–174.281329
	Toluol	–174.414437293	–174.286255
	Ethanol	–174.418508241	–174.290589
	Wasser	–174.415639024	–174.287631
<i>iso</i> -Propylamin TS1	–	–406.708137080	–638.691754
	Toluol	–406.708137080	–406.457989
	Ethanol	–406.729216216	–406.479595
	Wasser	–406.725037273	–406.475054
<i>iso</i> -Propylamin Intermediat	–	–406.6991745	–406.447066
	Toluol	–406.730108044	–406.477415
	Ethanol	–406.775771604	–406.521780
	Wasser	–406.775371085	–406.521779
<i>iso</i> -Propylamin Zwischenprodukt	–	–406.7884568	–406.535864
	Toluol	–406.797999170	–406.545650
	Ethanol	–406.805660390	–406.553884
	Wasser	–406.800155420	–406.548127
<i>iso</i> -Propylamin TS2	–	–639.0433907	–638.669789
	Toluol	–638.714228	–638.684803
	Ethanol	–639.114595	–638.740369
	Wasser	–639.1096496	–638.734888
<i>iso</i> -Propylamin Produkt	–	–639.174086	–638.796922
	Toluol	–639.1865129	–638.809756
	Ethanol	–639.1957974	–638.819989
	Wasser	–639.1866674	–638.810799

Tabelle 8.3: Energien der *iso*-Propylamin-Regioselektivitäts-Reihe. Quantenchemisches Niveau M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
<i>iso</i> -Propylamin TS-C2	–	–406.6795865	–406.429946
	Toluol	–406.697776	–406.448202
	Ethanol	–406.7187906	–406.469314
	Wasser	–406.7152073	–406.465233
<i>iso</i> -Propylamin Zwischenprodukt C2	–	–406.7813617	–406.528441
	Toluol	–406.7900089	–406.537351
	Ethanol	–406.7979847	–406.545742
	Wasser	–406.7929221	–406.540548
<i>iso</i> -Propylamin TS-C1C2	–	–639.058889	–638.683238
	Toluol	–639.0805544	–638.705228
	Ethanol	–639.1055192	–638.730828
	Wasser	–639.1005086	–638.725191
<i>iso</i> -Propylamin Produkt C1C2 (A)	–	–639.1541198	–638.775998
	Toluol	–639.1658474	–638.788186
	Ethanol	–639.175094	–638.798418
	Wasser	–639.1683556	–638.791985
<i>iso</i> -Propylamin TS-C2C2	–	–639.0263986	–638.650431
	Toluol	–639.0502753	–638.674621
	Ethanol	–639.0830857	–638.708137
	Wasser	–639.0799744	–638.704788
<i>iso</i> -Propylamin Produkt C2C2 (B)	–	–639.1277227	–638.748295
	Toluol	–639.138802	–638.759949
	Ethanol	–639.147523	–638.769476
	Wasser	–639.1400669	–638.761671

Tabelle 8.4: Energie des 2,2-Dimethyloxirans (**80**). Quantenchemisches Niveau M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
2,2-Dimethyloxiran (80)	–	-232.3336575	-232.212605
	Toluol	-232.339343417	-232.218386
	Ethanol	-232.342287672	-232.221536
	Wasser	-232.339270215	-232.218469

Tabelle 8.5: Energien der Methylamin-Reihe. Quantenchemisches Niveau M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
Methylamin (111)	–	–95.81063855	–95.741616
	Toluol	–95.81365104	–95.7447
	Ethanol	–95.81805757	–95.749181
	Wasser	–95.81778878	–95.748773
Methylamin TS1	–	–328.0890667	–327.898184
	Toluol	–328.1080907	–327.917089
	Ethanol	–328.1296481	–327.938985
	Wasser	–328.1273864	–327.936441
Methylamin ZP	–	–328.1900254	–327.996664
	Toluol	–328.1978093	–328.004629
	Ethanol	–328.2055897	–328.012779
	Wasser	–328.2025714	–328.009426
Methylamin TS2	–	–560.4699924	–560.154773
	Toluol	–560.4922787	–560.177171
	Ethanol	–560.5181533	–560.203259
	Wasser	–560.5142198	–560.198874

	–	–560.5781729	–560.260321
Methylamin Produkt	Toluol	–560.5897265	–560.272219
	Ethanol	–560.5988284	–560.282104
	Wasser	–560.5914422	–560.274613

Tabelle 8.6: Energien der *tert*-Butylamin-Reihe. Quantenchemisches Niveau M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
	–	–213.7098519	–213.552432
<i>tert</i> -Butylamin (87)	Toluol	–213.714969	–213.557752
	Ethanol	–213.7190082	–213.56213
	Wasser	–213.7152094	–213.558252
	–	–445.987899	–445.708713
<i>tert</i> -Butylamin TS1	Toluol	–446.0081291	–445.729041
	Ethanol	–446.0296025	–445.750805
	Wasser	–446.02489	–445.745765
	–	–446.0875392	–445.805734
<i>tert</i> -Butylamin ZP	Toluol	–446.0973078	–445.815726
	Ethanol	–446.1047644	–445.823762
	Wasser	–446.0981509	–445.816959
	–	–678.3574372	–677.953097
<i>tert</i> -Butylamin TS2	Toluol	–678.3813057	–677.977057
	Ethanol	–678.4088762	–678.005235
	Wasser	–678.4039601	–677.99957
	–	–678.4725301	–678.066462
<i>tert</i> -Butylamin Produkt	Toluol	–678.4630519	–678.056135
	Ethanol	–678.4855844	–678.080371
	Wasser	–678.476251	–678.070835

Tabelle 8.7: Energien der 2-Propanimin und Acetonitril-Reihe. Quantenchemisches Niveau M06–2X/6–31+G(d,p) und das jeweilige SMD–Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
2-Propanimin (112)	–	–173.1969247	–173.09318
	Toluol	–173.20259	–173.098841
	Ethanol	–173.2072563	–173.103756
	Wasser	–173.2054626	–173.101146
2-Propanimin TS1	–	–405.4743322	–405.249371
	Toluol	–405.4933114	–405.268324
	Ethanol	–405.513602	–405.288859
	Wasser	–405.510509	–405.285047
2-Propanimin ZP	–	–405.5790768	–405.351636
	Toluol	–405.5891528	–405.361964
	Ethanol	–405.5971161	–405.37029
	Wasser	–405.5928458	–405.365487
Acetonitril (113)	–	–132.7007779	–132.650397
	Toluol	–132.706199	–132.655877
	Ethanol	–132.7099859	–132.659817
	Wasser	–132.70722	–132.657146
Acetonitril TS1	–	–364.9525516	–364.781909
	Toluol	–364.9729601	–364.801918
	Ethanol	–364.9972323	–364.826042
	Wasser	–364.9964137	–364.82461
Acetonitril Produkt	–	–364.9912349	–364.82015
	Toluol	–364.9843363	–364.812447
	Ethanol	–365.0226958	–364.849861
	Wasser	–364.9843371	–364.812406

Tabelle 8.8: Energien der Trimethylsilylmethanamin-Reihe. Quantenchemisches Niveau M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
Trimethylsilylmethanamin (114)	–	–504.3896284	–504.211403
	Toluol	–504.39338	–504.215326
	Ethanol	–504.3967183	–504.219207
	Wasser	–504.3905661	–504.21298
Trimethylsilylmethanamin TS1	–	–736.6695157	–736.369528
	Toluol	–736.6888792	–736.388939
	Ethanol	–736.7094737	–736.410323
	Wasser	–736.7025462	–736.403269
Trimethylsilylmethanamin ZP	–	–736.7656701	–736.463049
	Toluol	–736.7747471	–736.472524
	Ethanol	–736.7821089	–736.480179
	Wasser	–736.7747238	–736.472588
Trimethylsilylmethanamin TS2	–	–969.052979	–968.628110
	Toluol	–969.074211	–968.649555
	Ethanol	–969.1312765	–968.708144
	Wasser	–969.089640	–968.665492
Trimethylsilylmethanamin Produkt	–	–969.1538542	–968.726762
	Toluol	–969.1658961	–968.73928
	Ethanol	–969.1752112	–968.749765
	Wasser	–969.164104	–968.738512

Tabelle 8.9: Energien der Trimethylsilylamin–Reihe. Quantenchemisches Niveau M06–2X/6–31+G(d,p) und das jeweilige SMD–Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
Trimethylsilylamin (115)	–	–465.1311602	–464.983446
	Toluol	–465.1339233	–464.98645
	Ethanol	–465.1368716	–464.989822
	Wasser	–465.1309277	–464.983956
Trimethylsilylamin TS1	–	–697.4126415	–697.141691
	Toluol	–697.4232945	–697.153534
	Ethanol	–697.4451407	–697.175856
	Wasser	–697.4396927	–697.17007
Trimethylsilylamin ZP	–	–697.5088684	–697.236299
	Toluol	–697.5165472	–697.244354
	Ethanol	–697.5231807	–697.251804
	Wasser	–697.5148968	–697.243518
Trimethylsilylamin TS2	–	–929.776489	–929.381765
	Toluol	–929.7986986	–929.403611
	Ethanol	–929.857802	–929.460462
	Wasser	–929.8218277	–929.426675
Trimethylsilylamin Produkt	–	–929.8886847	–929.490747
	Toluol	–929.9001548	–929.502631
	Ethanol	–929.9093688	–929.513151
	Wasser	–929.8996176	–929.503397

Tabelle 8.10: Energien der 2-Aminopyridin-Reihe. Quantenchemisches Niveau M06-2X/6-31+G(d,p) und das jeweilige SMD-Lösungsmittelmodell.

Stationärer Punkt	Lösungsmittelmodell	SCF [Hartree]	H [Hartree]
2-Aminopyridin (116)	–	–303.5371189	–303.424078
	Toluol	–303.5310673	–303.41922
	Ethanol	–303.5381418	–303.426283
	Wasser	–303.5367471	–303.424773
2-Aminopyridin TS1	–	–535.802459	–535.567555
	Toluol	–535.8295351	–535.594439
	Ethanol	–535.8556164	–535.62071
	Wasser	–535.8532401	–535.617716
2-Aminopyridin ZP	–	–535.9173213	–535.679656
	Toluol	–535.9323183	–535.69485
	Ethanol	–535.9402156	–535.703198
	Wasser	–535.9363308	–535.69893
2-Aminopyridin TS2	–	–768.1863607	–767.82701
	Toluol	–768.2147634	–767.85518
	Ethanol	–768.2442541	–767.884711
	Wasser	–768.2406569	–767.880582
2-Aminopyridin Produkt	–	–768.3035371	–767.940799
	Toluol	–768.3205492	–767.958101
	Ethanol	–768.3287688	–767.967305
	Wasser	–768.3197971	–767.958108

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Schrimpf, Tobias

Name, Vorname

(Surname, first name)

203031

Matrikel-Nr.

(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum

(Place, Date)

Unterschrift

(Signature)

Titel der Dissertation:

(Title of the thesis):

Strukturchemische Analytik starker und schwacher Wechselwirkungen:

Experimentelle und computergestützte Struktur-Reaktivitäts-

Beziehung stickstoffhaltiger Systeme

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum

(Place, date)

Unterschrift

(signature)